

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 931 478**

51 Int. Cl.:

B01D 53/04 (2006.01)

B01D 53/047 (2006.01)

B01D 53/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.08.2018** **E 18188014 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.11.2022** **EP 3441125**

54 Título: **Proceso que incluye una destilación criogénica de aire y una etapa de purificación previa que incluye un proceso de adsorción por oscilación de presión de ciclo rápido que utiliza adsorbente laminado que comprende alúmina y zeolita**

30 Prioridad:

10.08.2017 US 201715673791

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

29.12.2022

73 Titular/es:

AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. (100.0%)
7201 Hamilton Boulevard
Allentown, Pennsylvania 18195, US

72 Inventor/es:

LIU, JINZHONG;
LI, WU y
GOLDEN, TIMOTHY CHRISTOPHER

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 931 478 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

Proceso que incluye una destilación criogénica de aire y una etapa de purificación previa que incluye un proceso de adsorción por oscilación de presión de ciclo rápido que utiliza adsorbente laminado que comprende alúmina y zeolita

SECTOR

Lo siguiente se refiere en general a un proceso de purificación de aire de adsorción por oscilación de presión de ciclo rápido (RCPSA, *rapid cycle pressure swing adsorption*) y láminas de laminado adsorbente para su utilización en dicho proceso. En particular, lo siguiente se refiere a un proceso de purificación previa de aire para la eliminación de, como mínimo, uno de entre agua, dióxido de carbono, óxido nitroso y uno o más hidrocarburos de una corriente de aire de alimentación antes de la separación criogénica del aire.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

La separación criogénica del aire requiere una etapa de purificación previa para la eliminación de materiales peligrosos y de elevado punto de ebullición. Entre los principales componentes del aire de elevado punto de ebullición se incluyen el agua (H_2O) y el dióxido de carbono (CO_2). Si no se consigue eliminar estas impurezas del aire de alimentación ambiental, entonces el H_2O y el CO_2 se congelarán en las secciones frías del proceso de separación, tales como los intercambiadores de calor y el sumidero de oxígeno líquido (LOX, *liquid oxygen*). Esto puede provocar caídas de presión, variaciones de flujo y también provocar problemas operacionales. Además, los hidrocarburos de elevado punto de ebullición, si no se eliminan, se concentrarán en la sección LOX de la columna para producir mezclas inflamables, lo que da como resultado un peligro potencial de explosión. También se desea que diversos materiales peligrosos presentes en el aire de alimentación, entre los que se incluyen hidrocarburos, tales como etileno, acetileno, butano, propileno y propano, se eliminen antes de introducirlos en la unidad de separación de aire (ASU, *Air Separation Unit*). Dichos materiales se pueden concentrar dentro de la ASU y formar mezclas inflamables con oxígeno o aire enriquecido.

Para evitar la acumulación de estas impurezas en la planta, se debe purgar del sistema cierta porción del oxígeno líquido producido para evitar la concentración de estas impurezas. Esta purga de oxígeno líquido reduce la recuperación general de la planta y reduce la posible recuperación de otros componentes de elevado punto de ebullición, como argón, criptón y xenón.

También se sabe que los óxidos de nitrógeno se deben eliminar antes de la separación criogénica. Un componente minoritario del aire es el óxido nitroso (N_2O), que está presente en el aire ambiental en, aproximadamente, 0,3 ppm. Tiene propiedades físicas similares al dióxido de carbono y, por lo tanto, presenta un problema de funcionamiento potencial debido a la formación de sólidos en la columna y los intercambiadores de calor del aparato de destilación criogénica. Además, se sabe que el N_2O mejora la combustión de materiales orgánicos y es sensible a los golpes. Por lo tanto, la eliminación de N_2O del aire antes de la destilación criogénica tiene una serie de ventajas. En primer lugar, mejora la seguridad de funcionamiento general de la unidad de separación de aire (ASU). En segundo lugar, permite una purga reducida de oxígeno líquido que mejora la recuperación de oxígeno y gases raros en la planta. En tercer lugar, permite la utilización de rehervidores de flujo descendente, que requieren niveles elevados de eliminación de N_2O . Los rehervidores de flujo descendente, a diferencia de los rehervidores de termosifón, son más eficientes y reducen la potencia general necesaria para la producción de oxígeno. Como tal, el óxido nitroso también presenta un peligro significativo para la seguridad y, de este modo, existe un gran interés en eliminar las trazas de N_2O del aire antes de la destilación criogénica.

La purificación previa del aire se lleva a cabo, generalmente, mediante procesos de limpieza por adsorción en los que los componentes del gas contaminante se adsorben sobre adsorbentes sólidos con regeneración periódica del adsorbente. Dichos procesos incluyen la adsorción por oscilación de presión (PSA, *pressure swing adsorption*) (Patente US5,232,474), la adsorción por oscilación de presión mejorada con temperatura (TEPSA, *temperature enhanced pressure swing adsorption*) (Patente US5,614,000) o la adsorción por oscilación de temperatura (TSA, *Temperature swing adsorption*) (Patentes US4,541,851 y US5,137,548). No hay ningún requisito para la regeneración de energía térmica en los procesos de PSA, a diferencia de los procesos de TEPSA o TSA.

Cuando hay suficiente gas residual (gas de purga) disponible en una planta criogénica de separación de aire, el proceso de PSA suele ser la opción preferente para la purificación previa del aire debido a su simplicidad, menor coste de capital y menor coste operativo. La PSA implica, generalmente, ciclos de presión coordinados de una mezcla gaseosa sobre un material adsorbente. La presión total se eleva durante los intervalos de flujo en una primera dirección a través del lecho de adsorción y se reduce durante los intervalos de flujo en la dirección inversa, durante los cuales se regenera el adsorbente. A medida que se repite el ciclo, el componente que se adsorbe con menor facilidad se concentra en la primera dirección, mientras que el componente que se adsorbe con mayor facilidad se concentra en la dirección inversa.

En general, estos sistemas están diseñados para la eliminación total de H_2O y CO_2 del aire ambiental. Típicamente, estos sistemas se ejecutan hasta que el CO_2 alcanza un cierto bajo nivel de ruptura (promedio de tiempo de 10 a

100 ppb). Por lo tanto, en la mayoría de las plantas, la medición del nivel de ruptura de CO₂ se utiliza para garantizar un funcionamiento fiable de la planta (es decir, sin problemas operativos).

La Patente US6,106,593 describe un proceso de TSA que utiliza un sistema de tres capas que comprende alúmina (para eliminación de H₂O), 13X (para eliminación de CO₂) y CaX (para eliminación de N₂O e hidrocarburos). La eliminación de N₂O resultante a tiempo promediado de 20-50 ppb de CO₂ en el producto de aire es del 93 %, además de eliminar el 100 % del etileno de entrada. La Patente US8,734,571 describió un proceso de PSA para la eliminación de N₂O del aire ambiental en el que un lecho que comprende alúmina (85 %) en el extremo de alimentación del lecho y zeolita 13X (15 %) en el extremo de producto del lecho elimina solo el 83 % del N₂O de entrada a un nivel de ruptura de CO₂ de 50 ppb. Sería de interés para la industria desarrollar un proceso de PSA en el que se eliminen tanto el N₂O como los hidrocarburos a niveles de ruptura de CO₂ de 20-50 ppb.

Los adsorbentes en los dispositivos de PSA normalmente no se regeneran por completo al finalizar la etapa de purga y, por lo tanto, su capacidad dinámica, la capacidad de eliminar los componentes deseados, se reduce en comparación con los procesos de TEPSA o TSA. Como resultado, el proceso de PSA se ejecuta típicamente durante tiempos de ciclo más cortos que TSA o TEPSA, por lo que el o los lechos se purgan y se vuelven a presurizar a intervalos bastante frecuentes durante los cuales se ventea el gas de alimentación. Durante la etapa de purga, hay una pérdida notable de aire atrapado dentro de los espacios vacíos del o de los recipientes y tuberías, así como el aire adsorbido en los adsorbentes. Esta pérdida de aire colectiva, a la que se hace referencia con diversos términos, tales como pérdida por purga, pérdida por venteo o "pérdida por conmutación", puede representar un desperdicio de energía significativo, dado que el aire se comprime, pero no se utiliza para la separación del aire aguas abajo del purificador previo. La reducción de la pérdida por conmutación puede proporcionar ahorros significativos en los costes operativos en términos de potencia de compresión reducida.

En los procesos de PSA es habitual utilizar dos lechos adsorbentes, estando uno en línea mientras el otro se regenera. La despresurización y regeneración de un lecho debe tener lugar durante el breve tiempo en que el otro lecho está en línea, y una represurización rápida puede generar variaciones transitorias en los flujos de alimentación y producto que pueden afectar negativamente el funcionamiento de la planta.

Gran parte de la técnica existente se centra en reducir o minimizar la pérdida por conmutación en un proceso de purificación previa de PSA. Un procedimiento es la utilización de una configuración de adsorbente con una mayor proporción de un adsorbente débil, tal como alúmina activada o su forma modificada, que tiene una capacidad muy baja para O₂ y N₂, y una proporción relativamente menor del adsorbente más fuerte, tal como un tamiz molecular para la optimización del rendimiento (Patentes US4,711,645; US5,769,928; US6,379,430 B1 y US5,656,064). Otro enfoque es reducir la frecuencia de la purga o de la pérdida por conmutación de lecho mencionada anteriormente, optimizando la estratificación del lecho, utilizando adsorbentes de material compuesto o lechos de purga a temperatura ligeramente elevada (Patentes US7,713,333, US5,855,650). Sin embargo, estos procedimientos no intentan reducir la cantidad de adsorbente utilizado o el tamaño de los recipientes de adsorción. Por el contrario, a menudo dan como resultado un mayor inventario de adsorbente.

Los purificadores previos de PSA convencionales normalmente operan dos elementos adsorbentes en tiempos de ciclo del orden de minutos. Para las plantas de separación de aire de pequeña a mediana escala, los tamaños de los recipientes del purificador previo suelen ser demasiado grandes para caber dentro de un contenedor. Esto da como resultado la dificultad de envío, reubicación y elevado coste de instalación. Por lo tanto, es deseable reducir la superficie total del dispositivo de purificación previa de aire.

La reducción en el tamaño y el coste del dispositivo de PSA y el aumento en la productividad de PSA se pueden conseguir mediante la intensificación del proceso. Uno de los procedimientos comunes de intensificación del proceso de PSA es reducir el tiempo de ciclo del dispositivo. Sin embargo, un desafío inherente de los llamados sistemas de adsorción por oscilación de presión de ciclo rápido (RCPSA) es que a medida que disminuye el tiempo de ciclo, existe la necesidad de adsorbentes de transferencia de masa más rápidos.

Se conocen varios adsorbentes diferentes para su utilización en procesos de PSA. Por ejemplo, la Patente US5,779,767 describe la utilización de adsorbentes de material compuesto que comprenden una mezcla de alúmina y zeolita en procesos de PSA de ciclo normal para la eliminación de CO₂ y H₂O de una corriente de aire ambiental. También se ha demostrado que el polvo de alúmina activada y el polvo de zeolita se pueden utilizar para formar esferas adsorbentes de material compuesto que se pueden utilizar para purificar una corriente de aire, a efectos de eliminar H₂O, CO₂ y otras impurezas, entre las que se incluyen hidrocarburos (véanse las Patentes US7,115,154 y US6,638,340).

Típicamente, la transferencia de masa mejorada en adsorbentes sólidos se consigue reduciendo el tamaño de las partículas (véanse, por ejemplo, las Patentes US5,232,474 y US8,192,526). La tasa de transferencia de masa más elevada acorta la zona de transferencia de masa y/o permite que el proceso de PSA se ejecute en un tiempo de ciclo reducido. Sin embargo, el tiempo de ciclo reducido también da como resultado velocidades de gas más elevadas en el elemento adsorbente, lo que a su vez da como resultado una caída de presión más elevada. Las partículas pequeñas y la mayor caída de presión finalmente conducirán a una fluidización de partículas no deseada.

También se conoce la utilización de materiales adsorbentes soportados (es decir, laminados) en procesos de PSA. Por ejemplo, se ha descrito también la utilización de lechos laminados estructurados para procesos de RCPSA con tiempos de ciclo ultracortos para aplicaciones de purificación de H_2 y adsorción por oscilación de vacío (VSA, *vacuum swing adsorption*) de O_2 (Patentes US7,300,905, US7,037,358, US7,763,098 y US8,303,683 B2). En particular, la Patente US7,037,358 da a conocer laminados soportados que tienen una capa protectora y una capa adsorbente en aplicaciones de RCPSA. La capa protectora elimina los contaminantes, particularmente el H_2O de la corriente de alimentación antes de entrar en contacto con la capa adsorbente.

