



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e Comércio Exterior
Instituto Nacional de Propriedade Industrial

(21) **PI0804747-2 A2**

(22) Data de Depósito: 22/10/2008
(43) Data da Publicação: 17/05/2011
(RPI 2106)



(51) *Int.Cl.:*
B01D 53/04

(54) Título: **PROCESSO PARA A PURIFICAÇÃO DE UM GÁS CONTENDO GÁS NOBRE, PROCESSO PARA A PURIFICAÇÃO DE UMA CORRENTE DE GÁS NOBRE CONTAMINADA COM TEORES INACEITÁVEIS DE HIDROGÊNIO E CONTAMINANTES DE COMBUSTÍVEL OPCIONAL, E PROCESSO PARA A PURIFICAÇÃO DE UMA CORRENTE DE GÁS NOBRE TENDO TEORES INACEITÁVEIS DE PELO MENOS UM COMBUSTÍVEL ABSORVENTE**

(30) Prioridade Unionista: 23/10/2007 US 11/877.258

(73) Titular(es): Air Products And Chemicals INC.

(72) Inventor(es): Annemarie Ott Weist, Jake Fotopoulos, Shyam Ramchand Suchdeo

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PURIFICAÇÃO DE UM GAS CONTENDO GÁS NOBRE, PROCESSO PARA A PURIFICAÇÃO DE UMA CORRENTE DE GÁS NOBRE CONTAMINADA COM TEORES INACEITÁVEIS DE HIDROGENIO E CONTAMINANTES DE COMBUSTIVEL OPCIONAL, E PROCESSO PARA A PURIFICAÇÃO DE UMA CORRENTE DE GÁS NOBRE TENDO TEORES INACEITÁVEIS DE PELO MENOS UM COMBUSTÍVEL ABSORVENTE Trata-se de processos para a recuperação e purificação da corrente de gás nobre contaminada com pequenas porções de hidrogênio e/ou outros combustíveis absorventes. Um processo envolve a divisão do gás da corrente de gás nobre em uma primeira e segunda correntes de gases nobres. A primeira corrente de gás nobre é enviada a um segundo absorvente metálico contendo um leito composto de um absorvente metálico em um estado oxidado, onde o hidrogênio é queimado. Oxigênio é adicionado na segunda corrente de gás nobre, e a corrente é passada através de uma unidade catalítica, onde o hidrogênio é queimado e, a seguir, através de um primeiro absorvente metálico operando em paralelo com um segundo leito, onde o absorvente metálico é convertido para sua forma ácida. Quando uma penetração for detectada em qualquer dos leitos, os fluxos das primeira e segunda correntes de gases nobres são respectivamente re-roteados para os outros leitos.



PROCESSO PARA A PURIFICAÇÃO DE UM GÁS CONTENDO GÁS NOBRE,
PROCESSO PARA A PURIFICAÇÃO DE UMA CORRENTE DE GÁS NOBRE
CONTAMINADA COM TEORES INACEITÁVEIS DE HIDROGÊNIO E
CONTAMINANTES DE COMBUSTÍVEL OPCIONAL, E PROCESSO PARA A
5 PURIFICAÇÃO DE UMA CORRENTE DE GÁS NOBRE TENDO TEORES
INACEITÁVEIS DE PELO MENOS UM COMBUSTÍVEL ABSORVENTE

Antecedentes da Invenção

Gases nobres muitas vezes são usados em plasmas e
injeções de pó metálico, bem como em processos necessitando
10 de purgas e cortinas gasosas, quimicamente inertes. Quando
usados nesses processos, eles muitas vezes ficam
contaminados com níveis residuais de contaminantes ou
impurezas, tais como hidrogênio, oxigênio, e monóxido de
carbono. A presença desses contaminantes e impurezas nos
15 gases nobres, na ausência de tratamento, geralmente impede
que eles sejam reutilizados nos processos.

Gases nobres são bastante caros e, assim, sistemas
precisam ser desenvolvidos para recuperar os gases dos
diferentes processos e para remover os contaminantes e
20 impurezas residuais dos mesmos, antes deles serem
reciclados para reutilização. Argônio é o principal gás
nobre empregado em processos inertes, e devido ao fato de
um grande volume de argônio ser usado, levando a um alto
custo correspondente para seu uso, sistemas foram
25 desenvolvidos para remover as impurezas das correntes de

argônio.

Patentes e artigos representativos pertinentes às diversas maneiras para efetuar a recuperação e purificação dos gases nobres e, de modo particular, de argônio, a partir das correntes de processo, incluem:

a patente norte americana US 4.816.237 divulga a recuperação de uma corrente de argônio através de um forno de silício e a subsequente purificação do gás de argônio tendo hidrogênio como um dos muitos contaminantes;

10 a patente norte americana US 4.983.194 divulga um processo para a recuperação de argônio através de uma unidade separadora de ar;

a patente norte americana US 6.113.869 divulga um processo para purificar uma corrente de gás argônio contendo água, CO, CO₂, hidrogênio e outras impurezas comuns a tais correntes residuais;

a patente norte americana US 6.123.909 divulga um processo para purificar argônio em um processo de etapas múltiplas usando catalisadores;

20 a patente norte americana US 6.531.105 divulga um processo para tratar uma corrente de nitrogênio recuperada como um produto não-permeado através de um processo de separação por membrana;

a patente norte americana US 2005/0025678 divulga um processo para tratar uma corrente de argônio, que pode ser obtida através de um forno de alta temperatura para

produzir cápsulas de silício.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A invenção se refere a um processo para a purificação de uma corrente gasosa compreendendo um gás nobre, que pode ser chamada de uma corrente de gás nobre ou uma corrente gasosa contendo gás nobre. A corrente de gás nobre compreende contaminante, tais como hidrogênio e opcionalmente outros contaminantes combustíveis ou redutíveis. Purificação tem o significado de que esse processo pode fornecer uma corrente de gás nobre, na qual a composição de pelo menos um combustível absorvente na corrente de gás nobre será reduzido a menos de 30 ppm, ou a menos de 15 ppm, ou a menos de 1 ppm.

Essa invenção apresenta um processo para a purificação de um gás contendo gás nobre, compreendendo as etapas de: (a) passagem de uma primeira corrente de gás nobre compreendendo uma porção inaceitável de, pelo menos um, combustível absorvente através de um primeiro leito de absorvente metálico compreendendo um óxido de absorvente metálico sob condições para converter o combustível absorvente em um produto de combustão (p. ex. em H₂O e CO₂), gerando assim uma primeira corrente de efluente, que é essencialmente isenta do dito, pelo menos um, combustível absorvente, e onde o dito absorvente metálico é convertido para um estado reduzido; (b) passagem de uma segunda corrente de gás nobre através de uma unidade catalítica e

efetuação da combustão catalítica do dito, pelo menos um, combustível absorvente, formando assim uma corrente oxidante, dita corrente oxidante é essencialmente isenta de combustível absorvente e compreende oxigênio não-reagido;

5 (c) passagem da corrente oxidante formada na etapa (b) através de um segundo leito de absorvente metálico contendo um absorvente metálico em estado reduzido e sob condições para formar um óxido de absorvente metálico, gerando assim uma segunda corrente de efluente, que é essencialmente

10 isenta de oxigênio e essencialmente isenta de combustível absorvente; e (d) comutação do fluxo da dita primeira corrente de gás nobre e da dita corrente oxidante, pelo qual a corrente oxidante gerada na etapa (b) flui para o primeiro leito de absorvente metálico e a dita primeira

15 corrente de gás nobre flui para o segundo leito de absorvente metálico.

Essa invenção ainda apresenta um processo para a purificação de uma corrente de gás nobre contaminada com teores inaceitáveis de hidrogênio e contaminantes de

20 combustível opcional, que compreende: (a) introdução de uma corrente contendo oxigênio em um leito de absorvente metálico contendo um absorvente metálico em estado reduzido, para formar um óxido de absorvente metálico; (b) introdução da corrente de gás nobre no leito de absorvente

25 metálico empregado na etapa (a), que forma um óxido de absorvente metálico e converte o hidrogênio na dita

corrente de gás nobre em água, gerando assim uma corrente de efluente essencialmente isenta de hidrogênio e oxigênio; (c) término da etapa de introdução da corrente contendo oxigênio no leito de absorvente metálico, após formar o dito óxido de absorvente metálico na etapa (a), a fim de 5 manter a geração da corrente de efluente essencialmente isenta de hidrogênio e oxigênio na etapa (b); (d) continuação da introdução da dita corrente de gás nobre no dito leito de absorvente metálico na etapa (b) para reduzir 10 o óxido de absorvente metálico; e (e) repetição das ditas etapas (a) a (d), para efetuar a recuperação e purificação contínuas da dita corrente de gás nobre.

Essa invenção ainda apresenta um processo para a purificação de uma corrente de gás nobre tendo teores 15 inaceitáveis de pelo menos um combustível absorvente, que compreende: (a) efetuação da combustão catalítica do dito combustível absorvente em uma unidade catalítica, formando assim uma corrente oxidante essencialmente isenta de combustível absorvente, e compreendendo oxigênio não- 20 reagido; (b) passagem da corrente oxidante formada na etapa (a) através de um leito de absorvente metálico contendo um absorvente metálico em estado reduzido e sob condições para formar um óxido de absorvente metálico e gerar uma corrente de efluente, que é essencialmente isenta do dito oxigênio e 25 do dito combustível absorvente; (c) término da combustão catalítica na dita unidade catalítica, antes da penetração

substancial de oxigênio na dita corrente de efluente, a partir do dito leito de absorvente metálico, a fim de gerar uma corrente de efluente, a partir do dito leito de absorvente metálico, que é essencialmente isenta de oxigênio e combustível absorvente; (d) introdução de uma corrente de gás nobre contendo teores inaceitáveis de combustível absorvente no dito leito de absorvente metálico; e (e) recuperação de um produto de gases nobres, a partir do dito leito de absorvente metálico, que foi gerado pelo processo descrito nas etapas (a) a (d).

