

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 880 341**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/047** (2006.01)

**B01J 20/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2017 E 17156347 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.05.2021 EP 3207974**

54 Título: **Método para separar el oxígeno de una corriente de fluido usando adsorbente de chabasita**

30 Prioridad:

**22.02.2016 US 201615049634**

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

**24.11.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LAU, GARRET CHI-HO;  
ZHAO, QIAO;  
WHITLEY, ROGER DEAN;  
SORENSEN, ERIN MARIE;  
COE, CHARLES GARDNER;  
CASTEEL, WILLIAM JACK, JR.;  
OCHS, GEOFFREY JOHN;  
BONGO, CHRISTOPHER ROBERT y  
BONANNO, MARISSA ANN**

74 Agente/Representante:

**IZQUIERDO BLANCO, María Alicia**

**ES 2 880 341 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método para separar el oxígeno de una corriente de fluido usando adsorbente de chabasita

## 5 CAMPO TÉCNICO

Esta divulgación se refiere a composiciones adsorbentes, métodos para elaborarlas y usarlas. Más específicamente, esta divulgación se refiere a composiciones adsorbentes particularmente útiles para separar cinéticamente oxígeno de corrientes que contienen oxígeno como para purificar argón bruto, o nitrógeno del aire. Los adsorbentes son adsorbentes de zeolita cinéticamente selectivos para el oxígeno, eficaces a temperaturas ambientales o subambientales. Más particularmente, los adsorbentes son zeolitas de tipo chabasita modificadas.

## ANTECEDENTES

15 En la industria de producción de gas, hay una necesidad de separar eficientemente el oxígeno de las corrientes que contienen oxígeno a temperaturas ambientales o subambientales.

En la separación criogénica del aire, el nitrógeno ( $N_2$ ), el oxígeno ( $O_2$ ) y el argón (Ar) se separan en base a sus puntos de ebullición y volatilidades relativas. Una primera columna criogénica es responsable de una separación aproximada de los tres componentes principales del aire: nitrógeno (78%); oxígeno (21%); y argón (1%). Se extrae una corriente lateral y se envía a una segunda columna conocida como columna de brazo lateral o columna de argón bruto. Esta corriente se denomina "bruta" porque sale de esta columna del brazo lateral con solo aproximadamente un 95% de argón. Los métodos convencionales de purificación adicional de este argón bruto se limitan a: purificación "desoxo"; tecnologías de lecho desgasificador; y destilación adicional. El proceso Deoxo reacciona cantidades controladas de hidrógeno con el oxígeno en la corriente de argón para eliminar el oxígeno. Como la reacción del hidrógeno y el oxígeno genera un calor significativo, este proceso puede ser peligroso si no se controla adecuadamente. Los lechos desgasificadores solo funcionan a concentraciones de oxígeno más bajas haciendo reaccionar el oxígeno con el catalizador de cobre para formar óxido de cobre. Cuando se desea argón de alta pureza, puede usarse una tercera columna de destilación para concentrarlo. Desafortunadamente, estas columnas de destilación requieren más de 200 etapas debido a la similitud en los puntos de ebullición del oxígeno y el argón y son menos económicas que lo deseado.

Para lograr una separación cinética del  $O_2$  de cualquiera de  $N_2$  o Ar mediante un mecanismo de adsorción, debe desarrollarse una estructura adsorbente con dimensiones de poro muy específicas. Aunque el diámetro cinético de Lennard-Jones 6-12 de Ar (3,40 Å) es más pequeño que el del  $O_2$  (3,46 Å), el  $O_2$  no es una molécula esférica y tiene una dimensión molecular mínima que podría explotarse. Los mecanismos de adsorción sugieren que la dimensión molecular mínima es el factor limitante para la exclusión cinética. Con la orientación apropiada, el  $O_2$  debería difundirse en un poro con un diámetro efectivo de 2,8 Å. Ar, una molécula esférica, tendrá un diámetro constante de 3,4 Å. Esta diferencia de 0,6 Å en diámetros es la sensibilidad que debería demostrar un adsorbente selectivo de  $O_2$ . Con tal adsorbente, podría idearse un proceso que purifique el argón bruto del proceso de separación criogénica del aire de una manera más segura y económica y purifique el  $N_2$  del  $O_2$  de manera mucho más rápida y eficiente.

Se han desarrollado tamices moleculares de carbono que adsorben selectivamente  $O_2$  sobre  $N_2$  en base al diámetro cinético más pequeño de la molécula de  $O_2$ , ver, por ejemplo, Yang, R.T. (Gas Separation by Adsorption Processes, Butterworths, Boston, 1987). Más recientemente, en S.U. Rege y R.T. Yang (Adsorption, 2000, Vol. 6, 15-22), y La Patente de Estados Unidos N° 7.501.009 de Graham, et al., se proponen tamices moleculares de carbono para la eliminación de  $O_2$  de Ar mediante separación cinética.

No obstante, el uso de tamices moleculares de carbono para la purificación de  $N_2$  o Ar en bruto presenta una serie de problemas, que incluyen, pero no se limitan a, un potencial de combustión si se devuelve a la torre de destilación criogénica, la distribución variable del tamaño de poro y otros inconvenientes. Las zeolitas son aluminosilicatos porosos, que no son combustibles y contienen tamaños de poro bien controlados en base a su estructura altamente cristalina. Como resultado, pueden superar muchos de estos inconvenientes.

Una zeolita de tipo chabasita tiene una estructura de poro tridimensional que contiene canales con aberturas de anillo de oxígeno de 8 miembros de 3,8 angstroms. Este diámetro de anillo está cerca de la dimensión de poro objetivo analizada para la separación cinética de  $O_2$  del Ar y  $N_2$  *vide supra*. Se conocen las zeolitas de tipo chabasita de origen natural, que tienen una variedad de composiciones y cationes para equilibrar las cargas unitarias de  $AlO_2$  del aluminosilicato. Las composiciones de chabasita natural típicas son  $M_x(Si_{25,5}Al_{10,5}O_{72})$ , donde M es una mezcla de cationes y x se elige para equilibrar la carga de los grupos  $AlO_2$ . Las chabasitas sintéticas se han preparado mediante varios métodos, incluyendo la cristalización a partir de zeolita de tipo Y como materia prima en condiciones hidrotérmicas.

Las zeolitas de chabasita se describen a menudo en términos de la proporción de átomos de Si a Al en la

estructura de la composición de zeolita. En lo sucesivo, las proporciones con respecto a los átomos de silicio y aluminio se refieren a átomos en la estructura de la zeolita. Las zeolitas de chabasita se denominan a menudo de forma abreviada. Por ejemplo, la chabasita a menudo se abrevia como CHA. A continuación, se definirá una composición de chabasita con una proporción de Si/Al específica especificando la proporción de Si/Al entre paréntesis. Por ejemplo, la chabasita con Si/Al de 1.6 será especificada por CHA (1.6).

Las chabasitas naturales tienen típicamente proporciones de Si/Al que varían de 2,2 a 3,5. Se han observado en la naturaleza composiciones isoestructurales de chabasita (CHA) con una proporción Si/Al tan baja como 1,4 y que contienen hierro en su estructura de zeolita (E. Passaglia in *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*, Pergamon Press, 1978, págs. 45-52.) No se encuentran fácilmente disponibles grandes cantidades de chabasitas naturales puras.

Lo que parecen ser composiciones de CHA sintéticas monofásicas con Si/Al de 1 a 1,5 han sido descritas por Barrer en dos publicaciones. En la primera, R.M. Barrer y J.W. Baynham (J. of the Chemical Society, 1956, 2892-2903) informan sobre composiciones preparadas mediante síntesis directa con Si/Al que varían de 1,15 a 1,36 y > 1,96. No se incluyó una ruta de síntesis específica y solo se informaron de datos analíticos limitados para estas composiciones. Se informaron composiciones de CHA aisladas con un único tipo de catión para composiciones con Si/Al < 1,96. Se informó de composiciones de chabasita con sustitución de cationes de Na y Ca mixta para composiciones a base de chabasita natural con Si/Al = 2,5.

Los datos de adsorción a baja temperatura informados en esta publicación y recopilados a aproximadamente -182° C mostraron que, en base a las tasas de absorción lentas, las estructuras de CHA con Si/Al de 1,36 o menos excluyen eficazmente tanto el O<sub>2</sub> como el Ar, independientemente de la sustitución catiónica. Esto sugiere que estas composiciones serían inadecuadas para separar O<sub>2</sub> de Ar.

En la segunda publicación, R.M. Barrer y D.E. Mainwaring (J. of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1972, 1254-1259) informaron sobre composiciones de CHA con Si/Al que variaban de 1,07 a 1,5 y CHA con Si/Al = 2,25. Las composiciones se prepararon a partir de KOH, metacaolinita y gel de sílice amorfo. Aunque las chabasitas reportadas se prepararon a partir de diferentes composiciones de gel con proporciones de SiO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que variaban de 2 a 10, no se observaron chabasitas con Si/Al de 1,5 a 2,25. Esto sugiere que estas no son composiciones estables en las condiciones descritas por Barrer. Los materiales con Si/Al = 1 y 2,25 se caracterizaron por difracción de rayos X, pero no se informó de datos analíticos sobre composiciones con Si/Al > 1 y < 1,5. De nuevo, no se informó de formas catiónicas mixtas de estas composiciones de CHA. Se informó de los datos de los estudios de adsorción en las formas Li, Na, K, Ca y H de CHA (Si/Al = 2,25). Se observó absorción de O<sub>2</sub> a -195° C en todas las formas catiónicas con la excepción del potasio. KCHA (2,25) excluyó completamente el O<sub>2</sub> a esta temperatura, lo que sugiere que los poros se vuelven demasiado pequeños con cationes de potasio en esta proporción Si/Al o por debajo de ella.

En la Patente de Estados Unidos Nº 5.026.532, Coe y Gaffney describen un proceso para la preparación de chabasitas con una proporción de Si/Al que varía de 1,8 a 2,3. La síntesis de CHA (2.1) se describe a partir de hidróxido de aluminio, sol de sílice, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio con hidróxido de tetrametilamonio como agente de plantilla. No se informó de formas catiónicas mixtas de estas composiciones de chabasita.

En la Patente de Estados Unidos Nº 4.943.304, Coe y Gaffney enseñan el uso de chabasitas intercambiadas con Ca con Si/Al de 1,8 a 2,7 para la purificación de gases a granel a partir de gases de impureza en donde el gas a granel se excluye en gran medida de la zeolita. Los gases a granel incluyen gases que se unen con menos fuerza a la chabasita que el nitrógeno, así como aquellos que se excluyen debido a su tamaño mayor que el nitrógeno. Estos incluyen argón, hidrógeno, helio, criptón, neón y tetrafluorometano, entre otros. En esta solicitud los datos de capacidad de N<sub>2</sub> se muestran para composiciones de chabasita cálcica de menor Si/Al que incluyen aquellas con Si/Al de 1, 1,3, 1,6 y 1,72. No se informa de chabasitas de cationes mixtos en este intervalo de Si/Al. Además, se descarta la utilidad de las composiciones de chabasitas con Si/Al inferior a 1,8, basándose en la capacidad de nitrógeno relativamente baja de las composiciones en comparación con las chabasitas con una proporción de Si/Al más alta. La US4732584 es similar y también se dirige a la purificación de gases a granel usando adsorbentes de chabasita. P. Webley y colaboradores (J. Phys. Chem. C, 2013, 117, 12841-12847) divulgan una variedad de composiciones de CHA que varían en contenido de cationes y proporción de Si/Al e incluyen chabasitas de tipo catiónico mixtas. En este trabajo, las composiciones de Si/Al de estructura varían entre 1,04 y muy por encima de 2,0; sin embargo, para preparar composiciones de CHA con Si/Al = 1,5 y menos, Webley usa el proceso descrito por Kuznicki (J. Chem. Soc., Faraday Transactions, 1991, 87(1), 1031-1035). Este proceso de elaboración de CHA rica en Al usa CHA (2,5) en contacto con NaOH y alúmina. De acuerdo con Kuznicki, las composiciones formadas por su método con una proporción nominal de Si/Al entre 1 y 2,5 son, de hecho, mezclas de CHA (1) y CHA (2,5). Se espera que tales materiales den una mezcla del comportamiento de adsorción de los dos materiales en la composición. Mediante este método no se obtiene una única composición monofásica y, por lo tanto, las composiciones de chabasita de cationes mixtos informadas por Webley difieren de las composiciones de bajo Si de esta invención. Las composiciones de esta invención son esencialmente de una sola fase y, por lo tanto, se espera que tengan una estructura y dimensión de poro única y propiedades de adsorción únicas. Por "fase única" se

entiende que la composición es por lo menos el 90% de un tipo de CHA con una proporción de Si/Al específica, por ejemplo, CHA (1,6), en oposición a mezclas de chabasitas con dos proporciones de Si/Al diferentes.

5 Por tanto, en virtud de los beneficios potenciales, hay una necesidad de adsorbentes de zeolita monofásicos homogéneos que tengan una alta selectividad cinética para la adsorción de O<sub>2</sub> sobre Ar y O<sub>2</sub> sobre N<sub>2</sub> a temperaturas ambientales y subambientales. En la presente se divulgan composiciones de zeolita, particularmente composiciones de chabasita que cumplen estos y otros objetivos.

10 Para la separación por adsorción del O<sub>2</sub> de corrientes que contienen oxígeno usando adsorbentes zeolíticos, el grupo Webley (Adsorption, 11,173-177 (2005)) describe el uso de chabasita de potasio con proporciones de Si/Al de 2,4 para demostrar la adsorción selectiva de O<sub>2</sub> sobre Ar en un intervalo de temperaturas de 0° a 50° C, sin embargo, se ha observado que tales materiales basados en el equilibrio presentan una absorción muy lenta de O<sub>2</sub>.

15 Varios otros investigadores mencionan separaciones basadas en el equilibrio de O<sub>2</sub> del Ar, pero se ha informado de pocas separaciones cinéticas rápidas. La mayoría de estas separaciones cinéticas usan tamices moleculares de carbono (CMS), que en virtud de la selectividad por tamaño son capaces de absorber O<sub>2</sub> a velocidades aproximadamente 30 veces más rápidas que el Ar a temperatura ambiente (Patente de Estados Unidos N° 6.500.235 y S.U. Rege y R.T. Yang, Adsorption, 2000, vol. 6, 15-22). La Patente de Estados Unidos N° 6.500.235 también menciona el uso de una estructura organometálica que contiene metal de transición (MOF). Ambos materiales muestran una absorción relativamente lenta y, como contienen componentes orgánicos, deben filtrarse si estas corrientes se reciclan de nuevo a una corriente criogénica.

25 Se ha informado de sólo unos pocos materiales de zeolita para la separación cinética de O<sub>2</sub> del N<sub>2</sub> o Ar a temperatura ambiente. S. Kuznicki, B. Dunn, E. Eyring y D. Hunter (Separation Science and Technology 2009, 44: 7, págs. 1604-1620) informan de la separación cinética de O<sub>2</sub> del Ar usando titanosilicato intercambiado con Ba, BaRPZ-3. Las velocidades parecen ser lentas para este material y la selectividad cinética de O<sub>2</sub>/Ar < 10. S. Farooq (Gas Separations and Purification, Vol. 9, No. 3, págs. 205-212) describe el posible uso de un material 4A modificado, RS-10 de UOP, que muestra selectividad cinética para la adsorción de O<sub>2</sub> sobre N<sub>2</sub> y Ar comparable a la de los tamices moleculares de carbono, a velocidades de absorción de O<sub>2</sub> similares a las de los materiales CMS.

30 A temperaturas subambientales, D.W. Breck (Zeolite Molecular Sieves, Robert E. Krieger Publishing Co., 1984) describe el uso de zeolita 4A en separaciones cinéticas de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>/Ar.

35 Kovak et al. en la Patente de Estados Unidos No. 5.159.816 mencionan el uso de una lista de adsorbentes de zeolita que incluyen 5A, 4A, mordenita, 13X y chabasita para la adsorción de oxígeno y nitrógeno en procesos criogénicos de TSA.

40 Gary et al. en la Patente de Estados Unidos N° 6.083.301 enseña el uso de adsorbentes que incluyen zeolitas con una proporción de Si/Al < 1,15 para eliminar impurezas de una corriente de fluido inerte; sin embargo, la especificación enseña el uso de zeolita X como adsorbente de zeolita.

45 Por tanto, es deseable desarrollar adsorbentes de zeolita que sean útiles en la separación de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y Ar. Tales adsorbentes por sí mismos pueden tener cualquiera de las siguientes propiedades: mayor selectividad, adsorción y desorción más rápidas, capacidad de O<sub>2</sub> aumentada, productividad aumentada y una regeneración más fácil (por ejemplo, sin calor o sin vacío) y otras cualidades.

## SUMARIO

50 La presente invención es un método para separar oxígeno de una corriente de fluido que contiene oxígeno, el método comprendiendo: poner en contacto la corriente de fluido que contiene oxígeno con un adsorbente de zeolita selectivo para el oxígeno que comprende por lo menos un 90% de chabasita, en donde la chabasita es una chabasita monofásica que tiene una proporción de Si/Al de 1,2 a 1,8 y se selecciona de K,NaCHA y Li,NaCHA.