El efecto del tiempo de ciclo sobre la pureza del producto también se ha estudiado en la técnica existente. Por ejemplo, Gomes et al han demostrado que en un proceso de PSA para la separación de CO_2 y N_2 , a medida que disminuye el tiempo de ciclo, disminuye la pureza de N_2 (Separation and Purification Technology, 2002, 28, 2, 161-171). Además, Farooq et al han investigado la producción de O_2 a partir del aire ambiental utilizando PSA tanto experimentalmente como con simulaciones (Chemical Engineering Science, 1989, 44, 12, 2809). Los datos experimentales muestran que la pureza de O_2 alcanza un máximo a medida que disminuye el tiempo de ciclo y las simulaciones muestran que la pureza disminuye con tiempos de ciclo más cortos.

Sigue existiendo la necesidad de dar a conocer un proceso mejorado para la eliminación de impurezas de una corriente de aire de alimentación.

CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

Es un objetivo de la presente invención dar a conocer un proceso mejorado para la eliminación de impurezas que incluyen, como mínimo, una de H_2O , CO_2 , N_2O e hidrocarburos de una corriente de aire de alimentación. Es un objetivo adicional de la presente invención dar a conocer un adsorbente laminado que proporcione una tasa de transferencia de masa mejorada y permita un tiempo de ciclo rápido. Es aún un objetivo adicional de la presente invención dar a conocer un dispositivo de RCPSA que tenga una huella general reducida. Ninguna de las técnicas existentes utiliza lechos laminados estructurados en un proceso de purificación previa de aire para eliminar H_2O , CO_2 y N_2O de un vapor de aire ambiental.

Las características técnicas esenciales de la presente invención se definen explícitamente en el texto de la reivindicación independiente 1 del presente documento. Realizaciones adicionales de la presente invención de definen explícitamente en el texto de las reivindicaciones dependientes 2 a 7 del presente documento.

Los inventores de la presente invención han descubierto que el proceso de la presente invención reduce de manera ventajosa la pérdida por conmutación, reduce la caída de presión, aumenta la productividad y proporciona niveles de ruptura de CO_2 muy bajos en tiempos de ciclo muy rápidos. Sorprendentemente, los inventores de la presente invención han descubierto que, a medida que disminuye el tiempo de ciclo (y el tiempo de contacto), mejora la pureza del producto débilmente adsorbido (aire). Además, el proceso según, como mínimo, un aspecto ofrece una mayor tasa de eliminación de N_2O e hidrocarburos, en comparación con el proceso convencional de PSA con tiempo de ciclo más largo.

Se da a conocer un proceso destinado principalmente a la purificación del aire eliminando, como mínimo, una impureza seleccionada entre el grupo que consiste en H_2O , CO_2 , N_2O y uno o más hidrocarburos de una corriente de aire de alimentación. El aire purificado es entonces adecuado como alimentación para una ASU.

Uno de los principales desafíos asociados con los sistemas de RCPSA es que, a medida que disminuye el tiempo de ciclo, existe la necesidad de adsorbentes de transferencia de masa más rápidos.

El proceso, según la presente invención, utiliza una lámina de laminado adsorbente (laminado adsorbente de material compuesto) para su utilización en procesos de RCPSA, comprendiendo dicha lámina un material de soporte revestido con una composición que comprende un componente adsorbente y un aglutinante; en la que dicho componente adsorbente comprende una mezcla de una zeolita y, como mínimo, uno de alúmina, una alúmina tratada superficialmente y un gel de sílice.

Los inventores de la presente invención han descubierto que cuando se utilizan laminados de material compuesto, según realizaciones de la presente invención, en un proceso de RCPSA para purificación previa de aire, se observan una o más de las siguientes ventajas: pérdida por conmutación reducida; caída de presión reducida; productividad aumentada; tiempos de ciclo reducidos; y tiempo de contacto reducido durante la alimentación.

Se presenta un procedimiento para conformar una lámina de laminado adsorbente, para su utilización en procesos de RCPSA, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- proporcionar un material de soporte;
- formar una suspensión que comprende un componente adsorbente y un aglutinante;

revestir dicho material de soporte con dicha suspensión; y
secar dicha suspensión para formar dicha lámina de laminado adsorbente;

en el que dicho componente adsorbente comprende una mezcla de una zeolita y, como mínimo, uno de alúmina, una alúmina tratada superficialmente y un gel de sílice.

Se presenta además un dispositivo de RCPSA para eliminar, como mínimo, una impureza seleccionada entre el grupo que consiste en H_2O , CO_2 , N_2O y uno o más hidrocarburos de una corriente de aire de alimentación que comprende dicha, como mínimo, una impureza; comprendiendo dicho dispositivo, como mínimo, dos elementos adsorbentes en paralelo;

en el que cada uno de dichos elementos adsorbentes comprende, como mínimo, una lámina de laminado adsorbente, comprendiendo dicha lámina un material de soporte revestido con una composición que comprende un componente adsorbente y un aglutinante;

en el que dicho componente adsorbente comprende una mezcla de una zeolita y, como mínimo, uno de alúmina, una alúmina tratada superficialmente y un gel de sílice.

Se presenta además un aparato para separar aire mediante separación criogénica, comprendiendo dicho aparato:

como mínimo, un dispositivo de RCPSA para eliminar, como mínimo, una impureza seleccionada entre el grupo que consiste en H_2O , CO_2 , N_2O y uno o más hidrocarburos de una corriente de aire de alimentación para producir aire purificado, comprendiendo dicho dispositivo, como mínimo, dos elementos adsorbentes en paralelo; y
un sistema de columna de destilación criogénica para separar dicho aire purificado en productos de oxígeno y/o nitrógeno;

en el que cada uno de dichos elementos adsorbentes comprende, como mínimo, una lámina de laminado adsorbente, comprendiendo dicha lámina un material de soporte revestido con una composición que comprende un componente adsorbente y un aglutinante;

en el que dicho componente adsorbente comprende una mezcla de una zeolita y, como mínimo, uno de alúmina, una alúmina tratada superficialmente y un gel de sílice.

El sistema de columna de destilación criogénica es, preferentemente, un generador de nitrógeno o un generador de oxígeno.

Se presenta una utilización de un dispositivo de adsorción por oscilación de presión de ciclo rápido (RCPSA), según un quinto aspecto de la presente invención, para la purificación previa del aire eliminando, como mínimo, una impureza seleccionada entre el grupo que consiste en H_2O , CO_2 , N_2O y uno o más hidrocarburos de una corriente de aire de alimentación que comprende dicha, como mínimo, una impureza.

DESCRIPCIÓN BREVE DE VARIAS VISTAS DE LOS DIBUJOS

A continuación, se describirán varias realizaciones preferentes de la presente invención con referencia a los dibujos, en los que:

La figura 1 es una representación esquemática de un proceso de separación de aire, según la presente invención.

La figura 2 es un dibujo tridimensional esquemático de un dispositivo de RCPSA que se puede utilizar en los procesos, según la presente invención.

Las figuras 3A y 3B son representaciones esquemáticas de dos realizaciones alternativas de un elemento adsorbente para su utilización en un dispositivo de RCPSA utilizado en el proceso, según la presente invención.

La figura 4 es un gráfico que representa un ciclo de purificación previa con dos etapas de ecualización de presión.

La figura 5 es un gráfico que representa el efecto del tiempo de ciclo sobre la productividad para procesos de RCPSA, según la presente invención, y también procesos de PSA convencionales.

La figura 6 es un gráfico que representa el efecto del número de etapas de ecualización de presión sobre la productividad de un lecho de alúmina activada.

La figura 7 es un gráfico que representa el efecto del número de etapas de ecualización superior sobre la pérdida por conmutación y la productividad para un lecho de alúmina activada.

La figura 8 es un gráfico que representa el efecto del tiempo de ciclo sobre el porcentaje de eliminación de N_2O en PSA de ciclo largo para un lecho de alúmina activada y un lecho de material compuesto AA/13X.

La figura 9 es un gráfico que representa la variación de la productividad y la eliminación de C_2H_2 con la concentración de salida de CO_2 (ruptura de CO_2).

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En la presente memoria descriptiva, a menos que se indique expresamente lo contrario, la palabra 'o' se utiliza en el sentido de un operador que devuelve un valor verdadero cuando se cumple una o ambas condiciones establecidas, a diferencia del operador 'exclusivo o' que requiere que solo se cumpla una de las condiciones. La palabra 'que comprende' se utiliza en el sentido de 'que incluye' en lugar de significar 'que consiste en'.

Los siguientes términos utilizados en la presente memoria descriptiva se definen de la siguiente manera:

- "Pérdida por conmutación" es un término de la técnica utilizado para referirse al gas de alimentación en el lecho que se ventea y se pierde durante la despresurización.
- "Ruptura de CO₂" se refiere a la concentración promedio de CO₂ de salida que sale del lecho durante la etapa de alimentación.
- "Material de soporte" se refiere a cualquier material sobre el cual se aplica material adsorbente para formar una estructura laminada adsorbente.
- "Laminado" se refiere a una estructura formada a partir de un soporte y, como mínimo, un material adsorbente, y quizás otros materiales, tales como catalizadores, sobre, alrededor o a través de los cuales puede fluir una mezcla de gases para la adsorción, separación de gases y/o una reacción química en fase gaseosa.
- "Material compuesto" se refiere a, como mínimo, dos materiales adsorbentes en contacto íntimo en el nivel de partículas y unidos en una mezcla sustancialmente homogénea.
- "Laminado de material compuesto" se refiere a un laminado que contiene sustancialmente adsorbentes de material compuesto con, como mínimo, dos adsorbentes unidos al laminado, en el que los adsorbentes se distribuyen sustancialmente de manera uniforme.
- "Elemento adsorbente" se refiere a una estructura formada a partir de varios laminados, o a partir de un laminado alargado, tal como un laminado enrollado en espiral.
- "Aparato de PSA" es un término de la técnica y se refiere a un aparato que contiene un fluido de proceso y, como mínimo, un material adsorbente y permite que ocurra un proceso de PSA con el fluido de proceso y, como mínimo, un elemento adsorbente.
- En, como mínimo, un aspecto, se da a conocer un proceso de RCPSA para la purificación previa del aire que elimina, como mínimo, uno de H₂O, CO₂, N₂O y uno o más hidrocarburos de una corriente de aire de alimentación que comprende dichas impurezas.
- El proceso de la presente invención tiene, preferentemente, un tiempo de ciclo de, aproximadamente, 0,3 a, aproximadamente, 60 segundos, más preferentemente de, aproximadamente, 1 a, aproximadamente, 45 segundos, más preferentemente de, aproximadamente, 1 a 30 segundos, de la manera más preferente de, aproximadamente, 1 a, aproximadamente, 15 segundos. El tiempo de ciclo es la suma de las diversas etapas del proceso necesarias para completar un ciclo de adsorción. En cada ciclo de adsorción, el adsorbente se somete a un período de alimentación en el que tiene lugar la adsorción, seguida de la despresurización, regeneración y represurización. Los procesos de PSA estándar (ciclo largo) operan típicamente en tiempos de ciclo en el intervalo de 20 a 50 minutos, lo que corresponde a 0,02-0,05 ciclos por minuto (CPM). De forma ventajosa, el proceso de la presente invención ofrece una recuperación total de aire de, como mínimo, el 97 %, a pesar de tiempos de ciclo muy cortos.
- Preferentemente, el proceso de la presente invención tiene un tiempo de contacto en la alimentación de, aproximadamente, 1 segundo o menos, preferentemente de, aproximadamente, 0,5 segundos o menos. Los ciclos típicos de PSA para la purificación previa del aire tienen un tiempo de contacto en la alimentación de, aproximadamente, 10 a 20 segundos. El tiempo de contacto en la alimentación (o tiempo de residencia) se define como la duración del tiempo que el gas de alimentación pasa en los lechos durante la etapa de alimentación. El tiempo de contacto se calcula dividiendo la longitud del lecho por la velocidad espacial lineal del gas (cm/cm/s). De forma alternativa, se puede calcular dividiendo el volumen del lecho por el caudal volumétrico real (m³/m³/s). Los inventores de la presente invención han descubierto que con un tiempo de contacto de, aproximadamente, 1 segundo o menos, se puede reducir el tamaño del lecho y obtener productividades más elevadas. Sorprendentemente, se ha descubierto que los tiempos de contacto cortos dan como resultado una elevada pureza del aire, es decir, una mayor eliminación de impurezas de la corriente de aire de alimentación.
- Un tiempo de ciclo más corto en un proceso de PSA se asocia típicamente con una mayor pérdida por conmutación. Sin embargo, la utilización de un tiempo de ciclo significativamente más corto permite etapas de ecualización de presión adicionales, lo que a su vez ayuda a reducir la pérdida por conmutación a pesar de la necesidad de etapas de despresurización más frecuentes debido al tiempo de ciclo más corto. En realizaciones preferentes, el proceso de la presente invención comprende, como mínimo, dos etapas de ecualización de presión por ciclo. Una etapa de ecualización de presión es cuando un lecho de elevada presión (es decir, un lecho al final de la alimentación) da gas a un lecho de menor presión (es decir, un lecho al final de la regeneración). El efecto de esta etapa es ahorrar aire comprimido y ayudar a mejorar la recuperación general de aire del proceso.
- La corriente de aire de alimentación comprende, como mínimo, una impureza seleccionada de H₂O, CO₂, N₂O y uno o más hidrocarburos. Entre los hidrocarburos posibles se incluyen, sin limitación, acetileno (C₂H₂), etileno (C₂H₄) y también hidrocarburos que contienen 3 o más átomos de carbono, por ejemplo, propileno (C₃H₆) y butileno (C₄H₈). Es preferente que los uno o más hidrocarburos comprendan, como mínimo, uno de C₂H₂ o C₂H₄.
- Preferentemente, la corriente de aire de alimentación comprende impurezas de H₂O, CO₂ y N₂O y el proceso de la presente invención elimina estas impurezas de la corriente de aire de alimentación. De forma ventajosa, el proceso de la presente invención elimina, como mínimo, el 99 % de H₂O y CO₂ del vapor de aire de alimentación y/o, como

mínimo, el 90 % de N_2O de la corriente de aire de alimentación. Los procesos actuales de PSA de ciclo normal (largo) tienen una eliminación máxima de N_2O del 83 %.

