



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

(11) PI 0924889-7 B1



(22) Data do Depósito: 22/12/2009

(45) Data de Concessão: 17/11/2020

(54) Título: CONTA COMPÓSITA ADSORVENTE, PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UMA CONTA COMPÓSITA ADSORVENTE, NÚCLEO E PROCESSO PARA A SEPARAÇÃO DE GASES

(51) Int.Cl.: B01D 53/04; B01D 53/047; B01J 20/12; B01J 20/18; B01J 20/28; (...).

(30) Prioridade Unionista: 22/12/2208 EP 08022287.0.

(73) Titular(es): AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.; GLATT SYSTEMTECHNIK GMBH.

(72) Inventor(es): ALMUTH GERDS; NORMAN REGER; WOLFGANG HUNGERBACH; CONSTANT JOHAN VAN LOOKEREN; ROGER DEAN WHITLEY; JEFFREY RAYMOND HUFTON; TIMOTHY CHRISTOPHER GOLDEN.

(86) Pedido PCT: PCT EP2009009227 de 22/12/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/072404 de 01/07/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 21/06/2011

(57) Resumo: CONTA COMPÓSITA ADSORVENTE, PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DA MESMA, PROCESSO PARA A SEPARAÇÃO DE GASES E CONTA DE ABSORÇÃO DE GÁS. A invenção refere-se a contas compósitas adsorventes tendo um núcleo poroso e não adsorvente que compreende pelo menos um material inorgânico e um envoltório poroso e adsorvente que compreende pelo menos um camada adsorvente composta por um material poroso sobre superfície do núcleo. O núcleo compreende de preferência partículas inorgânicas aglomeradas que tenham um tamanho médio de partícula igual ou menor do que o tamanho médio de partícula igual ou menor do que o tamanho médio de partícula das partículas adsorventes aglomeradas circundantes. As contas são de preferência fabricadas através da calcinação em conjunto de um núcleo não sinterizado e da camada adsorvente. As contas podem ser usadas na extremidade de saída de uma coluna de adsorção para o aumento do desempenho.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"CONTA COMPÓSITA ADSORVENTE, PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UMA CONTA COMPÓSITA ADSORVENTE, NÚCLEO E PROCESSO PARA A SEPARAÇÃO DE GASES"**.

[001] A presente invenção refere-se a contas compósitas adsorventes para a separação de pelo menos um componente de gás a partir de uma mistura de gases e tem aplicação específica, porém não exclusiva em processos para a purificação de gás com a utilização de técnicas de PSA e/ou TSA. Especificamente, a invenção proporciona contas compósitas adsorventes aperfeiçoadas, um processo para a fabricação das contas compósitas adsorventes, e um processo de separação de gases e um leito adsorvente com a utilização das contas compósitas adsorventes.

[002] A aplicação de adsorventes para a separação e a purificação de gases é de importância crescente para muitos processos químicos. Em processos de separação de gás por adsorção, uma mistura de gases é posta em contato com o adsorvente. Um componente de gás é de preferência adsorvido pelo menos produzindo uma fase de gás enriquecida no componente adsorvido menos forte. Quando o adsorvente está saturado, a pressão é reduzida e/ou a temperatura é aumentada, de tal forma que o componente de gás preferencialmente adsorvido é liberado produzindo uma corrente de gás enriquecida desadsorvida no componente preferencialmente adsorvido.

[003] O processo de separação pode ser melhorado através do aumento da velocidade de transferência de massa e/ou da capacidade de adsorção das partículas adsorventes. Outros fatores importantes que determinam o desempenho do processo de separação de gases são a resistência física e a densidade das partículas adsorventes. Se as partículas adsorventes não tiverem uma resistência mecânica suficiente, elas podem se quebrar durante o processamento de adsorção

quando as partículas ficam expostas a altas velocidades de gás, mudanças de pressão e mudanças de temperatura. Além disso, se a densidade adsorvente for muito baixa com relação à velocidade específica do gás e do diâmetro das partículas do processo de adsorção, o material adsorvente pode se fluidificar e sair do processo de separação com o fluxo do gás. Por esse motivo, os materiais adsorventes úteis têm que mostrar características de transferência de massa e ao mesmo tempo reter uma boa resistência mecânica (esmagamento) para impedir que elas se desintegrem e criem uma queda de pressão crescente. Além disso, elas devem ser resistentes à fluidificação, que é auxiliada por uma alta densidade de volume (peso do adsorvente/ unidade de volume do recipiente de adsorção) do material.