Outra modalidade relacionada ao processo para purificação de uma corrente de gás nobre reside nas etapas:

a) passagem de uma corrente de gás nobre através de um leito de absorvente metálico contendo um óxido de absorvente metálico sob condições para converter o hidrogênio em subprodutos de combustão e gerar uma corrente de efluente isenta de hidrogênio;

(b) adição de oxigênio a um leito de absorvente metálico sob condições para manter a presença do dito óxido de absorvente metálico; e

(c) término da etapa de introduzir oxigênio no leito de absorvente metálico, caso haja presença de penetração de oxigênio na dita corrente de efluente.

Em outra modalidade, uma unidade catalítica é adicionada à primeira modalidade acima descrita para permitir a combustão de impurezas não queimadas pelo óxido

de absorvente metálico no leito de absorvente metálico. Quando adicionada a montante do leito de absorvente metálico, a unidade de combustão permite uma operação mais convencional do leito de absorvente metálico, permitindo
5 que o leito de absorvente metálico esteja no modo de redução ou no modo de oxidação, e não em ambos ao mesmo tempo.

Em outra modalidade, a corrente de gás nobre contaminada com hidrogênio, e opcionalmente outros
10 combustíveis ou impurezas redutíveis, é purificada em aparelho composto de uma unidade catalítica e um sistema múltiplo de leito de absorvente metálico operando nos modos alternados de oxidação e redução. Nessa modalidade, a corrente de alimentação de gás nobre, denominada F_{total} , é
15 dividida em uma primeira corrente, denominada F_r , e uma segunda corrente de gás nobre, denominada $F_{total} - F_r$. A primeira corrente de gás nobre, denominada F_r , é enviada a um primeiro leito de absorvente metálico contendo um óxido de absorvente metálico operando no modo de redução, onde o
20 óxido de absorvente metálico é reduzido, e o hidrogênio e partes das impurezas redutíveis são oxidados. Oxigênio é adicionado à segunda corrente de gás nobre ou a uma unidade catalítica, onde o hidrogênio e os contaminantes combustíveis catalisados são queimados. A corrente oxidante
25 resultante (F_0), proveniente da unidade catalítica, contém oxigênio em excesso e é passada através de um segundo leito

de absorvente metálico que está operando em um modo oxidante, isto é, o absorvente metálico no seu interior é convertido de um estado reduzido para um estado oxidado. Quando penetração de hidrogênio ou de oxigênio é detectada na corrente de efluente, a partir do primeiro ou segundo leito de absorvente metálico, os fluxos de corrente são roteados ou comutados, a fim de que F_r escoe para o segundo leito de absorvente metálico e a corrente oxidante contendo oxigênio em excesso (F_o) escoe para o primeiro leito de absorvente metálico.

Vantagens significativas podem ser alcançadas, usando-se o processo de purificação dessa invenção, conforme descrito, e essas podem incluir uma ou mais dos seguintes:

eliminação da necessidade de coletar um leito de absorvente metálico fora de linha para regeneração, permitindo assim a purificação contínua e a produção de um gás nobre, tal como argônio, enquanto que poupando energia através da eliminação da necessidade do resfriamento e aquecimento do leito fora de linha;

eliminação da necessidade de recursos adicionais, tais como nitrogênio para purga ou um gás condutor, para a regeneração do leito fora de linha; e

eliminação da necessidade de uso do gás nobre para purgar o gás de regeneração dos leitos de absorvente metálico, antes de retornar à operação em linha.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A fig. 1 é um fluxograma para a purificação exclusiva de um gás nobre em leito de absorvente metálico a partir de uma corrente de processo que contém um combustível absorvente.

A fig. 2 é um fluxograma para a purificação de argônio a partir de uma corrente de processo que contém um combustível absorvente usando leitos de absorvente metálico operando em paralelo.

10

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Para facilitar o entendimento da invenção, já que ela pertence à purificação de uma corrente de gás nobre, por exemplo, argônio contaminado com hidrogênio, para reutilização eventual, é feita referência aos desenhos.

15

Deve ficar claro que, embora uma corrente de gás argônio seja a corrente gasosa a ser purificada no exemplo, o processo pode ser aplicado à purificação de uma corrente de qualquer tipo de gás, p. ex., outros gases nobres, como por exemplo hélio.

20

A fim de facilitar a compreensão do processo de purificação aqui descrito, dois tipos de impurezas redutíveis ou contaminantes são definidos. O primeiro tipo de impureza ou contaminante redutível é definido como um "combustível absorvente". Um combustível absorvente se

25

refere a uma impureza redutível do tipo que é queimado, isto é, convertido na sua forma óxida por um óxido de

absorvente metálico. Hidrogênio e monóxido de carbono são os principais exemplos de combustíveis absorventes encontrados em correntes contaminadas de gases nobres. O segundo tipo de impureza redutível é denominado

5 "combustível catalisado". Combustíveis catalisados são definidos como impurezas redutíveis que, na presença de oxigênio e um catalisador, são convertidas em subprodutos de combustão. Combustíveis catalisados por definição incluem todos os combustíveis absorventes, tais como

10 hidrogênio e CO, bem como alguns hidrocarbonetos, p. ex., metano, etano, etileno, e materiais orgânicos combustíveis. Assim, a diferença por definição entre um "combustível absorvente" e um "combustível catalisado" é que todos os combustíveis catalisados são oxidados por um óxido de

15 absorvente metálico, enquanto que muitos dos combustíveis catalisados, como metano, hidrocarbonetos e materiais orgânicos leves, não são oxidados por tal óxido de absorvente metálico na temperatura operativa. Os termos "contaminante" e "impureza" podem ser aqui usados de modo

20 intercambiável, e significam a mesma coisa.

O termo "purificação" quando usado para descrever o processo dessa invenção, significa um processo para remover pelo menos parte de pelo menos um contaminante presente em uma corrente do gás de alimentação alimentada para dentro

25 do processo, para produzir uma corrente gasosa de produto que possui menos daquele contaminante presente na corrente

gasosa de produto. O termo "purificado", quando usado para descrever a corrente gasosa de produto a partir do processo de purificação, significa que a corrente gasosa de produto possui menos de pelo menos um contaminante do que a corrente de alimentação alimentada para dentro do processo, do qual pelo menos um contaminante foi removido pelo processo. Os termos "contaminantes" e "impurezas" deverão ser usados de modo intercambiável.

A expressão "teores aceitáveis" é usada para descrever os teores de impurezas que podem ser tolerados na corrente "purificada" de gás nobre a partir do processo dessa invenção. Os teores aceitáveis de impurezas irão depender do uso posterior da corrente de gás nobre purificada. Em algumas aplicações, somente 1 ou 2 partes por milhão (ppm) ou menos de um ou mais tipos de contaminantes, por exemplo oxigênio ou hidrogênio, podem ser tolerados (p. ex., algumas aplicações eletrônicas), enquanto que para outras aplicações, 10 partes por milhão (ppm) ou menos, ou 15 ppm ou menos, podem ser toleradas (p. ex., pressão isostática a quente (HIP) para operações de processamento metálico), e para outras aplicações menos de 20 ppm, ou menos de 30 ppm, ou menos de 50 ppm, ou menos de 100 ppm de um ou mais dos tipos de contaminantes na corrente de gás nobre purificada ou de produto podem ser toleradas.

A expressão "essencialmente isenta" pode ser usada

para descrever os teores de contaminantes no produto ou corrente de gás nobre purificada, produzida pelo processo dessa invenção. Essencialmente isenta é relacionada à expressão "teores aceitáveis" acima definida. Para algumas 5 aplicações, essencialmente isenta significa somente 1 ou 2 partes por milhão (ppm) ou menos de pelo menos um ou mais ou todos os tipos de contaminantes, ou 10 partes por milhão (ppm) ou menos, ou 15 partes por milhão (ppm) ou menos ou, 20 partes por milhão (ppm) ou menos, ou 30 partes por 10 milhão (ppm) ou menos, ou 50 partes por milhão (ppm) ou menos, ou 100 partes por milhão (ppm) ou menos de pelo menos um ou mais ou todos os tipos de contaminantes presentes na corrente de gás nobre do produto ou purificada. Os termos contaminantes e impurezas serão 15 usados, se um ou mais de um tipo de contaminante ou impureza estiver sendo medido.

O "tempo de penetração" real é o tempo, após a comutação do fluxo da corrente de gás nobre a ser purificada a partir de um primeiro leito de absorvente 20 metálico para o segundo leito de absorvente metálico, ou após o fluxo de oxigênio para a unidade catalítica ser finalizada ao usar um leito absorvente simples, que demora para que o oxigênio ou hidrogênio, (ou outras impurezas) na corrente de gás nobre abandone o (segundo) leito de 25 absorvente metálico para ser detectada pelo analisador naquela corrente de gás nobre abandonando aquele leito de

absorvente metálico. O teor de penetração, a saber, o teor de impurezas na corrente de produto ou de efluente emanando de pelo menos um dos leitos de absorvente metálico, que o processo de purificação pode permitir na corrente gasosa purificada de produto é em função de quanta penetração pode ser tolerada pelos usos a jusante da corrente de gás nobre purificada de produto e quanta corrente de gás nobre purificada de produto é misturada em conjunto antes de usar a corrente a jusante. Por exemplo, se a corrente de gás nobre de produto purificada for coletada e mantida em um tanque, e a maior parte da corrente de gás nobre do produto purificado contiver menos de 1 ppm dos contaminantes, mas a corrente de gás nobre de produto purificado na penetração contiver 30 ppm dos contaminantes para uma fração do tempo de coleta de produto, a saber, apenas durante o tempo de penetração, então a corrente de gás nobre do produto global, quando coletada e misturada, pode conter menos de 5 ppm dos contaminantes. O teor aceitável dos contaminantes na corrente de gás nobre de produto purificado, na reutilização a jusante, pode ser de 10 ppm, que é satisfeito após a corrente de gás nobre do produto ser coletada, misturada, embora os contaminantes na corrente de gás nobre do produto para o tempo de penetração tenham excedido o teor aceitável.