Preferentemente, el proceso de la presente invención elimina una o más impurezas de hidrocarburos de la corriente de aire de alimentación. Por ejemplo, el proceso de la presente invención puede eliminar uno o más hidrocarburos y, como mínimo, uno de H_2O , CO_2 y N_2O de una corriente de aire de alimentación que comprende uno o más hidrocarburos y, como mínimo, uno de H_2O , CO_2 y N_2O . De forma ventajosa, el proceso de la presente invención elimina, como mínimo, el 90 % de las impurezas de hidrocarburos, preferentemente, como mínimo, el 99 %, más preferentemente, el 100 %, de la corriente de aire de alimentación.

El proceso de la presente invención proporciona, preferentemente, un nivel de ruptura de CO_2 de, como mínimo, aproximadamente, 10 ppb. El nivel de ruptura de CO_2 es, preferentemente, inferior a, aproximadamente, 100 ppb. Los niveles de ruptura de CO_2 se miden en las plantas de PSA para garantizar el funcionamiento seguro de la planta. Si el nivel de ruptura de CO_2 se controla a un nivel específico, se puede garantizar que también se eliminen otras impurezas. Un nivel de ruptura de CO_2 de, como mínimo, aproximadamente, 10 ppb garantiza un funcionamiento seguro del dispositivo de PSA, al mismo tiempo que obtiene una productividad aceptable. Si el nivel de ruptura de CO_2 es inferior a 10 ppb, aunque el funcionamiento de la planta es seguro, la productividad de la planta es pequeña. Por el contrario, a un nivel de ruptura de CO_2 de 300 ppb, se mejora la productividad, pero la tasa de alimentación es demasiado elevada, lo que provoca la ruptura de una impureza clave.

En el proceso, según la presente invención, la velocidad lineal del gas de alimentación se debe aumentar por encima de la de un proceso de PSA de ciclo normal (largo). La velocidad lineal del aire de alimentación es de, como mínimo, 2 m/s a menos de 3 m/s. Esto es, aproximadamente, 5 veces más elevada que la de un proceso de PSA de ciclo normal.

El proceso, según la presente invención, tiene una proporción de purga respecto a aire (P/A) sobre una base molar de, como mínimo, 0,3, una presión de alimentación en el intervalo de 4 a 20 bar, y/o una temperatura de alimentación en el intervalo de 0 a 50 °C.

La presente invención da a conocer también un proceso para separar aire mediante destilación criogénica en productos de oxígeno y/o nitrógeno (figura 1). La primera etapa del proceso es comprimir la corriente de aire de alimentación 10 a una presión deseada en el compresor 20. A continuación, el aire comprimido 30 se hace pasar a través de, como mínimo, un dispositivo de RCPSA 40 para eliminar, como mínimo, una impureza seleccionada entre el grupo que consiste en H_2O , CO_2 , N_2O y uno o más hidrocarburos de dicho aire de alimentación para producir una corriente de aire purificado 50. A continuación, la corriente de aire purificado 50 se alimenta a un sistema de columna de destilación criogénica 60 que comprende un intercambiador de calor principal 70 y una columna de destilación 80, y el aire purificado se separa en, como mínimo, productos de oxígeno y/o nitrógeno 90.

Para mantener constante el flujo a la ASU durante las conmutaciones de lecho, el compresor de aire principal debe aumentar su flujo durante la etapa de represurización. Para un proceso de PSA de ciclo largo de dos lechos que tiene un tiempo de ciclo total de 28 minutos para producir 1.000 Nm^3/h de aire limpio y seco, el aumento máximo en el flujo del compresor necesario para represurizar el lecho fuera de línea es del 16 %. Esto significa que el flujo del compresor durante la represurización es un 16 % más elevado que el flujo base necesario para suministrar el flujo necesario de aire limpio y seco.

El proceso de la presente invención requiere, de forma ventajosa, un aumento en el flujo del compresor de menos de, aproximadamente, el 10 % en la alimentación, preferentemente, menos de, aproximadamente, el 7 %. Esto significa que el flujo del compresor durante la represurización es menos de, aproximadamente, el 10 % más elevado que el flujo base necesario para suministrar el flujo necesario de aire limpio y seco a la ASU. Esto se debe a que el volumen total del lecho es muy pequeño e incluso aunque los lechos cambian con frecuencia, las variaciones de flujo se amortiguan en el sistema de tuberías de la PSA. Esto ayuda a mantener las variaciones de flujo al mínimo y, por lo tanto, ayuda a mantener el flujo del compresor más constante y da como resultado un menor desgaste del compresor. El flujo de aire no constante perjudica el buen funcionamiento del sistema de columna de destilación criogénica.

El proceso, según la presente invención, puede utilizar cualquier dispositivo de RCPSA conocido en la técnica. La figura 2 muestra un dispositivo de RCPSA típico. El aire de alimentación 100 de un compresor de aire principal aguas arriba ingresa al dispositivo 200 a través del tubo de entrada de alimentación 210. A continuación, el aire de alimentación fluye a través de un conjunto de válvulas rotatorias de alimentación 220 para llegar a los lechos adsorbentes de RCPSA 230 contenidos dentro del recinto 240. Cuando el aire de alimentación alcanza el extremo superior de los lechos, las impurezas se eliminan para producir la corriente de aire tratado 245. A continuación, la corriente de aire tratado pasa a través de un conjunto de válvulas rotatorias de producto 250 y un carrete de tuberías de producto 260 para salir del dispositivo.

El gas de regeneración para un dispositivo de RCPSA (normalmente el gas residual de un sistema de destilación criogénica) ingresa al dispositivo de RCPSA a través del carrete de tuberías de entrada 270, fluye a través del

conjunto de válvulas rotatorias 250, a los lechos adsorbentes 230 y sale del dispositivo a través del conjunto de válvulas rotatorias de alimentación 220 y la salida 280 antes de ser venteado a la atmósfera a través del respiradero 285. El gas de regeneración 290 limpia los lechos adsorbentes para el siguiente ciclo de adsorción. En esta configuración, los lechos adsorbentes giran contra las válvulas rotatorias. La rotación se consigue mediante un tren de transmisión accionado por un motor eléctrico 290.

Las figuras 3A y 3B muestran dos configuraciones alternativas de un elemento adsorbente 300 para su utilización en un dispositivo de RCPSA que se puede utilizar en los procesos de la presente invención.

La figura 3A muestra un elemento adsorbente 300 que tiene una configuración de una sola capa.

El elemento adsorbente comprende un laminado de material compuesto, según la presente invención, o un laminado que comprende alúmina activada o una alúmina tratada superficialmente (por ejemplo, alúmina impregnada con sales básicas, tal como se describe en la Patente US5,656,064).

La figura 3B muestra un elemento adsorbente 300 que tiene una primera capa 310 y una segunda capa 320. La primera capa comprende, como mínimo, un laminado que comprende alúmina activada, una alúmina tratada superficialmente o un gel de sílice. La función principal de la primera capa es eliminar H₂O de la corriente de aire de alimentación 330. La segunda capa puede comprender un laminado que comprende una zeolita (por ejemplo, 13X) o un laminado de material compuesto según el tercer aspecto de la presente invención. La función principal de la segunda capa es eliminar CO₂ y N₂O.

En una realización alternativa, el elemento adsorbente puede comprender tres capas. Por ejemplo, una primera capa que comprende una alúmina activada, una segunda capa que comprende una zeolita o un laminado de material compuesto según un tercer aspecto de la presente invención, y una tercera capa que comprende una zeolita.

Preferentemente, el proceso de la presente invención utiliza un dispositivo de RCPSA que comprende, como mínimo, dos elementos adsorbentes en paralelo, preferentemente, como mínimo, cuatro elementos adsorbentes. Cada elemento adsorbente comprende, como mínimo, una lámina de laminado adsorbente (laminado de material compuesto) que comprende un material de soporte revestido con una composición que comprende un componente adsorbente y un aglutinante.

Preferentemente, cada lámina de laminado adsorbente está enrollada en espiral. En una realización alternativa, las láminas de laminado adsorbente se pueden apilar para formar una pila de laminados (véase la Patente US4,801,308). Se pueden colocar espaciadores entre láminas de laminado adsorbente adyacentes para establecer la altura del espacio entre láminas de laminado adyacentes y definir de este modo canales de flujo entre cada par de láminas adyacentes. Entre los espaciadores adecuados se incluyen, sin limitación, espaciadores de malla metálica y espaciadores impresos.

Los elementos adsorbentes tienen, preferentemente, una longitud en el intervalo de 15 cm a 60 cm, más preferentemente, de 20 cm a 50 cm, de la manera más preferente, de 25 cm a 40 cm.

Los elementos adsorbentes tienen, preferentemente, un diámetro en el intervalo de 2 cm a 40 cm, más preferentemente de 10 cm a 30 cm.

Cualquier material al que se puedan aplicar las suspensiones dadas a conocer para formar un laminado se puede utilizar como material de soporte. El material de soporte proporciona resistencia física a la lámina de laminado adsorbente y debe tener suficiente resistencia física para mantener el laminado lo suficientemente resistente durante la aplicación, así como la flexibilidad necesaria para enrollarse en espiral. El material de soporte también debe ser capaz de disipar el calor local y debe poder soportar una elevada temperatura de activación de, aproximadamente, 350 °C. Entre los ejemplos de materiales de soporte adecuados se incluyen, sin limitación, hoja de metal; hoja de metal expandido; hoja de metal en relieve; malla cerámica o de material compuesto; malla metálica; hoja de metal corrugado; tejido o rejilla de fibra de vidrio; tejido de fibra de carbono; tejido o rejilla celulósica; mallas, tejidos o rejillas poliméricas; o combinaciones de los mismos. Un material de soporte particularmente preferente es la malla tejida de acero inoxidable.

El componente adsorbente comprende una mezcla de una zeolita y, como mínimo, uno de alúmina, una alúmina tratada superficialmente, tal como se describe en la Patente US5,656,064 y un gel de sílice. Entre las alúminas preferentes se incluyen alúmina activada (AA) y alúmina de transición de área superficial elevada. Entre las zeolitas preferentes se incluyen 13X, NaY, NaLSX, A, chabazita y silicalita. Entre las zeolitas particularmente preferentes se incluyen 13X y NaY. Es preferente que el componente adsorbente comprenda una mezcla de alúmina y una zeolita.

La proporción de alúmina, alúmina tratada superficialmente y/o gel de sílice respecto a zeolita en la mezcla está en el intervalo de 100:1 a 1:100, más preferentemente de 9:1 a 1:9, más preferentemente, de 8:2 a 2:8 y, de la manera más preferente, de 7:3 a 3:7.

El espesor de la lámina de laminado adsorbente de la presente invención depende de una serie de factores, entre los que se incluyen el espesor del sustrato, el proceso de revestimiento y la aplicación prevista. Este espesor típicamente es mucho más pequeño que el diámetro de partícula nominal de las esferas o gránulos adsorbentes convencionales. La lámina de laminado adsorbente de la presente invención tiene un espesor en el intervalo de 0,01 mm a 0,3 mm, más preferentemente, de 0,05 mm a 0,25 mm, más preferentemente, de 0,1 mm a 0,2 mm y, de la manera más preferente, de 0,1 mm a 0,175 mm.