55 En una realización, cada uno de los por lo menos dos tipos de cationes está en una proporción molar con respecto a Al de por lo menos 0,05.

En una realización, el contacto comprende un proceso de adsorción por oscilación de presión (PSA).

60 En otra realización más, el proceso de PSA se opera a una temperatura de -20° C a 40° C, de -186° C a -20° C, de -150° C a -50° C o de -130° C a -80° C.

En otra realización, el proceso de PSA se opera a una presión de alimentación de 2 bar a 20 bar, o de 2 bar a 8 bar.

65

La corriente de fluido que contiene oxígeno puede comprender del 0,5% en moles de oxígeno al 49,5% en moles de oxígeno, o del 2,5% en moles de oxígeno al 29,5% en moles de oxígeno.

La chabasita monofásica, en algunas realizaciones, puede tener una proporción de Si/Al de 1,35 a 1,6.

Se divulga un método adicional para separar oxígeno de una corriente de fluido que contiene oxígeno, el método comprendiendo: poner en contacto la corriente de fluido que contiene oxígeno con un adsorbente de zeolita selectivo de oxígeno que comprende una composición monofásica que tiene por lo menos un 90% de chabasita, que tiene una proporción de Si/Al de 1,2 a 1,8 y que se selecciona de K,NaCHA y Li,NaCHA, en donde poner en contacto comprende un proceso de adsorción por cambio de presión (PSA).

La composición monofásica puede comprender una mezcla de por lo menos dos tipos de cationes. Cada uno de los por lo menos dos tipos de cationes puede estar en una proporción molar con respecto al Al de por lo menos 0,05.

En otra realización más, la chabasita monofásica tiene una proporción de Si/Al de 1,35 a 1,6. En otra realización más, la chabasita se selecciona de 3K,NaCHA(1.6), 4K,NaCHA(1.6), 6K,NaCHA(1.6), 2K,NaCHA(1.4), 1K,NaCHA(1.35).

Estas y otras realizaciones evidentes para los expertos en la técnica están dentro del alcance de esta divulgación.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIG. 1 es un patrón de difracción de rayos X para el Ejemplo 1a: chabasita con Si/Al = 2 (KCHA (2,0));  
 La FIG. 2 es un espectro de <sup>29</sup>Si-NMR para el Ejemplo 1a (KCHA (2,0));  
 La FIG. 3 es un patrón de difracción de rayos X para la chabasita del Ejemplo 1b con Si/Al = 1,85: (KCHA (1,85));  
 La FIG. 4 es un espectro de <sup>29</sup>Si-NMR para el Ejemplo 1b (KCHA (1,85));  
 La FIG. 5 es un patrón de difracción de rayos X para el Ejemplo 1c: chabasita con Si/Al = 1,6 (KCHA (1,6));  
 La FIG. 6 es un espectro de <sup>29</sup>Si-NMR para el Ejemplo 1c (KCHA (1,6));  
 La FIG. 7 es un patrón de difracción de rayos X para el Ejemplo 1d: chabasita con Si/Al = 1,35 (KCHA (1,35));  
 La FIG. 8 es un espectro de <sup>29</sup>Si-NMR para el Ejemplo 1d (KCHA (1,35));  
 La FIG. 9 es un espectro de <sup>29</sup>Si-NMR para el Ejemplo comparativo 1: una mezcla de chabasitas con Si/Al = 1 y 2 para dar un Si/Al medio = 1,5 (NaCHA mixto (1,5));  
 La FIG. 10 es un gráfico de la selectividad cinética de O<sub>2</sub> frente a N<sub>2</sub> representado frente a la tasa de absorción de O<sub>2</sub> para una variedad de chabasitas y zeolitas de la bibliografía;  
 La FIG. 11 es un gráfico de la selectividad cinética de O<sub>2</sub> frente a Ar representado frente a la tasa de absorción de O<sub>2</sub> para una variedad de chabasitas y zeolitas de la bibliografía;  
 La FIG. 12 es un gráfico de las selectividades cinéticas de O<sub>2</sub> frente a N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> frente a Ar representado frente al nivel de intercambio iónico de potasio en NaCHA (1,6);  
 La FIG. 13 es un gráfico de la tasa de absorción de oxígeno frente al nivel de intercambio iónico de potasio en NaCHA (1,6);  
 La FIG. 14 es un gráfico que representa las capacidades de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y Ar para las composiciones de NaCHA que tienen proporciones variadas de Si/Al a -98 C.  
 La FIG. 15 es un diagrama de flujo que representa un ciclo de PSA usado de acuerdo con algunas realizaciones;  
 y  
 La FIG. 16 es un gráfico que muestra el rendimiento simulado del rendimiento de recuperación y de productividad de una chabasita de sodio a temperaturas frías.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA

Esta divulgación se centra en adsorbentes que pueden eliminar el oxígeno de corrientes de argón bruto o de nitrógeno bruto mediante una separación cinética, pero reconoce que puede usarse cualquier corriente que contenga oxígeno de cualquier fuente. Las corrientes de fluido que contienen oxígeno comprenden del 0,5% en moles de oxígeno al 49,5% en moles de oxígeno, o del 2,5% en moles de oxígeno al 29,5% en moles de oxígeno. Esta divulgación también se refiere a métodos para elaborar tales adsorbentes y métodos para separar oxígeno de fluidos que contienen oxígeno usando tales adsorbentes.

La Solicitud de Patente de Estados Unidos N° de Serie 15/049704, titulada Method for Argon Production Via Cold Pressure Swing Adsorption (número de expediente 07941), presentada simultáneamente con la presente, detalla los aparatos y métodos para la purificación de argón mediante adsorción por oscilación de presión de vapor frío (PSA). Adicionalmente, las Solicitudes de Patente de Estados Unidos N° de Serie 15/049610 y 15/049659, tituladas Modified Chabazite Adsorbent Compositions, Methods of Making and Using Them (números de expediente 07939 y 07952, presentadas simultáneamente con la presente, describen con más detalle las chabasitas modificadas que son adecuadas para su uso en los sistemas y métodos descritos en la presente. Como se indica en

esa solicitud, los adsorbentes funcionan de manera diferente en diferentes condiciones de funcionamiento.

Esta divulgación se refiere a composiciones de zeolita de chabasita monofásicas con una proporción de Si/Al de 1,2 a 1,8 y seleccionadas de K,NaCHA y Li,NaCHA. Estas composiciones de chabasita demuestran una productividad, capacidad y/o propiedades regenerativas mejoradas a temperaturas ambientales (0 a 40° C) y subambientales (<0° C) que las hacen adecuadas para aplicaciones de PSA de Ar o N<sub>2</sub>.

Las composiciones de esta invención proporcionan una alta selectividad cinética para la adsorción de O<sub>2</sub> frente a Ar y O<sub>2</sub> frente a N<sub>2</sub> tanto a temperaturas ambientales como subambientales. Se observa una selectividad de equilibrio eficaz para O<sub>2</sub> frente a N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> frente a Ar a temperaturas subambientales, debido a que la absorción de N<sub>2</sub> y Ar se vuelve extremadamente lenta para las composiciones de esta invención. Por tanto, el O<sub>2</sub> se separa fácilmente.

Las composiciones incluyen composiciones de zeolita de chabasita monofásicas con una proporción de Si/Al de 1,2 a 1,8 seleccionadas de K,NaCHA y Li,NaCHA. Por "monofásica" se entiende que la composición es por lo menos el 90% de un tipo de CHA con una proporción de Si/Al específica (por ejemplo, CHA (1,6) es por lo menos el 90% de CHA que tiene una proporción de Si/Al de 1,6). Las chabasitas con más del 10% de impurezas pueden encontrarse en la naturaleza; limitar las impurezas a menos del 10% mejora el rendimiento de la chabasita. Al requerir que la composición sea por lo menos el 90% de un tipo de chabasita con una proporción de Si/Al específica dentro de los intervalos de proporciones de Si/Al mencionados, se evitan las mezclas de chabasitas de proporción más alta y más baja, y se ven características beneficiosas de dimensión de poro muy regulares para la separación de gases. Por ejemplo, Webley emplea métodos descritos por Kuznicki, quien reconoce que las composiciones formadas con proporciones de Si/Al nominales entre 1 y 1,8 son, de hecho, mezclas de CHA (1) y CHA (2,5), en lugar de las composiciones monofásicas descritas en la presente. Barreret *al.* describen composiciones de CHA puras con Si/Al = 1 y presentan datos de adsorción que muestran la exclusión de O<sub>2</sub>, Ar y N<sub>2</sub> a baja temperatura independientemente del catión. En un trabajo separado, Webley presenta datos de adsorción para CHA natural (2,4) y muestra que la chabasita de potasio con una proporción de Si/Al de 2,4 demuestra adsorción selectiva de O<sub>2</sub> sobre Ar en un intervalo de temperaturas de 0° C a 50° C; sin embargo, se ha observado que tales materiales basados en el equilibrio muestran una absorción muy lenta de O<sub>2</sub> a temperaturas ambientales, es decir, ~23° C. Barrer ha mostrado adsorción de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y Ar para CHA (2,4) cuando se sustituye con cationes más pequeños que el potasio. Por tanto, la proporción de Si/Al y el tipo de intercambio catiónico afectan a la dimensión de poro nominal de la chabasita 3,8 Å lo suficiente como para que las zeolitas CHA puedan pasar de excluir N<sub>2</sub>, Ar y O<sub>2</sub> a adsorberlos tras aumentar su proporción de Si/Al de 1 a 2,4. Como se reconocerá al leer esta memoria descriptiva, se prefiere el rendimiento de una CHA en una proporción de Si/Al de 1,6 (CHA (1,6)) sobre CHA (1) o CHA (2,5). Una mezcla de CHA (1) y CHA (2,5) con una media de CHA (1,6) no es lo mismo que una composición monofásica de CHA (1,6). En base a estudios de adsorción previos, una mezcla de CHA (1) y CHA (2,5) tendrá una mezcla de dos dimensiones de poro que excluyen o adsorben lentamente O<sub>2</sub>, Ar y N<sub>2</sub> o adsorben todos estos gases. De hecho, hemos observado este comportamiento de adsorción mixta en un ejemplo comparativo que contiene una mezcla de CHA (1,0) y CHA (2,0). (Ver el Ejemplo Comparativo 1, a continuación, y las Figs. 9-11.) Las composiciones descritas en la presente aprovechan al máximo las propiedades mejoradas de las composiciones monofásicas para lograr dimensiones de poro uniformes, que son de tamaño intermedio entre CHA (1) y CHA (2,5) y, en consecuencia, tienen una alta selectividad cinética entre O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> o Ar.

Un experto en la técnica de la síntesis de zeolitas debería darse cuenta de que pueden usarse una amplia variedad de reactivos que contienen sílice y alúmina en las proporciones molares adecuadas con los agentes directores de estructura apropiados para lograr las chabasitas de esta invención. Esta invención también describe un método conveniente para preparar las composiciones de esta invención usando zeolita NaY como una fuente fácilmente disponible de sílice y alúmina, particularmente cuando se combina con hidróxido de aluminio hidratado e hidróxido de potasio.

Además, las composiciones de zeolita de chabasita catiónicas simples y mixtas descritas en la presente y dentro del intervalo Si/Al de esta invención tienen propiedades de adsorción de gases inesperadas, lo que las hace útiles para aplicaciones de separación de gases.

Las zeolitas de chabasita catiónicas mixtas incluyen por lo menos dos tipos de cationes a varias proporciones molares y que tienen por lo menos un catión de cada tipo en la estructura de la celda unitaria. Por ejemplo, las chabasitas catiónicas mixtas de potasio y sodio pueden elaborarse en proporciones molares de K:Na de  $a:(b-a)$ , particularmente 1:( $b-1$ ), 2:( $b-2$ ) y 3:( $b-3$ ), 4:( $b-4$ ) o 6:( $b-6$ ), donde  $b$  es el número de cationes de Na por celda unitaria de la estructura CHA original; es decir,  $b$  es el número total de cationes por celda unitaria, algunos de los cuales son sustituidos por  $a$  iones de potasio. El intervalo de  $b$  está dictado por las proporciones de Si/Al de las composiciones de esta invención y, por lo tanto,  $b$  varía de 11,25 a 18, y en algunas realizaciones de 12,8 a 15,3 para las composiciones de esta invención. El número de cationes de potasio,  $a$ , varía de 1 a 7. La proporción  $a:(b-a)$  (K:Na) puede ser de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1,25. La Tabla 1, a continuación, muestra varios valores de  $a$ ,  $b$  y  $(b-a)$  para una proporción de Si/Al dada y contenido de K deseado de Na completamente intercambiado ( $a = 0$ ) a siete equivalentes de potasio ( $a = 7$ ). El valor de  $b$  se calcula en base a la proporción de Si/Al

ES 2 880 341 T3

deseada. En particular, estos son valores calculados, que difieren ligeramente de los números presentados en otros lugares, por ejemplo, las "Composiciones nominales" del Ejemplo 1, a continuación.

TABLA 1

<b>Proporción de Si/Al</b>	<b>b</b>	<b>Ka</b>	<b>Na(b-a)</b>	<b>Alb</b>	<b>Si (36-b)</b>	<b>K:Na</b>	<b>Na/Al</b>
1	18,00	0	18,00	18,00	18,00	0,00	1,00
1	18,00	1	17,00	18,00	18,00	0,06	0,94
1	18,00	2	16,00	18,00	18,00	0,13	0,89
1	18,00	3	15,00	18,00	18,00	0,20	0,83
1	18,00	4	14,00	18,00	18,00	0,29	0,78
1	18,00	5	13,00	18,00	18,00	0,38	0,72
1	18,00	6	12,00	18,00	18,00	0,50	0,67
1	18,00	7	11,00	18,00	18,00	0,64	0,61
<b>Proporción de Si/Al</b>	<b>b</b>	<b>Ka</b>	<b>Na(b-a)</b>	<b>Alb</b>	<b>Si (36-b)</b>	<b>K:Na</b>	<b>Na/Al</b>
1,1	17,14	1	16,14	17,14	18,86	0,06	0,94
1,1	17,14	2	15,14	17,14	18,86	0,13	0,88
1,1	17,14	3	14,14	17,14	18,86	0,21	0,83
1,1	17,14	4	13,14	17,14	18,86	0,30	0,77
1,1	17,14	5	12,14	17,14	18,86	0,41	0,71
1,1	17,14	6	11,14	17,14	18,86	0,54	0,65
1,1	17,14	7	10,14	17,14	18,86	0,69	0,59
<b>Proporción de Si/Al</b>	<b>b</b>	<b>Ka</b>	<b>Na(b-a)</b>	<b>Alb</b>	<b>Si (36-b)</b>	<b>K:Na</b>	<b>Na/Al</b>
1,2	16,36	0	16,36	16,36	19,64	0,00	1,00
1,2	16,36	1	15,36	16,36	19,64	0,07	0,94
1,2	16,36	2	14,36	16,36	19,64	0,14	0,88
1,2	16,36	3	13,36	16,36	19,64	0,22	0,82
1,2	16,36	4	12,36	16,36	19,64	0,32	0,76
1,2	16,36	5	11,36	16,36	19,64	0,44	0,69
1,2	16,36	6	10,36	16,36	19,64	0,58	0,63
1,2	16,36	7	9,36	16,36	19,64	0,75	0,57
<b>Proporción de Si/Al</b>	<b>b</b>	<b>Ka</b>	<b>Na(b-a)</b>	<b>Alb</b>	<b>Si (36-b)</b>	<b>K:Na</b>	<b>Na/Al</b>
1,3	15,65	0	15,65	15,65	20,35	0,00	1,00
1,3	15,65	1	14,65	15,65	20,35	0,07	0,94
1,3	15,65	2	13,65	15,65	20,35	0,15	0,87
1,3	15,65	3	12,65	15,65	20,35	0,24	0,81
1,3	15,65	4	11,65	15,65	20,35	0,34	0,74
1,3	15,65	5	10,65	15,65	20,35	0,47	0,68
1,3	15,65	6	9,65	15,65	20,35	0,62	0,62
1,3	15,65	7	8,65	15,65	20,35	0,81	0,55
<b>Proporción de Si/Al</b>	<b>b</b>	<b>Ka</b>	<b>Na(b-a)</b>	<b>Alb</b>	<b>Si (36-b)</b>	<b>K:Na</b>	<b>Na/Al</b>
1,4	15,00	0	15,00	15,00	21,00	0,00	1,00
1,4	15,00	1	14,00	15,00	21,00	0,07	0,93
1,4	15,00	2	13,00	15,00	21,00	0,15	0,87
1,4	15,00	3	12,00	15,00	21,00	0,25	0,80
1,4	15,00	4	11,00	15,00	21,00	0,36	0,73
1,4	15,00	5	10,00	15,00	21,00	0,50	0,67
1,4	15,00	6	9,00	15,00	21,00	0,67	0,60
1,4	15,00	7	8,00	15,00	21,00	0,88	0,53
<b>Proporción de Si/Al</b>	<b>b</b>	<b>Ka</b>	<b>Na(b-a)</b>	<b>Alb</b>	<b>Si (36-b)</b>	<b>K:Na</b>	<b>Na/Al</b>
1,5	14,40	0	14,40	14,40	21,60	0,00	1,00
1,5	14,40	1	13,40	14,40	21,60	0,07	0,93
1,5	14,40	2	12,40	14,40	21,60	0,16	0,86
1,5	14,40	3	11,40	14,40	21,60	0,26	0,79
1,5	14,40	4	10,40	14,40	21,60	0,38	0,72

