



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) BR 112015020458-9 B1**



**(22) Data do Depósito:** 24/03/2014

**(45) Data de Concessão:** 06/10/2020

**(54) Título:** PROCESSO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE PELOTAS ADSORVENTES DE CARBONO E COMPOSIÇÃO DE PELOTAS ADSORVENTES DE CARBONO

**(51) Int.Cl.:** B01J 20/20; B01J 20/28; B01J 20/30; B01D 53/04; B01D 53/047.

**(30) Prioridade Unionista:** 27/03/2013 US 61/805,656.

**(73) Titular(es):** DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC.

**(72) Inventor(es):** JUNQIANG LIU; MARK K. BRAYDEN; EDWARD M. CALVERLEY; STEVEN R. LAKSO; YUJUN LIU; MARCOS V. MARTINEZ.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2014031537 de 24/03/2014

**(87) Publicação PCT:** WO 2014/160624 de 02/10/2014

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 25/08/2015

**(57) Resumo:** PROCESSO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE PELOTAS ADSORVENTES DE CARBONO, COMPOSIÇÃO DE PELOTAS ADSORVENTES DE CARBONO E PROCESSO DE ADSORÇÃO POR VARIAÇÃO DE PRESSÃO OU VARIAÇÃO DE TEMPERATURA Uma nova peneira molecular de carbono microporoso poderá ser usada como base para pelotas adsorventes de carbono tendo áreas discretas ligante carbonizado e de precursor carbonizado, macroporos tendo um diâmetro de poro médio maior que ou igual a 1 micrometro e uma macroporosidade total de pelo menos 30 por cento, ambos medidos por porosimetria de mercúrio, e microporos que sejam capazes de seletivamente admitir um alcano C2-C3 e excluir um alqueno C2-C3, e uma microporosidade total variando de 10 por cento a 30 por cento. As pelotas poderão ser preparadas pirolizando uma estrutura de pelota compreendendo um ligante não fundível, formador de carbono e um precursor de poliestireno sulfonado tipo gel não poroso a uma temperatura variando de 500°C a 1000°C, sob uma atmosfera inerte e outras condições adequadas para formar as pelotas descritas. As pelotas são particularmente úteis em processos de adsorção por variação de pressão ou variação de temperatura para separar misturas de alcanos/alquenos C2C3.

"PROCESSO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE PELOTAS ADSORVENTES DE CARBONO E COMPOSIÇÃO DE PELOTAS ADSORVENTES DE CARBONO"

Campo técnico

[0001] Esta invenção se refere ao campo de peneiras moleculares de carbono. Mais particularmente, ela se refere a novas composições de peneira molecular de carbono que possam ser pelletizadas e usadas em processos para separar alcanos e alquenos  $C_2-C_3$ .

Técnica anterior

[0002] Peneiras moleculares de carbono (CMSs) têm sido reconhecidas há algum tempo como oferecendo usos como adsorventes, catalisadores, suportes de catalisadores, eletrodos para baterias e células de combustíveis, e assemelhados. A faixa de aplicações é, até um grande grau, atribuível às propriedades do próprio carbono, que geralmente incluem alta resistência a calor, ácidos, e álcalis; hidrofobicidade; e alta condutância elétrica. O controle de estruturas de poros é crítico para a eficácia de uma peneira molecular em processos de separação, porque é este que determina a seletividade.

[0003] Pesquisadores no campo têm tentado preparar CMSs partindo de uma variedade de materiais carbonáceos. Duas publicações, incluindo Miura, K., "Preparation of novel porous carbons supporting metal nanoparticles and their applications to energy and environmental related issues", *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 11, No. 6 (2005) 797-817, e Miura, K., "Control of micropore formation in the carbonized ion exchange resin by utilizing pillar effect", *Carbon* 37 (1999) 1455-1461, discute a preparação de uma CMS a partir de contas de resina de troca iônica baseada em poliestireno com 0,5

milímetros (500 micrometros) de diâmetro tendo grupos ácido sulfônico como os grupos trocáveis iônicos. Estes trabalhos reconhecem que os grupos ácido sulfônico provêm um mecanismo para formar poros como resultado de um tratamento térmico.

#### Sumário

[0004] Em uma aspecto, a invenção provê um processo para preparar uma composição de pelotas adsorventes de carbono compreendendo pirolisar uma estrutura de pelotas compreendendo um ligante não fundível, formador de carbono, e um precursor de poliestireno sulfonado tipo gel não poroso sob uma atmosfera inerte e a uma temperatura variando de 750 graus Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ) a  $1000^{\circ}\text{C}$ , sob condições adequadas para formar uma estrutura de pelotas tendo áreas discretas de ligante carbonizado e precursor de poliestireno sulfonado tipo gel carbonizado, e sendo que a estrutura de pelotas compreende macroporos tendo um diâmetro de poro médio de pelo menos 1 micrometro e uma macroporosidade total de pelo menos 30 por cento (%), ambos conforme medidos por porosimetria de mercúrio, e microporos que sejam capazes de admitir um alqueno  $\text{C}_2\text{-C}_3$  e excluir um alcano  $\text{C}_2\text{-C}_3$ , e tendo uma microporosidade total variando de 10% a 30%.

[0005] Em um outro aspecto, a invenção provê a pelota adsorvente de carbono preparada pelo processo descrito.

[0006] Em ainda outro aspecto, a invenção provê uma composição de pelotas adsorventes de carbono compreendendo macroporos tendo um diâmetro de poro médio de pelo menos 1 micrometro e uma macroporosidade total de pelo menos 30 por cento (%), ambos conforme medidos por porosimetria de mercúrio, e microporos capazes de admitir um alqueno  $\text{C}_2\text{-C}_3$  e excluir um alcano  $\text{C}_2\text{-C}_3$ , e tendo uma microporosidade total

variando de 10% a 30%.

[0007] Em ainda outro aspecto, a invenção provê um processo de adsorção por variação de pressão ou variação de temperatura compreendendo alimentar um gás, compreendendo um alcano  $C_2-C_3$  e um alqueno  $C_2-C_3$ , através de um leito de separação que incluía a pelota adsorvente de carbono descrita acima; o processo sendo realizado sob condições de adsorção por variação de pressão ou variação de temperatura de maneira tal que o alcano  $C_2-C_3$  e o alqueno  $C_2-C_3$  estejam substancialmente separados um do outro.