25 A expressão "penetração substancial" é usada para indicar uma quantidade de penetração, a qual, caso não

verificada, irá resultar na presença de um ou mais contaminantes na corrente gasosa purificada do produto, que está acima do teor aceitável para um ou mais tipos de contaminantes.

5 A expressão "gás nobre" ou "corrente de gás nobre" é uma corrente gasosa que compreende basicamente o gás nobre e um ou mais contaminantes. Ela pode se referir a uma "corrente gasosa compreendendo um gás nobre" ou uma "corrente gasosa contendo gás nobre" ou semelhante.

10 Os artigos indefinidos "um" e "uma", conforme aqui usados, significam um ou mais, quando aplicados a qualquer recurso nas modalidades da presente invenção descritos no relatório descritivo e nas reivindicações. O uso de "um" e "uma" não limita o significado de um único recurso, a não
15 ser que tal limite seja especificamente mencionado. Os artigos definidos "o" e "a" precedendo substantivos ou frases com substantivos no singular ou no plural significam um recurso particular especificado ou recursos particulares especificados, que podem ter uma conotação singular ou
20 plural, dependendo do contexto no qual eles são usados. O adjetivo "qualquer um" significa um, alguns, ou todos de forma indiscriminada de qualquer quantidade. O termo "e/ou" colocado entre uma primeira entidade e uma segunda entidade significa uma dentre (1) a primeira entidade, (2) a segunda
25 entidade, e (3) a primeira entidade e a segunda entidade.

A. Unidade Catalítica e um Leito de Absorvente Metálico.

Com relação à fig. 1, o sistema de controle (não identificado) que compreende uma unidade de controle 100, que pode ser um controlador lógico programável (PLC),
5 computador ou semelhante, um medidor de fluxo 102, analisadores 104 e 106 para determinar teor de combustível absorvente e combustível catalisado, e válvula de controle 108 para alimentação de gás contendo oxigênio 7. Um sistema de controle é estabelecido para facilitar o controle
10 essencialmente automático do processo de purificação. A unidade de controle 100 possui a capacidade de receber informações do medidor de fluxo 102 e dos analisadores 104 e 106 e, com base na programação da unidade de controle 100, se comunicar e provocar o ajuste da válvula de
15 controle 108. A comunicação entre os analisadores, válvulas etc., ocorre por meios elétricos ou frequências de rádio ou semelhante. No processo de purificação, uma corrente de gás nobre, por exemplo, uma corrente de argônio, contendo e contaminada com um combustível absorvente, em geral
20 hidrogênio, e/ou CO e opcionalmente um combustível catalisado, incluindo dopantes, e oxigênio, conforme possa estar presente no efluente de um forno metálico ou de silício de alta temperatura, é capturado a partir desses fornos ou outro processo a montante e conduzido ao processo
25 de purificação dessa invenção através da linha 2. Em algumas modalidades, a concentração de hidrogênio, como um

combustível absorvente, varia tipicamente de 200 a 700 ppm na corrente de gás nobre 2, mas em geral ela pode variar de 50 a 1000 ppm, enquanto que o nível de outros combustíveis absorventes, p. ex., CO e combustíveis catalisados, tais como metano e outros compostos orgânicos leves, pode variar de 0 a 1000 ppm na corrente de gás nobre. Antes do argônio contaminado ou outra corrente de gás nobre poder ser reutilizada na maioria das aplicações, as impurezas absorventes, bem como oxigênio, devem ser removidas, a fim de que seu nível total de impurezas fique abaixo de 30 ppm, de preferência abaixo de 5 ppm e, algumas vezes, abaixo ao anteriormente descrito. Esse processo de purificação pode ser usado para fornecer uma corrente de gás nobre tendo um nível de oxigênio ou de hidrogênio inferior a 30 ppm, de preferência, inferior a 5 ppm. Prefere-se no processo que todas as impurezas a serem removidas pelo processo sejam removidas a níveis pré-selecionados (ou abaixo desses).

Corrente de gás nobre, p. ex., corrente de argônio 2 passa através do medidor de fluxo 102, e a composição é analisada pelo(s) analisador(es) 104 para combustíveis absorventes e combustíveis catalisados (tipicamente a análise é limitada à determinação dos teores de H₂, CO, compostos de hidrocarboneto total (THC) e oxigênio na corrente). Conhecendo a vazão e a composição, pode-se estimar, ou uma unidade de controle pode determinar, a seqüência operacional entre oxidação e redução do

absorvente metálico. Após a análise, a corrente de argônio é passada através do preaquecedor 4, onde a temperatura da corrente de argônio é elevada até a temperatura operacional, que é tipicamente de 200 a 500° F, ou de até 5 450° F. Do preaquecedor 4, ela é conduzida através da linha 6, onde ela é misturada com um excesso estequiométrico de oxigênio, baseado na quantidade de combustíveis absorventes e de combustíveis catalisados medida pelo analisador 104. A quantidade de oxigênio introduzida, por exemplo, alimentada 10 ou injetada, na corrente de gás nobre contaminada na linha 6, a partir do tanque 7 através da linha 8, é controlada pela válvula 108, que é operada por sinais da unidade de controle 100. A seguir, essa mistura de argônio e oxigênio é passada através da linha 10 para a unidade catalítica 12. 15 Em variações do método acima, que não são mostradas, oxigênio pode ser injetado diretamente dentro da unidade catalítica 12, ao invés de no interior da linha 6, ou no interior da unidade catalítica 12 e da linha 6, e/ou oxigênio pode ser injetado na linha 2 após o medidor de 20 fluxo 102 e antes do preaquecedor 4.

O oxigênio alimentado ao processo através do tanque 7 é, de preferência, um gás contendo oxigênio de alta pureza, tendo uma pureza superior a 99%. Porém, um gás contendo oxigênio de menor pureza pode ser usado, se a 25 "impureza" no gás contendo oxigênio for argônio e a corrente a ser purificada for argônio. De modo alternativo,

outras impurezas podem ser toleradas no oxigênio: se a jusante do processo dessa invenção existir etapas de purificação adicionais, onde a impureza no gás contendo oxigênio é facilmente removida; se o processo dessa invenção puder tolerar as impurezas; ou se o uso a jusante da corrente purificada puder tolerar as impurezas presentes na corrente de oxigênio, que possam desembocar na corrente de gás nobre purificada resultante, por exemplo, nitrogênio presente na alimentação de oxigênio.

10 A unidade catalítica 12 contém um catalisador metálico capaz de converter combustíveis catalisados na sua forma óxida. Platina ou paládio ou uma mistura de ambos, conduzida num suporte de alumina, pode ser empregada como catalisador. Na unidade catalítica 12, combustíveis 15 catalisados, na presença de oxigênio e outras condições catalíticas, são convertidas em água e dióxido de carbono. Em geral, a unidade catalítica 12 é operada em temperatura de cerca de 200 a 250° C.

 A corrente de efluente na linha 14 proveniente da 20 unidade catalítica 12 é isenta ou essencialmente isenta de combustíveis catalisados incluindo combustíveis absorventes, tais como hidrogênio, CO, e hidrocarbonetos. Porém, a corrente de efluente na linha 14 proveniente da unidade catalítica 12 contém oxigênio não-reagido, e é 25 necessário remover o oxigênio da corrente de efluente. A remoção de oxigênio é efetuada pelo contato da corrente

oxidante com um absorvente metálico, que está no seu estado reduzido. De modo particular, a corrente oxidante proveniente da unidade catalítica 12 é conduzida através da linha 14 para o leito de absorvente metálico 16, que contém um absorvente metálico. Quando a corrente de efluente passa através do leito de absorvente metálico 16, o absorvente metálico é convertido na sua forma óxida, enquanto que a corrente de processo é exaurida de seu oxigênio em excesso.

Um absorvente metálico facilita o processo de purificação, onde na sua forma de óxido metálico é capaz de liberar oxigênio aos combustíveis absorventes, tal como hidrogênio, para formar água e CO para formar dióxido de carbono e, no seu estado reduzido, ele remove oxigênio de uma corrente, por exemplo, da corrente de efluente oxidante saindo da unidade catalítica 12. Um exemplo de um absorvente metálico é um material absorvente de cobre, tal como, BASF R3-11, que é composto de 30% de cobre em um suporte de alumina. Ele é um absorvente metálico útil para o tratamento da corrente de argônio. Outros exemplos de absorventes metálicos incluem os óxidos metálicos, MnO e NiO.