(continuación)

1,5	14,40	5	9,40	14,40	21,60	0,53	0,65
1,5	14,40	6	8,40	14,40	21,60	0,71	0,58
1,5	14,40	7	7,40	14,40	21,60	0,95	0,51
<b>Proporción de Si/Al</b>	<b>b</b>	<b>Ka</b>	<b>Na(b-a)</b>	<b>Alb</b>	<b>Si (36-b)</b>	<b>K:Na</b>	<b>Na/Al</b>
1,6	13,85	0	13,85	13,85	22,15	0,00	1,00
1,6	13,85	1	12,85	13,85	22,15	0,08	0,93
1,6	13,85	2	11,85	13,85	22,15	0,17	0,86
1,6	13,85	3	10,85	13,85	22,15	0,28	0,78
1,6	13,85	4	9,85	13,85	22,15	0,41	0,71
1,6	13,85	5	8,85	13,85	22,15	0,57	0,64
1,6	13,85	6	7,85	13,85	22,15	0,76	0,57
1,6	13,85	7	6,85	13,85	22,15	1,02	0,49
<b>Proporción de Si/Al</b>	<b>b</b>	<b>Ka</b>	<b>Na(b-a)</b>	<b>Alb</b>	<b>Si (36-b)</b>	<b>K:Na</b>	<b>Na/Al</b>
1,7	13,33	0	13,33	13,33	22,67	0,00	1,00
1,7	13,33	1	12,33	13,33	22,67	0,08	0,93
1,7	13,33	2	11,33	13,33	22,67	0,18	0,85
1,7	13,33	3	10,33	13,33	22,67	0,29	0,78
1,7	13,33	4	9,33	13,33	22,67	0,43	0,70
1,7	13,33	5	8,33	13,33	22,67	0,60	0,63
1,7	13,33	6	7,33	13,33	22,67	0,82	0,55
1,7	13,33	7	6,33	13,33	22,67	1,11	0,48
<b>Proporción de Si/Al</b>	<b>b</b>	<b>Ka</b>	<b>Na(b-a)</b>	<b>Alb</b>	<b>Si (36-b)</b>	<b>K:Na</b>	<b>Na/Al</b>
1,8	12,86	0	12,86	12,86	23,14	0,00	1,00
1,8	12,86	1	11,86	12,86	23,14	0,08	0,92
1,8	12,86	2	10,86	12,86	23,14	0,18	0,84
1,8	12,86	3	9,86	12,86	23,14	0,30	0,77
1,8	12,86	4	8,86	12,86	23,14	0,45	0,69
1,8	12,86	5	7,86	12,86	23,14	0,64	0,61
1,8	12,86	6	6,86	12,86	23,14	0,88	0,53
1,8	12,86	7	5,86	12,86	23,14	1,20	0,46
<b>Proporción de Si/Al</b>	<b>b</b>	<b>Ka</b>	<b>Na(b-a)</b>	<b>Alb</b>	<b>Si (36-b)</b>	<b>K:Na</b>	<b>Na/Al</b>
1,85	12,63	0	12,63	12,63	23,37	0,00	1,00
1,85	12,63	1	11,63	12,63	23,37	0,09	0,92
1,85	12,63	2	10,63	12,63	23,37	0,19	0,84
1,85	12,63	3	9,63	12,63	23,37	0,31	0,76
1,85	12,63	4	8,63	12,63	23,37	0,46	0,68
1,85	12,63	5	7,63	12,63	23,37	0,66	0,60
1,85	12,63	6	6,63	12,63	23,37	0,90	0,53
1,85	12,63	7	5,63	12,63	23,37	1,24	0,45

Las formas intercambiadas de sodio, potasio mixtas de chabasita que tienen proporciones de Si/Al de estructura de 1,2 a 1,8 con proporciones de Na/Al de 0,4 a 1,0 tienen la capacidad de adsorber cantidades significativas de O<sub>2</sub> de corrientes que contienen oxígeno en un intervalo de condiciones de presión y temperatura. Se han logrado selectividades de equilibrio de O<sub>2</sub> sobre Ar para componentes de gas puro superiores a 10 a presión ambiental y 175 K (-98° C).

5

Mediante la elección cuidadosa de la composición catiónica y el intervalo de Si/Al de la CHA de 1,2 a 1,8, las composiciones de CHA de esta invención pueden ajustarse para proporcionar una selectividad cinética muy alta para la adsorción de O<sub>2</sub> en comparación con N<sub>2</sub> o Ar incluso a temperaturas ambientales. A temperaturas ambientales, se observó que la CHA (1,6) completamente intercambiado con Na mostraba una selectividad cinética moderada de O<sub>2</sub> sobre Ar y N<sub>2</sub> a una tasa de absorción de O<sub>2</sub> relativamente baja. Intercambiando completamente la CHA (1,6) con los cationes de potasio más grandes llevo a que O<sub>2</sub>, Ar y N<sub>2</sub> se excluyesen esencialmente de la zeolita, presumiblemente debido a la dimensión de poro más pequeña en comparación con la NaCHA (1,6). Sorprendentemente, las composiciones de K,NaCHA (1,6) mixtas, en particular K<sub>3</sub>Na<sub>11</sub>Al<sub>14</sub>Si<sub>22</sub>O<sub>72</sub> (3K,NaCHA (1,6)),

10

15

$K_4Na_{10}Al_{14}Si_{22}O_{72}$  (4K,NaCHA (1,6)), o  $K_6Na_8Al_{14}Si_{22}O_{72}$  (6K,NaCHA (1,6)) mostraron no solo una mejor selectividad cinética para  $O_2$  frente a Ar y  $N_2$  que completamente NaCHA (1,6), presumiblemente debido a una dimensión de poro mejor ajustada, pero también una tasa de absorción de  $O_2$  mucho más rápida en condiciones de temperatura ambiente. No está claro por qué una dimensión de poro eficazmente más pequeña llevaría tanto a una mejor selectividad como a una tasa de absorción de  $O_2$  más alta, pero las composiciones de K,NaCHA (1,6) homogéneas, mixtas de esta invención muestran esta propiedad beneficiosa, en algunas realizaciones para proporciones de K:Na de 0,05 a 1,25 y para proporciones de K a Na de 0,3 a 0,75. A proporciones de Si/Al más bajas de 1,5, por ejemplo 1,4, se observó que, a temperaturas ambientales, las tasas de absorción de  $O_2$  se ralentizan significativamente en comparación con los materiales de CHA con Si/Al > 1,5. NaCHA (1,4) mostró una tasa de absorción de  $O_2$  muy lenta con absorción de  $N_2$  similar, mientras que excluye eficazmente Ar. La incorporación de 2 cationes de potasio en la celda unitaria del NaCHA (1,4) para preparar 2K,NaCHA (1,4) ( $K_2Na_{13}Al_{15}Si_{21}O_{72}$ ) llevó de nuevo a un comportamiento inesperado de absorción de gas. Las tasas de absorción generales tanto de  $O_2$  como de  $N_2$  aumentaron, pero, mientras que el  $N_2$  mostró una tasa de absorción uniforme de  $0,001 \text{ seg}^{-1}$ , el  $O_2$  mostró dos regiones de absorción, una mucho más rápida que la de  $N_2$  y una segunda mucho más lenta. La absorción total de  $O_2$  fue aproximadamente equivalente a la de absorción de  $N_2$ . Por el contrario, los materiales de Si/Al CHA más altos típicamente adsorben el doble de  $N_2$  que de  $O_2$ . Aunque no se pretende limitarse a la teoría, las mediciones de absorción sugieren que la adición de dos cationes de potasio a la celda unitaria lleva a nuevos sitios en la estructura de CHA que se vuelven accesibles al  $O_2$  y no al  $N_2$ , lo que puede ayudar a explicar por qué la capacidad de  $O_2$  de 3K,NaCHA (1,6) también es aproximadamente un 30% más alta que NaCHA (1,6).

Sorprendentemente, a 175 K la capacidad de  $O_2$  de los adsorbentes de NaCHA permanece alta incluso por debajo de un Si/Al de 1,5, mientras que Ar se excluye eficazmente.

Cada una de las composiciones de chabasita descritas en la presente es una composición adsorbente particularmente adecuada para eliminar oxígeno de corrientes ricas en oxígeno, como para la separación de oxígeno en la purificación de argón o nitrógeno. Las composiciones son muy adecuadas para su uso en técnicas de adsorción por oscilación de presión a temperaturas ambientales (de  $-20^\circ \text{ C}$  a  $40^\circ \text{ C}$ ) y subambientales tan bajas como  $-186^\circ \text{ C}$ . En algunas realizaciones, se emplean temperaturas de  $-150^\circ \text{ C}$  a  $-50^\circ \text{ C}$ . Las composiciones adsorbentes de esta invención son particularmente adecuadas para PSA a aproximadamente  $-130^\circ \text{ C}$  a  $-80^\circ \text{ C}$ . La separación de oxígeno implica poner en contacto la corriente de fluido que contiene oxígeno con una composición específica que tiene una proporción de Si/Al de 1,2 a 1,8 a temperaturas ambientales o subambientales, en donde dicha composición comprende una composición de CHA de intercambio catiónico monofásica.

#### Preparación de KCHA monofásica

Estas composiciones se preparan fácilmente a partir de zeolita NaY, hidróxido de aluminio hidratado e hidróxido de potasio. Una composición de chabasita adsorbente como se describe en la presente puede prepararse de manera relativamente simple, mezclando zeolita NaY,  $Al(OH)_3$  acuoso y KOH acuoso; y calentando durante una cantidad de tiempo asignada para lograr una composición de KCHA monofásica que tenga la proporción de Si/Al deseada de 1 a 2,2. Para lograr la proporción de Si/Al deseada, la proporción de hidróxido de aluminio hidratado a NaY se ajusta en presencia de hidróxido de potasio. El calentamiento se realiza típicamente a de aproximadamente  $70^\circ \text{ C}$  a aproximadamente  $120^\circ \text{ C}$  durante 1-8 días como se expone en el Ejemplo 1. En algunas realizaciones, el calentamiento se realiza a de aproximadamente  $90^\circ \text{ C}$  a aproximadamente  $100^\circ \text{ C}$  y se mantiene a de aproximadamente  $90^\circ \text{ C}$  a aproximadamente  $100^\circ \text{ C}$  durante 1-8 días. La composición resultante es una chabasita intercambiada de potasio (KCHA) monofásica que tiene una proporción de Si/Al de 1 a 2,2 y en donde la proporción molar de K/Al es mayor de 0,90 (por ejemplo, >90% de los cationes de la celda unitaria de CHA son potasio, siendo el resto de los cationes de la celda unitaria sodio). En algunas realizaciones, la proporción molar K/Al es >0,90, >0,95, >0,97, >0,99, o cualquier valor o intervalo de valores entre dos cualquiera de estos números.

#### Preparación de composiciones de NaCHA monofásicas

Pueden elaborarse variantes de la composición de chabasita. Por ejemplo, puede elaborarse una composición de chabasita intercambiada con sodio mediante un intercambio iónico de la chabasita de potasio monofásica para producir una composición de NaCHA monofásica con una proporción de Si/Al de 1 a 2,2, en donde la proporción molar de Na/Al es mayor de 0,95. Por ejemplo, el intercambio iónico puede incluir mezclar KCHA monofásico que tiene una proporción de Si/Al de 1 a 2,2 con un exceso de iones sodio acuosos para intercambiar completamente los iones potasio por iones sodio para producir una NaCHA monofásica que tiene una proporción de Si/Al de 1 a 2,2. El intercambio puede repetirse varias veces para asegurar un intercambio iónico completo. En algunos casos, el intercambio iónico comprende mezclar chabasita potásica monofásica que tiene una proporción de Si/Al de 1 a 2,2 con una solución acuosa 1 M de NaCl que tiene un exceso de 10 veces, por % en moles de NaCl con respecto a los moles de cationes de la composición de chabasita de potasio monofásica, hasta que el K se intercambie completamente por Na para producir una composición de NaCHA monofásica. (Ver el Ejemplo 2a).

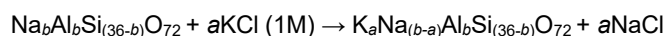
## Preparación de composiciones de CHA catiónicas mixtas monofásicas

Las composiciones de chabasita de intercambio catiónico mixtas monofásicas que tienen una proporción de Si/Al de por lo menos 1 pero menos de 2,2 pueden prepararse a partir de una composición de NaCHA monofásica que tiene una proporción de Si/Al de por lo menos 1 pero menos de 2,2 mediante intercambio iónico para producir una CHA catiónica mixta monofásica que incluye por lo menos dos tipos de cationes. En algunas realizaciones, una composición de NaCHA monofásica que tiene una proporción de Si/Al de por lo menos 1 pero menos de 2,2 se mezcla con una solución acuosa de uno o más cationes deseados para producir la chabasita catiónica mixta deseada. En algunas realizaciones, la CHA catiónica mixta comprende por lo menos dos tipos de cationes donde cada uno está presente en una proporción molar con respecto al Al de por lo menos 0,05. Los tipos de cationes adecuados incluyen cationes de Li, Ag, Na, K, Ca, Mg, Zn, Cu, Ba y Sr. En algunas realizaciones, los tipos de cationes se seleccionan de cationes de Li, cationes de K, y combinaciones de los mismos. Cada uno de los por lo menos dos tipos de cationes está en una proporción molar con respecto al Al de por lo menos 0,05.

En algunos casos, un equivalente de la composición de NaCHA se intercambia iónicamente con equivalentes en exceso de los tipos deseados de cationes (M) en solución acuosa para producir una M, NaCHA mixta.

En algunos casos, un equivalente de la composición NaCHA se sometió a intercambio iónico con  $a$  equivalentes de cationes K en solución acuosa para producir una  $a$ K,NaCHA que tiene una proporción de K:Na de  $a:(b-a)$ , donde  $a$  es el número deseado de cationes de potasio y  $b$  es el número total de cationes por CHA unitario, donde el intervalo de  $b$  está dictado por las proporciones de Si/Al de 1,0 a 2,2. En algunos casos,  $b$  es de 11,25 a 18 y  $a$  es de 1 a 7. En algunas realizaciones,  $b$  es de aproximadamente 12,8 a 15,3 y  $a$  es de 1 a 7. En algunas realizaciones, cada uno de los dos tipos de cationes de la composición de K,NaCHA están en una proporción molar con respecto al Al de por lo menos 0,05.

Por ejemplo, en algunas realizaciones, la chabasita de intercambio catiónico mixta es una chabasita de potasio intercambiada con sodio (por ejemplo,  $K_aNa_{(b-a)}Al_bSi_{(36-b)}O_{72}$ ) que tiene una proporción de K: Na de  $a:(b-a)$ , donde  $b$  es el número total de cationes por celda unitaria de la estructura CHA,  $a$  es el número de cationes potasio por celda unitaria de la estructura CHA y  $(b-a)$  es el número de cationes sodio por celda unitaria de la estructura de CHA después del intercambio iónico y en donde el mezclado comprende además mezclar  $Na_bAl_bSi_{(36-b)}O_{72}$  con KCl 1M de acuerdo con la ecuación de reacción:



En algunas realizaciones, la chabasita de intercambio catiónico mixta es  $KNa_{(b-1)}Al_bSi_{(36-b)}O_{72}$  (1K,NaCHA),  $K_2Na_{(b-2)}Al_bSi_{(36-b)}O_{72}$  (2K,NaCHA),  $K_3Na_{(b-3)}Al_bSi_{(36-b)}O_{72}$  (3K,NaCHA),  $K_4Na_{(b-4)}Al_bSi_{(36-b)}O_{72}$  (4K, NaCHA), o  $K_6Na_{(b-6)}Al_bSi_{(36-b)}O_{72}$  (6K,NaCHA). El intervalo de  $b$  viene dictado por las proporciones de Si/Al de las composiciones de esta invención. Por tanto,  $b$  varía de 11,25 a 18 y preferiblemente de 12,8 a 15,3 para las composiciones de esta invención. El número de cationes de potasio,  $a$ , varía de 1 a 7. La Tabla 1, anterior, expone algunos valores relevantes para  $a$  y  $b$ . Ver el Ejemplo 2b para conocer los métodos de elaboración de composiciones mixtas de chabasita de sodio y potasio.