#### Descrição dos desenhos

[0008] A figura 1 mostra a taxa de adsorção cinética de gases de etileno, etano, propileno, e propano nas CMSs na forma de pó, a fração de retenção é o grau de adsorção a um dado tempo  $t$ ;

[0009] A figura 2 mostra a variação de volume de microporos e a área superficial nas CMSs pirolisadas ao longo de uma faixa de temperatura;

[00010] A figura 3 mostra a mudança na difusividade de propileno e propano, e a seletividade na difusividade de propileno/propano, para CMSs pirolisadas de 550°C a 1000°C,  $D$  é a difusividade [ $cm^2/s$ ] e Alfa- $D$  é a seletividade na difusividade [-];

[00011] A figura 4 mostra a concentração de propileno e propano resultando do uso de pelotas ao longo de ciclos de adsorção/dessorção de 10 minutos para a partida #1;

[00012] A figura 5 mostra a concentração de propileno e propano resultando do uso de pelotas ao longo de ciclos de adsorção/dessorção de 10 minutos para a partida #2; e

[00013] A figura 6 mostra a concentração de propileno e

propano resultando do uso de pelotas ao longo de ciclos de adsorção/dessorção de 10 minutos para a partida #3.

Descrição detalhada

[00014] Em geral, a invenção provê uma combinação de uma CMS particular que possa ser pelletizada, especialmente na forma de pelotas adsorventes de carbono, e então efetivamente usada para separar alcanos  $C_2-C_3$  de alquenos  $C_2-C_3$ , onde tais gases estejam presentes juntos em uma mistura. O design das pelotas inclui microporos peneiradores de moléculas com significativa seletividade a alcanos/alquenos  $C_2-C_3$ , o que provê a efetiva separação dos gases, enquanto que as pelotas também contêm macroporos que possibilitam níveis desejáveis de difusividade através das pelotas. Devido à sua estrutura pelletizada, elas também provêem significativa porosidade de preenchimento, que adicionalmente aumenta a difusividade da corrente de gás. A combinação destas características permite a aplicação eficaz das pelotas a uma variedade de processos, incluindo, mas não limitadas a processos de adsorção por variação de pressão e variação de temperatura.

[00015] Para preparar as CMSs da invenção, um poliestireno sulfonado tipo gel é selecionado como material de partida. Poliestirenos adequados poderão incluir qualquer resina de troca iônica baseada em poliestireno tendo grupos sulfônicos como grupos trocáveis. Tal resina poderá também conter uma proporção de um reagente reticulante, tal como divinilbenzeno, variando de, desejavelmente, 2 por cento em peso (% p/p) a 16% p/p, com base no peso da resina de troca iônica. Em geral, um nível relativamente mais alto de reticulação poderá ser preferido, em algumas concretizações não limitativas, uma vez que a reticulação poderá reduzir o

nível de encolhimento de poro durante a pirólise do poliestireno. Em concretizações particulares, o tamanho de partícula de resina de troca iônica desejável poderá variar de 1 micrometro ( $\mu\text{m}$ ) a 100  $\mu\text{m}$ , e mais desejavelmente de 1 micrometro ( $\mu\text{m}$ ) a 50  $\mu\text{m}$ .

[00016] A preparação do desejado poliestireno sulfonado tipo gel de partida poderá ser por qualquer meio ou método conhecido daqueles entendidos no assunto. Por exemplo, quando for desejada uma resina de troca catiônica, cátions tais como  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  poderão desejavelmente ser selecionados, por exemplo, acamando a resina crua em uma coluna e tratando com, por exemplo, cloreto de hidrogênio sob condições adequadas, de maneira a primeiro preparar a resina tipo  $\text{H}^+$ . Caso um cátion diferente seja em última análise desejado, a resina tipo  $\text{H}^+$  poderá ser subsequentemente tratada com uma solução aquosa contendo o desejado cátion  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ou uma combinação destes, para trocar o cátion  $\text{H}^+$  pelo novo cátion. A eficácia da troca catiônica poderá ser alterada por meio do controle de pH da solução catiônica aquosa pela adição de  $\text{HCl}$ .

[00017] Uma vez tendo sido obtido o desejado poliestireno sulfonado tipo gel, ou pela preparação conforme descrita acima e/ou por aquisição comercial, este poderá em uma concretização ser pirolisado, inalterado, de maneira a obter diretamente a composição de peneira molecular. Para realizar esta pirólise, o precursor de poliestireno sulfonado tipo gel poderá ser aquecido sob condições adequadas para a sua carbonização quase completa ou completa. Preferivelmente o teor atômico de carbono no produto de CMS final é mais alto que 90% (medido por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-

X), porém um teor atômico de carbono variando de 80% a 95% poderá ser empregado para assegurar a produção de uma CMS desejável. A pirólise poderá ser realizada a uma temperatura variando de 500°C a 1000°C, preferivelmente de 750°C a 1000°C, mais preferivelmente de 800°C a 900°C, e o mais preferivelmente de 850°C a 900°C. Um tempo na temperatura final variando de 1 minuto (min) a 240 min, preferivelmente de 1 min a 30 min e mais preferivelmente de 1 min a 10 min, poderá ser empregado. Conquanto aqueles entendidos no assunto estejam cientes de que um balanço de tempo e temperatura adicionalmente a alterações em outros parâmetros de processamento, tais como meios conhecidos para alterar desfechos, possam ser empregados, foi descoberto na presente invenção que uma temperatura de 800°C a 900°C, durante um tempo variando de 1 min a 30 min, a uma pressão de 1 atmosfera padrão (1 atm, aproximadamente 101 quiloPascals, kPa), e uma atmosfera de nitrogênio inerte, são particularmente eficazes para assegurar a produção de uma concretização preferida da CMS inventiva.

[00018] Tal CMS é definida aqui como tendo microporos que são capazes de admitir um alqueno selecionado dentre moléculas de etileno e propileno, enquanto que excluindo um alcano selecionado dentre moléculas de etano e propano. Esta propriedade poderá ser facilmente determinada por aqueles entendidos no assunto por meio de um simples ensaio para determinar se a separação de pelo menos uma das moléculas de alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, i.é, se etileno e/ou propileno, está separada de pelo menos uma das moléculas de alcano C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, i.é, etano e/ou propano, ocorre quando, uma mistura das moléculas de alcano e alqueno sé passada através de/por um leito das CMSs.

Esta separação sugere um diâmetro de poro médio de microporo aparente de aproximadamente 3,8 Angstroms (Å, 0,38 nanômetros, nm) a 4,5 Å (0,45 nm), preferivelmente de 3,9 Å (0,39 nm) a 4,2 Å (0,42 nm), e uma microporosidade total variando de 10% a 30%, preferivelmente de 25% a 25%, e mais preferivelmente de cerca de 20%. A microporosidade total é determinada com base na densidade esquelética variando de 1,0 grama por centímetro cúbico (g/cm<sup>3</sup>) a 2,0 g/cm<sup>3</sup>.

[00019] Conquanto as CMSs sejam eficazes em separações, foi constatado estas não serem sempre práticas para uso em processos de separação comerciais, simplesmente porque as CMSs, quando preparadas conforme descrito acima, constituem pós finamente divididos. Esta morfologia resulta em uma queda de pressão muito alta e separação relativamente lenta sobre o leito preenchido contendo pó devido a problemas de difusividade. Portanto, a presente invenção resolveu este problema preferivelmente usando as CMSs como uma base para preparar pelotas úteis. Isto é feito primeiro combinando o material precursor de poliestireno sulfonado tipo gel (não pirolisado) com um ligante formador de carbono sob condições adequadas para formar um material precursor de pelotas.