[004] Para esses processos, as contas compósitas adsorventes são conhecidas a partir da FR-A 2794993. A desvantagem dessas contas compósitas adsorventes é que elas compreendem partículas de argila sinterizadas de 100 μm , uma vez que elas são produzidas em um aglomerador de bandeja rotativa se iniciando com as partículas de argila sinterizadas obtidas através do esmagamento e peneiração de grandes grumos de argila sinterizada sobre uma peneira, separando as partículas maiores do que 0,1 mm. Em consequência, os núcleos não adsorventes têm uma baixa esfericidade, uma baixa área de superfície e/ou uma alta proporção da distribuição do tamanho de partícula D_{90}/D_{50} , especificamente se o tamanho médio de partícula das contas compósitas adsorventes for pequeno, por exemplo, algumas centenas de microns ou ainda menores. Nada é mencionado com relação à resistência ao esmagamento, área de superfície ou distribuição do tamanho de partícula dos núcleos das contas compósitas adsorventes.

[005] A EP-A 1 080 771 descreve um processo para a separação de gases com a utilização de partículas compósitas adsorventes com

um núcleo interior que compreende um material não poroso e não adsorvente, como por exemplo, argilas sinterizadas, tais como o caulim ou alumina e pelo menos uma camada exterior composta de um material adsorvente. Todos os núcleos de material não poroso e não adsorvente são impermeáveis. Aquelas contas compósitas podem ser usadas para melhorar a transferência de massa em processos de adsorção sem a redução do tamanho da partícula das contas. As contas compósitas com um núcleo não poroso têm um teor adsorvente ativo mais baixo em comparação com as contas adsorventes homogêneas devido a que elas têm um núcleo inativo e contêm tipicamente pelo menos tanto material ligante inorgânico inativo no envoltório como as contas adsorventes homogêneas comerciais. No entanto a desvantagem da capacidade de adsorção mais baixa é compensada pela velocidade de transferência de massa aumentada. A velocidade de transferência de massa aumentada é um resultado da redução da duração da difusão de gás na partícula, isto é, a duração da difusão através do envoltório das contas adsorventes (adsorvente ativo) é menos do que a duração da difusão em uma conta homogênea (que é o raio da partícula).

[006] As contas compósitas com núcleos não porosos sofrem do problema que a camada externa tende a se rachar durante o processo de sinterização e de ativação na temperatura elevada de entre 200°C – 600°C que é aplicada. Acredita-se que isso é devido ao fato de que os núcleos do material não poroso, como por exemplo, de areia de quartzo, vidro espumado ou aglomerados inorgânicos pré-sinterizados, têm um coeficiente de expansão térmica diferente do que a camada externa porosa adsorvente.

[007] A resistência ao esmagamento do material adsorvente ativo pode ser melhorada através da adição de material de ligação inorgânico; no entanto isso irá reduzir ainda mais a capacidade de adsorção e

em consequência o desempenho da partícula adsorvente compósita. Para as contas compósitas adsorventes, que já tenham uma capacidade de adsorção baixa devido ao núcleo inativo das mesmas, é desejável a utilização de pouco ligante inorgânico para reter uma capacidade de adsorção tão alta quanto possível.

[008] Nada é mencionado com relação a ambas, a esfericidade e a distribuição do tamanho de partícula do adsorvente compósito na EP -A-1 080 771.

[009] Outro problema das contas compósitas que tenham núcleos não porosos sólidos impermeáveis se relaciona com a dificuldade de produção das mesmas em um tamanho pequeno. As contas compósitas com um diâmetro médio de partícula de 1 mm ou menores são muito difíceis de serem produzidas devido ao fato de que os núcleos sólidos com um tamanho de menos do que 0,7 mm e uma distribuição de tamanho de partícula estreita são estão facilmente disponíveis.

[0010] A importância do desempenho de transferência de massa no processamento da adsorção é bem-conhecida. Em processos de separação de gás de adsorção de balanço de pressão, partículas adsorventes de tamanhos menores com um desempenho de transferência de massa mais alto podem ser colocadas na extremidade de saída (produto) da coluna de adsorção, enquanto que partículas adsorventes maiores são colocadas na extremidade de alimentação (ver, por exemplo, a US-A 4.964.888). A desvantagem-chave dessa abordagem é que as partículas pequenas ocasionam queda de pressão mais alta na coluna durante a operação. Essa queda mais alta de pressão pode tanto reduzir o desempenho do processo de adsorção (a pressão mais alta durante a regeneração fere o desempenho total) e leva à fluidificação das partículas menores.

[0011] Por esse motivo foi um objetivo da presente invenção o de superar as desvantagens da técnica precedente e prover uma conta

compósita adsorvente com um desempenho de transferência de massa aumentado, densidade de volume aumentada com relação aos adsorventes homogêneos correspondentes e/ou que tenha uma resistência ao esmagamento específica suficientemente alta (isto é, em corte transversal) bem como uma tendência mais baixa à quebra durante a fabricação ou o processamento de separação de gases, e que poderia ser provida em uma faixa ampla de tamanhos de partículas.