## Preparación alternativa de composiciones de CHA catiónicas mixtas

En algunos casos, puede elaborarse una chabasita catiónica mixta mezclando una composición de NaCHA monofásica que tiene una proporción de Si/Al de 1 a 2,2, como se ha descrito anteriormente, con una solución acuosa que tiene un exceso de 10 veces por porcentaje molar del tipo de catión deseado con respecto a los moles de cationes de sodio para producir una chabasita de cationes mixtos. Los tipos de cationes son los descritos anteriormente. La cantidad de intercambio puede ajustarse repitiendo la reacción. Por ejemplo, cuando la chabasita catiónica mixta deseada es Li,NaCHA, se mezcla una composición de NaCHA monofásica que tiene una proporción de Si/Al de 1 a 2,2, como se ha descrito anteriormente, con un único exceso de 10 veces, por porcentaje en moles, de una solución acuosa 1 M de LiCl para producir una composición de Li, NaCHA. (Ver el Ejemplo 2c).

## EJEMPLOS

Las composiciones ejemplares descritas en la presente se han caracterizado de la siguiente manera. Se observa que los ejemplos 1, 2a y 5 no son de acuerdo con la invención. Además de medir sus propiedades de adsorción, se caracterizaron nuevas composiciones de zeolita mediante difracción de rayos X,  $^{29}Si$  NMR y análisis elemental utilizando ICP-OES.

Se generaron patrones de difracción de rayos X en polvo (XRD) para los ejemplos usando un difractor de rayos X Rigaku Miniflex. El instrumento está equipado con un tubo de rayos X Toshiba A-20 Cu.

La resonancia magnética nuclear de silicio ( $^{29}Si$  NMR) fue realizada por Spectral Data Services, Inc. El espectrómetro usado fue un sistema 270 NMR, que operaba a una frecuencia H-1 Larmor de 270,620 MHz, usando una sonda CPMAS Doty de 7 mm. Los espectros se obtuvieron usando un pulso de 45° con un retardo de 85

segundos entre pulsos. La deconvolución de los picos en los espectros también fue realizada por Spectral Data Services, Inc. A partir de las áreas relativas de los picos, se calculó la proporción de Si/Al usando la Ecuación 1.

$$\frac{Si}{Al} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{Si(nAl)}}{\sum_{n=0}^4 0.25 n I_{Si(nAl)}}$$

donde: Si/Al = proporción de silicio a aluminio, I = área relativa del pico de NMR.

Si<sub>(nAl)</sub> = Silicio con n átomos de aluminio como vecino más cercano unido a través del oxígeno.

n = Número de átomos de aluminio más cercanos representados por el pico de NMR.

El nivel de intercambio catiónico se determinó mediante análisis elemental usando métodos establecidos, que implicaron la disolución del sólido y el posterior análisis de la solución usando espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

### **Ejemplo 1: Síntesis directa de KCHA:**

**Tabla 2**

	Si/Al	NaY (g)	Al(OH) <sub>3</sub> (g)	KOH 4,25 M (ml)	H <sub>2</sub> O (ml)	Tiempo (días)	Composición nominal	Forma abreviada
1a	2.0	30,4	0,231	50	175	8	K <sub>12</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>72</sub>	KCHA (2,0)
1b	1,85	4,99	0,360	18	17	8	K <sub>12,6</sub> Al <sub>12,6</sub> Si <sub>23,4</sub> O <sub>72</sub>	KCHA (1,85)
1c	1,6	30,0	3,24	325	150	2	K <sub>14</sub> Al <sub>14</sub> Si <sub>22</sub> O <sub>72</sub>	KCHA (1,6)
1d	1,35	5,00	0,720	72	34	8	K <sub>15,3</sub> Al <sub>15,3</sub> Si <sub>20,7</sub> O <sub>72</sub>	KCHA (1,35)

Las composiciones ejemplares 1a a 1d que tienen la proporción de Si/Al mostrada se elaboraron de acuerdo con la Tabla 2 de acuerdo con el siguiente procedimiento:

Se añadieron Al(OH)<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O a un vaso de precipitados con una barra de agitación magnética y se cubrió con un plato de cristalización; la solución de Al(OH)<sub>3</sub> se calentó a 66°C y se agitó durante 15 minutos en una placa calefactora;

Se añadió NaY a un frasco de polipropileno de 250 ml. Se añadió al frasco la solución de Al(OH)<sub>3</sub>. El exceso de solución se lavó en el frasco con una pequeña cantidad (~10 ml) de agua desionizada.

Se añadió KOH al frasco.

El frasco se agitó vigorosamente durante un minuto y se selló.

La jarra se colocó en el horno a 95° C durante el tiempo asignado.

Las muestras resultantes se caracterizaron mediante análisis de XRD en polvo, <sup>29</sup>Si NMR e ICP-OES para que fueran chabasitas monofásicas esencialmente puras, predominantemente en forma de potasio, como se muestra en las FIGS. 1-8.

La Tabla 3 a continuación muestra la curva de cristalización para la composición de gel mostrada anteriormente en 1c, diseñada para dar CHA con Si/Al = 1,6. Los datos de la curva de cristalización muestran que la composición nominalmente de CHA 1.6 comienza a cristalizar en tan solo 0,3 días y sigue siendo la fase predominante durante más de 2 semanas en condiciones de cristalización.

Tabla 3

Curva de cristalización	
Días	Proporción de Si/Al de la CHA
0,3	CHA y NaY
1	1,6
2	1,71
4	1,59
6	1,63
9	1,67
13	1,69
15	1,71
17	1,14

**Ejemplo comparativo 1: Síntesis de CHA nominal (1,5) Través de la modificación de CHA (2,0)**

En este ejemplo comparativo, se intentó la síntesis de CHA (1,5) partiendo de CHA (2,0) y cristalizando a 75°C durante 3 días con hidróxido de aluminio e hidróxido de sodio. Esta preparación es análoga a la descrita por Kuznicki *et al.* para CHA (1,5). Después de filtrar y lavar con agua, el producto aislado se secó y se analizó por <sup>29</sup>Si NMR. El espectro de NMR se muestra en la FIG. 9 y muestra claramente evidencia de una mezcla de CHA (2,0) y CHA (1,0). El espectro no muestra la distribución estadística esperada de Si coordinada con 4, 3, 2 y 1 átomos de Al observados para la CHA pura (1,6) en la FIG. 6. Más bien, la traza muestra un pico anormalmente grande de Si coordinado con 4 átomos de Al, que es indicativo de CHA (1,0) y una distribución estadística más pequeña de picos alrededor de Si coordinado con 2 átomos de Al, indicativo de CHA (2,0). Los resultados son similares a los mostrados por Kuznicki. Los datos de absorción de gas para esta muestra se incluyen en la parte inferior de las tablas 4 y 5 y las FIGS. 10 y 11. El adsorbente de chabasita mixta que tiene dos proporciones de Si/Al diferentes muestra una tasa de absorción de O<sub>2</sub> relativamente alta y una selectividad moderada, pero para todas las absorciones de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y Ar, esta muestra presenta una región de absorción de gas no selectiva muy rápida y una región selectiva de absorción de gas más lenta indicativa de las 2 dimensiones de poro separadas para el material mezclado.

**Ejemplo 2: Intercambio catiónico de materiales de chabasita de potasio**

Tal como se cristalizan a partir de su preparación como se describe en el Ejemplo 1, las fases de chabasita de las chabasitas están predominantemente en su forma catiónica de potasio. Pueden prepararse otras formas catiónicas, incluyendo formas catiónicas mixtas, como se ejemplifica en los siguientes ejemplos.

**Ejemplo 2a: NaCHA:**

La forma KCHA de la chabasita, tal como la preparada en el Ejemplo 1, se mezcló con un exceso de 10 veces (en base a % en moles) de solución de cloruro de sodio 1 M a 90° C durante por lo menos 4 horas. Después de mezclar, se filtró el material. El mezclado (intercambio) de NaCl se repitió 9 veces para convertir completamente el material en NaCHA. Después del filtrado, el material se enjuagó 3 veces con un exceso de 3 veces (% en peso) de agua DI y se secó durante la noche a 90° C. La extensión del intercambio iónico se confirmó mediante espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

**Ejemplo 2b: K,NaCHA mixta:**

El intercambio de NaCHA de vuelta a KCHA es muy favorable, termodinámicamente. Para cada sustitución de catión de K deseada, se intercambia un único equivalente de cloruro de potasio 1 M con material de NaCHA (NaAl<sub>b</sub>Si<sub>(36-b)</sub>O<sub>72</sub>), tal como se preparó en el Ejemplo 2a, a 90°C durante por lo menos 4 horas. (Es decir, la proporción de K a Na es a:(b-a), donde *a* representa los moles de K y *b* representa los moles iniciales de NaCHA multiplicados por el número de cationes de sodio por celda unitaria de la composición de CHA). Luego el producto se filtra y se enjuaga 3 veces con un exceso de 3 veces (% en peso) de agua DI, antes de secar durante la noche a 90° C. La extensión del intercambio iónico se determina mediante la estequiometría del intercambio y se confirma mediante espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) para 3K,NaCHA. Por tanto, para un KNa<sub>(b-1)</sub>Al<sub>b</sub>Si<sub>(36-b)</sub>O<sub>72</sub>, se mezcla 1 equivalente de NaCHA con 1 equivalente de cloruro de potasio (KCl) 1 M, 1 equivalente de Na se reemplaza por 1 equivalente de K para producir 1 equivalente de KNa<sub>(b-1)</sub>Al<sub>b</sub>Si<sub>(36-b)</sub>O<sub>72</sub> (K,NaCHA). Para K<sub>2</sub>Na<sub>(b-2)</sub>Al<sub>b</sub>Si<sub>(36-b)</sub>O<sub>72</sub> (2K,NaCHA), se mezcla 1 equivalente de NaCHA con 2 equivalentes de KCl para producir K<sub>2</sub>Na<sub>(b-2)</sub>Al<sub>b</sub>Si<sub>(36-b)</sub>O<sub>72</sub>. Para K<sub>3</sub>Na<sub>(b-3)</sub>Al<sub>b</sub>Si<sub>(36-b)</sub>O<sub>72</sub> (3K,NaCHA), se mezcla 1 equivalente de NaCHA con 3 equivalentes de KCl para producir K<sub>3</sub>Na<sub>(b-3)</sub>Al<sub>b</sub>Si<sub>(36-b)</sub>O<sub>72</sub>. De manera similar, pueden obtenerse niveles adicionales de potasio. El intervalo de *b* viene dictado por las proporciones de Si/Al de las composiciones de esta invención y, por lo tanto, *b* varía de 11,25 a 18 y preferiblemente de 12,8 a 15,3 para las composiciones de esta invención.

**Ejemplo 2c: Li,NaCHA mixta:**

5 La forma NaCHA de la chabasita se intercambi6 una vez con un exceso de 10 veces (en base a % en moles) de soluci6n de cloruro de litio 1 M a 90° C durante por lo menos 6 horas. Despu6s del intercambio, se filtr6 el material. El intercambio de LiCl se repiti6 2 veces para convertir parcialmente el material en una Li,NaCHA mixta. Despu6s de filtrar, el material se enjuag6 3 veces con un exceso de 3 veces (% en peso) de agua DI y se sec6 durante la noche a 90° C.

**Ejemplo 3: Medidas de absorci6n de la tasa de adsorci6n**

15 Las propiedades de transferencia de masa de los adsorbentes se evaluaron usando un aparato de adsorci6n volum6trica est6ndar. El experimento consisti6 en exponer una muestra de adsorbente, que inicialmente est6 al vaci6 y a 30° C, a una cantidad medida de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> o Ar a 760 Torr (101 kPa). A continuaci6n, se sigui6 el cambio de presi6n en funci6n del tiempo. Luego se resta un historial de presi6n similar usando el mismo peso de perlas de cuarzo en lugar de la muestra de adsorbente de los datos de tiempo de presi6n para obtener un gr6fico de la cantidad de gas adsorbido en funci6n del tiempo. A partir de la pendiente inicial de la curva de absorci6n, puede obtenerse un par6metro de difusi6n para el gas de prueba en unidades de tiempo inverso (seg<sup>-1</sup>).

20 Puede definirse una capacidad de pseudo-equilibrio para una muestra de adsorbente dada durante el marco temporal del experimento de la siguiente manera. La ca6da de presi6n de un gas sobre una muestra de adsorbente que pesa 2,2 g se mide comenzando en 760 Torr (101 kPa) hasta que la velocidad de ca6da de presi6n es <1 Torr/min. Una P<sub>max</sub> define la ca6da de presi6n total o la absorci6n de gas sobre una muestra de 2,2 g de adsorbente despu6s de restar la ca6da de presi6n de la muestra en blanco de perlas de vidrio. La P<sub>max</sub>, junto con el volumen del sistema, define por tanto una capacidad de pseudo-equilibrio, y estos valores se dan para varios adsorbentes en la Tabla 5.

30 La teor6a detr6s de la derivaci6n del par6metro de difusi6n viene dada por el modelo de difusi6n de Fickian, que es un caso especial de un modelo de fuerza motriz potencial qu6mica m6s riguroso para el transporte de adsorbato dentro de la part6cula adsorbente. Tambi6n se considera el efecto del volumen del sistema finito sobre la cin6tica general. La forma anal6tica del modelo viene dada por:

$$35 \quad f(t) = 1 - 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{D_c P_n^2 t}{r_c^2}\right)}{1 - \gamma + (1 - \gamma) P_n^2}$$

40 Donde  $f(t)$  es la absorci6n fraccional,  $D_c$  es la difusividad intracristalina,  $r_c$  es el radio del cristal (escala de longitud de difusi6n),  $t$  es el tiempo,  $\gamma$  es la fracci6n de adsorbato finalmente adsorbida por el adsorbente y  $P_n$  es las ra6ces distintas de cero de:

$$45 \quad \tan P_n = \frac{3 P_n}{3 + \left(\frac{1}{\gamma} - 1\right) P_n^2}$$

50 como se expone en Ruthven, D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley and Sons, Nueva York, 1984.

55 Se midieron los par6metros de selectividad cin6tica para las composiciones de CHA de esta invenci6n y se compararon con otras zeolitas y materiales de tamiz molecular de carbono (CMS) probados internamente y de la bibliograf6a. Todas las muestras de chabasita descritas en la presente se activaron al vaci6 (<10 mPa) a 400° C durante 8 horas para eliminar el agua y el CO<sub>2</sub> antes de las mediciones de adsorci6n. Los resultados se compilan en la Tabla 4:

Tabla 4

Muestra	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ar	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /Ar
Descripción	D/r <sup>2</sup>	D/r <sup>2</sup>	D/r <sup>2</sup>		
	(s <sup>-1</sup> )	(s <sup>-1</sup> )	(s <sup>-1</sup> )		
Pellets CMS	8.87E-03	2.43E-04	1.37E-04	36,50	64,70
Polvo 4A	4.86E-01	1.91E-02	3.03E-02	25.40	16.00
NaCHA (1,6)	3.23E-03	2.10E-04	1.60E-04	15.00	20.00
NaCHA (1.5): mezcla de CHA (1.0 y 2.0)	6.76E-02	2.64E-03	2.34E-03	26.00	29.00
KCHA (1,6)	1.00E-04	1.00E-04	1.20E-05	1,00	8,00
KNa <sub>13</sub> Al <sub>14</sub> Si <sub>22</sub> O <sub>72</sub> (K,NaCHA (1.6))	3.89E-02	1.41E-03	7.50E-04	28.00	52,00
K <sub>2</sub> Na <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> Si <sub>22</sub> O <sub>72</sub> (2K,NaCHA (1.6))	9.33E-02	4.27E-03	3.67E-03	22.00	25.00
K <sub>3</sub> Na <sub>11</sub> Al <sub>14</sub> Si <sub>22</sub> O <sub>72</sub> (3K,NaCHA (1.6))	1.17E-01	2.01E-03	1.13E-03	58,00	104,00
Na <sub>3</sub> LiCHA (1,6)	6.04E-02	5.33E-03	3.88E-03	11.00	16.00
RS10	9.94E-03	1.60E-04	2.78E-04	35,00	35,00
Ba-RPZ-3	2.43E-03		4.00E-04	1,00	6,00
K <sub>6</sub> Na <sub>8</sub> Al <sub>14</sub> Si <sub>22</sub> O <sub>72</sub> (6K,NaCHA (1.6))	1.54E-02	2.60E-04	2.10E-04	59,00	73,00
K <sub>4</sub> Na <sub>10</sub> Al <sub>14</sub> Si <sub>22</sub> O <sub>72</sub> (3K,NaCHA (1.6))	4.26E-02	7.70E-04	4.00E-04	55,00	106,00
KCHA (2.0)	3.70E-04	7.20E-04	2.30E-04	0,50	1,50
NaCHA (2,0)	4.35E-01	6.62E-02	9.81E-02	6,60	4.43
K <sub>4</sub> Na <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>72</sub> (4K,NaCHA (2.0))	1.45E-02	1.26E-03	1.28E-03	11,50	11.30
K <sub>3</sub> Na <sub>9</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>72</sub> (4K,NaCHA (2.0))	5.08E-02	2.34E-03	2.38E-03	21.00	21.00
NaCHA (1,4)	6.80E-04	3.90E-04	4.10E-04	1,70	1,60
K <sub>2</sub> Na <sub>13</sub> Al <sub>15</sub> Si <sub>21</sub> O <sub>72</sub> (2K,NaCHA (1.4))	5.89E-03	1.46E-03		4,00	

Las composiciones entre paréntesis representan la nomenclatura abreviada de las fórmulas químicas enumeradas anteriormente.