Quando o absorvente metálico se torna inteiramente oxidado, haverá uma penetração de oxigênio na linha 18, a não ser que o fluxo seja interrompido. Nesse ponto, e de preferência um pouco antes da penetração substancial de oxigênio, ou antes da quantidade de oxigênio estar acima da

quantidade aceitável para a corrente de gás nobre sair do processo da invenção (também chamada de corrente de gás nobre com produto purificado ou a corrente de gás nobre purificada ou semelhante), o fluxo de oxigênio na linha 8 para a unidade catalítica 12 é interrompido e, assim, a combustão de combustíveis catalisados na unidade catalítica 12 é interrompida. Com a interrupção da combustão de combustíveis catalisados na unidade catalítica 12, a remoção de combustíveis absorventes é comutada da unidade catalítica 12 para o leito de absorvente metálico 16. Quando o oxigênio é liberado do óxido de absorvente metálico e o absorvente metálico se torna inteiramente reduzido, haverá uma penetração eventual de combustíveis absorventes do leito de absorvente metálico 16, se o fluxo do oxigênio antes da unidade catalítica 12, ou dentro dessa, não for reiniciado.

Na modalidade da fig. 1, a combinação de uma unidade catalítica com um absorvente metálico no leito de absorvente metálico é que permite a purificação contínua de uma corrente de gás nobre, usando um sistema de controle simples.

Para impedir a contaminação de produto causada por substancial combustível absorvente ou penetração de oxigênio, a corrente gasosa de produto na linha 18 proveniente do leito de absorvente metálico 16 é analisada pelo analisador 106 quanto a combustíveis absorventes,

tipicamente hidrogênio e oxigênio. Dependendo dos requisitos de pureza final do argônio, a amostra da análise pode advir do efluente do leito absorvente metálico, conforme mostrado na linha 18, ou ela pode ser em qualquer ponto no leito de absorvente metálico 16. Se o ponto de amostragem para o analisador 16 estiver dentro do leito de absorvente metálico (não mostrado), opcionalmente próximo à saída do leito de absorvente metálico, que por exemplo pode estar em uma posição (não mostrada), que é $\frac{1}{4}$ do comprimento do leito de absorvente metálico a partir da saída, então pode haver um comprimento suficiente de leito disponível para oxidar a maior parte, senão todos, os combustíveis absorventes que estão dentro do leito de absorvente metálico e a linha 14 antes da penetração do leito após a detecção do contaminante (em uma quantidade muito alta) por esse analisador. Se houver uma penetração, isto é, a presença de um nível insatisfatório de pelo menos uma impureza na corrente 18, conforme detectado pelo analisador 106, ou se a penetração for iminente (quando analisadores recebendo amostras de gás de dentro do leito detectarem uma de mais impurezas em uma quantidade acima daquela permitida pelo processo), a unidade de controle 100 ajusta o fluxo de oxigênio através da válvula 108, para iniciar ou encerrar a conversão de combustíveis catalisáveis para a sua forma óxida (através do oxigênio adicionado) na unidade catalítica 12, e para iniciar ou encerrar a oxidação ou

redução do leito de absorvente metálico 16, conforme possa ser o caso. Quando um gás contendo oxigênio for introduzido na unidade catalítica (ou na corrente de gás nobre penetrando na unidade catalítica), oxigênio irá possivelmente penetrar no leito de absorvente metálico 16, se nenhum ajuste adicional for feito no processo pelo sistema de controle, isto é, se o fluxo de oxigênio não for interrompido. Quando o gás contendo oxigênio não for introduzido na unidade catalítica (ou na corrente de gás nobre penetrando na unidade catalítica), hidrogênio irá possivelmente penetrar no leito de absorvente metálico 16, se nenhum ajuste adicional for feito no processo pelo sistema de controle, isto é, o fluxo de oxigênio não for acionado.

Na modalidade mostrada na fig. 1, uma corrente contendo argônio de produto purificado ou mais limpo é resfriada no trocador de calor 20 e conduzida através da linha 22 para posteriores etapas de purificação (não mostradas) ou reutilização.

Uma vantagem de empregar a combinação de uma unidade catalítica e de absorvente metálico na purificação de uma corrente de gás nobre, tal como argônio, é que ela permite a remoção da impureza redutível, hidrogênio e monóxido de carbono e, em alguns casos, uma grande porcentagem de combustíveis catalisados, tais como hidrocarbonetos. Muito embora nem todos os hidrocarbonetos

sejam convertidos em dióxido de carbono, o nível de redução das impurezas orgânicas e de hidrocarbonetos pelo uso da combinação de aparelho pode ser suficiente para reciclagem de argônio. Em aditamento à redução de hidrogênio e de monóxido de carbono, a corrente de gás nobre do produto, p. ex., argônio, é essencialmente isenta de oxigênio. O CO_2 , H_2O , e a maior parte dos hidrocarbonetos (HC) restantes podem ser removidas em sistemas de adsorção subseqüentes, se desejado.

10 B. Um Leito de Absorvente Metálico

Em outra modalidade da invenção, é possível empregar uma variação mais simples do processo descrito na fig. 1, por omissão ou desativação da unidade catalítica 12. Porém, a corrente do produto final irá conter mais das impurezas redutíveis, p. ex. hidrocarbonetos não-oxidados pelo absorvente metálico no leito de absorvente metálico 16. Quando a unidade catalítica 12 é removida de operação, o fluxo de oxigênio é comutado, de modo alternativo, o para uma posição ativada, quando o absorvente metálico estiver no seu estado reduzido, e para uma posição desativada, quando o absorvente metálico estiver em um estado oxidado. Na parte inicial do leito de absorvente metálico 16, então, o absorvente metálico pode ser submetido à redução e oxidação seqüencial, com oxigênio em excesso passando através do leito de absorvente metálico e oxidando o balanço do absorvente metálico no leito de absorvente

metálico para sua forma óxida. O fluxo de oxigênio para o leito de absorvente metálico é encerrado, de preferência, pouco antes da penetração de oxigênio no leito de absorvente metálico. Esse processo alternativo para purificar a corrente de gás nobre, embora oferecendo simplicidade em termos de requisitos de equipamento, é de operação mais difícil, devido à redução e oxidação simultânea aparente do absorvente metálico.

C. Unidade Catalítica e Dois Leitos de Absorvente Metálico

Em uma modalidade alternativa do processo de purificação, e conforme descrito na fig. 2, a corrente de argônio é processada em um sistema de purificação composto de pelo menos uma unidade catalítica e uma pluralidade de leitos de absorvente metálico operando em paralelo. A operação paralela dos leitos de absorvente metálico significa que, em certo instante de tempo, mais do que um leito está em linha e processando o fluxo de uma maneira não seqüencial. Através da operação da maneira a ser descrita, é possível operar com produção contínua em mais do que um leito de absorvente metálico, sem remover qualquer leito da linha para regeneração.

Para facilitar a compreensão dessa modalidade, é feita referência à fig. 2 compreendendo uma unidade catalítica e dois leitos de absorvente metálico.

Similar à modalidade mostrada na fig. 1, o sistema de controle (não identificado) é composto de pelo menos uma

unidade de controle 300, pelo menos um medidor de fluxo, conforme mostrado, medidores de fluxo 302, 304, pelo menos uma válvula de controle, conforme mostrada, as válvulas de controle 306, 318, 320, 322, 324 e 327, e linhas de amostragem opcional 312, 314 e 316 e pelo menos um analisador 310, que pode ser um ou mais analisadores, conforme mostrado na fig. 1. Em outras modalidades dessa invenção, o sistema de controle compreende pelo menos uma unidade de controle, pelo menos um medidor de fluxo, e pelo menos um analisador e opcionalmente pelo menos uma válvula de controle para proporcionar um sistema de controle que possa reagir, de forma automática, a mudanças em pelo menos algumas das variáveis do processo, tal como mudanças na vazão, mudanças na composição da corrente de gás nobre, penetração, ou outras variáveis de processo. Em outras modalidades, o sistema de controle compreende pelo menos uma unidade de controle e pelo menos um ou mais dos seguintes: medidores de fluxo e/ou analisadores e/ou válvulas em qualquer combinação, desde que o sistema de controle possa detectar e reagir às mudanças das variáveis do processo.

Uma corrente contendo argônio de alimentação, denominada F_{total} , contaminada com um combustível absorvente, tal como hidrogênio, e geralmente com combustíveis catalisados, é introduzida no processo de purificação através da linha 202, onde ela é passada

através do medidor de fluxo 302 e a composição analisada através da linha de amostragem 312 pelo analisador 310. Em uma modalidade, a vazão F_{total} (determinada pelo medidor de fluxo 302) e análise de composição da corrente de argônio são comunicadas à unidade de controle 300 e, usando essas informações, a unidade de controle 300 pode determinar a porção ($F_{total} - F_r$) da corrente gasosa contendo argônio a ser conduzida à unidade catalítica, e a porção F_r da corrente gasosa contendo argônio a ser conduzida a um dos leitos absorventes. A válvula de controle 306 pode ser ajustada de modo automático, através da comunicação da unidade de controle 300 para a válvula 306, para fornecer essas porções. De maneira adicional ou alternativa, a demanda de oxigênio e uma aproximação dos tempos de ciclo para os leitos de absorvente metálico podem ser calculadas pela unidade de controle 300, e essas informações podem ser usadas para controlar o processo pelo controle das válvulas de controle 327, 320, 322, 318, 306 e 324 por parte da unidade de controle.

A corrente 202 é dividida em duas correntes formando a corrente 204 e 212, embora, de modo alternado, a corrente de alimentação (corrente gasosa contaminada contendo argônio) possa ser introduzida no processo através de duas ou mais linhas de alimentação, dependendo da preferência de projeto. A vazão da corrente 204, que é aqui chamada de corrente F_r , é medida pelo medidor de fluxo 304

e a vazão controlada pela válvula 306 através da unidade de controle 300. A corrente 204 é aquecida no preaquecedor 204 até a temperatura operacional e enviada através da linha 208 ao leito de absorvente metálico 210a ou 210b. A direção de fluxo do F_r a um dos leitos de absorvente metálico é controlada pela abertura e fechamento, ou fechamento e abertura, das válvulas 318 ou 320, respectivamente.