Un espesor de laminado elevado se asocia típicamente con la presencia de una mayor proporción de materiales más adsorbentes en el laminado. El espesor del laminado se selecciona para equilibrar el aumento de espesor debido a una mayor proporción de materiales más adsorbentes y la reducción del espesor (o el aumento del vacío superficial) para una mejor transferencia de masa y una menor caída de presión del lecho. El vacío superficial es el espacio vacante dentro del espesor medido adyacente a la superficie del laminado.

La lámina de laminado adsorbente de la presente invención tiene una carga de adsorbente de laminado (por área de laminado) en el intervalo de 10 g/m² a 170 g/m², más preferentemente de 30 g/m² a 130 g/m², más preferentemente, de 50 g/m² a 90 g/m², de la manera más preferente, de 40 g/m² a 90 g/m². La carga de adsorbente es el peso de adsorbente por área de laminado y se basa en el peso de un adsorbente en seco.

La lámina de laminado adsorbente de la presente invención tiene una densidad de adsorbente de laminado en el intervalo de 0,08 g/cm³ a 0,95 g/cm³, más preferentemente, de 0,15 g/cm³ a 0,6 g/cm³. La densidad de adsorbente es el peso de adsorbente por volumen del laminado. El volumen del laminado incluye el volumen de malla y/o sustrato, el volumen de adsorbente y aditivos, y el volumen de vacío interno y el volumen de vacío superficial. La carga de adsorbente y la densidad de adsorbente se ven afectadas por el tipo de sustrato o malla metálica que se reviste, el espesor del laminado y el vacío superficial en la lámina de laminado final.

La lámina de laminado adsorbente de la presente invención se forma, preferentemente, mediante el procedimiento descrito en el presente documento. El procedimiento implica de manera general la formación de una suspensión que comprende el componente adsorbente y un aglutinante. La suspensión puede ser de base acuosa, de base orgánica o una mezcla acuosa que comprende materiales orgánicos. Los materiales se mezclan en un equipo de dispersión, tal como un mezclador de elevada cizalla, un molino de bolas o un molino triturador para formar una suspensión. El proceso de molienda o mezcla puede o no cambiar o reducir el tamaño de las partículas adsorbentes. La suspensión es, preferentemente, un líquido que fluye libremente con una viscosidad apropiada adecuada para el proceso de revestimiento seleccionado. La viscosidad está, típicamente, en el intervalo entre, aproximadamente, 50 mPa·s y, aproximadamente, 2000 mPa·s. La viscosidad se elige dependiendo del proceso de revestimiento.

La selección del aglutinante puede depender del material adsorbente particular seleccionado, que a su vez depende de la tarea que realizan los dispositivos que comprenden los laminados adsorbentes. Entre los aglutinantes adecuados se incluyen, sin limitación, sílice coloidal, zirconia coloidal, alúmina coloidal, aglutinantes orgánicos tales como resinas fenólicas, partículas amorfas de dióxido de silicio que tienen un tamaño de partícula que oscila entre, aproximadamente, 1 y, aproximadamente, 100 nanómetros y mezclas de los mismos.

La suspensión puede comprender además opcionalmente uno o más aditivos para mejorar las propiedades adhesivas y de revestimiento de la suspensión. Entre los aditivos preferentes se incluyen, sin limitación, alcohol polivinílico, metilcelulosa, polietilenglicol, silicato de aluminio y magnesio hidratado (por ejemplo, Acti-gel[®]), goma xantana o mezclas de los mismos.

La suspensión también puede comprender además opcionalmente uno o más agentes de dispersión seleccionados preferentemente entre surfactantes iónicos y surfactantes no iónicos. El papel del agente de dispersión es dispersar de forma adecuada y uniforme los polvos adsorbentes en el líquido para formar una suspensión homogénea. Entre los agentes de dispersión adecuados se incluyen, sin limitación, etoxilato de nonilfenol, lauriléter etoxilato de ácido glicólico, polimetacrilato de sodio, derivados de acetilenglicol (por ejemplo, surfactante Surfynol[®] 104PA), o mezclas de los mismos.

La lámina de laminado adsorbente se fabrica aplicando la suspensión al material de soporte y, a continuación, secándolo a una temperatura típicamente por debajo de 100 °C, aproximadamente. La suspensión se puede aplicar a uno o ambos lados del material de soporte. Se pueden utilizar diversos procesos de revestimiento para aplicar la suspensión al o a los materiales de soporte del laminado para formar el laminado adsorbente de material compuesto. Entre los procesos de revestimiento adecuados se incluyen los procesos de rasqueta, revestimiento por inmersión y revestimiento por rodillo.

EJEMPLOS

Materiales

- Polvo de alúmina A300 (disponible de UOP): polvo de alúmina activada (AA), ingrediente activo sobre base seca del 94,5 %.

- Acti-gel[®] 208: silicato de aluminio y magnesio hidratado, ingrediente activo sobre base seca del 81 %.

- Coatex[®] DV 592: Policarboxilato en solución acuosa.

- IGEPAL[®] CO-630: Surfactante no iónico de nonilfeniléter de polioxietileno (9), 5,0 % en peso de ingrediente activo.

- SNOWTEX[®] ST-40 (disponible de Nissan Chemicals): sílice coloidal.

- SNOWTEX[®] ST-XS (disponible de Nissan Chemicals): sílice coloidal.

- Polvo de zeolita 13X (disponible de UOP), ingrediente activo sobre base seca del 74,8 %.

- Polvo de zeolita NaY (disponible en Luoyang Jianlong).

LAMINADOS DE MATERIAL COMPUESTO 1-4 y LAMINADOS COMPARATIVOS 1-2

A continuación, se describe un procedimiento típico para preparar una composición de suspensión para el ejemplo de laminado 1a.

Se preparó una composición de suspensión añadiendo agua desionizada (71,36 g), polvo de zeolita 13X (21,30 g), A300 (68,42 g), polvo de Acti-gel[®] 208 (0,56 g), sílice coloidal ST-40 (8,87 g), sílice coloidal ST-XS (25,96 g), Coatex DV 592 (3,15 gramos) e IGEPAL[®] CO-630 (0,4 g) en un mezclador de alta cizalla. Los ingredientes se mezclaron para obtener una suspensión homogénea que tenía una viscosidad de, aproximadamente, 100 mPa·s. La proporción de AA:13X en la suspensión fue de 80:20.

Se prepararon diversas suspensiones con polvos de alúmina y zeolita en las proporciones que se muestran a continuación en la tabla 1.

Las suspensiones resultantes se utilizaron para revestir una malla metálica de acero inoxidable y se secaron a una temperatura de 100 °C para formar una lámina de laminado adsorbente. Se midió la carga de adsorbente de laminado, la densidad de adsorbente de laminado y el espesor de laminado para cada lámina de laminado adsorbente.

La carga de adsorbente de laminado es el peso de adsorbente de laminado dividido por el área de laminado. El peso de adsorbente de laminado se calculó midiendo el peso total de laminado después de secarlo en un horno a 500 °C durante 30 minutos y restando el peso de la malla metálica de acero inoxidable y el peso del contenido de aglutinante. El área de laminado se midió utilizando una regla. La densidad de adsorbente de laminado es el peso de adsorbente de laminado dividido por el volumen de laminado (espesor de laminado multiplicado por el área de laminado). El espesor de laminado se midió utilizando un micrómetro.

Los resultados se resumen en la tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	Alúmina	Zeolita	Proporción alúmina:zeolita (base peso seco)	Carga de adsorbente de laminado (g/m ²)	Densidad de adsorbente de laminado (g/cm ³)	Espesor de laminado (mm)
Laminado de material compuesto 1a	Polvo A300	13X	80:20	97,6	0,339	0,29
Laminado de material compuesto 1b	Polvo A300	13X	80:20	76,7	0,47	0,163
Laminado de material compuesto 1c	Polvo A300	13X	80:20	97,2	0,559	0,175
Laminado de material compuesto 2a	Polvo A300	13X	60:40	79,9	0,496	0,160
Laminado de material compuesto 2b	Polvo A300	13X	60:40	69,2	0,428	0,163

Ejemplo	Alúmina	Zeolita	Proporción alúmina:zeolita (base peso seco)	Carga de adsorbente de laminado (g/m ²)	Densidad de adsorbente de laminado (g/cm ³)	Espesor de laminado (mm)
Laminado de material compuesto 2c	Polvo A300	13X	60:40	63,9	0,398	0,160
Laminado de material compuesto 3	Polvo A300	13X	70:30	72,4	0,458	0,160
Laminado de material compuesto 4	Polvo A300	NaY	50:50	118,6	0,547	0,217
Laminado comparativo 1a	-	13X	0:100	139,4	0,551	0,254
Laminado comparativo 1b	-	13X	0:100	53,3	0,347	0,152
Laminado comparativo 1b	-	13X	0:100	84,3	0,483	0,173
Laminado comparativo 2a	Polvo A300	-	100:0	131	0,441	0,297
Laminado comparativo 2b	Polvo A300	-	100:0	103	0,581	0,178
Laminado comparativo 2c	Polvo A300	-	100:0	80,0	0,487	0,165

Los datos de la tabla 1 demuestran que se pueden preparar laminados adsorbentes de material compuesto, según el tercer aspecto de la presente invención, que tienen diversas proporciones de alúmina:zeolita, espesores de laminado, cargas de adsorbente de laminado y densidades de adsorbente de laminado (laminados de material compuesto 1-4). Todos estos laminados de material compuesto se pueden aplicar en el proceso de purificación previa de aire RCPSA, según el primer aspecto de la presente invención.

Los laminados comparativos comprenden un solo adsorbente y también se han preparado con distintos espesores, cargas de adsorbente y densidades de adsorbente.

Pruebas de ruptura

Para los procesos de PSA controlados por equilibrio, el rendimiento de la separación termodinámica (equilibrio) puede verse afectado negativamente por las resistencias a la transferencia de masa, incluida la resistencia a la difusión de los poros y la dispersión axial. La resistencia a la transferencia de masa por difusión se puede considerar mediante tres mecanismos principales para un proceso de adsorción: resistencias de película externa, de microporo y de macroporo. Para un proceso de separación de aire, de manera general, se puede ignorar la resistencia de película y la de los microporos para los adsorbentes utilizados (tales como zeolitas, AA o gel de sílice en forma de esferas, gránulos o láminas de laminado). La resistencia total a la transferencia de masa MTC_{tot} (basada en la fase gaseosa) se puede calcular según la ecuación 1 siguiente.

$$\frac{1}{MTC_{Tot}} = \frac{1}{MTC_{DL}} + \frac{1}{MTC_{DP}} = \frac{D_L}{v^2} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) + \frac{R_p^2}{15\varepsilon_p D_p} \quad (\text{Ecuación 1})$$

D_L se puede calcular según las ecuaciones 7.9 y la figura 7.4 en D. M. Ruthven, Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Wiley-Interscience, 1984 en las páginas 209-211 y 242-244. La evaluación de MTC_{tot} es similar a la de la Patente US8,192,526 de la técnica anterior para esferas o gránulos adsorbentes pequeños.

$\frac{1}{MTC_{DL}}$ se calcula mediante el primer, $\frac{D_L}{v^2} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right)$. El segundo término, $\frac{R_p^2}{15\varepsilon_p D_p}$ se utiliza para calcular $\frac{1}{MTC_{DP}}$.

Aprovechando la baja caída de presión de la estructura laminada, el experto en la materia podría calcular la resistencia total a la transferencia de masa esperada de la estructura adsorbente laminada utilizando la ecuación 1 anterior derivada de esferas pequeñas, pero suponiendo que el espesor de la lámina laminada fuera igual que el diámetro de partícula (2XRP). La resistencia total a la transferencia de masa calculada se puede utilizar para estimar el rendimiento de RCPSA para los procesos de purificación previa del aire, normalmente con la ayuda de un simulador de proceso.

Se realizaron pruebas de ruptura para dos lechos de prueba diferentes.

Lecho 1: Esferas adsorbentes de material compuesto PS201 disponibles en el mercado (~80 % en peso de AA y 20 % en peso de 13X), 2 mm de diámetro.

Lecho 2: Ejemplo de laminado 1b (80 % en peso de AA y 20 % en peso de polvo 13X), 0,162 mm de espesor.

Ambos lechos se probaron a una presión de 1,4 bar utilizando CO₂ en gas inerte (Helio) como gas de prueba. Se hizo pasar un gas de alimentación con una concentración conocida de CO₂ sobre el lecho adsorbente.