Cuando están disponibles, los datos de equilibrio para estos mismos materiales se tabulan en la Tabla 5:

Tabla 5

Muestra	O <sub>2</sub>		N <sub>2</sub>		Capacidad de O <sub>2</sub> */		Ar		Capacidad de O <sub>2</sub> */	
	Pmax (torr)	Capacidad* (mmol/g)	Pmax (torr)	Capacidad* (mmol/g)	Pmax (torr)	Capacidad de N <sub>2</sub> * (mmol/g)	Pmax (torr)	Capacidad* (mmol/g)	Pmax (torr)	Capacidad de Ar* (mmol/g)
Pellets CMS	107.3	0.222	107.2	0.221		1.00				
Polvo 4A	41.8	0.086	113.1	0.234		0.37				
NaCHA (1.6)	51	0.1	81	0.16		0.63	21	0.041		2.40
Mezcla NaCHA (1.5)	45	0.09	107	0.21		0.43	36	0.07		1.30
KCHA (1.6)	nulo	nulo	nulo	nulo			nulo	nulo		
KNa <sub>13</sub> Al <sub>14</sub> Si <sub>22</sub> O <sub>72</sub> (K, NaCHA (1.6))	72	0.14	140	0.28		0.51	57	0.11		1.30
K <sub>2</sub> Na <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> Si <sub>22</sub> O <sub>72</sub> (2K, NaCHA (1.6))	68	0.13	136	0.26		0.50	64	0.12		1.10
K <sub>3</sub> Na <sub>11</sub> Al <sub>14</sub> Si <sub>22</sub> O <sub>72</sub> (3K, NaCHA (1.6))	69	0.14	144	0.29		0.48	68	0.13		1.00
Na <sub>1</sub> LiCHA (1.6)	42	0.082	109	0.22		0.39	35	0.069		1.20
RS10										
Ba-RPZ-3		0.17						0.15		1.10
K <sub>6</sub> Na <sub>8</sub> Al <sub>14</sub> Si <sub>22</sub> O <sub>72</sub> (6K, NaCHA (1.6))	59	0.11	129	0.26		0.42	46	0.085		1.29
K <sub>4</sub> Na <sub>10</sub> Al <sub>14</sub> Si <sub>22</sub> O <sub>72</sub> (4K, NaCHA (1.6))	60	0.11	120	0.24		0.46	58	0.11		1.00
KCHA (2.0)	7.00	0.014	12	0.024		0.58	2	0.004		3.50
NaCHA (2.0)	51.00	0.10	113	0.23		0.41	49	0.1		0.95
K <sub>4</sub> Na <sub>8</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>72</sub> (4K, NaCHA (2.0))	71.00	0.14	137	0.28		0.50	61	0.12		1.17
K <sub>3</sub> Na <sub>9</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>72</sub> (3K, NaCHA (2.0))	77.00	0.14	156	0.28		0.50	68	0.12		1.17
NaCHA (1.4)	44.00	0.08	32	0.06		1.30	10.00	0.02		4.40
K <sub>2</sub> Na <sub>13</sub> Al <sub>15</sub> Si <sub>21</sub> O <sub>72</sub> (3K, NaCHA (1.4))	27.00	0.05	34	0.06		0.83				

Pmax define la caída de presión o la absorción de gas sobre una muestra de 2,2 g de adsorbente después de restar la caída de presión de la muestra en blanco de perlas de vidrio. La Pmax, junto con el volumen del sistema, define así una capacidad de pseudo-equilibrio(\*) de una muestra de adsorbente dada durante el período de tiempo del experimento.

5

Los datos de temperatura ambiente en la Tabla 5 y las FIGS. 9 y 10 muestran que las fases de CHA homogéneas con Si/Al ~1,6 y que contienen mezclas de iones de sodio y potasio como cationes extra-estructurales que son únicas entre todos los materiales informados y probados en términos de su alta selectividad de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>/Ar. Las composiciones 3K,NaCHA (1,6); 4K,NaCHA (1,6); y 6K,NaCHA (1,6) muestran la selectividad cinética más alta de cualquiera de los materiales probados y tasas de absorción de O<sub>2</sub> más altas que todas las zeolitas excepto la zeolita 4A. Por el contrario, la NaCHA de catión único (1,6) muestra una selectividad mucho más pobre a una tasa de absorción de O<sub>2</sub>, aproximadamente 30 veces más lenta que el material 3K,NaCHA (1,6). KCHA (1,6) es mucho más lenta aún y eficazmente excluye O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y Ar. Esta sorprendente optimización de tanto las selectividades cinéticas como de las tasas de absorción de oxígeno se ve aún más claramente en las FIGS. 12 y 13, donde la selectividad cinética de O<sub>2</sub>/Ar y O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y la tasa de absorción de O<sub>2</sub> se representan frente al nivel de intercambio de potasio o el número de iones de potasio en NaCHA (1,6). De nuevo, se observan valores máximos de selectividad cinética y tasa para las composiciones de K, NaCHA (1,6) mixtas. Sin pretender estar limitado por ninguna teoría, se cree que estas composiciones mixtas crean dimensiones de poro regulares que están finamente ajustadas para el O<sub>2</sub>, lo que les permite migrar a través del poro más rápidamente a la vez que limita la tasa de absorción de N<sub>2</sub> y Ar.

10

15

20

CMS y otras zeolitas informadas y MOF Ba-RPZ-3 muestran peores selectividades a tasas más lentas, con la excepción de la zeolita 4A. Mientras que la zeolita 4A muestra una absorción de O<sub>2</sub> muy rápida, su selectividad para la adsorción de O<sub>2</sub> frente a Ar es mucho menor que la de 3K,NaCHA (1,6).

25

Los datos de equilibrio en la Tabla 5 muestran que, además de una mayor tasa de absorción de oxígeno y selectividad cinética para O<sub>2</sub> sobre N<sub>2</sub> y Ar, los materiales mezclados de K,NaCHA (1,6) tienen un 40% más de capacidad de O<sub>2</sub> a 30° C que otras composiciones de CHA.

30

A proporciones de Si/Al inferiores a 1,5, por ejemplo 1,4, se observó que a temperaturas ambientales, las tasas de absorción de O<sub>2</sub> disminuyen significativamente en comparación con los materiales de CHA con Si/Al > 1,5. NaCHA (1,4) mostró una tasa de absorción de O<sub>2</sub> muy lenta con una absorción de N<sub>2</sub> similar, mientras que excluía eficazmente el Ar. La incorporación de 2 cationes de potasio en la celda unitaria del NaCHA (1,4) para preparar 2K,NaCHA (1,4) o K<sub>2</sub>Na<sub>13</sub>Al<sub>15</sub>Si<sub>21</sub>O<sub>72</sub> llevó de nuevo a un comportamiento inesperado de absorción de gas. Las tasas generales de absorción de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> aumentaron, pero, mientras que el N<sub>2</sub> mostró una tasa de absorción uniforme de 0,001 seg<sup>-1</sup>, O<sub>2</sub> mostró dos regiones de absorción: una mucho más rápida que la de N<sub>2</sub> y una segunda mucho más lenta. La absorción total de O<sub>2</sub> fue aproximadamente equivalente a la captación de N<sub>2</sub>. Por el contrario, los materiales de CHA de Si/Al más altos típicamente adsorben el doble de N<sub>2</sub> que de O<sub>2</sub>. Aunque no se pretende limitarse la teoría, las mediciones de absorción sugieren que la adición de dos cationes de potasio a la celda unitaria lleva a nuevos sitios en la estructura de CHA que se vuelven accesibles al O<sub>2</sub> y no al N<sub>2</sub>, lo que puede ayudar a explicar por qué las capacidades de O<sub>2</sub> de 3K,NaCHA (1,6) también son aproximadamente un 30% más altas que NaCHA (1,6) a temperatura ambiente.

40

#### **Ejemplo 4: Adsorción a baja temperatura**

45

Se midieron isotermas de baja temperatura en las muestras de CHA con Si/Al en el intervalo de 1,3 a 2 en forma de sodio a 175K. Se usó un baño de agua helada de metanol y nitrógeno líquido para obtener 175 K durante un período de por lo menos 5 horas. Tener en cuenta que se usaron 2 o 3 adiciones de nitrógeno líquido periódicamente para mantener la temperatura constante. Las capacidades de pseudoequilibrio de cada gas atmosférico a 1 atm (101 kPa) en las muestras se representan con respecto a la proporción de Si/Al en la FIG. 14. En esta figura también se representa la selectividad de O<sub>2</sub>/Ar. Estas capacidades de gas se consideran pseudoequilibrio porque a medida que la absorción de gas se acerca al equilibrio, la tasa de adsorción se vuelve más lenta que los límites de la duración del experimento. La unidad de adsorción registra las capacidades de pseudoequilibrio cuando la presión de la muestra cambia menos del 0,01% en 30 segundos. Las selectividades en la Figura 14 se calcularon tomando la proporción de las capacidades de pseudoequilibrio de gas puro a 1 atm. En CHA 2.0, las capacidades de adsorción son más altas, con el N<sub>2</sub> teniendo el valor más alto, seguido por el O<sub>2</sub> y luego el Ar. Cuando la proporción de Si/Al cae a 1,85, este orden se cambia y el N<sub>2</sub> ya no se adsorbe con tanta fuerza como el O<sub>2</sub>, lo que sugiere la exclusión parcial del N<sub>2</sub>. A medida que disminuye la proporción de Si/Al, la selectividad de O<sub>2</sub>/Ar aumenta y es mayor en Si/Al = 1,35. Esta selectividad mejorada surge porque Ar está siendo excluido más completamente de la muestra a bajas proporciones de Si/Al. Sorprendentemente, la capacidad de O<sub>2</sub> de estas muestras permanece alta a 175 K incluso cuando el Si/Al disminuye. Cabe señalar que todas las muestras son chabasita monofásica, sintetizada directamente a partir de la conversión de zeolita tipo Y.

55

60

Los ejemplos anteriores son de naturaleza ilustrativa solamente y no se pretende que demuestren las composiciones de chabasita modificadas descritas en la presente, los métodos para elaborarlas y su uso potencial para separar el O<sub>2</sub> de corrientes que contienen oxígeno.

**Ejemplo 5: Producción de argón mediante PSA de vapor frío con NaCHA (1,6)**

El método y los sistemas descritos en Solicitud de Patente de Estados Unidos N° de Serie 15/049704, titulada Method for Argon Production Via Cold Pressure Swing Adsorption (N° de Expediente 07941), que emplea un proceso PSA de argón frío de 2 lechos y 8 pasos que se muestra en FIG. 15 se usa para calcular indicadores de rendimiento del proceso en forma de recuperación y productividad de producto primario (Ar) usando adsorbente de NaCHA (1,6). Cada lecho de adsorción empaquetado con 115,4 kg de adsorbente tiene 2,44 m de largo y 0,30 m de diámetro. El ciclo de PSA se opera siguiendo la secuencia que se muestra en la FIG. 15 a una presión y una temperatura de 4,96 bar y -100° C, respectivamente. Suponiendo que el lecho se haya presurizado anteriormente al nivel de presión más alto del ciclo con gas de producto primario (Ar purificado), la mezcla de gas de alimentación que contiene un 94,95% en moles de Ar, 5% en moles de O<sub>2</sub> y el resto de N<sub>2</sub> se introduce en el extremo de entrada del lecho y el gas no adsorbido (principalmente Ar) se descarga desde el extremo de salida del lecho. El paso de alimentación continúa hasta que la zona de transferencia de masa del componente preferentemente adsorbido (O<sub>2</sub>) alcanza el extremo de salida del lecho sin romperse sustancialmente a través de él. El caudal durante el paso de alimentación (Paso 1) se mantiene en 32,77 Nm<sup>3</sup>/h y el gas efluente contiene 2,0 ppm de O<sub>2</sub> a casi la presión de alimentación y la temperatura se extrae del tanque de producto (Tanque A) como corriente 11 (FIG. 15) a una tasa de 15,55 Nm<sup>3</sup>/h. A la terminación del paso de alimentación, el lecho está conectado con el 2° lecho sometido al paso de represurización de ecuilización de la presión (Paso 6) y una parte del vacío así como el gas desorbido se transfiere desde el extremo de producto del 1° lecho al extremo de producto del 2° lecho, disminuyendo así la presión del 1° lecho a aproximadamente 4,36 bar al final de este paso (Paso 2). Después del paso 2, se introduce un paso de despresurización de ecuilización de doble extremo (Paso 3 en la FIG. 15) para transferir más gases coadsorbidos y vacíos desde el 1° lecho al 2° lecho desde ambos extremos del lecho y, por lo tanto, la presión del 1° lecho desciende a aproximadamente 3,12 bar. La represurización de dos extremos puede realizarse conectando los extremos superiores de las columnas y el extremo medio o inferior del primer lecho al extremo inferior del segundo lecho. Luego, la columna se despresuriza a contracorriente (Paso 4) y después se purga (Paso 5) a contracorriente con gas de producto primario a 1,32 bar (donde la presión ambiental es 1,013 bar). Después del paso de purga, la columna se presuriza posteriormente a través de los pasos de ecuilización de presión (Pasos 6 y 7) y presurización (Paso 8) para recuperar el nivel de presión para el inicio y la repetición del ciclo mencionado anteriormente. Con todos los pasos, el ciclo completo se completa en 550 segundos. La recuperación de argón libre de O<sub>2</sub> (principalmente) neta del gas de alimentación es del 49,97% y la productividad es de 43,74 Nm<sup>3</sup>/ h/m<sup>3</sup> lecho (FIG. 16). Esto demuestra que el proceso propuesto puede usarse para eliminar O<sub>2</sub> de un gas de alimentación a baja temperatura con una chabacita de NaCHA (1,6). La eliminación adicional de N<sub>2</sub> puede lograrse opcionalmente mediante destilación o una segunda capa de adsorbente en el PSA.

**Ejemplo 6: Producción de argón a través de PSA a temperatura ambiente con 3K,NaCHA (1,6)**

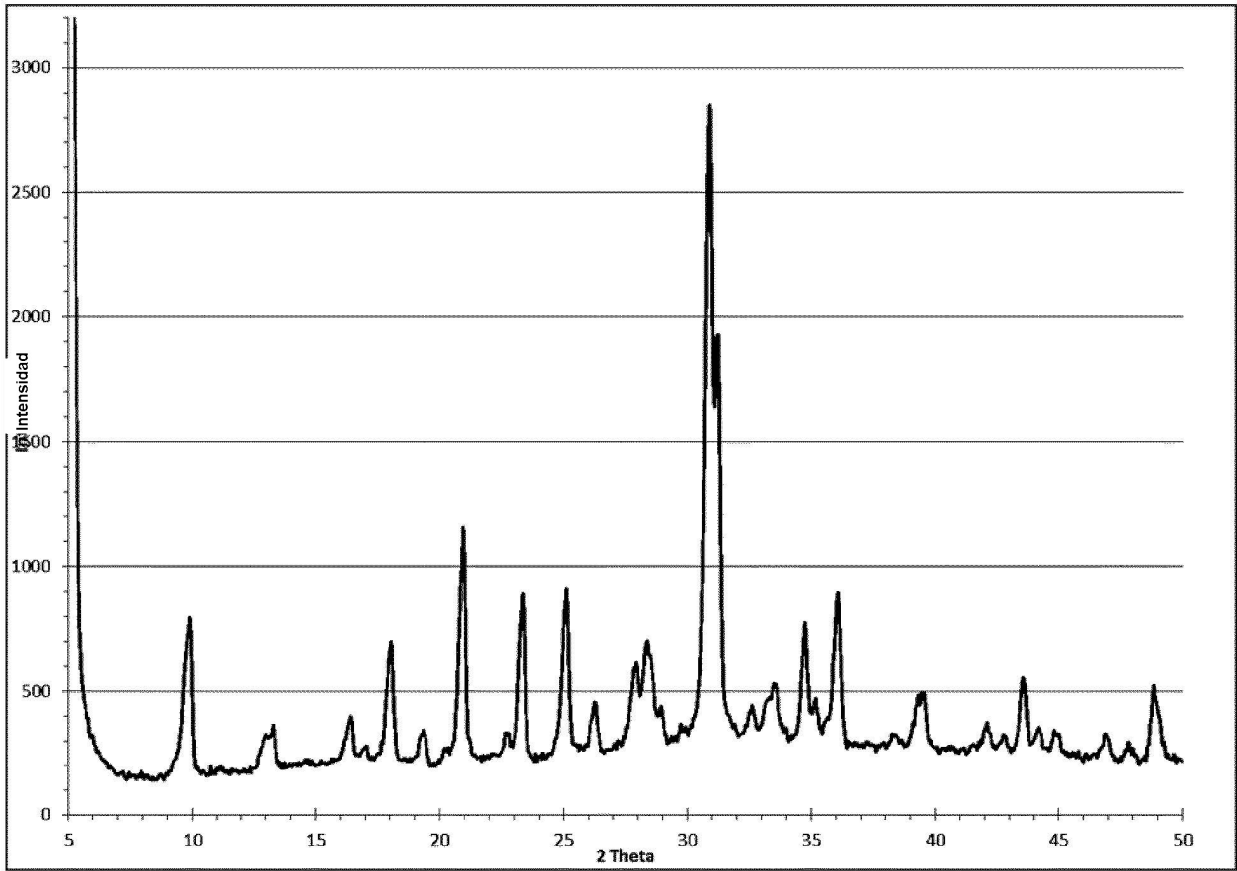
Se usa el proceso de PSA de 2 lechos y 8 pasos descrito anteriormente para la evaluación del rendimiento del proceso usando 3K,NaCHA (1,6) y CMS a 30° C. Para 3K,NaCHA (1,6) los niveles de presión más altos y más bajos se mantienen en aproximadamente 5,07 bar y 1,09 bar, respectivamente. Para CMS, los niveles de presión más altos y más bajos se mantienen en aproximadamente 7,22 bar y 1,15 bar, respectivamente. Los resultados de la simulación de PSA se muestran en la Tabla 4:

Adsorbente	% de recuperación de argón	Productividad Nm <sup>3</sup> /h/m <sup>3</sup> lecho
3K,NaCHA (1,6)	32.27	67.06
CMS	31.20	30,97

Los resultados demuestran que 3K,NaCHA (1,6) puede proporcionar el doble de productividad que el PSA de argón CMS a temperatura ambiente, a la vez que proporciona una recuperación similar. El rendimiento simulado de PSA de argón de 3K,NaCHA (1,6) también se logra con una presión de alimentación de solo 5 bar, en comparación con una presión de alimentación de 7,22 bar para CMS. Esta presión de alimentación más baja puede lograrse en plantas de destilación criogénica a partir de la presión de cabeza del líquido estático. La presión de alimentación de 7,22 bar requiere un compresor adicional.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un método para separar oxígeno de una corriente de fluido que contiene oxígeno, el método comprendiendo:  
poner en contacto la corriente de fluido que contiene oxígeno con un adsorbente de zeolita selectivo de oxígeno que  
comprende por lo menos un 90% de chabasita, en donde la chabasita es una chabasita monofásica que tiene una  
proporción de Si/Al de 1,2 a 1,8, y se selecciona de K,NaCHA y Li,NaCHA.
- 10 2. El método de la reivindicación 1, en el que el contacto comprende un proceso de adsorción por oscilación de  
presión (PSA).
3. El método de la reivindicación 2, en el que el proceso de PSA se opera a una temperatura de -20° C a 40° C.
4. El método de la reivindicación 2, en el que el proceso de PSA se opera a una temperatura de -186° C a -20° C.
- 15 5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el que el proceso de PSA se opera a una presión de  
alimentación de 2 bar a 20 bar.
- 20 6. El método de la reivindicación 5, en el que el proceso de PSA se opera a una presión de alimentación de 2 bar a 8  
bar.
7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en el que la corriente de fluido que contiene oxígeno  
comprende del 0,5% en moles de oxígeno al 49,5% en moles de oxígeno.
- 25 8. El método de la reivindicación 7, en el que la corriente de fluido que contiene oxígeno comprende del 2,5% en  
moles de oxígeno al 29,5% en moles de oxígeno.
9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la chabasita monofásica tiene  
una proporción de Si/Al de 1,35 a 1,6.
- 30 10. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que cada uno de los por lo menos dos tipos de  
cationes está en una proporción molar con respecto al Al de por lo menos 0,05.
- 35 11. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la chabasita se selecciona de 3K,NaCHA  
(1,6); 4K,NaCHA (1,6); 6K,NaCHA (1,6); 2K,NaCHA (1,4); y 1K,NaCHA (1,35).



**FIG. 1**

LINEA	PPM	REL_HT	ANCHURA	REL_AREA	FRACCION	LORENTZIAN
1	-109.410	14.564	105.22	8.98	0.025	
2	-104.539	54.002	139.26	50.64	0.353	
3	-98.934	92.240	158.98	100.00	0.385	
4	-93.619	47.424	150.81	46.44	0.262	
5	-89.245	9.940	127.14	9.45	0.424	