A corrente 212, tendo uma vazão denominada $F_{total} - F_r$, é aquecida no preaquecedor 214, e O_2 é adicionado através de uma fonte de oxigênio (não mostrada) na linha 216 através da linha 218. A vazão desejada de oxigênio (F_{O_2}) introduzida na linha 216 através da linha 218 é aquela quantidade necessária para efetuar a combustão de combustíveis catalisados e para converter os absorventes metálicos em sua forma óxida durante a regeneração em linha. Essa quantidade é determinada pela relação descrita na Equação 1:

Equação 1:

$$F_{O_2} = (F_{total} - F_r) \left(\frac{1}{2} X_{H_2} + \frac{1}{2} X_{CO} + n X_{THC} \right) + F_r \left(\frac{1}{2} X_{H_2} + \frac{1}{2} X_{CO} + n' X_{O_2} \right) - F_{total} * X_{O_2}$$

onde * indica multiplicado por, F_{O_2} se refere à vazão molar de O_2 fornecida através da linha 218 para a linha 216, X_{H_2} se refere à concentração molar de H_2 nas correntes $F_{total} - F_r$ e F_r , X_{CO} se refere à concentração molar de CO nas correntes $F_{total} - F_r$ e F_r , e X_{THC} se refere à concentração molar de hidrocarbonetos na corrente $F_{total} -$

F_r , e X_{OGC} se refere à concentração molar de combustíveis absorventes diferentes de H_2 e CO na corrente F_r . Os multiplicadores n e n' são escolhidos para fornecer uma equação de combustão balanceada para os hidrocarbonetos totais e outros combustíveis absorventes, respectivamente. Observe que a quantidade total de oxigênio fornecida é em excesso estequiométrico (relativo aos combustíveis na $F_{total} - F_r$) por $(1/2 X_{H_2} + 1/2 X_{CO} = n' X_{OGC} - X_{O_2}) * F_r$, onde X_{O_2} se refere à concentração molar de O_2 já presente na corrente de alimentação $F_r - F_{total}$, F_r , e $(F_{total} - F_r)$ são as vazões das correntes gasosas nas linhas 202, 204 e 212, respectivamente.

De maneira básica, de acordo com a Equação 1, oxigênio é adicionado, (através de um gás contendo oxigênio) ao processo em uma quantidade para fornecer aproximadamente a quantidade estequiométrica para oxidar todos os combustíveis absorventes na corrente F_{total} e para queimar os combustíveis catalisados alimentados na unidade catalítica 222. A modalidade da invenção propicia a adição de uma quantidade substancialmente estequiométrica de O_2 , conforme determinado pela Equação 1, ou a adição de mais ou menos 15%, ou de mais ou menos 10%, ou menos da quantidade estequiométrica de O_2 .

A válvula de controle 327 prevista na linha de oxigênio 218 faz parte do sistema de controle e é controlada por comunicação através da unidade de controle

para essa válvula de controle 327, após a unidade de controle 300 calcular a Equação 1 (ou partes da Equação 1), usando entradas dos medidores de fluxos e dos analisadores.

A corrente de argônio preaquecida com o oxigênio
5 adicionado é passada através da linha 220 para a unidade catalítica 222, onde os combustíveis catalisados são convertidos na sua forma óxida. Como na modalidade da fig. 1, para efetuar a conversão de combustíveis catalisados, tais como H_2 , CO e os hidrocarbonetos, é comum empregar um
10 catalisador metálico, p. ex., Pd ou Pd em alumina na unidade catalítica 222. Ao operar o processo, de acordo com a relação da Equação 1, a corrente oxidante F_0 na linha 224 saindo da unidade catalítica 222 irá conter oxigênio em quantidade substancialmente estequiométrica para os
15 combustíveis absorventes na corrente F_r .

A corrente oxidante 224, agora contendo oxigênio não-reagido, é enviada ao leito de absorvente metálico, que está no seu estado reduzido. A direção de fluxo é controlada pela abertura ou fechamento das válvulas 322 e
20 324. Como mostrado na fig. 2, a válvula 322 está aberta e a válvula 324 está fechada. No leito selecionado, o oxigênio não-reagido na corrente oxidante 224 oxida o absorvente metálico contido no leito de absorvente metálico, quando a corrente passa por ele. Supondo que, no ciclo inicial, o
25 segundo leito de absorvente metálico 210b esteja na sua forma reduzida, a válvula 324 é fechada e a válvula 322 é

aberta, permitindo o fluxo para o leito 210b (como mostrado), onde o absorvente metálico é oxidado pelo oxigênio não-reagido na F_0 .

A linha 204 contendo o fluxo F_r , como acima
5 descrito, é preaquecida no preaquecedor 206. A temperatura de preaquecimento é geralmente inferior a 250°C , ou a uma temperatura na faixa de 150 a 200°C . A corrente preaquecida é enviada a um primeiro leito de absorvente metálico 210a, que está na sua forma de óxido metálico. O
10 fluxo é dirigido pelo uso das válvulas 318 e 320. Supondo que, no primeiro ciclo inicial, o leito de absorvente metálico 210a se encontra na sua forma óxida, qualquer combustível absorvente, tal como H_2 , é oxidado na presença do óxido de absorvente metálico para formar H_2O , e qualquer
15 CO na corrente é oxidado em CO_2 . Durante essa etapa, o óxido metálico no leito de absorvente metálico é reduzido em metal. As correntes 228 e 230 saindo dos leitos de absorvente metálico 210b e 210a são respectivamente isentos, ou essencialmente isentos, dos combustíveis
20 absorventes hidrogênio, monóxido de carbono e oxigênio, significando que o processo fornece uma corrente contendo gás argônio "purificado" com um nível aceitável daquelas impurezas no seu interior. Combustíveis catalisados em uma quantidade $F_r X_{cc}$, onde X_{cc} é a concentração molar dos
25 combustíveis catalisados, estarão presentes na corrente 230, pois, conforme afirmado, eles não são convertidos

pelos absorventes metálicos nos respectivos óxidos. A corrente 228 e a corrente 230 são misturadas entre si num misturador 232 e alimentadas através da linha 234 ao pós-resfriador 236, onde o gás é tipicamente resfriado a cerca de 40° C. Do pós-resfriador 236, a corrente resfriada, se desejado, pode ser alimentada através da linha 238 para uma etapa e sistema de purificação a jusante opcional adicional, (não mostrado), tal como um sistema de adsorção, onde os produtos de oxidação, tais como H₂O, CO₂, e THC restante podem ser removidos. O sistema de adsorção também pode ser projetado para remover outras impurezas, como nitrogênio, da corrente de argônio.

O sistema de adsorção de purificação a jusante, se desejado, pode ser um sistema de adsorção com pressão oscilante (PSA), um sistema de adsorção com temperatura oscilante (TSA), um PSA termicamente elevado ou um sistema de adsorção a vácuo oscilante (VSA). O sistema de adsorção pode ter dois ou mais leitos de adsorção, e os leitos podem ter uma ou mais camadas de adsorventes para remover a variedade de impurezas restantes.

Possivelmente, em um determinado ciclo do processo de purificação descrito na fig. 2, o adsorvente metálico no leito de adsorvente metálico, recebendo a corrente oxidante do vaso catalítico 222, se tornará oxidado e o leito de adsorvente metálico recebendo o fluxo F_r será reduzido. Nesse ponto, as correntes 208 e 224 para os leitos 210a e

210b são comutadas ou reorientadas. A corrente F_r irá fluir, através do fechamento da válvula 318 e da abertura da válvula 320, para o leito de absorvente metálico 210b. De maneira correspondente, a válvula 322 será fechada e a
5 válvula 324 será aberta. A corrente oxidante F_o na linha 224 irá agora fluir diretamente para o leito de absorvente metálico 210a e oxidar o absorvente metálico no leito de absorvente metálico 210a. Através da operação nesse modo, a regeneração em linha de um leito de absorvente metálico,
10 sem remover o leito de absorvente metálico 210a ou 210b de serviço, pode ser realizada, enquanto que efetuando a produção contínua do produto argônio, que é uma corrente(s) gasosa(s) de argônio purificado.

A fim de manter a pureza do produto, a unidade de
15 controle 300 deve provocar a reorientação das correntes F_r e F_o para o outro leito de absorvente metálico antes da penetração, ou substancial penetração, de combustível absorvente ou oxigênio por parte do leito de absorvente metálico 210a ou 210b. A penetração pode ser detectada por
20 analisador(es) 310 através das linhas de amostragem 314 e 316 localizadas nas linhas de efluentes 228 e 230 ou, se desejado, embora não mostrado, através dos pontos de amostragem localizados dentro dos leitos de absorvente metálicos 210b e 210a, conforme descrito em conjunto com a
25 fig. 1. Por exemplo, se os pontos de amostragem (não mostrados) forem colocados a cerca de $\frac{3}{4}$ do comprimento

total do leito, a partir da entrada dos leitos de absorvente metálico 210a e 210b na direção do fluxo através dos leitos, então quando a penetração de oxigênio ou de combustível absorvente for detectada por um ou ambos
5 analisadores e a unidade de controle fizer com que as válvulas apropriadas se abram e se fechem para direcionar F_r e F_o aos leitos opostos, haverá uma reserva suficiente de absorvente metálico no $\frac{1}{4}$ restante do comprimento dos leitos de absorvente metálico para tratar o oxigênio ou
10 combustível absorvente restante na corrente gasosa fluindo através do leito e a jusante das válvulas alteradas (válvulas 318 e 322 ou válvulas 320 e 324), para evitar que níveis inaceitáveis de contaminantes alcancem as correntes de gases nobres do produto nas linhas 228 e 230. A posição
15 ideal de amostragem no leito absorvente pode ser determinada, com base no limite de detecção inferior dos analisadores e na pureza final pretendida da corrente de gás nobre do produto.