[0012] De acordo com um primeiro aspecto, a presente invenção proporciona uma conta compósita adsorvente para a separação de pelo menos um componente de gás a partir de uma mistura de gases, a conta adsorvente tendo, pelo menos um núcleo poroso e não adsorvente que compreende pelo menos um material inorgânico e um envoltório poroso e adsorvente que compreende pelo menos uma camada composta de um material poroso adsorvente sobre a superfície do núcleo.

[0013] Em uma modalidade de preferência desse aspecto, o núcleo compreende partículas inorgânicas aglomeradas que tenham um tamanho médio de partícula igual a ou menor do que o tamanho médio de partícula das partículas adsorventes aglomeradas circundantes que formam a referida camada.

[0014] De acordo com um segundo aspecto, a presente invenção proporciona um processo para a produção de uma conta compósita adsorvente do primeiro aspecto, que compreende:

- (a) produzir um núcleo não adsorvente secado e poroso que tenha um teor de umidade na faixa de 0,1 % em peso e 25 % em peso, compreendendo um ligante orgânico,

- (b) aplicar uma camada porosa compreendendo o material adsorvente, e

- (c) pelo menos uma etapa de aquecimento, por meio da qual o material ligante orgânico é removido.

[0015] De acordo com um terceiro aspecto, a presente invenção proporciona um núcleo não adsorvente secado poroso, adequado como um produto intermediário para a produção de uma conta compósita adsorvente através do processo do segundo aspecto, o referido núcleo compreendendo partículas de argila aglomeradas com um tamanho de partícula na faixa de 0,05 μm até 5 μm , um ligante orgânico, e um teor de umidade na faixa de 0,1% em peso e 25% em peso.

[0016] De acordo com um quarto aspecto, a presente invenção proporciona um processo para a separação de gases ou pelo menos de um componente de gás a partir de uma mistura de gases que compreende a alimentação de uma mistura de gases que contenha pelo menos dois componentes de gases no interior de um recipiente de adsorção que é composto por um leito das contas compósitas do primeiro aspecto e submetendo a mistura de gases a condições que permitam a adsorção de pelo menos um componente de gás que tenha que ser separado a partir da mistura de gases.

[0017] De acordo com um quinto aspecto, a presente invenção proporciona o uso de uma conta compósita adsorvente do primeiro aspecto em um leito de adsorção de camadas, de preferência em processos de adsorção de Balanço de Pressão ou de Balanço Térmico e de preferência como uma camada na extremidade de saída do leito.

[0018] De acordo com um sexto aspecto, a presente invenção proporciona um recipiente de adsorção que tem um leito de adsorção que compreende contas adsorventes compósitas do primeiro aspecto.

[0019] De acordo com um sétimo aspecto, a presente invenção proporciona um processo para a produção de contas adsorventes compósitas, que compreende a formação de um núcleo não sinterizado composto por um material inorgânico que tenha grupos hidroxila e um ligante orgânico; revestindo o núcleo com uma camada que compreenda um material adsorvente que tenha grupos hidroxila, um ligan-

te orgânico e de 2 a 20% em peso de ligante inorgânico; e aquecendo o núcleo revestido para a remoção do ligante orgânico e calcinando o núcleo e a camada em conjunto.

[0020] A não ser que aparente de outra forma a partir do contexto, os termos “conta”, e as variações do mesmo são usados como sinônimos de “partícula” e as variações do mesmo.

[0021] Porosidade na presente invenção é definida como a proporção (tipicamente citada como uma percentagem) do volume vazio total no material com relação ao volume vazio total (volume vazio/volume de partículas). A porosidade pode ser determinada através da porosidade da intrusão de mercúrio de acordo com o método ASTM D 4284, isso é referido algumas vezes como a porosidade permeável. O volume de partículas é definido como o volume envolvido pela partícula. O volume vazio pode ser, e nos dados experimentais reportados aqui, neste pedido de patente foram, determinados através da adsorção do nitrogênio a 77 K (cm^3 vazio / g de sólido). As densidades de cristal do material podem ser, e nos dados experimentais reportados aqui, neste pedido de patente, foram em seguida obtidas através da picnometria em água (g de sólidos/ cm^3 de sólido). A densidade de partícula pode em seguida ser calculada a partir da densidade do cristal e dos volumes vazios. Por exemplo, se a densidade do cristal do núcleo foi de 2,6 g de sólido/ cm^3 e o volume de poros foi de 0,1 cm^3 de vazio / g de sólido, então 2,6 gramas de sólido contêm um espaço vazio de 0,26 cm^3 . A densidade da partícula ou do envoltório é em seguida dada através do cálculo de 2,6 g de sólido/ (1 cm^3 de cristal + 0,26 cm^3 de vazio) = 2,06 g sólidos/ cm^3 da partícula. A porosidade total é em seguida determinada através da multiplicação do volume de poros pela densidade das partículas (cm^3 de vazio/ g de sólido X g de sólido/ cm^3 de partícula = cm^3 de vazio/ cm^3 de partícula).