[00020] O ligante poderá ser selecionado dentre uma variedade de materiais carbonáceos, não fundíveis, i.é, materiais que se decomponham para formar carbono por pirólise. Por "não fundível", quer-se dizer que o ligante não tem uma temperatura de fusão, i.é, uma T<sub>g</sub>. Estes poderão incluir, mas não estão limitados a, o próprio carbono, em formas tais como, mas não limitadas a, grafita, e adesivos formadores de carbono, tais como éteres de celulose. Particularmente preferidos em algumas concretizações, por



razões de eficácia, custo e conveniência, são os éteres de metil celulose.

[00021] Para preparar o material precursor pelletizável, constatou-se ser útil, em uma concretização não limitativa, primeiro combinar a partícula de poliestireno sulfonado tipo gel de partida com o ligante. Em concretizações preferidas, o ligante é uma solução aquosa a 2% p/p, e tem uma viscosidade que está dentro de uma faixa de, por exemplo, 3000 centipoise (cP, 3 Pascal segundos, Pa·s) a 5000 cP (5 Pa·s). A solução ligante é combinada com o material precursor de poliestireno sulfonado tipo gel em uma quantidade preferivelmente de 2% p/p a 10% p/p, mais preferivelmente de 4% p/p a 6% p/p, com base no peso do material precursor de poliestireno sulfonado tipo gel, e forma o que pode ser descrito grosso modo como uma pasta tendo uma viscosidade aparente maior que 100.000 cP (100 Pa·s). Esta pasta pode ser, em uma concretização particular, extrudada por êmbolo através de uma matriz para alcançar uma pelota não pirolisada, desejada também denominada pelota crua ou precursor de pelota, que tem uma razão de aspecto (comprimento para largura) preferida variando de 20:1 a 1:5, com uma dimensão maior global, p.ex., em algumas concretizações, o comprimento, preferivelmente variando de 1 milímetro (mm) a 10 mm, e mais preferivelmente de 1 mm a 5 mm. Aqueles entendidos no assunto entenderão que o formato, i.é, a morfologia, da pelota poderá ser variada e poderá incluir, em um exemplo não limitativo, pelotas cilíndricas ou esféricas, e que tal morfologia afetará, de maneiras bem conhecidas, as propriedades de preenchimento globais das pelotas em um leito de separação. Isto, por sua vez, irá afetar a difusividade e, daí, a taxa de separação

obtenível em um dado leito.

[00022] Em uma etapa final, as pelotas brutas são pirolisadas sob condições adequadas tais que as características morfológicas das pelotas cruas sejam mantidas. Isto significa que as pelotas pirolisadas, agora denominadas de pelotas adsorventes de carbono, ainda exibem áreas discretas, reconhecíveis de ligante e áreas discretas, reconhecíveis de precursor de poliestireno sulfonado, apesar de ambos estarem agora carbonizados, com as áreas de precursor de poliestireno sulfonado carbonizado (agora efetivamente áreas de CMS) estando preferivelmente distribuídas de maneira relativamente uniforme (i.é, entre as áreas discretas) do ligante carbonizado. Nesta relação, as áreas de ligante carbonizado servem para ligar as áreas de CMS, porém devido ao ligante estar em proporção menor, ele não forma uma matriz contínua, verdadeira, porém, diferentemente, simplesmente e minimamente serve para manter a proporção mais alta das áreas de CMS juntas dentro da estrutura de pelotas. As pelotas adsorventes de carbono pirolisadas resultantes poderão assim ser caracterizadas como efetivamente tendo ambos microporos de CMS característicos para peneiramento molecular e macroporos para uma difusividade de gás desejável através das pelotas, i.é, para taxas de transporte de gás desejáveis. Estes macroporos são definidos como tendo um diâmetro de poro médio de maior que ou igual a 1  $\mu\text{m}$  e uma macroporosidade total de pelo menos 30%, ambos medidos por porosimetria de mercúrio. Em concretizações particulares, a macroporosidade total é preferivelmente de pelo menos 35%. Aqueles entendidos no assunto serão capazes de convenientemente determinar estas

propriedades usando meios e métodos convencionais.

[00023] Ademais, as pelotas adsorventes de carbono da invenção poderão, em concretizações particularmente preferidas, ter suficiente integridade estrutural para assegurar que as pelotas adsorventes de carbono, quando agregadas em um leito de separação, não sejam significativamente esmagadas como resultado do peso do leito preenchido. As pelotas adsorventes de carbono exibirão desejavelmente um resistência ao esmagamento de pelo menos 0,10 libras por milímetro (lb/mm, aproximadamente 0,045 kg/mm), preferivelmente pelo menos 1 lb/mm (aproximadamente 0,454 kg/mm), mais preferivelmente pelo menos 2 lb/mm (aproximadamente 0,907 kg/mm), e o mais preferivelmente pelo menos 5 lb/mm (aproximadamente 2,268 kg/mm). Adicionalmente aos níveis desejados de resistência ao esmagamento, as pelotas adsorventes de carbono poderão exibir um aumento minimizado na resistência à transferência de massa e perda minimizada na cinética de adsorção quando as pelotas são comparadas com as composições de CMS (não pelotizadas), i.é, o processo de pelotização, em certas concretizações particulares, não interfere significativamente com a microporosidade capaz de separação disponível das partículas de CMS incluídas aqui.

[00024] Uma aplicação particular das pelotas inventivas é o uso em leitos de separação para processos de adsorção por variação de pressão. Tais processos requerem difusividade adequada entre as pelotas para possibilitar taxas de separação industrialmente viáveis dentro de faixas de pressão aceitáveis. Aqueles entendidos no assunto entenderão que tal porosidade inter-pelotas, resultante da maneira como as

pelotas são preenchidas no leito, afeta o transporte de massa bem como a macroporosidade de cada pelota e, daí, é um fator de difusividade adicional que deverá ser levado em conta ao projetar o processo de adsorção por variação de pressão. Tal difusividade inter-pelotas, que também poderá ser denominada de "fração de vazios" das pelotas agregadas totais sendo empregadas, depende da geometria e da razão de aspecto das pelotas. Para muitas aplicações, entretanto, uma fração de vazios de pelo menos 30% é desejável, e mais desejável é uma fração de vazios de pelo menos 35%.