D. Controle da Regeneração em Linha dos Leitos

20 Em um sistema ideal, no qual dois leitos de absorvente metálico são usados, os quais possuem os mesmos volumes, extensões, diâmetros e características de desempenho do presente absorvente metálico, e o fluxo de oxigênio adicionado ao sistema, F_{O_2} , corresponde exatamente
25 à quantidade estequiométrica necessária para queimar os combustíveis absorventes e certa fração dos combustíveis

catalíticos, então o oxigênio irá penetrar no leito recebendo a F_o , ao mesmo tempo que hidrogênio penetra no leito recebendo o F_r . Nesse sistema ideal, existe uma extensão de leito total de metal oxidado entre os dois
5 leitos absorventes a qualquer dado momento. No início do ciclo, o comprimento total é o comprimento do leito prestes a receber o fluxo F_r . Conforme a etapa de alimentação avança, a extensão oxidada do leito recebendo o F_r diminui da mesma vazão que a extensão oxidada do leito recebendo o
10 F_o aumenta, mantendo uma reserva constante de oxigênio unida com metal dentro dos dois leitos.

Porém, em operação, a corrente de alimentação é analisada quanto a componentes em bases de tempo distintas. A amostragem discreta, calibrações incorretas, falhas de
15 válvulas e outros problemas podem resultar em uma quantidade muito baixa ou muito alta de oxigênio injetada no sistema. O sintoma de uma dosagem desbalanceada de oxigênio é uma diferença nos tempos de penetração no leito. Em um primeiro exemplo, mais oxigênio é dosado para dentro
20 do sistema, do que indicado na Equação 1, fazendo com que o leito recebendo o fluxo F_o injete oxigênio, antes do leito recebendo o F_r ser inteiramente reduzido. Como resultado, a extensão total de oxigênio contido na reserva dentro dos dois leitos corresponde a mais do que uma extensão de
25 leito. Por último, na penetração, a extensão total da seção oxidada no sistema irá corresponder à extensão total do

leito recebendo o F_0 e a porção da extensão do leito recebendo o F_r que não foi ainda reduzida na penetração (de O_2 no outro leito), que não será geralmente conhecida (essa extensão pode ser estimada, se amostras gasosas em

5 distâncias intermediárias dentro do leito forem colhidas e analisadas). A fim de reduzir a extensão total do leito oxidado do sistema para o nível desejado de uma extensão de leito, deve ser feita uma redução no fluxo de oxigênio F_{O_2} .

Em um método de controle, o fluxo F_{O_2} será ajustado

10 pela relação entre o tempo de penetração para o leito receber o F_0 e aquele para o leito receber o F_r . O fluxo de F_{O_2} ajustado é apresentado na Equação 2:

Equação 2:
$$F_{O_2(n+1)} = F_{O_2(n)} * t_{F_0(n)} / t_{F_r(n)}$$

Aqui, $F_{O_2(n+1)}$ é o fluxo de oxigênio para o ciclo $n+1$ e $F_{O_2(n)}$ é o fluxo de oxigênio para ciclo n , (ciclo pouco

15 antes de $n+1$), t_{F_0} é o tempo de penetração do leito recebendo o fluxo oxidante F_0 , e t_{F_r} é o tempo de penetração do leito recebendo o fluxo redutor F_r , ambos para o ciclo n . Porém, na prática, o tempo de penetração somente do primeiro leito a ser penetrado pode ser conhecido, pois os

20 leitos são geralmente comutados, quando o primeiro leito é penetrado. A opção prática para ajustar o fluxo de oxigênio é usar tempos de penetração para distâncias intermediárias nos leitos, por monitoração da composição da corrente gasosa naquelas posições do leito. Se os tempos de

penetração nas distâncias intermediárias forem usados, a mesma distância a partir do topo (ou fundo) do leito precisa ser usada para ambos os leitos, a não ser que a programação da unidade de controle seja gravada para levar
5 em conta as localizações variáveis do equipamento de monitoração. Além disso, os leitos são de preferência de mesmo tamanho, tendo os mesmos materiais absorventes metálicos etc., mas é possível usar diferentes leitos de absorvente metálico no processo dessa invenção e gravar a
10 programação da unidade de controle para ajustar a orientação das correntes entre os leitos absorventes e outras partes de equipamento levando em conta essas diferenças. Além disso, os primeiros pontos de amostragem a partir do fundo dos leitos, que mostrarem penetração de
15 oxigênio no leito recebendo o F_0 e penetração de hidrogênio no leito recebendo o F_r , devem ser usados.

Nesse primeiro exemplo, onde o leito recebendo o F_0 é inicialmente penetrado, a relação dos tempos de penetração $t_{F_0(n)} / t_{F_r(n)}$ é inferior à unidade e F_{O_2} é
20 reduzida. Em um segundo exemplo, onde o leito recebendo o F_r é penetrado com hidrogênio antes do leito recebendo o F_0 ser penetrado com oxigênio, a relação dos tempos de penetração é superior que a unidade, resultando em um aumento de F_{O_2} para o próximo ciclo.

25 Outro método de controle é o de reduzir F_{O_2} pela relação entre o tempo de penetração real e o tempo de

penetração teórico calculado através das medições de fluxo e analíticas. O tempo de penetração real é o tempo, após comutar o fluxo entre os leitos de absorvente metálico (ou após o fluxo de oxigênio para a unidade catalítica ser interrompido para modalidades de um só leito), que leva para o oxigênio ou o hidrogênio (outras impurezas) na corrente de gás nobre saindo do leito de absorvente metálico ser detectado pelo analisador naquela corrente de gás nobre. O tempo de penetração teórico, que é o mesmo para o leito recebendo o F_0 e o fluxo recebendo o F_r , é apresentado pela Equação 3:

Equação 3:

$$t_{theo(n)} = C_c / \left(\frac{1}{2t_{M(n)}} \sum_{t_i=0}^{t_i=t_{bt(n)}} (x_{H_2i} + x_{COi})(t_i - t_{i-1})F_{ri} \right)$$

As variáveis usadas na Equação 3 são apresentadas na tabela 1. Se o leito recebendo o F_0 for inicialmente penetrado, então o fluxo de oxigênio deve ser diminuído pela relação:

$$\text{Equação 4a: } F_{O_2(n+1)} = t_{bt(n)} / t_{theo(n)} * F_{O_2(n)}$$

Se o leito recebendo o F_r for inicialmente penetrado, então a razão do fluxo de oxigênio deve ser elevada por:

$$\text{Equação 4b: } F_{O_2(n+1)} = t_{theo(n)} / t_{bt(n)} * F_{O_2(n)}$$

Tabela 1

	Descrição	Unidades típicas de medição	Unidade da Equação 2
X_{H_2i}	Concentração (molar) em volume de hidrogênio na alimentação no tempo de medição t_i	ppmv	Moles de H_2 / alimentação molar
X_{COi}	Concentração (molar) em volume de CO na alimentação no tempo de medição t_i	ppmv	Moles de CO/ alimentação molar
t_i	Tempo, quando a i^a medição for efetuada	segundos	segundos
$t_{bt(n)}$	Tempo na primeira penetração (de H_2 ou O_2) no ciclo n	segundos	segundos
F_{ri}	Fluxo de alimentação contornando a unidade catalítica no tempo t_i	Scfh	Moles/s
C_c	Capacidade O_2 de um absorvente metálico na temperatura e pressão operacional		Moles de O_2
$T_{theo(n)}$	Tempo de penetração teórica para o ciclo n		Segundos

O ajuste do fluxo de oxigênio nos exemplos acima pode ser feito no início do ciclo, que começa logo após a comutação ou reorientação de corrente entre os leitos de absorvente metálico. Se houverem pontos de amostragem para

monitorar hidrogênio e oxigênio nas partes intermediárias dos leitos, ajustes de fluxo podem ser feitos para ajustar a reserva de oxigênio através da válvula de controle 327 durante um ciclo.

5 Em modalidades usando mais do que um leito absorvente (e pode haver mais do que dois, se desejado), o segundo leito absorvente na modalidade acima apresenta uma variável de controle adicional para as modalidades de um leito absorvente. A divisão de fluxo, F_r para $F_{total} - F_r$,
10 pode ser ajustada através da válvula de controle 306, para atender limitações operativas adicionais, como concentrações mínimas de oxigênio para a unidade catalítica 222, concentrações máximas de oxigênio para os leitos de absorvente metálico 210a e 210b, e limitações máximas de
15 temperatura para operação eficaz do catalisador e absorvente. O controle sobre como o fluxo da alimentação de argônio contaminado é dividido entre F_r e $(F_{total} - F_r)$ pode também permitir que o sistema processe uma maior concentração de combustíveis absorventes na alimentação.
20 Caso necessário, um número adicional de leitos de absorvente metálico, e controles de fluxo e/ou tanques armazenadores de alimentação podem ser previstos para processar um fluxo inconstante de alimentação de argônio contaminado para o processo da invenção.

25 A oxidação e redução seqüenciais dos respectivos leitos de absorvente metálico em um sistema de leitos

múltiplos permitem a purificação essencialmente contínua de uma corrente de gás nobre, sem retirar um leito de absorvente metálico da linha.