El lecho 1 se probó en condiciones de prueba de ruptura a un caudal (velocidad) de 0,14 m/s. El lecho 2 se probó en condiciones de prueba de ruptura a un caudal bajo de 0,04 m/s y también a un caudal más elevado de 2 m/s. Las condiciones de la prueba de ruptura de velocidad elevada corresponden a las condiciones de la etapa de regeneración de un dispositivo de RCPSA real.

Se representó frente al tiempo la concentración de salida de CO₂ hasta que las concentraciones de entrada y de salida de CO₂ fueron las mismas (ruptura total) y un tiempo de ruptura con la concentración de CO₂.

El valor del coeficiente de transferencia de masa total (MTC, *mass transfer coefficient*) se extrajo mediante la utilización de un simulador de procesos ASPEN al hacer coincidir todos los parámetros de prueba y variar solo el coeficiente de transferencia de masa total para ajustarse al perfil de concentración de ruptura. Se determinó el valor de mejor ajuste (MTC_{DS2}) para cada lecho.

Utilizando el mejor valor de ajuste de las esferas de 2 mm, se estimó la resistencia total a la transferencia de masa para esferas con un diámetro de 0,162 mm utilizando la ecuación 1 anterior (MTC_{DS1}). Tal como se puede observar a partir de los datos de la tabla 2, el coeficiente de transferencia de masa total experimental (mejor ajuste) (MTC_{DS2}) para la lámina laminada de 0,162 mm fue, aproximadamente, 3,1 veces mayor que el valor calculado para esferas adsorbentes de 0,162 mm del mismo diámetro como el espesor de la lámina laminada en condiciones de prueba de ruptura a baja velocidad, y 1,9 veces el valor calculado para esferas adsorbentes de 0,162 mm en condiciones de prueba de ruptura a elevada velocidad.

Por lo tanto, estos datos muestran que la tasa de adsorción de gas (transferencia de masa) de un lecho de laminado adsorbente de 0,162 mm (lecho 2) es más rápida de lo que cabría esperar extrapolando los datos de la prueba de ruptura para esferas adsorbentes de material compuesto de 2 mm. Esta transferencia de masa más rápida conduce a una productividad inesperadamente mayor.

Tabla 2

Número de lecho	1	2	2
Condiciones de prueba	Condiciones de prueba de ruptura de baja velocidad	Condiciones de prueba de ruptura de baja velocidad	Condiciones de prueba de ruptura de alta velocidad
Tamaño (diámetro o espesor), (mm)	2	0,162	0,162
Concentración promedio de CO ₂ en el gas de prueba (ppm)	450	10000	450
Caudal (v) (m/s)	0,14	0,04	2
P (bar)	1,4	1,4	1,4
D _L (m ² /s)	1,95E-04	1,44E-05	2,04E-03
MTC _{DL} (1/s)	63	69	897

Número de lecho	1	2	2
MTC_{DP} (1/s)	58	8.840	8.840
MTC_{tot} (1/s)	30	69	814,5
MTC esperado para esferas de 0,162 mm de diámetro (MTC_{DS1}) (1/s)	0,003	0,03	0,08
Valor experimental de mejor ajuste (MTC_{DS2}) (1/s)	0,003	0,1	0,15
MTC_{DS2}/MTC_{DS1} (Proporción entre el valor experimental de mejor ajuste y el valor esperado)	n/a	3,1	1,9

EJEMPLOS DE PROCESO 1A y 1B y EJEMPLO DE PROCESO COMPARATIVO 1

5 Se realizó una simulación utilizando los coeficientes de transferencia de masa (KS) LDF totales de la tabla 2 basándose en los datos de la prueba de mejor ajuste ($KS = 0,15$ 1/s (MTC_{DS2})), así como el valor esperado calculado para esferas del mismo tamaño ($KS = 0,08$ 1/s (MTC_{DS1})).

10 La estratificación del lecho incluyó el 25 % de laminado de AA (correspondiente al laminado comparativo 2c) seguido del 75 % de laminado de material compuesto 80 % de AA/20 % de 13X (correspondiente al ejemplo 2a de laminado de material compuesto). Ambas capas de laminado tenían un espesor de ~0,16 mm y el canal de flujo era una malla de alambre de acero inoxidable 304 SS de ~0,16 mm de espesor. Se utilizó un coeficiente de transferencia de masa de película sólida constante de 0,15 1/s para igualar los resultados de la prueba de rendimiento (MTC_{DS2}), y se utilizó 0,08 1/s como el MTC esperado (MTC_{DS1}) basándose en el cálculo para esferas adsorbentes de 0,162 mm de diámetro en la tabla 2. En la simulación se utilizó un ciclo de purificación previa que tiene dos etapas de ecualización de presión (figura 4).

20 Se probaron sensibilidades de velocidad de ciclo desde 2 a 20 CPM correspondientes a tiempos de ciclo totales en el intervalo de 3-30 segundos a una presión de alimentación de 6,0 bar, una temperatura de alimentación de 30 °C y una proporción de purga respecto a alimentación del 50 %. La figura 5 muestra los resultados para velocidades de ciclo en el intervalo de 2-8 CPM. Se puede observar que para ambos casos de RCPSA que utilizan los coeficientes de transferencia de masa esperados (ejemplo de proceso 1A) y reales (ejemplo de proceso 1B), la productividad aumenta considerablemente en comparación con un proceso de PSA convencional (ejemplo de proceso comparativo 1). Los lechos adsorbentes laminados RCPSA pueden procesar un 58 %-85 % más de aire que un dispositivo de RCPSA con un MTC esperado igual al de las esferas adsorbentes pequeñas.

EJEMPLO DE PROCESO 2

30 Se realizaron simulaciones para un lecho totalmente de alúmina para evaluar diferentes ciclos a una velocidad de ciclo constante de 5 CPM. Se compararon tres ciclos que diferían en el número de etapas de ecualización superior. Se puede observar en el gráfico de la figura 6 que la productividad obtenida utilizando un ciclo con dos etapas de ecualización superior es solo ligeramente inferior a la obtenida utilizando un ciclo con una etapa de ecualización. Además, el gráfico de la figura 7 muestra que la pérdida por conmutación se reduce en casi un 1 % cuando se utiliza un ciclo con dos etapas de ecualización superior. Añadir una tercera etapa de ecualización puede ayudar a minimizar la estabilidad por la variación del proceso y mantener una pérdida por conmutación más baja, en comparación con el ciclo de una sola etapa de ecualización. En general, se ha descubierto que dos o más etapas de ecualización ayudan al proceso de RCPSA a conseguir un objetivo de baja pérdida por conmutación, del 2 % o menos o, como mínimo, menos del 3 %.

EJEMPLOS DE PROCESO COMPARATIVOS 2A y 2B

40 La prueba de PSA de ciclo largo se llevó a cabo en una unidad de PSA de 2 lechos (0,2 m de diámetro, 2 m de longitud). El tiempo total del ciclo fue de 36 minutos (18 minutos en alimentación, 14 minutos en despresurización y purga y 4 minutos en reposo). La temperatura de alimentación del aire saturado de agua era de 25 °C y la presión de alimentación era de 7 bar.

45 Los adsorbentes examinados fueron un lecho de alúmina activada (2 mm de alúmina activada A300), un lecho que consistía en un 85 % en volumen de alúmina activada A300 de 2 mm en el extremo de alimentación del lecho y un 15 % en volumen de esferas 3X de 2 mm 1 (UOP 13X). Los ciclos de PSA se ejecutaron con una concentración de ruptura de CO₂ promediada en el tiempo de 50 ppb con una concentración de entrada de 400 ppm (grado de ruptura de CO₂ del 0,0125 % (50 ppb/400 ppm) o grado de eliminación del CO₂ del 99,99 %). Este nivel de ruptura de CO₂

es típico de las plantas de separación de aire para evitar que el CO₂ se congele en la sección de oxígeno líquido de la planta. El contenido de agua en la alimentación fue de 4.500 ppm y la concentración de salida fue indetectable a una concentración de salida de CO₂ de 50 ppb, lo que sugiere esencialmente una eliminación del 100 % del agua a ese nivel de ruptura de CO₂ en todas las pruebas llevadas a cabo.

Las pruebas también se llevaron a cabo para determinar la eficiencia de la PSA para eliminar otras impurezas del aire, en particular N₂O y C₂H₄. Tanto el N₂O como el C₂H₄ pueden provocar problemas de seguridad en una planta de separación de aire, dado que estas impurezas se concentrarán en el oxígeno líquido y provocarán posibles condiciones explosivas. Por lo tanto, un proceso de purificación previa del aire que elimine todas las concentraciones de N₂O y C₂H₄ del aire de entrada será inherentemente más seguro de operar y preferente. El nivel de N₂O presente en el aire ambiental es de, aproximadamente, 330 ppb y el nivel de ruptura de N₂O promediado en el tiempo se determinó a un nivel de ruptura promediado en el tiempo de 50 ppb de CO₂. El grado de la ruptura de C₂H₄ también se probó inyectando 1 ppm de C₂H₄ en la alimentación de aire de la PSA y midiendo el nivel de ruptura de C₂H₄ promediado en el tiempo a 50 ppb de CO₂.

Los resultados de esta prueba se muestran en la tabla 3 a continuación:

Tabla 3

Ejemplo	Adsorbente	N ₂ O entrada (ppb)	N ₂ O salida (ppb)	Eliminación de N ₂ O (%)	C ₂ H ₄ entrada (ppm)	C ₂ H ₄ salida (ppm)	Eliminación de C ₂ H ₄ (%)
Ejemplo de proceso comparativo 2A	Alúmina	330	228	31	1	0,32	68
Ejemplo de proceso comparativo 2B	Esferas de alúmina/13X	330	56	83	1	0,02	98

El gráfico de la figura 8 muestra que a medida que el tiempo de ciclo se reduce de 36 a 20 minutos, esencialmente no hay cambios en la cantidad de eliminación de N₂O para ninguna de las configuraciones de lecho. De este modo, los procesos de PSA de ciclo largo muestran alguna mejora en la eliminación de N₂O cuando se reduce el tiempo de ciclo.

EJEMPLOS DE PROCESO 3-6

Se llevó a cabo una prueba de rendimiento de RCPSA para evaluar cuatro configuraciones diferentes de lecho laminado: totalidad de AA (corto), AA (largo), lecho de dos capas AA + 13X y lecho de dos capas de laminado de material compuesto AA+. Todas las láminas/lechos de laminado tenían un espesor similar y los canales de flujo tenían una altura similar. Los detalles de las configuraciones de lecho y los resultados de las pruebas de rendimiento se resumen en la tabla 4.

Todas las pruebas utilizaron aire atmosférico comprimido a la presión requerida. Se probaron presiones de alimentación entre 71 y 74 psig (4,9 a 5,1 bar). Sin embargo, presiones de alimentación en el intervalo de 3-20 bar pueden ser adecuadas para el proceso de RCPSA. La alimentación se rehidrató a >90 % de humedad relativa antes de ingresar a los lechos de RCPSA. Todas las ejecuciones de prueba alcanzaron el estado estacionario con una concentración de CO₂ del producto de ~50 ppb.

Se descubrió que la configuración de lecho de totalidad de AA es capaz de eliminar más del 90 % del N₂O de alimentación, el 100 % de C₂H₂ y más del 97 % de C₂H₄ en la alimentación (ejemplo de proceso 3). La configuración del lecho con una capa de lecho 13X (ejemplo de proceso 5) o una capa de material compuesto AA-13X (ejemplo de proceso 6) consiguió una eliminación del 100 % tanto para N₂O como para hidrocarburos en la alimentación. En todos los casos probados, el tiempo de contacto para la etapa de alimentación fue inferior a 1 segundo.

También se muestra en la tabla 4 que el lecho de material compuesto funciona mejor al generar la productividad más elevada con una proporción de purga respecto a aire inferior al ~50 %. La productividad (VVH) se define como los Nm³ de aire procesado/h/m³ del volumen total del lecho del sistema. El lecho de AA+13X de dos capas (ejemplo de proceso 5) procesó más aire que el lecho de totalidad de AA (ejemplo de proceso 3) a expensas de una proporción de purga más elevada (el 66 % frente al 50 %). Dado que la proporción de purga más elevada no se puede obtener en la mayoría de las plantas de separación de aire, es preferente una proporción de purga del 30-50 %.

De manera similar a cualquier otra aplicación de PSA, el proceso RCPSA funcionará bien para diversas condiciones climáticas, por ejemplo, temperaturas de alimentación en el intervalo de 0 a 50 °C. Los resultados sugieren que un lecho de prueba más largo (ejemplo de proceso 4) aumenta la caída de presión del lecho para las etapas de alimentación y regeneración, aunque consigue una pureza del aire y una productividad similares. Una mayor caída de presión aumenta el consumo de energía de compresión de aire. Por lo tanto, el intervalo deseado por los

inventores de la presente invención de altura de lecho de RCPSA es de, aproximadamente, 0,15 m a, aproximadamente, 0,61 m (aproximadamente 6 a, aproximadamente, 24 pulgadas), de la manera más preferente de, aproximadamente, 0,25 m a 0,38 m (aproximadamente 10 a, aproximadamente, 15 pulgadas). Preferentemente, la caída de presión en la etapa de purga o regeneración es inferior a 34,5 kPa, aproximadamente, más preferentemente, inferior a 13,8 kPa, aproximadamente.