[00025] Conforme é bem conhecido na técnica, uma separação por adsorção por variação de pressão poderá geralmente ser realizada por meio das quatro etapas básicas de adsorção por variação de pressão: (1) pressurização, durante a qual a mistura de gases a ser separada é alimentada ao leito de separação; (2) adsorção durante a qual algum gás definido incluído na mistura de gases é adsorvido pelo meio de separação, p.ex., as pelotas, dentro do leito; (3) despressurização, durante a qual o leito de separação é despressurizado e o gás não adsorvido é removido; e (4) dessorção, durante a qual um gás inerte ou uma porção do gás purificado é usado para purgar o leito adsorvente e remover o gás adsorvido do leito.

[00026] Portanto, no caso, por exemplo, de uma separação de propileno/propano usando as pelotas adsorventes de carbono, no estágio de adsorção o propileno seria adsorvido nas pelotas adsorventes de carbono inventivas da corrente contendo propileno, e uma corrente purificada/enriquecida de propano (em concretizações preferidas, mais que 80% de propano em volume, v/v) seria obtida. Então, durante o

estágio de dessorção, o propileno seria dessorvido do adsorvente de pelotas de carbono e coletado como uma corrente de propileno purificada/enriquecida (em concretizações preferidas, mais que 80% v/v de propileno) purgando com uma pequena porção do propano purificado ou um gás inerte e/ou aplicando um vácuo parcial. Um cenário semelhante pode ser aplicado para a separação de etileno/etano.

[00027] É notado que para aplicação em escala industrial, um sistema de adsorção por variação de pressão poderá tipicamente conter pelo menos duas colunas preenchidas com pelotas adsorventes de carbono para fazer um processo semi-contínuo. Uma quinta etapa, equalização de pressão das duas colunas de separação, poderia então ser adicionada de maneira a melhorar mais o processo de separação.

[00028] Em concretizações particulares, condições usadas para o processo de adsorção por variação de pressão usando as pelotas adsorventes de carbono inventivas poderão preferivelmente incluir uma temperatura variando de 10°C a 200°C, mais preferivelmente de 50°C a 150°C; uma pressão parcial de alqueno variando de 0,1 bar (10 quiloPascals, kPa) a 10 bar (1000 kPa), mais preferivelmente de 0,5 bar (50 kPa) a 3 bar (300 kPa); e um tempo de ciclo de adsorção variando de 1 min a 30 min, mais preferivelmente de 5 min a 15 min. Não obstante o acima, aqueles entendidos no assunto estarão cientes de uma ampla gama de alterações nas condições de temperatura, pressão e tempo de ciclo de adsorção que serão eficazes para realizar uma separação eficaz de alceno/alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>.

[00029] Uma outra aplicação das pelotas inventivas é o uso em leitos de separação em processos de adsorção por variação

de temperatura. Um processo de adsorção por variação de temperatura geralmente inclui dois leitos adsorventes. Enquanto um leito é submetido à etapa de adsorção, o outro leito é submetido à etapa de regeneração. A etapa de adsorção ocorre a uma temperatura relativamente mais baixa na qual a adsorção é favorecida em lugar à dessorção. Durante esta etapa, um gás alvo que é incluído na mistura gasosa é adsorvido e assim separado dos outros gases na mistura. A etapa de regeneração inclui tanto aquecer quanto resfriar. Durante o aquecimento, uma corrente de regeneração de alta temperatura, normalmente um gás inerte tal como nitrogênio, é introduzido na, e flui através da, coluna que acabou de completar a etapa de adsorção. A corrente de regeneração de alta temperatura aquece o leito adsorvente até uma desejada temperatura de regeneração e então mantém o leito naquela temperatura durante um desejado período de tempo. Resulta daí no gás adsorvido dessorver do adsorvente e deixar a coluna com a corrente de regeneração. Para preparar o leito adsorvente para a etapa de adsorção do próximo ciclo, o adsorvente é então resfriado por meio de uma corrente, tipicamente um gás inerte, fluindo através do leito a uma temperatura próxima da temperatura da mistura de alimentação. Uma vez resfriado o leito até a temperatura da etapa de adsorção, ele estará pronto para o próximo ciclo.

[00030] Para a separação de alcanos  $C_2$ - $C_3$ , o tempo de ciclo do processo por variação de temperatura poderá desejavelmente variar de diversas a dezenas de horas, dependendo da escala. A temperatura para a adsorção poderá desejavelmente variar da temperatura ambiente a  $90^{\circ}C$ , preferivelmente de ambiente a  $60^{\circ}C$ , e mais preferivelmente de ambiente a  $40^{\circ}C$ . A

temperatura de regeneração poderá preferivelmente variar de 150°C a 250°C, preferivelmente de 175°C a 225°C.

[00031] Em concretizações não limitativas, etapas adicionais poderão ser adicionadas à adsorção por variação de temperatura. Em particular, a adsorção por variação de temperatura poderá ser combinada com uma adsorção por variação de pressão, i.é, a adsorção é realizada a uma pressão mais alta e temperatura baixa, enquanto que a dessorção é realizada em uma pressão mais baixa e uma temperatura mais alta, com purga. Neste processo combinado, uma etapa de despressurização é tipicamente adicionada entre as etapas de adsorção e regeneração, e uma etapa de repressurização é tipicamente adicionada entre as etapas de regeneração e adsorção.

[00032] Em concretizações particulares dos processos de adsorção por variação de pressão ou variação de temperatura da presente invenção, o alcano  $C_2-C_3$  e o alqueno  $C_2-C_3$  são substancialmente separados um do outro. Conforme o termo é usado aqui, "substancialmente" significa que pelo menos 80% v/v, com base na constituição total de cada gás na alimentação mista de alcano/alqueno, são separados do outro gás (ou gases, caso haja dois ou mais dos citados alcanos e/ou dois ou mais dos citados alquenos na alimentação) pelo processo. Preferivelmente, pelo menos 85% v/v, e ainda mais preferivelmente pelo menos 90% v/v de cada um são separados. Ademais, é desejável que o alqueno seja pelo menos 85% v/v do produto dessorvido final, mais desejavelmente pelo menos 90% v/v, e o mais desejavelmente pelo menos 95% v/v.

#### Exemplo 1

[00033] A resina de troca iônica DOWEX<sup>MR</sup> 50X8 (DOWEX é uma

marca registrada da The Dow Chemical Company) (malha U.S. 200 a malha U.S. 100; 74  $\mu\text{m}$  a 149  $\mu\text{m}$ ) é usada como precursor de poliestireno sulfonado tipo gel. Este precursor tem 8% p/p de reagente reticulante de divinilbenzeno, com base no peso da resina.

[00034] O poliestireno sulfonado (3 gramas, g) é pirolisado em uma fornalha tubular de quartzo de 2,54 centímetros (cm) (1 polegada), purgada com nitrogênio a uma taxa de fluxo de 50 mililitros por minuto (mL/min). A temperatura é elevada para 850°C a uma taxa de 5°C/min. A temperatura é mantida a 850°C durante 15 min. A fornalha tubular é deixada resfriar até a temperatura ambiente e as CMSs são coletadas.