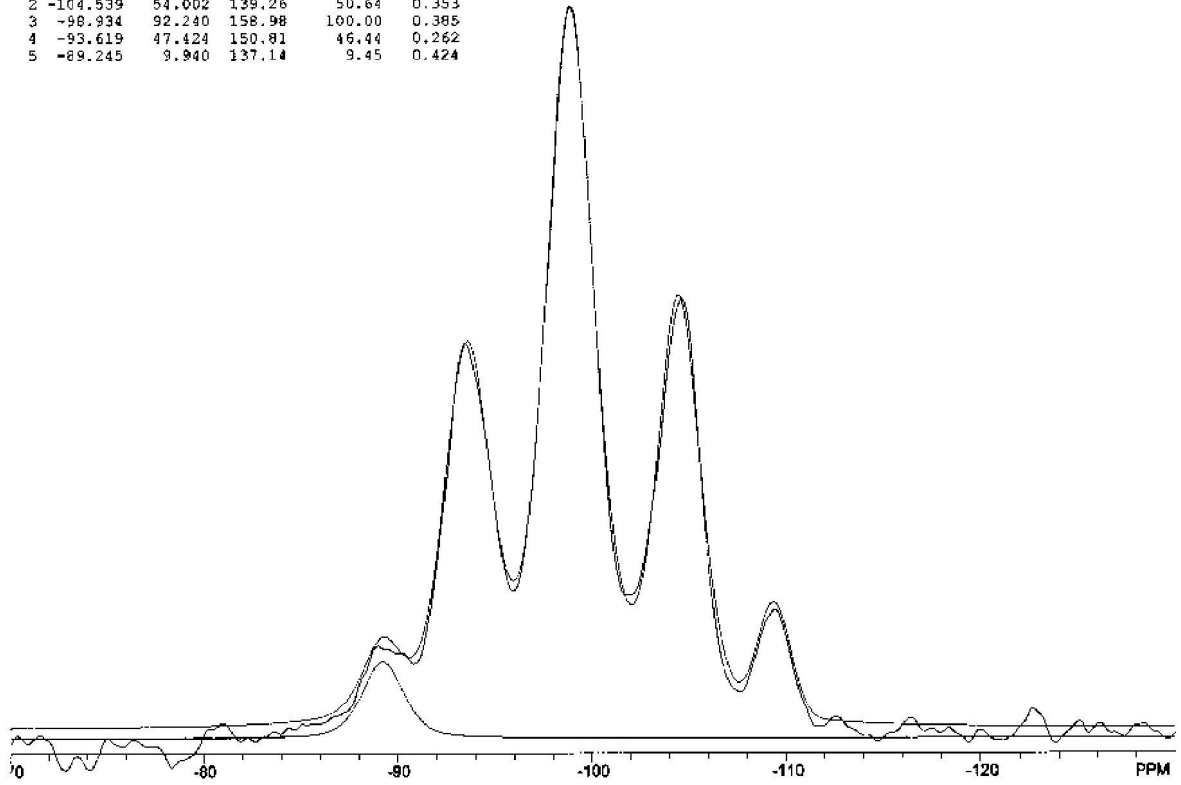


FIG. 2

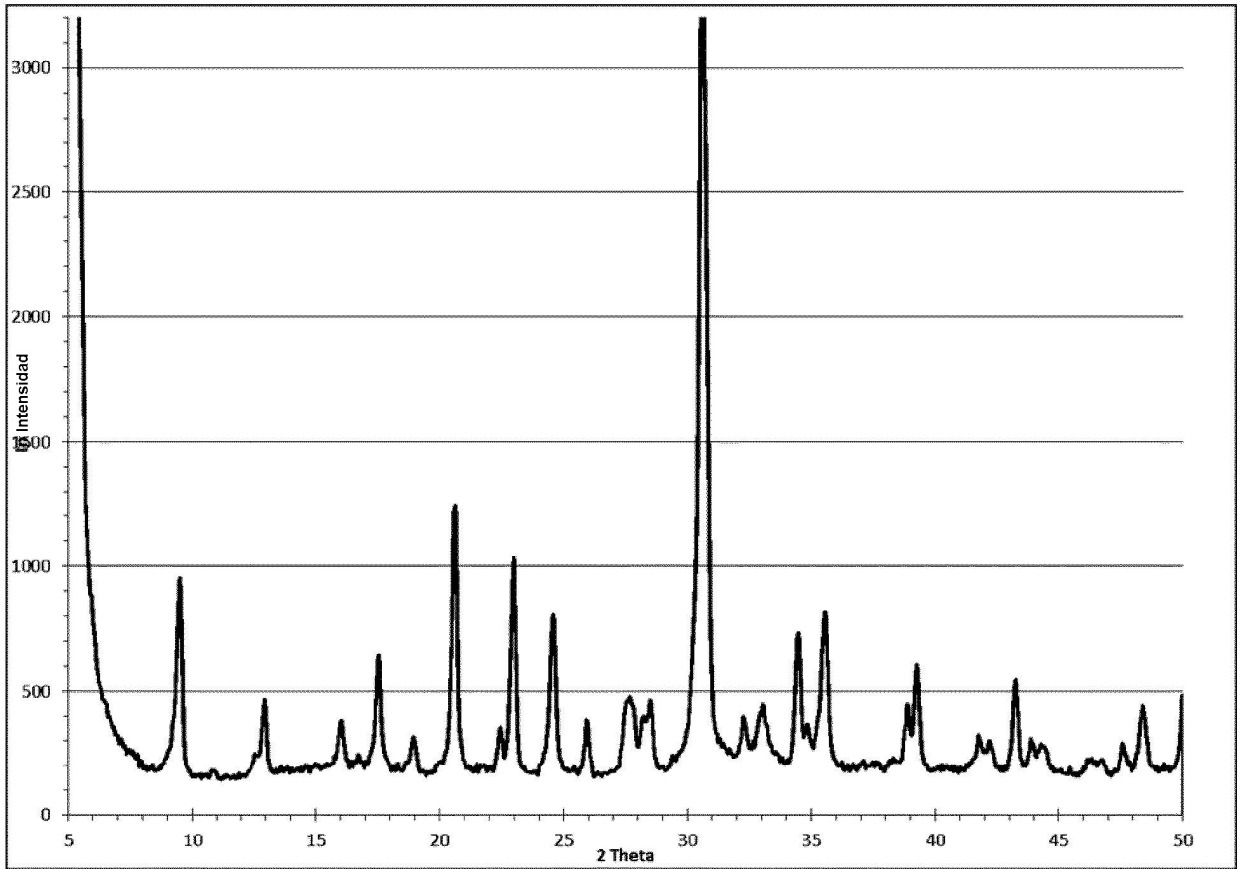


FIG. 3

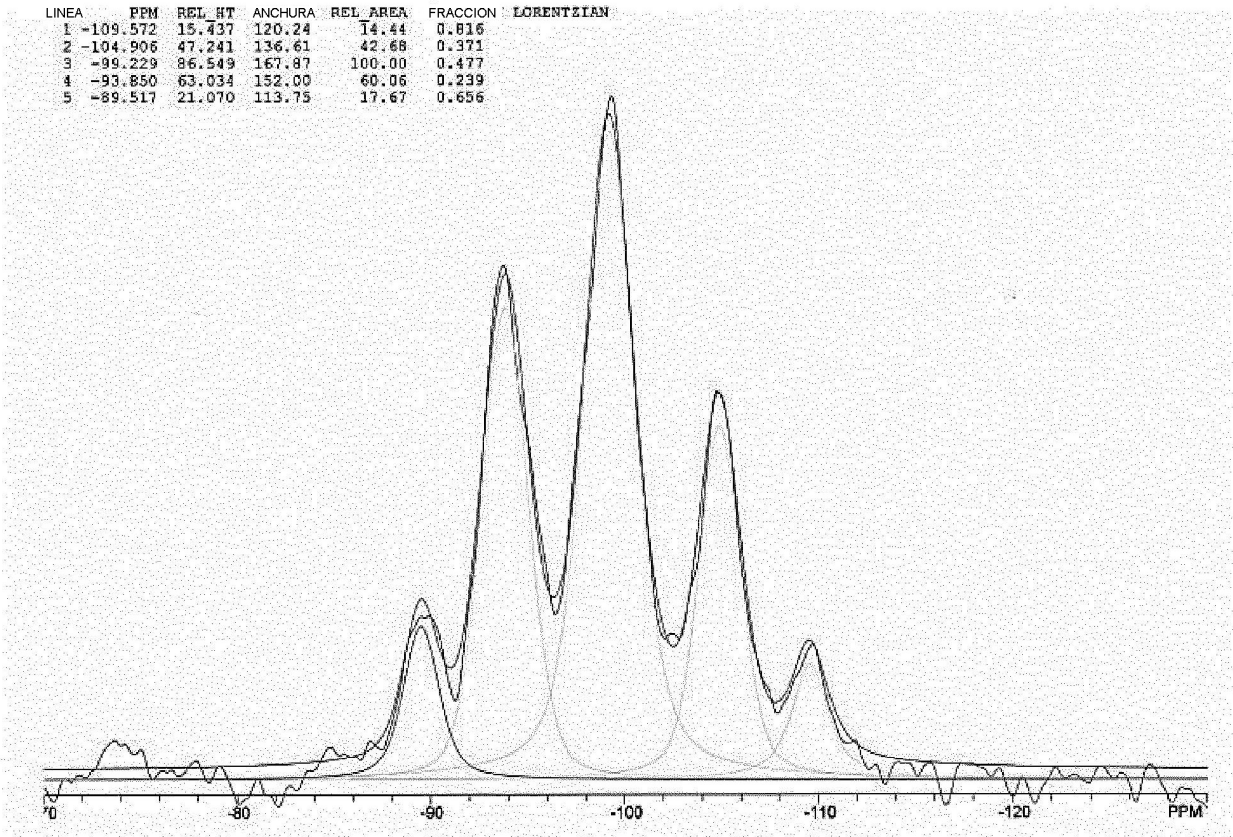


FIG. 4

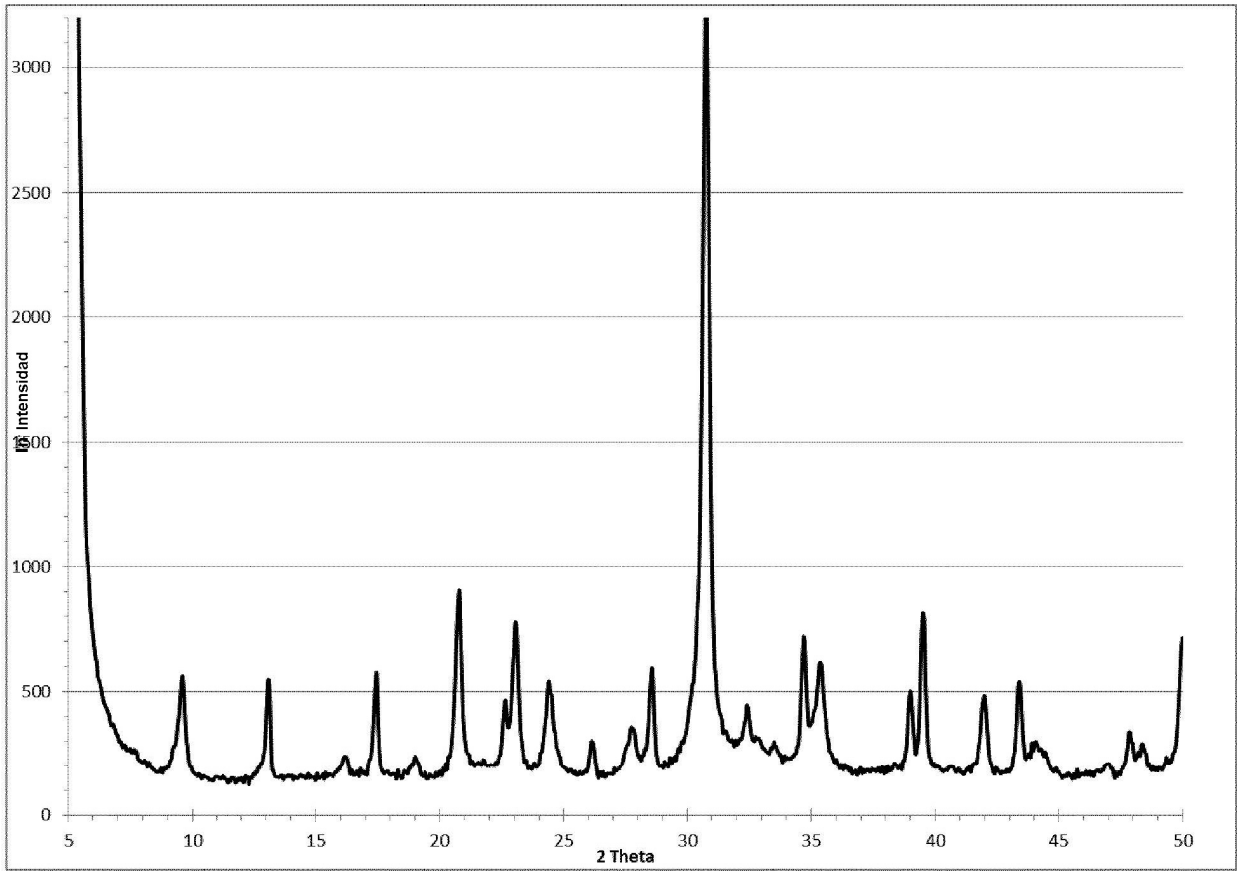


FIG. 5

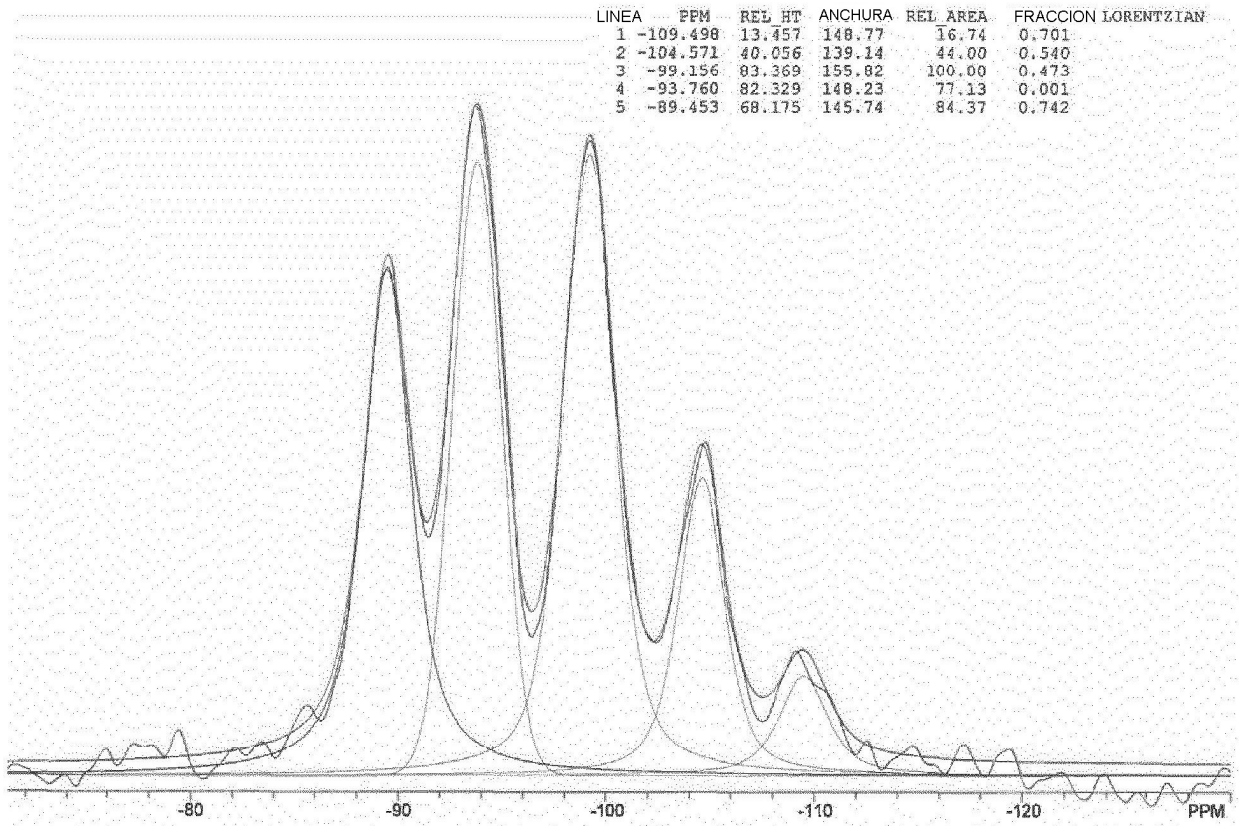


FIG. 6

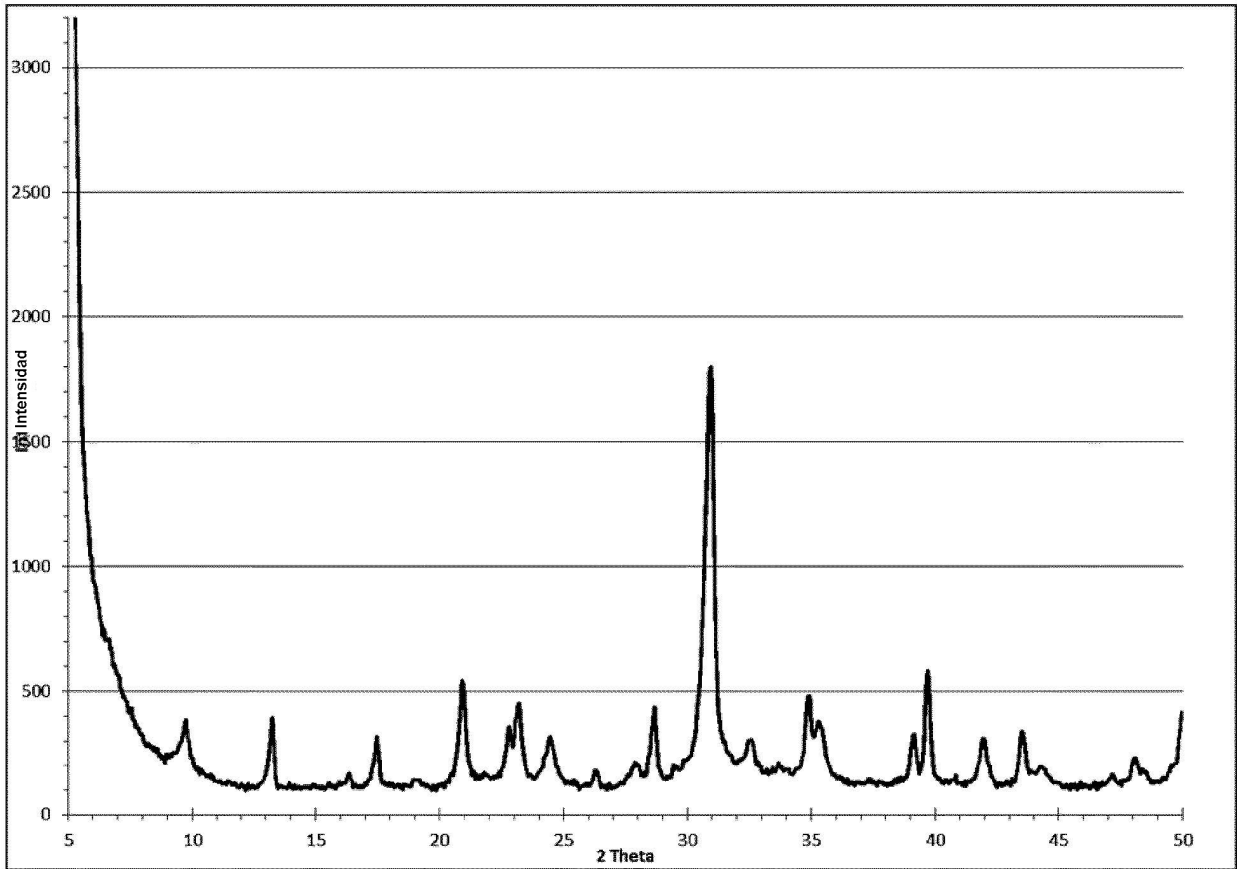


FIG. 7

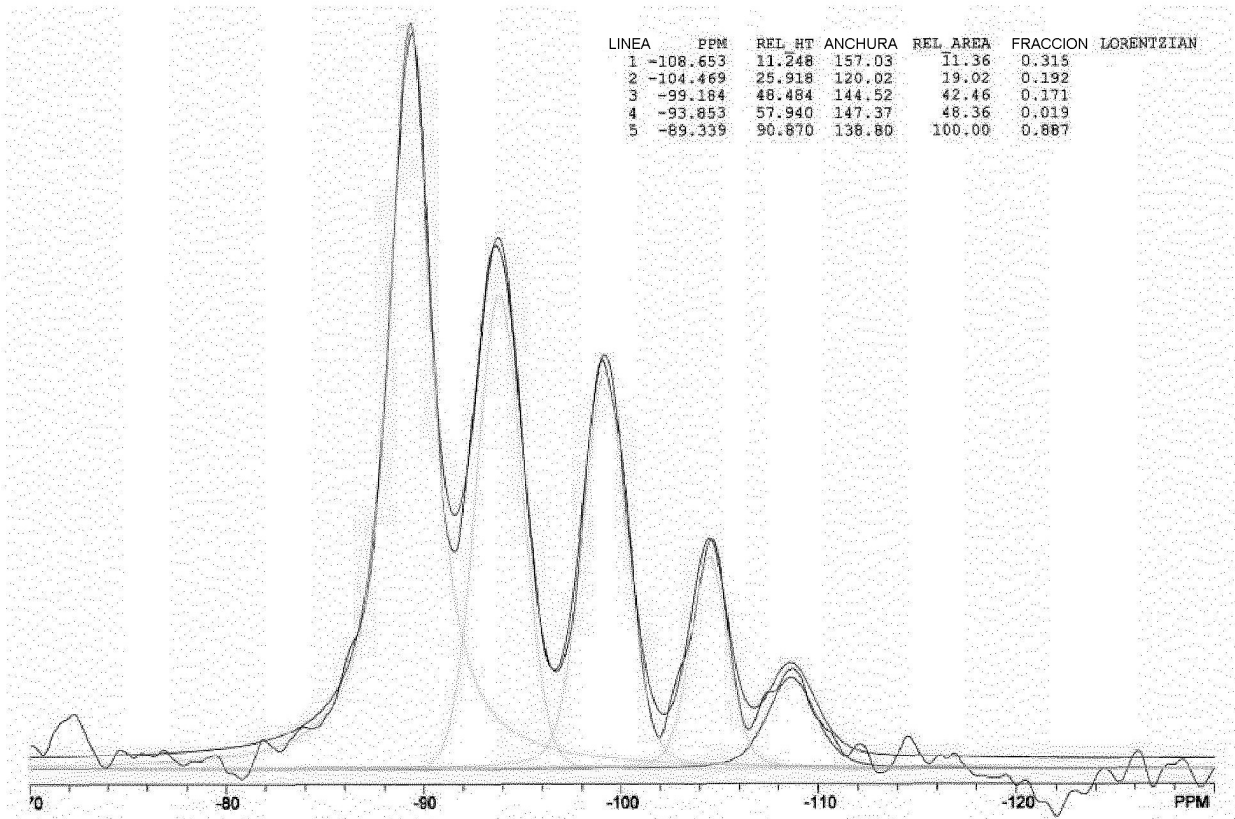


FIG. 8

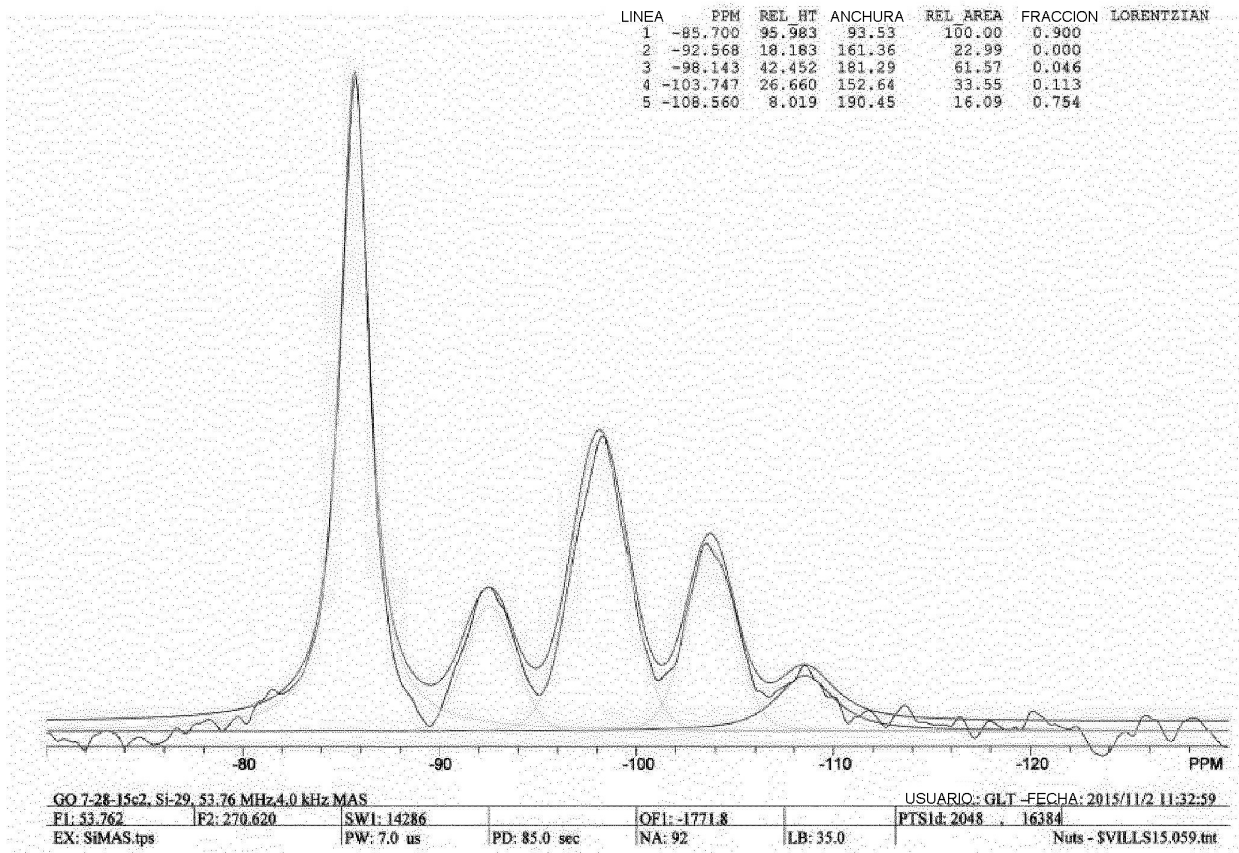