5

Tabla 4

Ejemplo	Ejemplo de proceso 3	Ejemplo de proceso 4	Ejemplo de proceso 5	Ejemplo de proceso 6
Configuración de lecho	Lecho totalidad de alúmina	Lecho totalidad de alúmina	Lecho estratificado AA+13X	Lecho estratificado de AA + mat. compuesto
Material de la primera capa del extremo de alimentación	Alúmina activada (Laminado comparativo 2c)	Alúmina activada (Laminado comparativo 2c)	Alúmina activada (Laminado comparativo 2c)	Alúmina activada (Laminado comparativo 2c)
Altura de la primera capa (m)	0,3048	0,381	0,1524	0,0762
Espesor del laminado de la primera capa (mm)	0,16	0,16	0,16	0,16
Material de la segunda capa	n/a	n/a	13X (Ejemplo de laminado 1b)	Mat. compuesto 80 %AA/20 % 13X (Ejemplo de laminado 1b)
Altura de la segunda capa (m)	n/a	n/a	0,1524	0,2286
Espesor del laminado de la segunda capa (mm)	n/a	n/a	0,16	0,16
Presión de alimentación de prueba (barg)	4,9	5,1	4,9	4,9
Temperatura de alimentación de prueba (°C)	20	20	20	20
Presión de salida de purga (barg)	0,0345	0,138	0,172	0,172
Temperatura de entrada de purga (°C)	20	20	20	20
Velocidad de ciclo (CPM)	5	5	5	5
Tipo de ciclo	Una ecualización	Una ecualización	Una ecualización	Una ecualización
CP etapa de alimentación de lecho (kPa)	6,89	13,8	17,23	12,41
CP etapa de purga de lecho (kPa)	8,96	20,68	27,58	13,79
Productividad del aire (VVH)	11669	12490	21001	21660
Proporción de purga respecto a aire (%)	50	52	66	49
Concentración de CO ₂ del aire de alimentación (ppm)	~450	~470	~450	~450
Concentración de N ₂ O en el aire de alimentación (ppb)	~360	~360	~360	~360
Concentración de C ₂ H ₂ del aire de alimentación (ppm)	6,6		6,6	6,6
Concentración de C ₂ H ₄ del aire de alimentación (ppm)	6,4		6,4	6,4

Ejemplo	Ejemplo de proceso 3	Ejemplo de proceso 4	Ejemplo de proceso 5	Ejemplo de proceso 6
Humedad relativa del aire de alimentación (%)	97	97	97	97
Concentración de H ₂ O en el aire tratado (ppb)	0	0	0	0
Concentración de CO ₂ en el aire tratado (ppb)	40	60	50	50
Concentración de N ₂ O en el aire tratado (ppb)	25	23	N. D.	N. D.
Concentración de C ₂ H ₂ en el aire tratado (ppm)	N. D.		N. D.	N. D.
Concentración de C ₂ H ₄ en el aire tratado (ppm)	0,2		N. D.	N. D.
Proporción de eliminación de H ₂ O del aire tratado (%)	100	100	100	100
Proporción de eliminación de N ₂ O del aire tratado (%)	93	94	100	100
Proporción de eliminación de C ₂ H ₂ del aire tratado (%)	100		100	100
Proporción de eliminación de C ₂ H ₄ del aire tratado (%)	97		100	100
N. D. = no detectable				

EJEMPLOS DE PROCESO 7-9

Se llevó a cabo una prueba de rendimiento de RCPSA para evaluar la eliminación de hidrocarburos mediante lechos laminados de material compuesto. Todas las pruebas utilizaron aire atmosférico comprimido a la presión necesaria. A continuación, se rehidrató la alimentación a una humedad relativa >90 % antes de ingresar a los lechos de RCPSA. Se inyectaron gases de hidrocarburos de acetileno y etileno y se mezclaron con el aire de alimentación. Todas las ejecuciones de prueba alcanzaron el estado estacionario cuando se estabilizaron las concentraciones de CO₂ e hidrocarburos del producto.

Tal como se puede observar a partir de los datos de la tabla 5, el lecho de material compuesto eliminó por completo los hidrocarburos (C₂+) a una concentración de ruptura de CO₂ promedio de 100 ppb o menos.

Tabla 5

Ejemplo	Ejemplo de proceso 7	Ejemplo de proceso 8	Ejemplo de proceso 9
Configuración de lecho		Capa 1: 3" AA (Laminado comparativo 2c) Capa 2: compuesto de 9" (60 % de AA/40 % de 13X) (Ejemplo de material compuesto 2b)	
Presión de alimentación de prueba (barg)	4,9	4,9	4,9
Temperatura de alimentación de prueba (°C)	30	30	30
Velocidad de ciclo (CPM)	5	5	5
Productividad del aire (VVH)	15200	22700	29600
Proporción de purga respecto a aire (%)	50	50	50
Concentración de CO ₂ en el aire de alimentación (ppm)	440	430	510
Concentración de N ₂ O en el aire de alimentación (ppb)	360	360	360
Concentración de C ₂ H ₂ en el aire de alimentación (ppm)	5,8	4,2	3,6
Concentración de C ₂ H ₄ en el aire de alimentación (ppm)	5,5	4	3,5
Concentración de CO ₂ en el aire tratado (ppb)	N. D.	~10	300

Ejemplo	Ejemplo de proceso 7	Ejemplo de proceso 8	Ejemplo de proceso 9
Concentración de N ₂ O en el aire tratado (ppb)	N. D.	N. D.	N. D.
Concentración de C ₂ H ₂ en el aire tratado (ppb)	N. D.	N. D.	<50
Concentración de C ₂ H ₄ en el aire tratado (ppb)	N. D.	N. D.	~100
Proporción de eliminación de N ₂ O (%)	100	100	100
Proporción de eliminación de C ₂ H ₂ (%)	100	100	99
Proporción de eliminación de C ₂ H ₄ (%)	100	100	98
N. D. = no detectable			

EJEMPLOS DE PROCESO 10 y 11

- 5 Se llevó a cabo una prueba de rendimiento de RCPSA para evaluar el material de zeolita NaY como alternativa a 13X. La configuración del lecho de prueba contenía un laminado de alúmina activada de 3" (7,62 cm) seguido de un laminado de material compuesto de 9" (22,86 cm) del 50 % en peso de alúmina activada y el 50 % en peso de zeolita NaY. Todas las pruebas utilizaron aire atmosférico comprimido a la presión requerida. A continuación, la alimentación se rehidrató a más del 90 % de humedad relativa antes de ingresar a los lechos de RCPSA. Se inyectaron gases de hidrocarburos de acetileno y etileno y se mezclaron con el aire de alimentación. Todas las
- 10 ejecuciones de prueba alcanzaron el estado estacionario cuando se estabilizaron las concentraciones de CO₂, N₂O e hidrocarburos del producto.

15 Tal como se puede observar a partir de los datos de la tabla 6, el laminado de material compuesto AA-NaY es capaz de eliminar completamente el N₂O y los hidrocarburos (C₂s y C₃+) a una concentración de ruptura de CO₂ promedio de 50 ppb. Las zeolitas diferentes de 13X (NaX) y NaY, tales como NaLSX, A, chabazita y silicalita se pueden utilizar también como una sola capa o en una capa de laminado de material compuesto (mezcla de zeolita AA) en el proceso de RCPSA de purificación previa de aire según la presente invención. Entre otros posibles adsorbentes se incluyen estructuras metálicas orgánicas, carbón activado, arcillas, arcillas pilares y cualquier adsorbente impregnado con compuestos básicos.

20

Tabla 6

Ejemplo	Ejemplo de proceso 10	Ejemplo de proceso 11
Configuración de lecho	Capa 1: AA 3" (Laminado comparativo 2c) Capa 2: Material compuesto 9" (50 % de AA/50 % de NaY) (Ejemplo de material compuesto 4)	
Presión de alimentación de prueba (barg)	4,9	4,9
Temperatura de alimentación de prueba (°C)	32	32
Presión de salida de purga (barg)	0,0345	0,0345
Temperatura de entrada de purga (°C)	32	32
Velocidad de ciclo (CPM)	3	3
Tipo de ciclo	Dos ecualizaciones	Dos ecualizaciones
Proporción de regeneración respecto a aire (%)	50,0	40,5
CO ₂ de alimentación (ppm)	420	420
Humedad relativa de alimentación (%)	97,0	97,0
Concentración de CO ₂ en el aire de alimentación (ppm)	420	420
Concentración de N ₂ O en el aire de alimentación (ppb)	360	360
Concentración de C ₂ H ₂ en el aire de alimentación (ppm)	6,6	6,6
Concentración de C ₂ H ₄ en el aire de alimentación (ppm)	6,4	6,4
Concentración de CO ₂ en el aire tratado (ppb)	50	50

Ejemplo	Ejemplo de proceso 10	Ejemplo de proceso 11
Concentración de N_2O en el aire tratado (ppb)	N. D.	N. D.
Concentración de C_2H_2 en el aire tratado (ppm)	N. D.	N. D.
Concentración de C_2H_4 en el aire tratado (ppm)	N. D.	N. D.
Proporción de eliminación de N_2O (%)	100	100
Proporción de eliminación de C_2H_2 (%)	100	100
Proporción de eliminación de C_2H_4 (%)	100	100
Productividad del aire (VVH)	16900	13500
Proporción de purga respecto a aire (%)	50,0	40,5
N. D. = no detectable		

La figura 9 muestra la productividad de un ciclo de ecualización de 2 etapas con un lecho de material compuesto/AA, tal como se describe en la tabla 6 en función del nivel de ruptura de CO_2 (A). El gráfico también muestra la eliminación de C_2H_2 en función del nivel de ruptura de CO_2 (B).

En una unidad de purificación previa de aire, la eliminación de C_2H_2 debe ser del 100 %, debido a su muy baja solubilidad en oxígeno líquido y su propensión a reacciones violentas. En la figura 9 se puede observar que a medida que se pasa de niveles indetectables de CO_2 a 10 ppb de CO_2 , la eliminación de C_2H_2 se mantiene al 100 %. Por lo tanto, ambos ciclos se podrían utilizar para un funcionamiento seguro. Sin embargo, a medida que el CO_2 en el efluente aumenta de 0 a 10 ppb, la productividad del sistema aumenta en un 50 %, lo que es un resultado deseable. Una vez que el nivel de ruptura de CO_2 aumenta a 300 ppb, la productividad aumenta otro 30 %, pero la tasa de alimentación es demasiado elevada, lo que provoca la ruptura de una impureza clave. De este modo, a un nivel de ruptura de CO_2 de 0 ppb, la planta es segura, pero funciona con baja productividad. Una vez que el nivel de ruptura se incrementa a 10 ppb, la productividad aumenta en un 50 % y el funcionamiento de la planta sigue siendo seguro. Una vez que se alcanza un nivel de ruptura de 300 ppb, se produce una situación insegura, aunque la productividad aumente un 30 %. Por lo tanto, estos datos demuestran que el nivel de ruptura de CO_2 debe ser de, como mínimo, 10 ppb y menos de 300 ppb.

EJEMPLO DE PROCESO 12 y EJEMPLOS DE PROCESO COMPARATIVOS 3 y 4

Tal como se puede observar a partir de los datos de la tabla 7, la permeabilidad y la porosidad de una lámina adsorbente de laminado de material compuesto, según la presente invención es mayor que la de los laminados de la técnica anterior.

Los datos en la tabla 7 siguiente demuestran la diferencia significativa en las propiedades del laminado y del lecho (espesor del laminado, vacío del lecho, permeabilidad del lecho y productividad resultante) entre el proceso de purificación previa inicial, en comparación con la recuperación de H_2 de los gases de escape de la refinería y la purificación del gas de síntesis del reformado de metano con vapor (SMR, *steam methane reforming*) (típicamente el 75 % de impurezas del balance de H_2 (CO , CO_2 y CH_4)). Estos datos muestran que, aunque todos estos procesos utilizan lechos laminados, no es obvio dado que se utiliza el mismo laminado y diseño de proceso en el proceso de purificación previa.