[00035] As contas de carbono substancialmente uniformes exibem, pós-pirólise, um tamanho médio de cerca de 80  $\mu$ , que é significativamente menor que as contas de resina de troca iônica não pirolisadas com cerca de 110  $\mu\text{m}$ .

[00036] A adsorção de quatro diferentes gases (etileno, etano, propileno, propano) pelas contas de peneira molecular de carbono é realizada a 10°C. É conhecido que o diâmetro cinético do etileno é de 3,9 Å; do etano é de 4,1 Å; do propileno é de 4,0 Å; e do propano é 4,3 Å. Vide, por exemplo, D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves - Structure, Chemistry, and Use*, John Wiley & Sons, Nova York, 1974. Todos os quatro gases poderão se difundir nas CMSs, mas as taxas de difusão são significativamente diferentes. A maior molécula, propano, se difunde nas CMSs de maneira significativamente mais lenta que os outros três gases e, em particular, que o propileno, e esta diferença torna as CMSs preparadas neste exemplo 1 particularmente úteis para a separação das duas moléculas. A figura 1 mostra as diferenças relativas na



velocidade de adsorção entre os quatro gases.

#### Exemplo 2

[00037] Este exemplo mostra que o diâmetro de microporo de CMS médio pode ser alterado mudando as condições de pirólise. À medida que a pirólise aumenta, mais microporos são gerados, porém, a um certo grau de tratamento térmico, ocorre um colapso parcial, também denominado de "encolhimento de poro".

[00038] A resina de troca iônica DOWEX<sup>MR</sup> 50X8 (malha U.S. 200 a malha U.S. 100; 74  $\mu\text{m}$  a 149  $\mu\text{m}$ ) é usada como precursor de poliestireno sulfonado tipo gel. Este precursor tem 8% p/p de reagente reticulante de divinilbenzeno, com base no peso da resina. O poliestireno sulfonado (3 g) é pirolisado em uma fornalha tubular de quartzo de 2,54 cm (1 polegada), purgada com nitrogênio a uma taxa de fluxo de 50 mL/min. A temperatura é elevada para uma temperatura de 550°C a 1000°C a uma taxa de 5°C/min. A temperatura máxima é então mantida durante 15 min. A fornalha tubular é deixada resfriar até a temperatura ambiente e as CMSs são coletadas.

[00039] O volume de microporos de CMS total, medido em centímetros cúbicos por grama ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ), e a área superficial, medida pelo método de Brunauer-Emmett-Teller em milímetros cúbicos por grama ( $\text{mm}^3/\text{g}$ ) por adsorção de  $\text{CO}_2$ , primeiro aumentam até uma temperatura de pirólise de 850°C, então caem ligeiramente a 1000°C. Isto é mostrado na figura 2.

[00040] A figura 3 mostra que a difusividade do propileno nas CMSs começa a cair após pirolisar em temperaturas mais altas que 850°C, enquanto que a difusividade do propano começa a cair após pirolisar a uma temperatura mais alta que 700°C, e atinge um patamar em cerca de 850°C. Portanto, a seletividade na difusividade de propileno/propano (medida

como alfa-D) atinge seu máximo de mais que 100 quando a pirólise tiver sido realizada em uma temperatura variando de aproximadamente 850°C a 900°C durante um tempo de 15 min.

### Exemplo 3

[00041] Uma quantidade, 100 g, de resina de troca iônica seca (DOWEX<sup>MR</sup> 50wX8, variando em tamanho de malha U.S. 400 a malha U.S. 200, 37  $\mu\text{m}$  a 74  $\mu\text{m}$ ), 100 g de água deionizada e 4 g de METHOCEL<sup>MR</sup> A4M (um éter de metil celulose comercialmente disponível da The Dow Chemical Company) são misturados manualmente de maneira a fazer uma pasta viscosa. A pasta é extrudada através de uma matriz de 3 mm e automaticamente cortada em pelotas adsorventes de carbono cilíndricas, e automaticamente cortadas com aproximadamente 2 mm de comprimento. As pelotas inventivas são secadas em uma estufa purgada com nitrogênio a 70°C da noite para o dia. Uma quantidade, 10 g, de pelotas cruas, secadas, são pirolisadas em uma fornalha tubular de 2,54 cm (1 polegada) sob um fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. A temperatura da fornalha é aumentada até uma temperatura final variando de 550°C a 1000°C e mantida na temperatura final durante 15 min, 30 min, ou 60 min. A fornalha é deixada resfriar naturalmente e as pelotas adsorventes de carbono são coletadas. A tabela 1 mostra a difusividade (D) do propileno e do etileno e também a seletividade na difusividade de propileno/propano e etileno/etano (Alfa D) para as pelotas adsorventes de carbono pirolisadas a uma variedade de temperaturas finais e tempos de retenção em tais temperaturas finais, todas preparadas usando uma taxa de rampeamento de 5°C/min.

Tabela 1

Temp. [°C] (tempo de retenção)	D C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> [cm <sup>2</sup> /s]	Alfa D C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	D C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> [cm <sup>2</sup> /s]	Alfa D C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
-----------------------------------	---	--	---	--

550 (15 min)	5,9e-9	1,9	7,4e-9	1,1
600 (15 min)	5,4e-9	1,8	7,0e-9	1,1
650 (15 min)	5,1e-9	3,2	7,0e-9	1,1
700 (15 min)	6,1e-9	8,2	7,7e-9	1,1
750 (15 min)	6,3e-9	22,5	8,2e-9	1,3
800 (15 min)	6,5e-9	76,3	8,7e-9	1,5
850 (15 min)	5,4e-9	341,6	8,9e-9	3,6
900 (15 min)	5,3e-9	132,1	6,6e-9	1,6
950 (15 min)	1,7e-9	93,9	6,5e-9	22,9
1000 (15 min)	1,4e-9	0,7	3,6e-9	26,9
1000 (30 min)	5,6e-10	1,4	1,4e-9	46,7
1000 (60 min)	1,0e-9	1,8	1,6e-9	16,7

#### Exemplo 4

[00042] Uma quantidade, 100 g, de resina de troca iônica seca (DOWEX<sup>MR</sup> 50wX8, variando em tamanho de malha U.S. 400 a malha U.S. 200, 37  $\mu\text{m}$  a 74  $\mu\text{m}$ ), 100 g de água deionizada e 5 g de METHOCEL<sup>MR</sup> A4M são misturados manualmente de maneira a fazer uma pasta viscosa. A pasta é extrudada através de uma matriz de 3 mm e automaticamente cortada em pelotas adsorventes de carbono, cilíndricas com aproximadamente 2 mm de comprimento. As pelotas são secadas em uma estufa purgada com nitrogênio a 70°C da noite para o dia. Uma quantidade, 10 g, de pelotas cruas são pirolisadas em uma fornalha tubular de 2,54 cm (1 polegada) sob um fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. A temperatura da fornalha é aumentada até 850°C a uma taxa de rampeamento de 10°C/min, e então mantida a 850°C durante 15 min. A fornalha é deixada resfriar naturalmente e as pelotas de adsorvente de carbono são coletadas. As pelotas adsorventes de carbono têm macroporos com um diâmetro de poro médio que é maior que ou igual a 1 micrometro e uma macroporosidade total de pelo menos 30 por cento, ambos medidos por porosimetria de mercúrio. Elas também têm microporos que são capazes de seletivamente admitir um alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> e excluir um alceno C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, e uma microporosidade

total entre 10 por cento e 30 por cento.