Os componentes individuais do processo dessa
5 invenção estão todos comercialmente disponíveis, ou podem ser montados por uma pessoa versada na técnica.

Essa invenção foi descrita com referência a modalidades particulares. Modalidades adicionais tornar-se-
ão óbvias para pessoas versadas na técnica, sendo
10 englobadas pelo escopo das reivindicações.

- REIVINDICAÇÕES -

1. PROCESSO PARA A PURIFICAÇÃO DE UM GÁS CONTENDO GÁS NOBRE, CARACTERIZADO pelo fato de compreender as etapas de:

5 (a) passagem de uma primeira corrente de gás nobre compreendendo uma porção inaceitável de, pelo menos um, combustível absorvente através de um primeiro leito de absorvente metálico compreendendo um óxido de absorvente metálico sob condições para converter o combustível
10 absorvente em produtos de combustão, gerando assim uma primeira corrente de efluente, que é essencialmente isenta do dito, pelo menos um, combustível absorvente, e onde o dito absorvente metálico é convertido para um estado reduzido;

15 (b) passagem de uma segunda corrente de gás nobre através de uma unidade catalítica e efetuação da combustão catalítica do dito, pelo menos um, combustível absorvente, formando assim uma corrente oxidante, dita corrente oxidante é essencialmente isenta de combustível absorvente
20 e compreende oxigênio não-reagido;

(c) passagem da corrente oxidante formada na etapa (b) através de um segundo leito de absorvente metálico contendo um absorvente metálico em estado reduzido e sob condições para formar um óxido de absorvente
25 metálico, gerando assim uma segunda corrente de efluente, que é essencialmente isenta de oxigênio e essencialmente

isenta de combustível absorvente; e

(d) comutação do fluxo da dita primeira corrente de gás nobre e da dita corrente oxidante, pelo qual a corrente oxidante gerada na etapa (b) flui para o primeiro
5 leito de absorvente metálico e a primeira corrente de gás nobre flui para o segundo leito de absorvente metálico.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato de ainda compreender as etapas de:

(e) comutação do fluxo da dita primeira corrente
10 de gás nobre e da dita corrente oxidante, pelo qual a corrente oxidante gerada na etapa (b) flui para o segundo leito de absorvente metálico e a dita primeira corrente de gás nobre flui para o primeiro leito de absorvente metálico;

15 (f) coleta das correntes de efluente a partir dos ditos primeiro e segundo leitos absorventes;

(g) repetição das etapas (d) a (f).

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato das correntes de gases nobres
20 compreenderem argônio.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato dos leitos de absorvente metálico compreenderem cobre.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1,
25 CARACTERIZADO pelo fato de ainda compreender a etapa de introduzir oxigênio a uma vazão dentro da segunda corrente

de gás nobre, antes ou durante a etapa (b).

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, CARACTERIZADO pelo fato de ainda compreender as etapas de:

5 calcular uma vazão molar de oxigênio (F_{O_2}) para introduzir através da dita etapa introdutora usando a Equação 1:

Equação 1:

$$F_{O_2} = (F_{total} - F_r) \left(\frac{1}{2} X_{H_2} + \frac{1}{2} X_{CO} + n X_{THC} \right) + F_r \left(\frac{1}{2} X_{H_2} + \frac{1}{2} X_{CO} + n' X_{OGC} \right) - F_{total} X_{O_2}$$

10 onde F_{O_2} se refere à vazão molar de O_2 , F_{total} se refere à taxa de alimentação total de gás nobre ao processo, calculada pela adição das primeira e segunda correntes de gases nobres, F_r se refere à dita primeira vazão da corrente de gás nobre, $F_{total} - F_r$ se refere à segunda vazão da corrente de gás nobre, X_{H_2} se refere à
15 concentração molar de H_2 nas correntes ($F_{total} - F_r$) e F_r respectivamente, X_{CO} se refere à concentração molar de CO nas correntes ($F_{total} - F_r$) e F_r , X_{THC} se refere à concentração molar de hidrocarbonetos na corrente ($F_{total} - F_r$), e n e n' são multiplicadores para propiciar uma
20 equação balanceada, X_{OGC} se refere à concentração molar de combustíveis absorventes, além de H_2 e CO;

e, a seguir, durante a dita etapa de introdução, injeção de mais ou menos 15% do dito F_{O_2} dentro da dita segunda corrente de gás nobre.

25 7. Processo, de acordo com a reivindicação 5,

CARACTERIZADO pelo fato de ainda compreender, antes da dita etapa (d), a etapa de:

5 analisar pelo menos uma das ditas correntes de efluente a partir do dito primeiro ou segundo leito de absorvente metálico para penetração real do dito combustível absorvente ou do dito oxigênio.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, CARACTERIZADO pelo fato de ainda compreender a etapa de controlar a vazão de oxigênio na dita etapa introdutora, 10 baseado no tempo real de penetração de pelo menos um dos leitos de absorvente metálico.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 5, CARACTERIZADO pelo fato de ainda compreender a etapa de controlar a vazão de oxigênio para o sistema na dita etapa 15 introdutora, baseado na razão entre os tempos real e teórico de penetração.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato da dita etapa de comutação (d) ser efetuada antes da penetração real do oxigênio ou 20 combustível absorvente em pelo menos uma das primeira e segunda correntes de efluente, a partir do dito primeiro leito de absorvente metálico ou do dito segundo leito de absorvente metálico.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 1, 25 CARACTERIZADO pelo fato da dita etapa de comutação (d) ser efetuada imediatamente após a penetração do oxigênio ou

combustível absorvente em pelo menos uma das primeira ou segunda correntes de efluente, a partir do dito primeiro leito de absorvente metálico ou do dito segundo leito de absorvente metálico.

5 12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato de ainda compreender a etapa de:

 analisar pelo menos uma das ditas correntes gasosas dentro de pelo menos um dos ditos primeiro ou segundo leito de absorvente metálico para penetração
10 iminente do dito combustível absorvente ou do dito oxigênio antes da dita etapa de comutação, e efetuar a dita etapa de comutação antes da dita penetração do oxigênio ou combustível absorvente em pelo menos uma das ditas primeira ou segunda correntes de efluente, a partir do dito primeiro
15 ou dito segundo leito de absorvente metálico.

 13. PROCESSO PARA A PURIFICAÇÃO DE UMA CORRENTE DE GÁS NOBRE CONTAMINADA COM TEORES INACEITÁVEIS DE HIDROGÊNIO E CONTAMINANTES DE COMBUSTÍVEL OPCIONAL, CARACTERIZADO pelo fato de compreender:

20 (a) introdução de uma corrente contendo oxigênio em um leito de absorvente metálico contendo um absorvente metálico em estado reduzido, para formar um óxido de absorvente metálico;

 (b) introdução de uma corrente de gás nobre no
25 leito de absorvente metálico empregado na etapa (a), que forma um óxido de absorvente metálico e converte o

hidrogênio na dita corrente de gás nobre em água, gerando assim uma corrente de efluente essencialmente isenta de hidrogênio e oxigênio;

(c) término da etapa de introdução da corrente contendo oxigênio no leito de absorvente metálico, após formar o dito óxido de absorvente metálico na etapa (a), a fim de manter a geração da corrente de efluente essencialmente isenta de hidrogênio e oxigênio na etapa (b);

(d) continuação da introdução da dita corrente de gás nobre no dito leito de absorvente metálico na etapa (b) para reduzir o óxido de absorvente metálico; e

(e) repetição das ditas etapas (a) a (d), para efetuar a recuperação e purificação contínuas da dita corrente de gás nobre.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, CARACTERIZADO pelo fato da corrente de gás nobre compreender argônio.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, CARACTERIZADO pelo fato do leito de absorvente metálico compreender cobre.

16. PROCESSO PARA A PURIFICAÇÃO DE UMA CORRENTE DE GÁS NOBRE TENDO TEORES INACEITÁVEIS DE PELO MENOS UM COMBUSTÍVEL ABSORVENTE, CARACTERIZADO pelo fato de compreender:

(a) efetuação da combustão catalítica do dito

combustível absorvente em uma unidade catalítica, formando assim uma corrente oxidante essencialmente isenta de combustível absorvente, e compreendendo oxigênio não-reagido;

5 (b) passagem da corrente oxidante formada na etapa (a) através de um leito de absorvente metálico contendo um absorvente metálico em estado reduzido e sob condições para formar um óxido de absorvente metálico e gerar uma corrente de efluente, que é essencialmente isenta
10 do dito oxigênio e do dito combustível absorvente;

 (c) término da combustão catalítica na dita unidade catalítica, antes da penetração substancial de oxigênio na dita corrente de efluente, a partir do dito leito de absorvente metálico, a fim de gerar uma corrente
15 de efluente, a partir do dito leito de absorvente metálico, que é essencialmente isenta de oxigênio ou combustível absorvente;

 (d) introdução de uma corrente de gás nobre contendo teores inaceitáveis de combustível absorvente no
20 dito leito de absorvente metálico; e

 (e) recuperação de um produto de gás nobre, a partir do dito leito de absorvente metálico, que foi gerado pelo processo descrito nas etapas (a) a (d).

17. Processo, de acordo com a reivindicação 16,
25 CARACTERIZADO pelo fato do absorvente metálico compreender cobre.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 17, CARACTERIZADO pelo fato do catalisador na unidade catalítica compreender Pd ou Pt.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 18,
5 CARACTERIZADO pelo fato de pelo menos um combustível absorvente ser hidrogênio.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 19, CARACTERIZADO pelo fato de ainda compreender as etapas de (f) continuar a etapa (d) até antes da penetração
10 substancial do dito combustível absorvente na dita corrente do produto de gás nobre, a partir do dito leito de absorvente metálico; (g) recuperar um produto de gás nobre a partir do dito leito de absorvente metálico; e (h) repetir as etapas (a) a (g) para efetuar a purificação e
15 recuperação contínuas da dita corrente de gás nobre.