Tabla 7

	Ejemplo de proceso 12	Ejemplo de proceso comparativo 3	Ejemplo de proceso comparativo 4
Aplicación	Purificación previa de aire de entrada	Recuperación de H_2 de gases de escape de refinería	Purificación de gas de síntesis SMR
VVH	25000 (Aire)	9000 (H_2)	2800 (H_2)
Velocidad de ciclo (CPM)	5	30	7
Adsorbente principal	Capa 1: material compuesto AA/13X (laminado 2b) Capa 2: alúmina activada (laminado comparativo 2c)	Carbón activado	Zeolitas
Espesor de laminado (m)	0,00016	0,00025	0,00027
Espesor del espaciador (m)	0,00022	0,00015	0,00015

	Ejemplo de proceso 12	Ejemplo de proceso comparativo 3	Ejemplo de proceso comparativo 4
Vacío de la capa principal	0,58-0,63	0,35-0,38	0,35-0,38
Permeabilidad (Número de Darcy)	>700	350	350

El número de Darcy se calcula según la siguiente ecuación

$$K = (Q \times \mu \times L) / (\Delta P \times A \times 9,87e-13)$$

5

En la que:

$$K = \text{Permeabilidad del lecho/segmento} - \text{Unidad: Darcy } (9,87e-13 \text{ m}^2)$$

- 10 Q = Caudal volumétrico - Unidad: m³/s (en SATP)
 μ = Viscosidad dinámica - Unidad: Pa·s
 L = Longitud de la sección de prueba - Unidad: metro
 ΔP = Caída de presión del segmento - Unidad: Pa
 A = Superficie de la sección de prueba - Unidad: m²

15

EJEMPLOS DE PROCESO 13A y 13B y EJEMPLOS DE PROCESO COMPARATIVOS 5 y 6

- 20 Los datos de la tabla 8 siguiente muestran que la productividad y el nivel de eliminación de N₂O de un proceso de PSA de ciclo largo estándar y el proceso de RCPSA de la presente invención. El proceso de RCPSA conduce tanto a grandes aumentos en la productividad (14,7 a 27,2 veces) como a una mayor eliminación de N₂O (17-62 %) (Ejemplos de proceso 13A y 13B).

- 25 La mejora en la eliminación de N₂O observada con el proceso de RCPSA de la presente invención es inesperada, utilizando el mismo material adsorbente. Además, el proceso de RCPSA de la presente invención da como resultado una productividad mejorada y la utilización de un laminado de material compuesto según la presente invención dio como resultado una proporción de aumento de la productividad inesperadamente mayor. En la PSA de ciclo largo convencional, la productividad observada con un lecho de alúmina y de material compuesto de alúmina/13X fue la misma. Sin embargo, el proceso de RCPSA según la presente invención, la productividad fue 1,9 veces mayor para la configuración de lecho de material compuesto de alúmina/13X que para el lecho de alúmina.

30

Tabla 8

Ejemplo	Adsorbente	Tiempo de ciclo (min)	Eliminación de N ₂ O (%)	Productividad (VVH)	Mejora en la eliminación de N ₂ O respecto a la PSA de ciclo normal (%)	Mejora en la productividad respecto a la PSA de ciclo normal
Ejemplo de proceso comparativo 6	Esferas de alúmina	36	31	796	-	-
Ejemplo de proceso 14A	Laminado de alúmina	0,2	93	11669	62	14,7 veces
Ejemplo de proceso comparativo 7	Esferas de material compuesto de alúmina/13X	36	83	796	-	-
Ejemplo de proceso 14B	Laminado de material compuesto de alúmina/13X	0,2	100	21660	17	27,2 veces

EJEMPLOS DE PROCESO 14 a 18 y EJEMPLOS DE PROCESO COMPARATIVOS 7 a 10

- 35 Los datos de la tabla 9 demuestran la intensificación del proceso obtenida para un proceso de RCPSA utilizando un laminado adsorbente, según la presente invención, según una o más realizaciones en comparación con los adsorbentes en esferas de la técnica existente. Esto incluye tiempo de ciclo, productividad y tiempo de contacto.

Tabla 9

	Ejemplo de proceso comparativo 7	Ejemplo de proceso comparativo 8	Ejemplo de proceso comparativo 9	Ejemplo de proceso comparativo 10	Ejemplo de proceso 14	Ejemplo de proceso 15	Ejemplo de proceso 16	Ejemplo de proceso 17	Ejemplo de proceso 18
Descripción	Lechos de esferas PSA	Lechos de esferas PSA	Lechos de esferas PSA	Lechos de esferas TEPSA	Laminado RCPSA	Laminado RCPSA	Laminado RCPSA	Laminado RCPSA	Laminado RCPSA
Ciclo	2-Lecho	2-Lecho	2-Lecho	2-Lecho	12-Lecho	12-Lecho	12-Lecho	12-Lecho	12-Lecho
Tiempo de ciclo total (min)	28	28	28	64	02	0,2	0,2	0,2	0,2
P. alimentación (bar)	5,2	10	6	5,2	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7
Temperatura de alimentación (°C)	40	30	30	40	30	30	30	30	40
Velocidad de ciclo (CPM)	0,0357	0,0357	0,0357	0,0156	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Proporción P/A	0,50	0,16	0,45	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Productividad (V/V/H)	578	1090	747	770	11669	12490	21001	21660	25004
Pérdida por conmutación de aire (%)	1,55	1,86	1,48	0,42	3,2	3,0	2,0	2,0	1,5
Impureza del producto (ppb CO ₂)	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Tiempo de residencia calculado (s)	14,0	14,7	12,9	10,5	0,65	0,61	0,36	0,35	0,29

- Mediante la utilización de un adsorbente laminado de material compuesto según el presente tercer aspecto (ejemplos de proceso 14-18) que tiene una velocidad de transferencia de masa mucho mayor y una caída de presión reducida en comparación con los adsorbentes en esferas convencionales, se consigue una mejora en el rendimiento del proceso. En comparación con los procesos de PSA de adsorbente en esferas convencionales (ejemplos de proceso comparativos 7-10), el tiempo de ciclo se reduce de 28 minutos a 0,2 segundos. El tiempo de contacto durante la etapa de alimentación se reduce de más de 10 segundos a menos de 0,5 segundos. La mejora de la productividad es más de 10 veces, hasta 30 veces. Esto da como resultado un volumen de adsorbente y un tamaño de los recipientes adsorbentes mucho menores (<10 %) para el proceso de RCPSA.
- 5
- 10 Si bien la presente invención se ha descrito con referencia a las realizaciones preferentes representadas en las figuras, se apreciará que son posibles diversas modificaciones dentro del espíritu o alcance de la presente invención tal como se define en las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la separación de aire mediante destilación criogénica, comprendiendo dicho proceso las etapas de:

- 5 (i) hacer pasar una corriente de aire de alimentación a través de, como mínimo, un dispositivo de adsorción por oscilación de presión de ciclo rápido (RCPSA) para eliminar, como mínimo, una impureza seleccionada entre el grupo que consiste en H_2O , CO_2 , N_2O y uno o más hidrocarburos de dicha corriente aire de alimentación para producir aire purificado; y
- 10 (ii) alimentar dicho aire purificado a través de un sistema de columna de destilación criogénica para separar dicho aire purificado en productos de oxígeno y/o nitrógeno.
en el que el dispositivo de adsorción por oscilación de presión de ciclo rápido (RCPSA) comprende, como mínimo, dos elementos adsorbentes en paralelo,
en el que cada elemento adsorbente comprende, como mínimo, una lámina de laminado adsorbente, comprendiendo la lámina adsorbente un material de soporte revestido con una composición que comprende un
15 componente adsorbente y un aglutinante; y
en el que el componente adsorbente comprende una mezcla de una zeolita y, como mínimo, uno de alúmina, una alúmina tratada superficialmente y un gel de sílice, en el que la proporción de alúmina, alúmina tratada superficialmente y/o gel de sílice respecto a zeolita en la mezcla está en el intervalo de 100:1 a 1:100, aproximadamente, y
20 en el que la lámina de laminado adsorbente tiene un espesor en el intervalo de 0,01 mm a 0,3 mm, en el que la lámina de laminado adsorbente tiene una carga de adsorbente de laminado por área de laminado en el intervalo de 10 g/m^2 a 170 g/m^2 , y en el que el laminado adsorbente tiene una densidad de adsorbente de laminado en el intervalo de $0,08 \text{ g/cm}^3$ a $0,95 \text{ g/cm}^3$,
en el que la velocidad lineal del aire de alimentación es de, como mínimo, 2 m/s a menos de 3 m/s, y en el que el
25 proceso tiene una proporción de purga respecto a aire (P/A), sobre una base molar de, como mínimo, 0,3, una presión de alimentación en el intervalo de 4 a 20 bar, y/o una temperatura de alimentación en el intervalo de 0 a 50 °C.
- 30 2. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el componente adsorbente comprende una mezcla de alúmina y una zeolita.
3. Proceso, según la reivindicación 1 o 2, en el que cada lámina de laminado adsorbente está enrollada en espiral.
4. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los elementos adsorbentes tienen una
35 longitud en el intervalo de 15 cm a 60 cm.
5. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los elementos adsorbentes tienen, preferentemente, un diámetro en el intervalo de 2 cm a 40 cm.
- 40 6. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sistema de columna de destilación criogénica comprende un intercambiador de calor principal y una columna de destilación.
7. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sistema de columna de destilación criogénica es un generador de nitrógeno o un generador de oxígeno.
- 45