#### Exemplo 5

[00043] Duas formas de adsorventes são usadas para ensaios de adsorção por variação de pressão: pó de CMS (i.é, não combinado com ligante antes da pirólise) e pelotas adsorventes de carbono (i.é, combinadas com ligante, pelletizadas e então pirolisadas). O pó de CMS é derivado de uma resina de troca iônica, em forma de próton ( $H^+$ ), tipo gel, de malha U.S. 400 a malha U.S. 200 (37  $\mu m$  a 74  $\mu m$ ) identificada DOWLEX<sup>MR</sup> 50wX8. O precursor é pirolizado a 825°C durante 15 min, com uma taxa de rampeamento de temperatura de 5°C/min. As pelotas são feitas primeiro pelletizando a resina, misturadas com 5 por cento em peso (% p/p) de METHOCEL<sup>MR</sup> A4M como ligante, através de uma extrusora com uma matriz de 2,2 mm e um cortador automático de maneira a formar pelotas cruas, seguido de pirolisar as pelotas em uma atmosfera inerte a 850°C durante 30 min, com uma taxa de aumento de temperatura de 6°C/min, de maneira a formar pelotas adsorventes de carbono.

[00044] Os detalhes experimentais para ensaios de adsorção por variação de pressão preliminares são mostrados na tabela 2. O pó de CMS (não pelletizado) ou as pelotas adsorventes de carbono são preenchidos em uma coluna de aço inoxidável com diâmetro interno de 2,54 cm (1 polegada). Uma corrente de mistura de propileno/propano é introduzida na coluna com leito preenchido a uma taxa de fluxo constante durante uma quantidade de tempo padrão (tempo da etapa de adsorção), de maneira a reduzir a pressão parcial de propileno e propano na fase bruta. (Um vácuo parcial poderia alternativamente também ter sido selecionado na etapa de dessorção). A concentração

do propileno e do propano é monitorada continuamente. A adsorção/dessorção é alternada por diversos ciclos continuamente. Foi descoberto que o pó exibe um grau mais alto de queda de pressão do que as pelotas, o que é esperado, devido às frações de vazios inerentemente mais baixas na coluna, mas que o pó e as pelotas exibem seletividade a gases comparável, com base na concentração conforme mostrado nas figuras 4, 5 e 6, quando os resultados são comparados em uma base livre de nitrogênio.

Tabela 2. Parâmetros para ensaios de adsorção por variação

Par- tida n°	Fig. n°	Adsorv. tamanho e tipo	Adsorv. quant.	Temp. °C	Pressão C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> [bar]	Conc.C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> na alim. [%]	Ads/Des tempo de ciclo [min]	Taxa fluxo de Alim.	Des.Taxa de purga c/N <sub>2</sub> [cm <sup>3</sup> ]
1	4	Pelota 1,5 mm	54	20	0,25	25	10	100	100
2	5	Pelota 1,5 mm	54	20	0,5	50	10	100	100
3	6	Pó 80 µm	54	20	0,45	50	5	300	300

### REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar uma composição de pelotas adsorventes de carbono, caracterizado pelo fato de compreender:

- combinar um ligante não fundível, formador de carbono, e um precursor de poliestireno sulfonado tipo gel não poroso, de maneira a formar uma pasta pelletizável;
- formar a estrutura de pelotas cruas a partir da pasta pelletizável; e
- pirolisar a estrutura de pelotas cruas, sob uma atmosfera inerte e a uma temperatura variando de 750°C a 1000°C, para formar uma composição de pelotas adsorventes de carbono tendo áreas discretas de ligante carbonizado e do precursor carbonizado;

sendo que a composição de pelotas adsorventes de carbono compreende macroporos tendo um diâmetro de poro médio maior do que ou igual a 1 micrometro e uma macroporosidade total de maior que ou igual a 30 por cento, ambas medidas por porosimetria de mercúrio, e microporos capazes de seletivamente admitir um alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> e excluir um alceno C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, e tendo um diâmetro de poro médio variando de 0,38 nanômetros a 0,45 nanômetros, e tendo uma microporosidade total variando de 10 por cento a 30 por cento.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o ligante não fundível, formador de carbono ser um éter de celulose.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o precursor de poliestireno sulfonado tipo gel não poroso ser de partículas de resina de troca iônica de poliestireno sulfonado;

sendo que o poliestireno contém de 2 por cento em peso a 16 por cento em peso de reagente reticulante de divinilbenzeno e as partículas têm um diâmetro médio variando de 1 micrometro a 100 micrometros.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a temperatura de pirólise variar de 800°C a 900°C e as condições incluírem um tempo variando de 1 minuto a 240 minutos.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de as pelotas variarem na sua maior dimensão de 1 milímetro a 5 milímetros e terem uma razão de aspecto variando de 20:1 a 1:5.