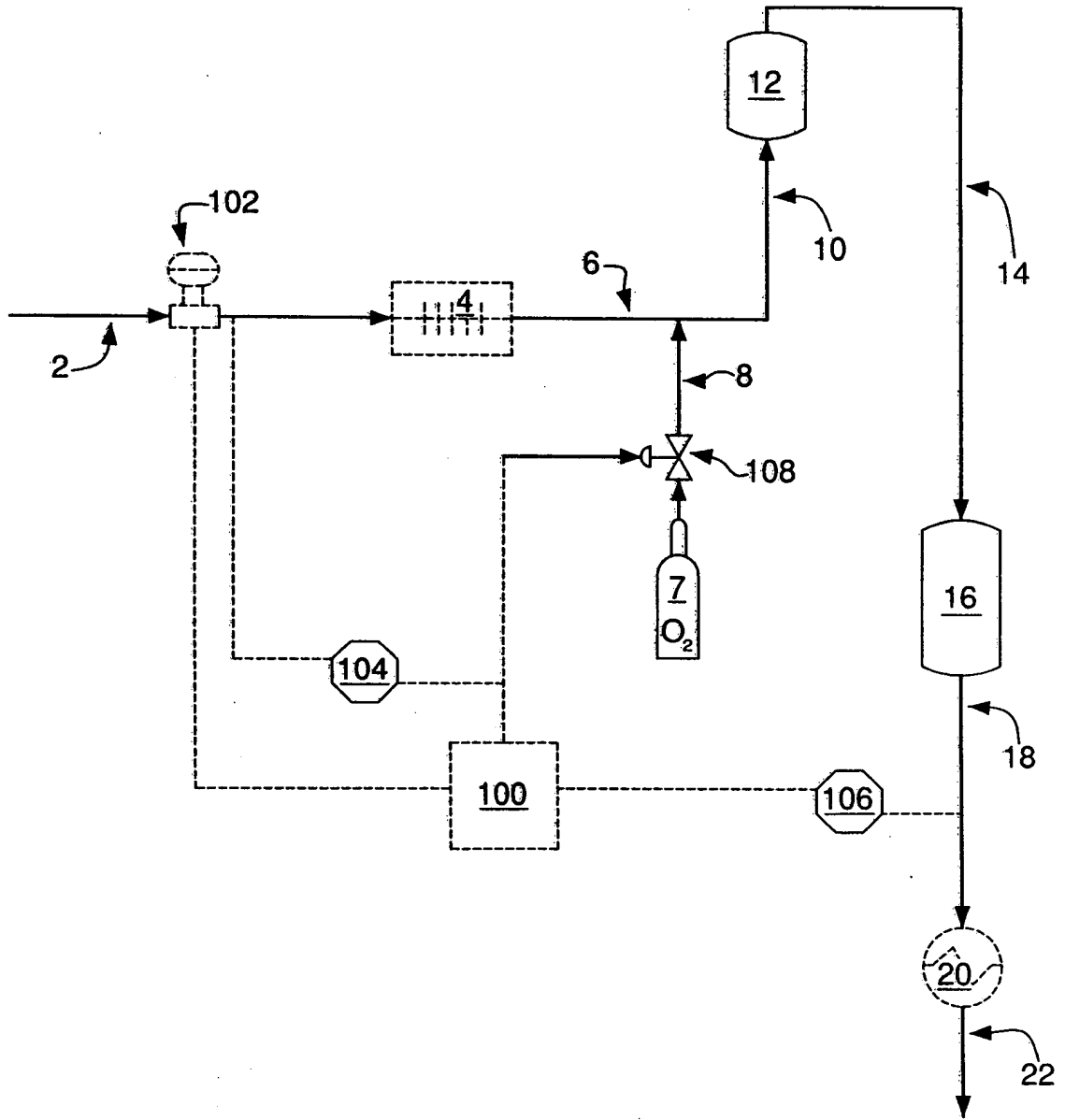


FIG. 1

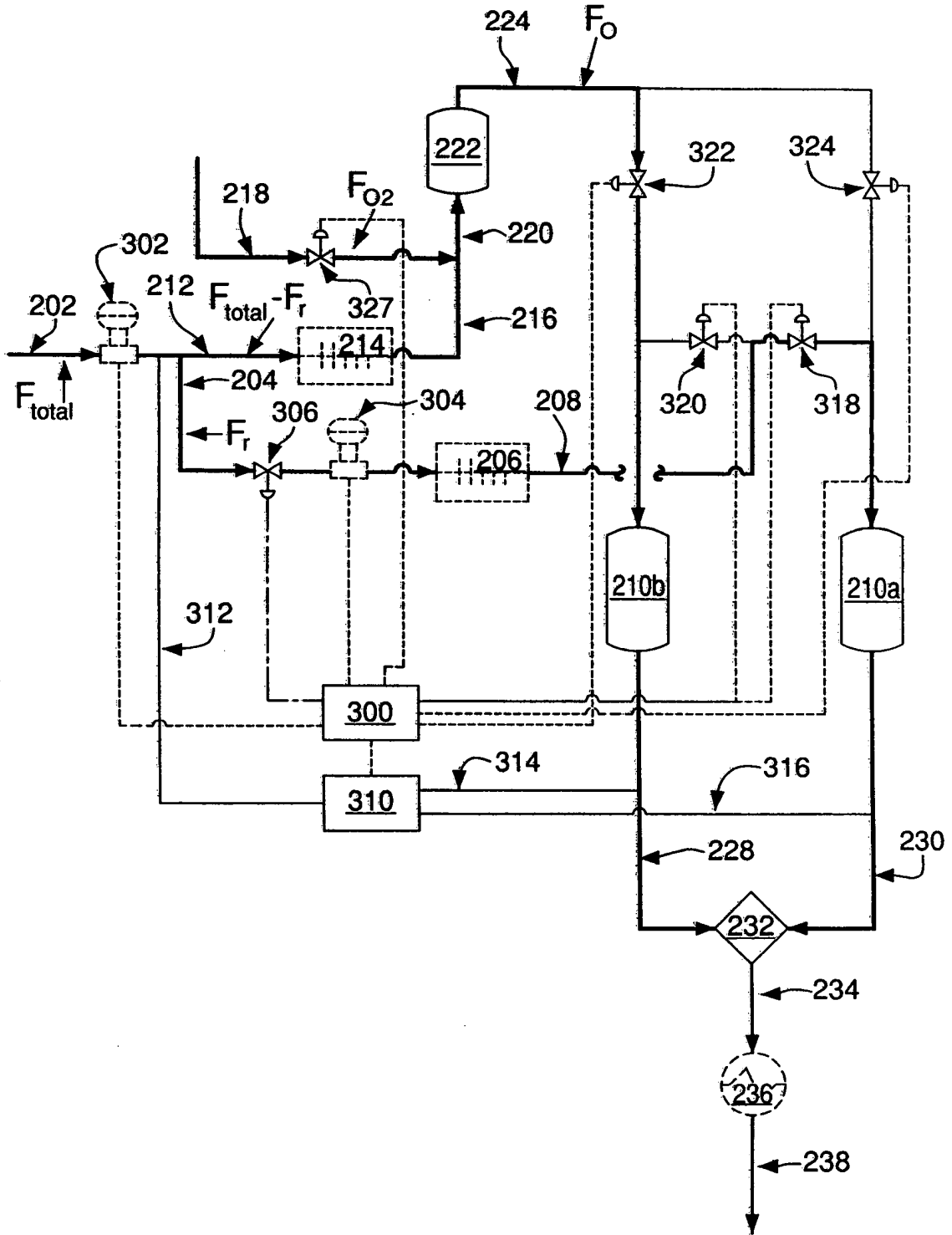


FIG. 2

- RESUMO -

PROCESSO PARA A PURIFICAÇÃO DE UM GÁS CONTENDO GÁS NOBRE,
PROCESSO PARA A PURIFICAÇÃO DE UMA CORRENTE DE GÁS NOBRE
CONTAMINADA COM TEORES INACEITÁVEIS DE HIDROGÊNIO E
5 CONTAMINANTES DE COMBUSTÍVEL OPCIONAL, E PROCESSO PARA A
PURIFICAÇÃO DE UMA CORRENTE DE GÁS NOBRE TENDO TEORES
INACEITÁVEIS DE PELO MENOS UM COMBUSTÍVEL ABSORVENTE

Trata-se de processos para a recuperação e
purificação da corrente de gás nobre contaminada com
10 pequenas porções de hidrogênio e/ou outros combustíveis
absorventes. Um processo envolve a divisão do gás da
corrente de gás nobre em uma primeira e segunda correntes
de gases nobres. A primeira corrente de gás nobre é enviada
a um segundo absorvente metálico contendo um leito composto
15 de um absorvente metálico em um estado oxidado, onde o
hidrogênio é queimado. Oxigênio é adicionado na segunda
corrente de gás nobre, e a corrente é passada através de
uma unidade catalítica, onde o hidrogênio é queimado e, a
seguir, através de um primeiro absorvente metálico operando
20 em paralelo com um segundo leito, onde o absorvente
metálico é convertido para sua forma óxida. Quando uma
penetração for detectada em qualquer dos leitos, os fluxos
das primeira e segunda correntes de gases nobres são
respectivamente re-roteados para os outros leitos.