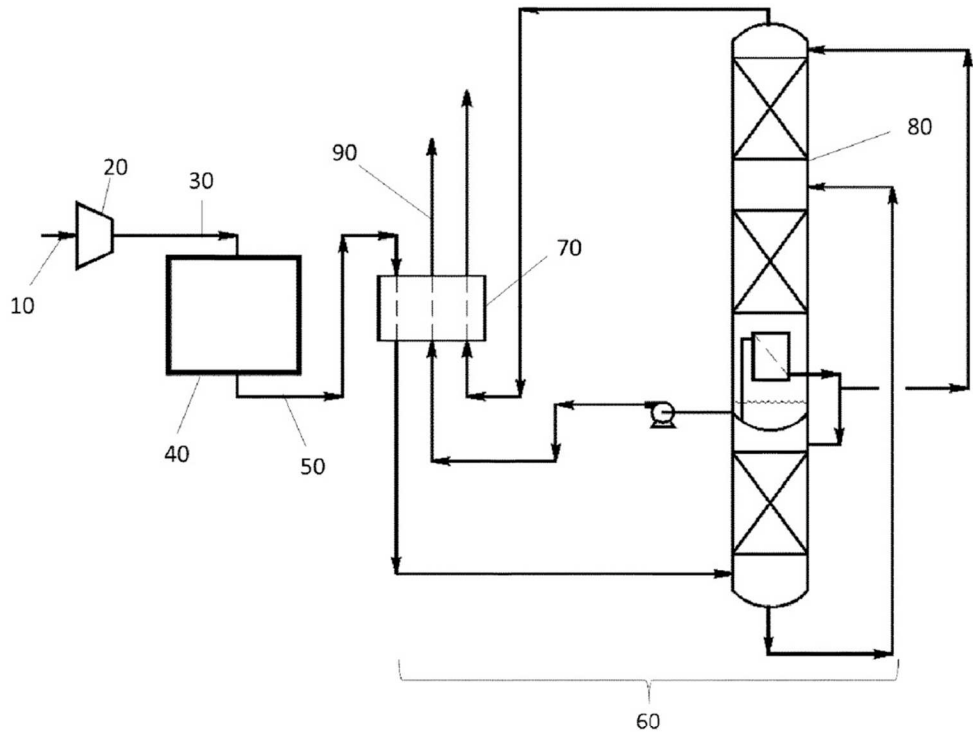


FIG.1

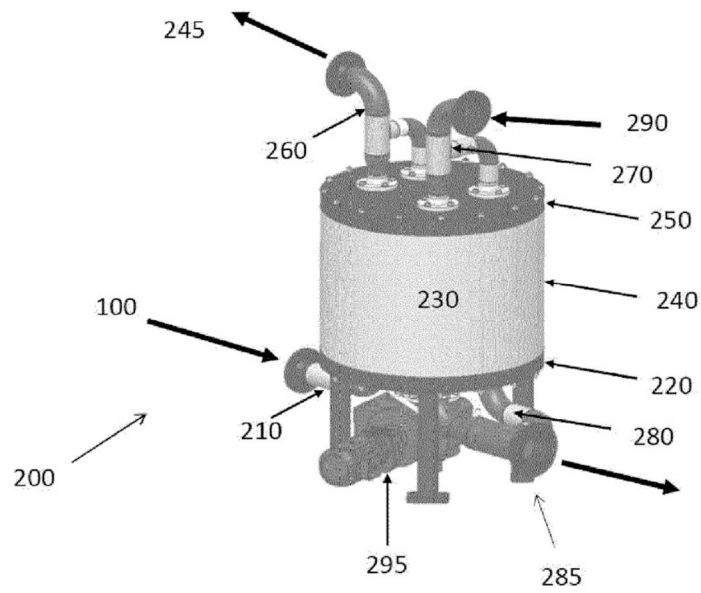


FIG.2

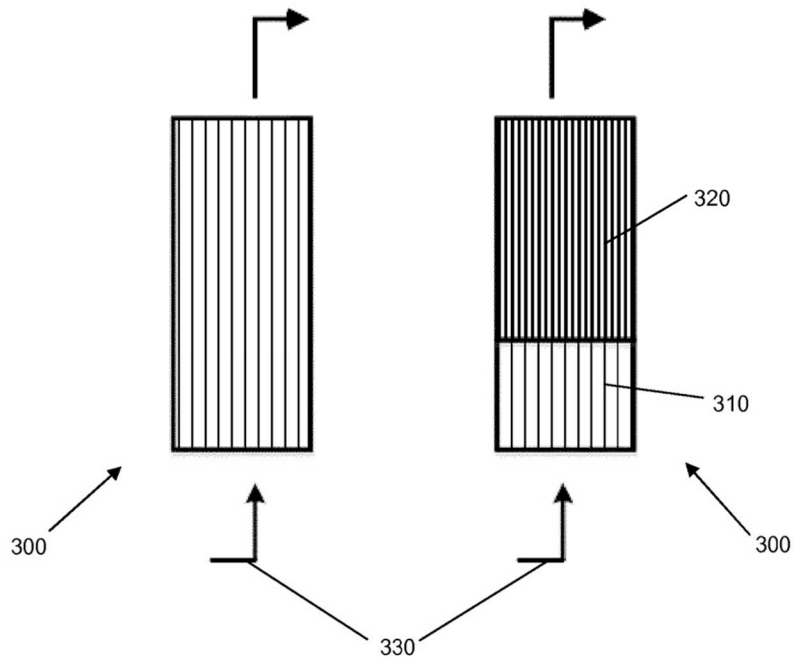


FIG.3A

FIG.3B

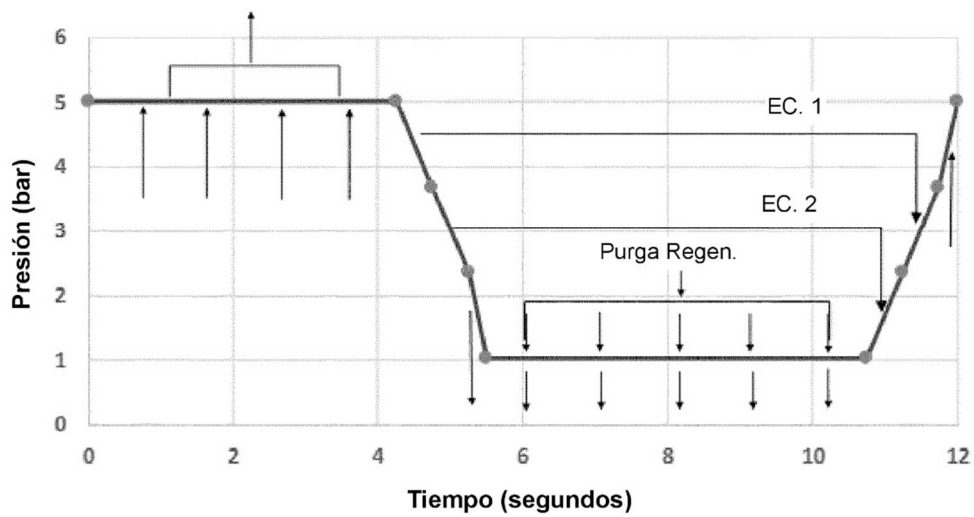


FIG.4

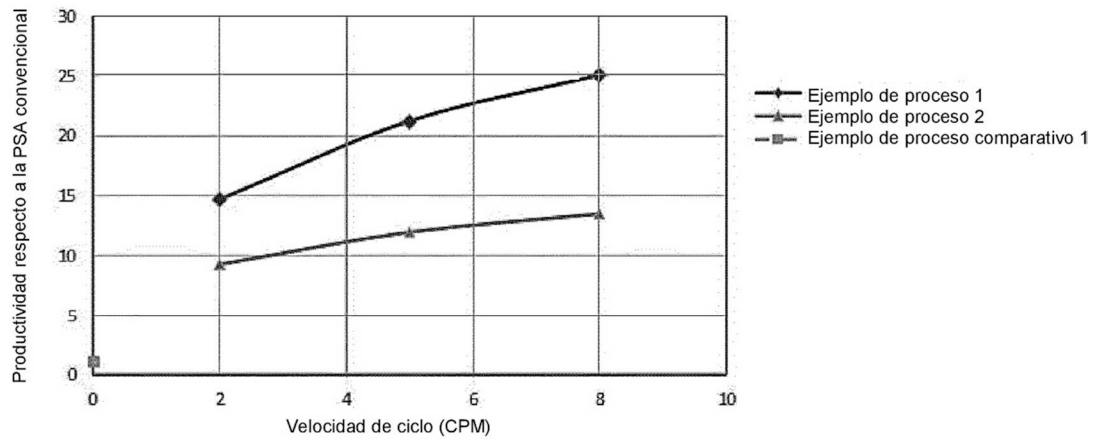


FIG. 5

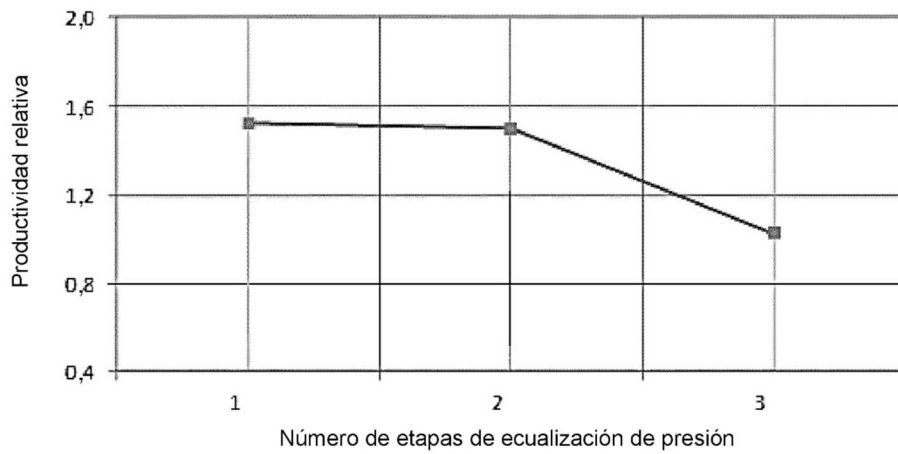


FIG. 6

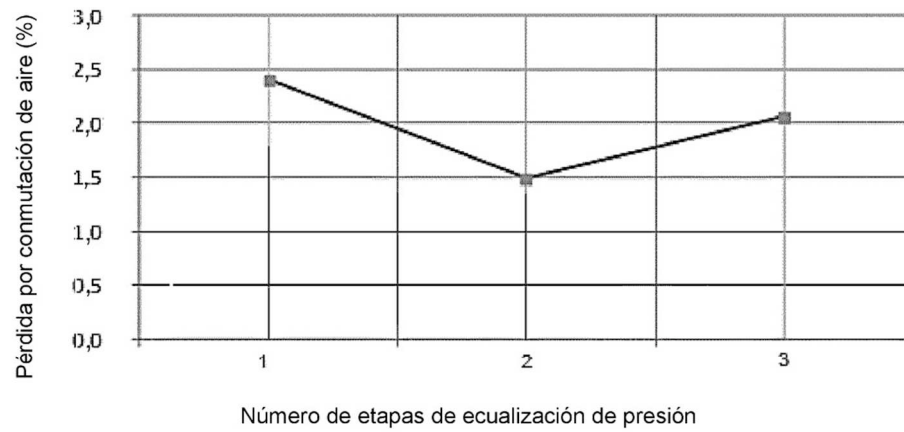


FIG. 7

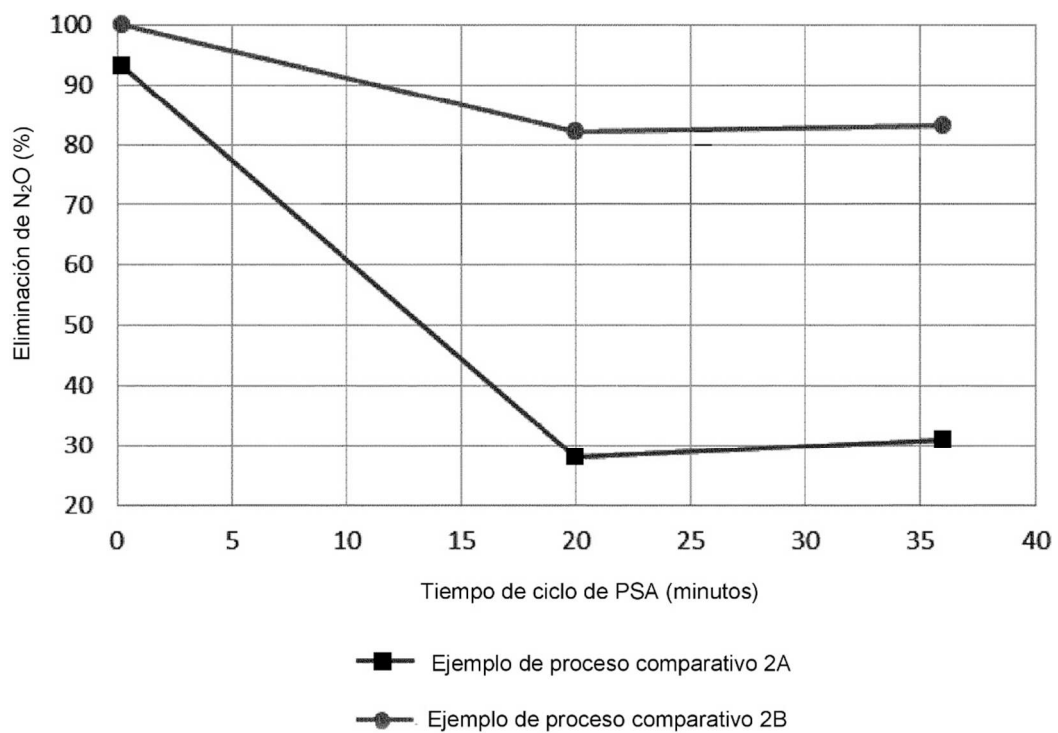


FIG. 8

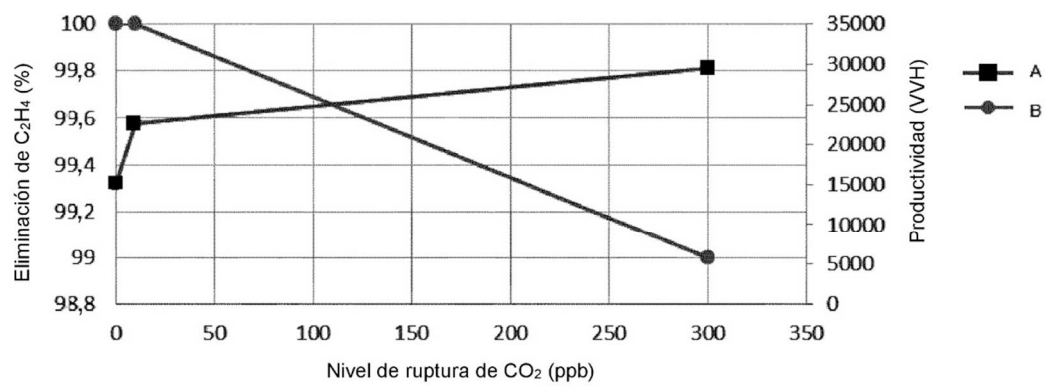


FIG. 9

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.

Documentos de patentes citados en la descripción

- | | |
|----------------|-----------------|
| • US 5232474 A | • US 7115154 B |
| • US 5614000 A | • US 6638340 B |
| • US 4541851 A | • US 8192526 B |
| • US 5137548 A | • US 7300905 B |
| • US 6106593 A | • US 7037358 B |
| • US 8734571 B | • US 7763098 B |
| • US 7713333 B | • US 8303683 B2 |
| • US 5855650 A | • US 5656064 A |
| • US 5779767 A | • US 4801308 A |

Literatura no patente citada en la descripción

- | | |
|--|---|
| • <i>Separation and Purification Technology</i> , 2002, vol. 28 (2), 161-171 | • D. M. RUTHVEN. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. Wiley-Interscience, 1984, 209-211, 242-244 |
| • <i>Chemical Engineering Science</i> , 1989, vol. 44 (12), 2809 | |