FIG. 9

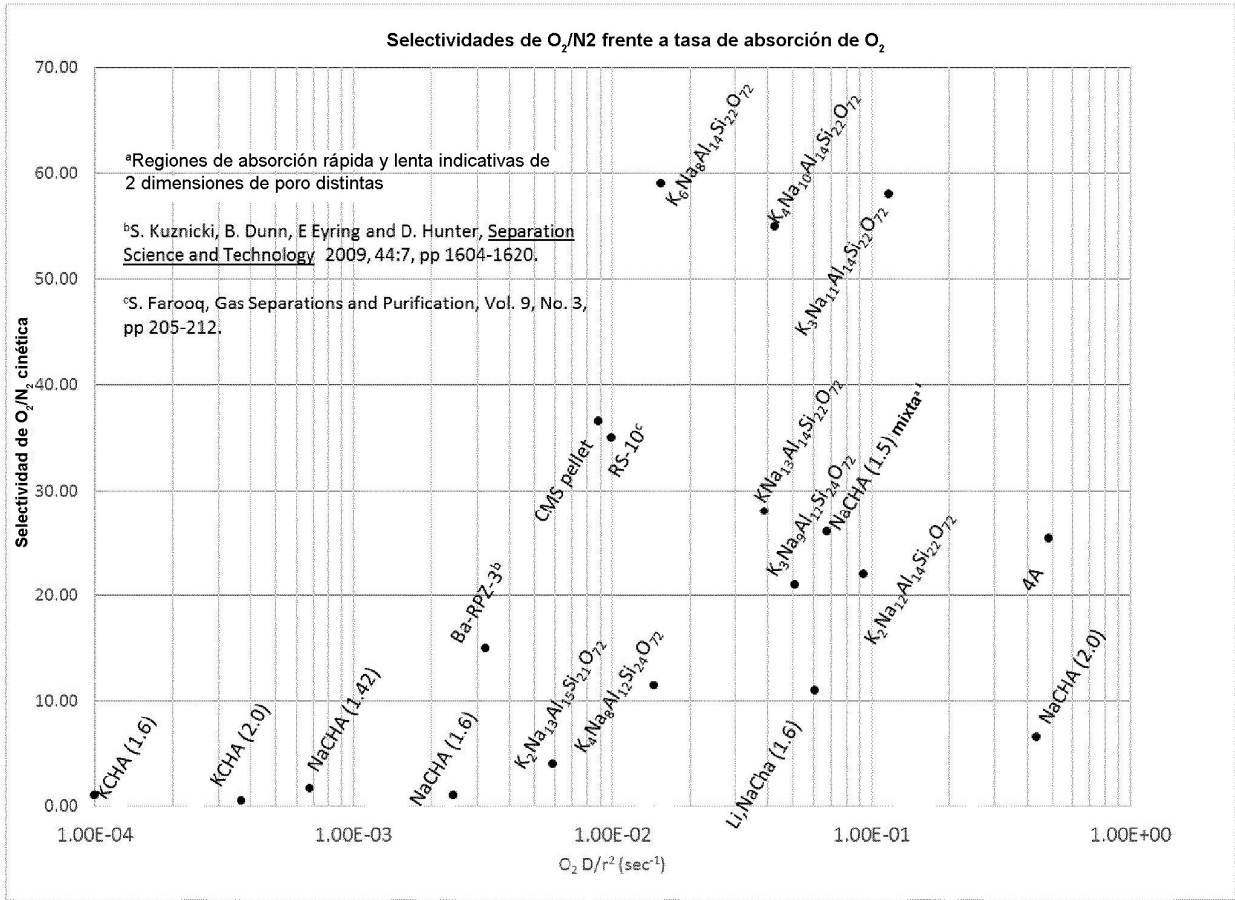
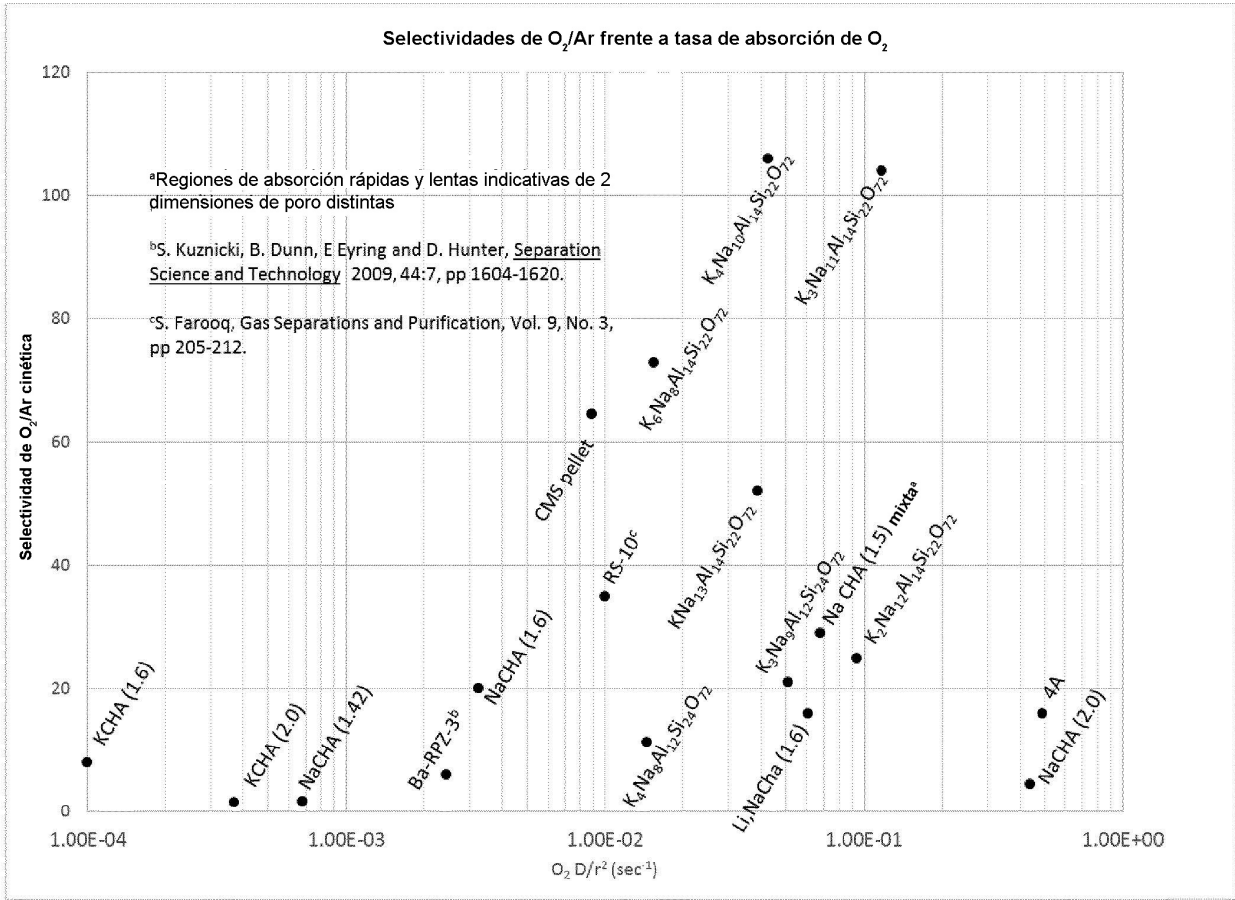


FIG. 10



**FIG. 11**

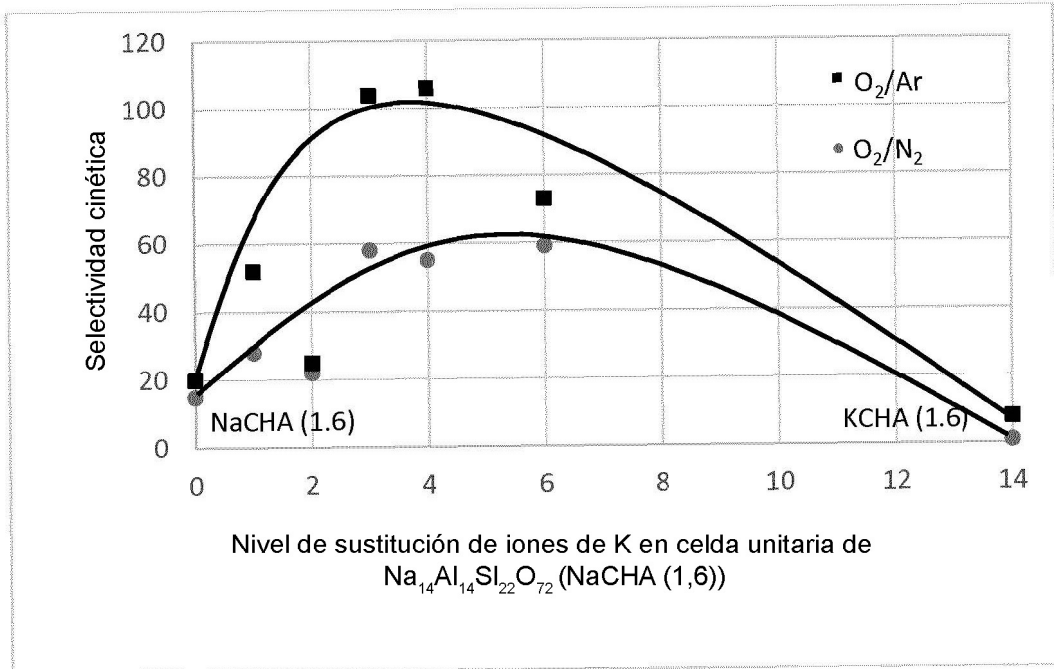


FIG. 12

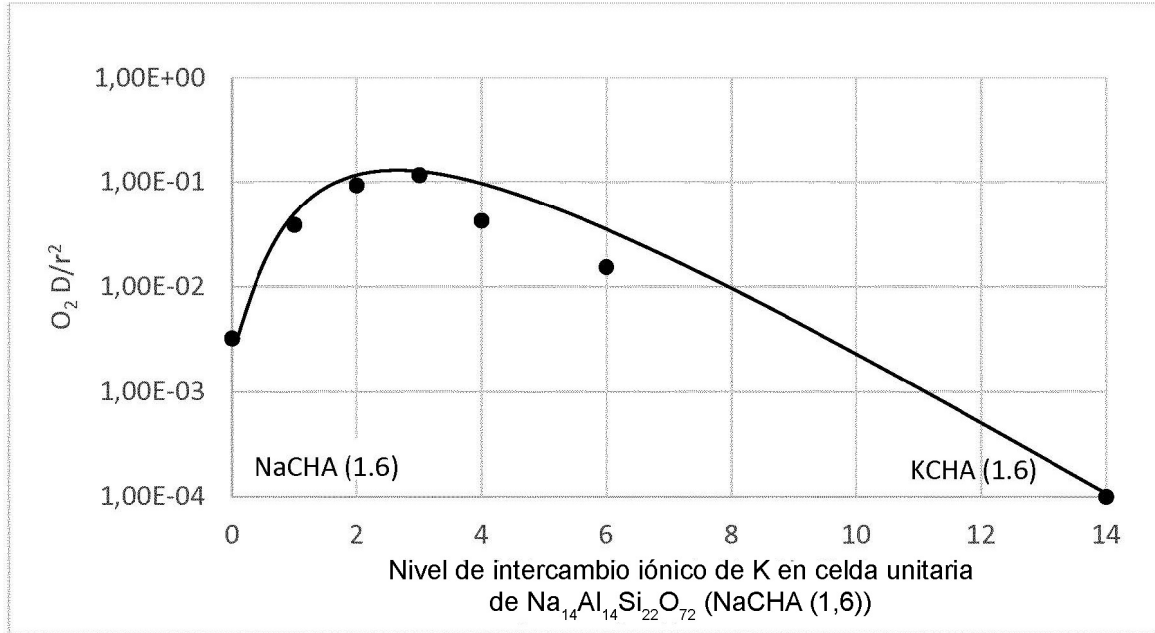
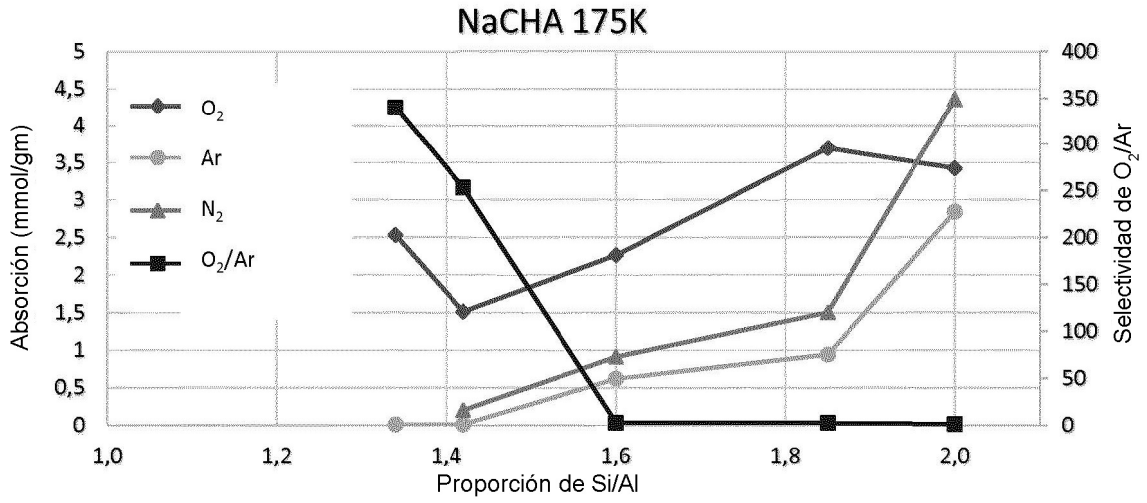


FIG. 13



**FIG. 14**

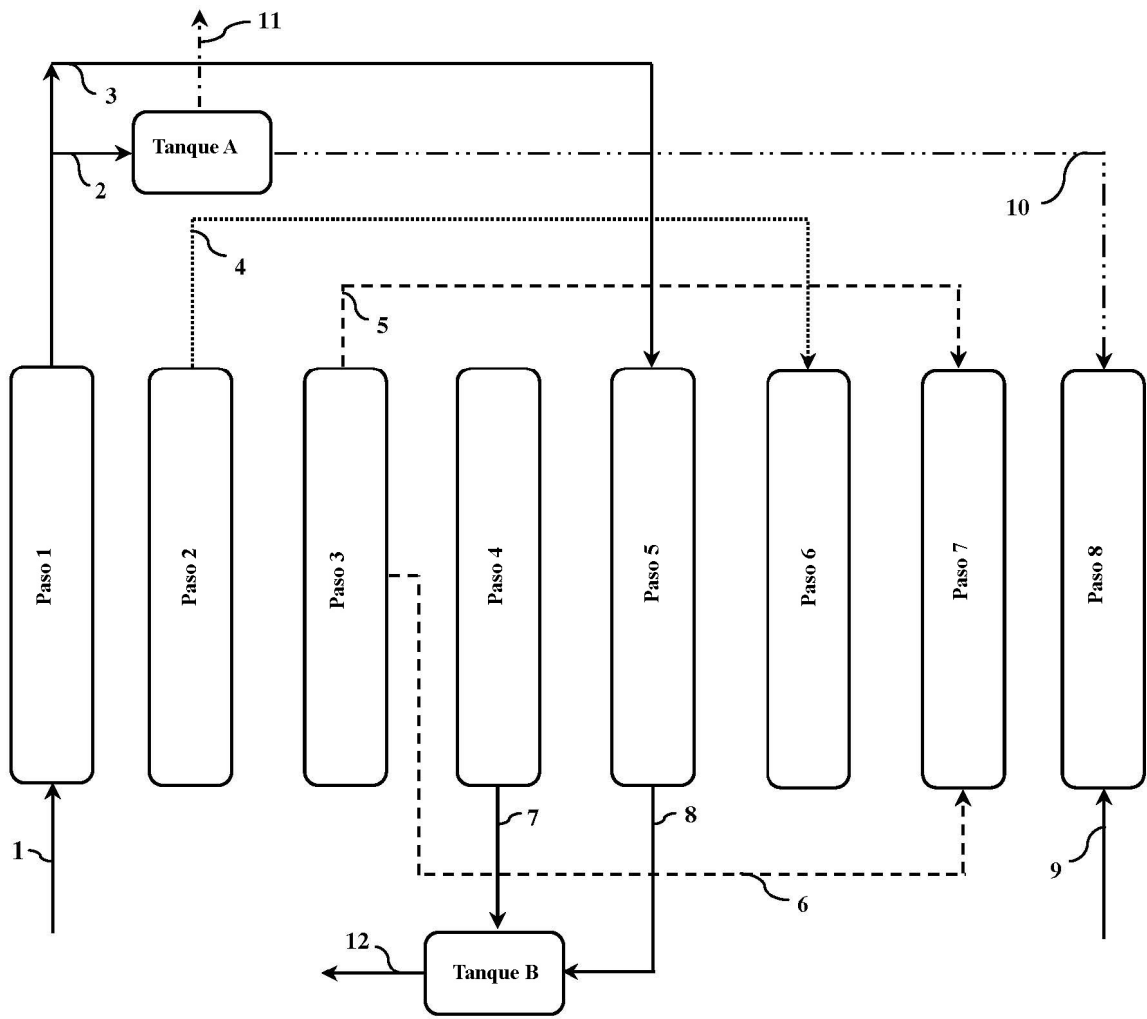


FIG. 15

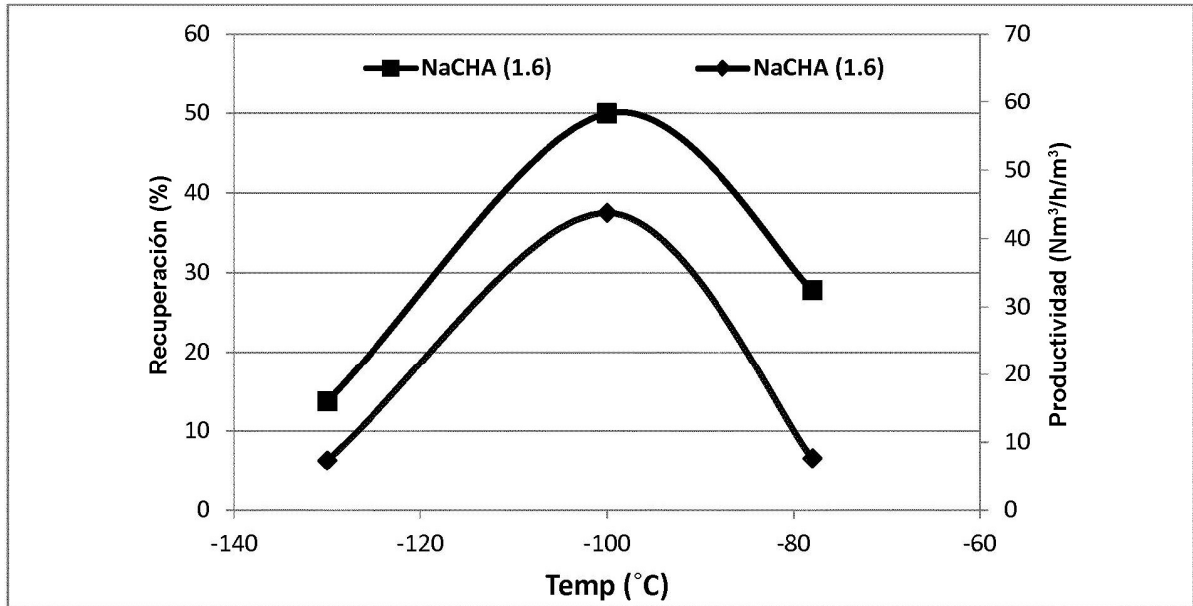


FIG. 16