1/3

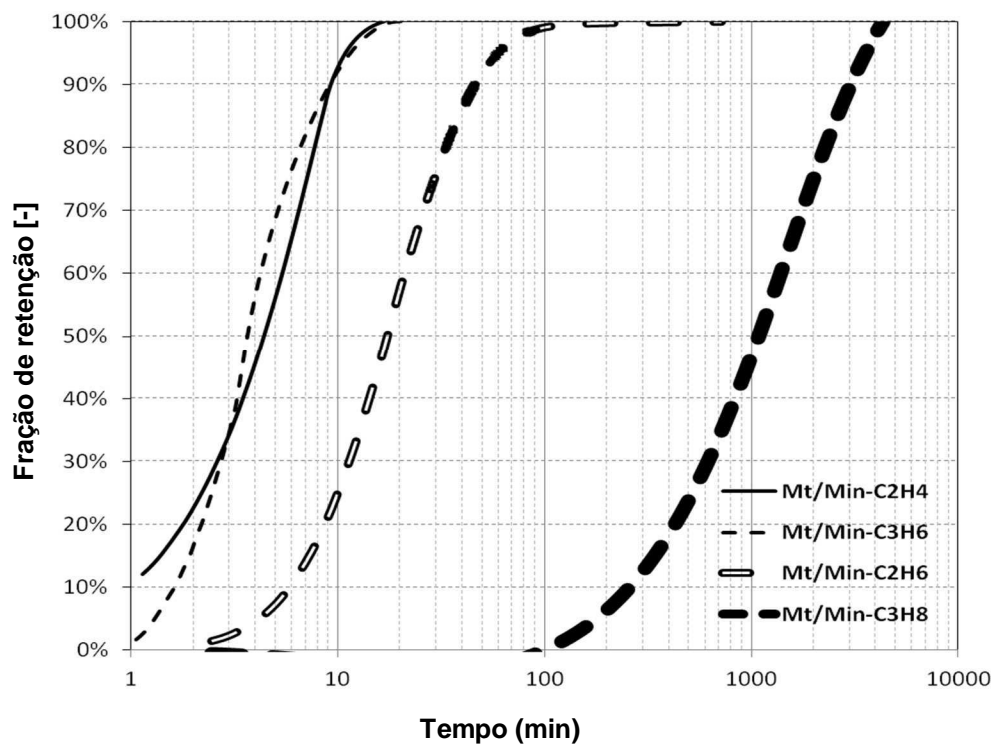


FIG.1

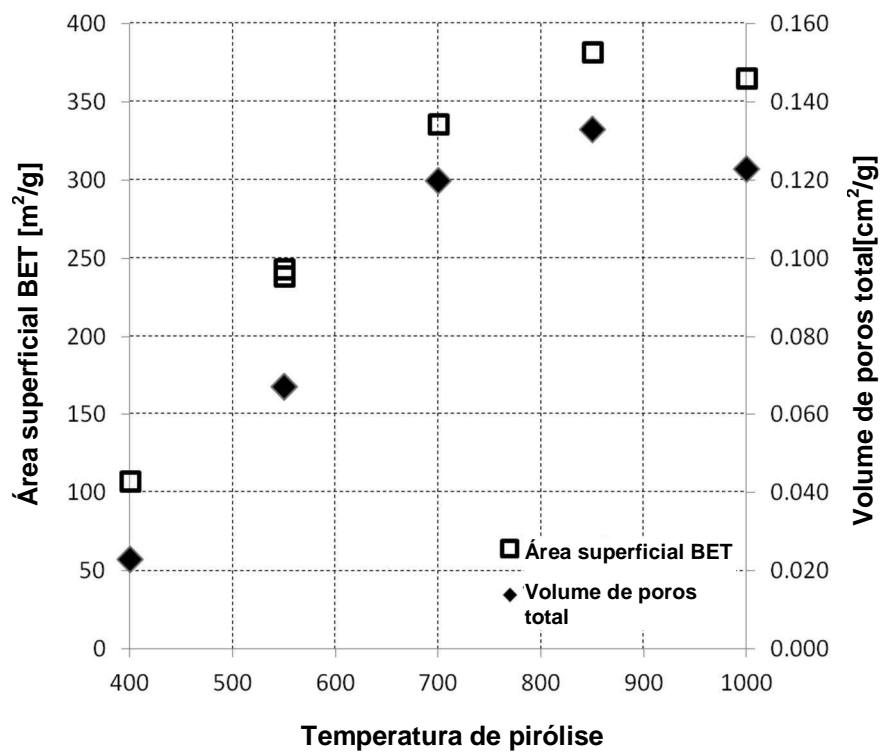


FIG.2



2/3

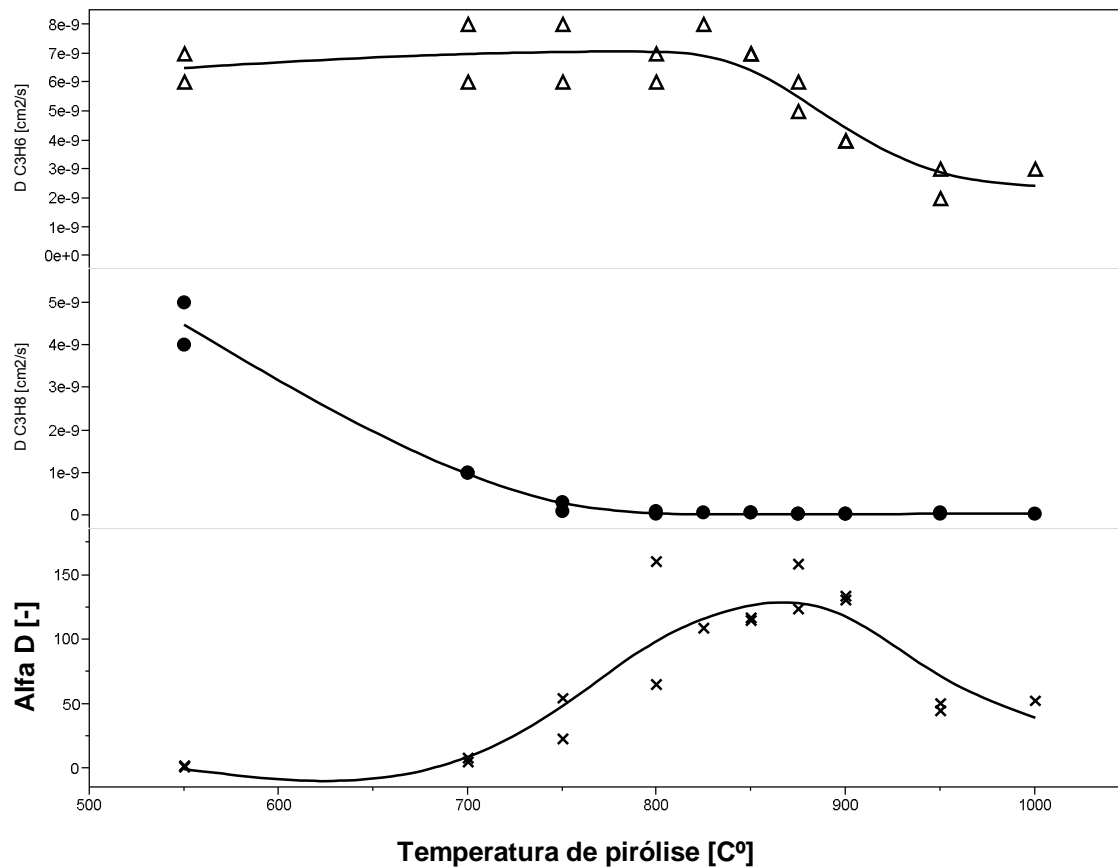


FIG.3

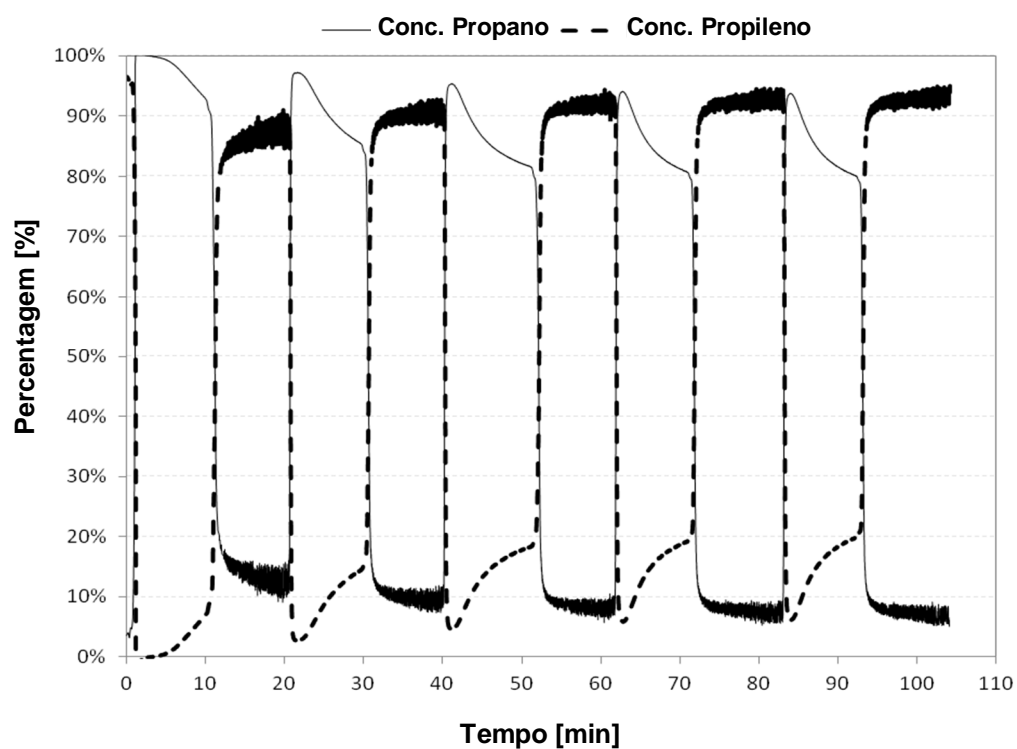


FIG.4

3/3

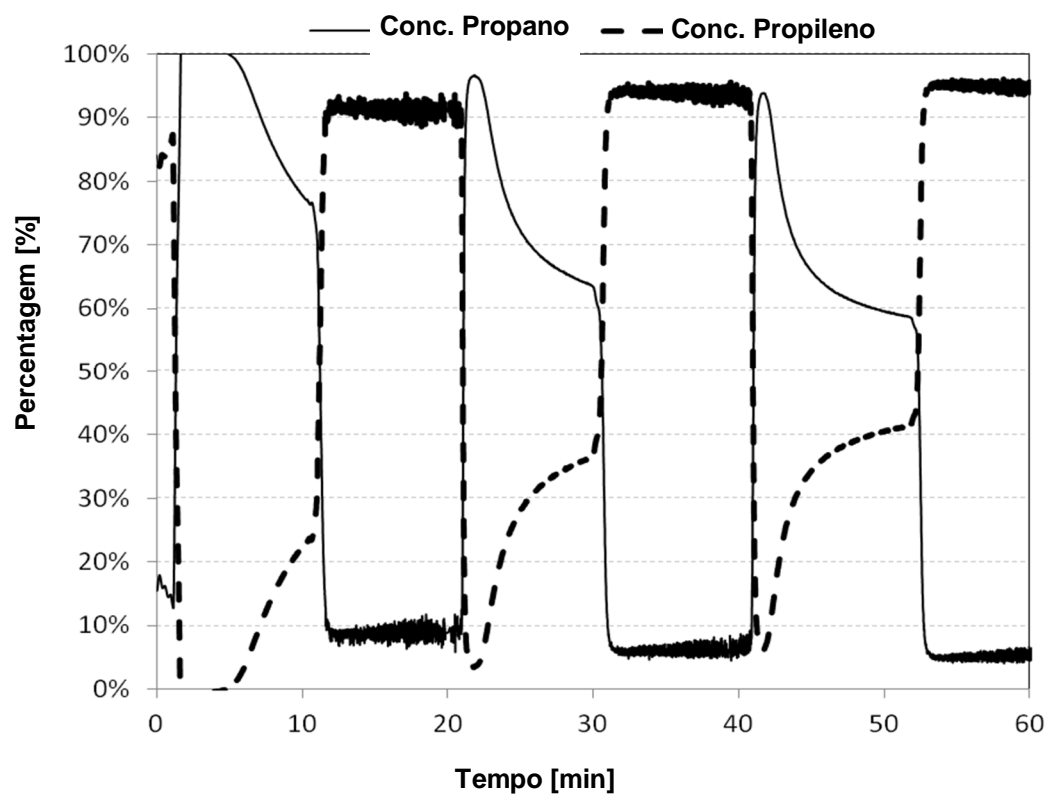


FIG.5

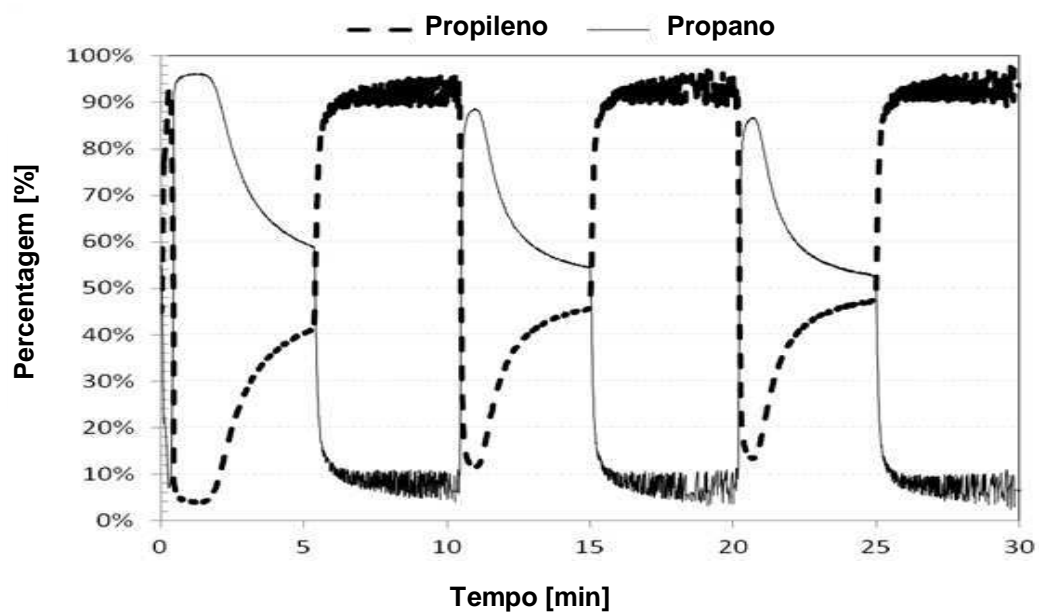


FIG.6