[0022] O material do núcleo tem que ser poroso, de preferência

permeável, porem não adsorvente. Não adsorvente na presente invenção é definido com relação ao material do envoltório como tendo uma capacidade de nitrogênio de pelo menos 20 vezes mais baixa do que a do material de envoltório na pressão de 101 kPa e a 30°C.

[0023] As contas compósitas da presente invenção são uma solução para os problemas acima mencionados da técnica anterior. As contas do mesmo tamanho ou mesmo de diâmetro maior na extremidade de saída do leito podem ser utilizadas com propriedades de transferência de massa aumentadas (devido a curta duração da difusão no envoltório da conta compósita). Se forem usadas contas do mesmo tamanho, nenhuma penalidade de queda de pressão ocorre durante o processamento. Se forem usadas partículas maiores, então ambas a transferência de massa mais rápida e a queda de pressão mais baixa na extremidade de saída do leito são possíveis. Além disso, as contas compósitas têm uma densidade mais alta do que as partículas adsorventes homogêneas. Essa densidade mais alta irá permitir velocidades de gás mais altas no processo antes do início da fluidificação, mesmo se partículas adsorventes menores do que o adsorvente homogêneo principal forem usadas. Isso significa que as contas compósitas da presente invenção podem ser usadas em leitos em camadas (adsorvente compósito na saída do leito) para melhorar os processos de adsorção em cada um dos dois trajetos. Primeiro, as contas compósitas do mesmo tamanho ou mesmo maiores do que o adsorvente homogêneo principal podem ser colocadas na saída do dispositivo de adsorção para aumentar a transferência de massa e possibilitar uma queda de pressão mais baixa. As técnicas da técnica precedente aumentam a queda de pressão do leito enquanto que esta solução mantém a queda de pressão não mudada ou mesmo reduz a queda de pressão. Segundo, as contas compósitas da invenção não irão se fluidificar a despeito da queda de pressão mais alta devido à densidade

aumentada das mesmas sobre aquela do adsorvente homogêneo.

[0024] As contas compósitas adsorventes da presente invenção também podem ser usadas como um material “ativo” de manter pressionado o leito. Em muitos processos de absorção de fase de gás, as contas densas, de grande diâmetro são colocadas na extremidade de saída (topo) do leito. A função de tais contas densas é a de assegurar que as partículas adsorventes menores “ativas” por baixo das mesmas (próximas da extremidade de alimentação do leito) não se fluidifiquem ou girem quando o gás estiver fluindo através do leito. Tipicamente essas contas de manutenção pressionada são de diâmetro maior do que as adsorventes ativas por baixo das mesmas e não são porosas para aumentar a densidade das mesmas. Devido à natureza não porosa das mesmas essas contas de manutenção pressionada corrente não têm capacidade de adsorção com relação à remoção de impurezas e por esse motivo são “inativas”. As contas compósitas adsorventes da presente invenção podem atuar tanto como uma manutenção por pressão física (diâmetro maior e densidade mais alta do que as adsorventes ativas por baixo) e uma adsorvente ativa para a adsorção de gás. Isso irá auxiliar o processo de adsorção total por substituir as contas de manutenção pressionada inertes com as contas compósitas adsorventes com capacidade de adsorção com relação às impurezas e alta transferência de massa.

[0025] Essas soluções propostas são especialmente importantes em readaptações de instalações e de eliminação de obstruções nas instalações. Se se quer melhorar o desempenho da uma planta de adsorção existente (aumento da produção ou aumento da recuperação), se é limitado pelo diâmetro e comprimento das contas de adsorção existentes. Em muitos casos a solução da técnica anterior de adicionar partículas menores na saída do leito não é possível devido a que os parâmetros de operação da planta existentes irão levar à fluidificação

das partículas menores. A solução corrente (partículas do mesmo tamanho ou maiores e/ou partículas mais densas) impede a fluidificação e aumenta a queda de pressão da solução da técnica precedente

[0026] Os exemplos providos mostram que o desempenho de transferência de massa das contas compósitas é aumentado quando o material do núcleo tem uma porosidade (10 – 50%) e volume de poro (0,05 até 0,3 cm³/g) significativos. Uma boa resistência ao esmagamento das contas é retida mesmo nesses níveis mais altos de porosidade no núcleo. Os exemplos também mostram que a resistência ao esmagamento melhorada da conta compósita final é obtida quando os materiais do núcleo e do envoltório são calcinados juntos. Isso é contrário à técnica anterior, na qual era ensinado os núcleos “sinterizados”.

[0027] Foi descoberto que o desempenho de transferência de massa das contas da invenção é de mais do que 2 vezes maior do que os adsorventes homogêneos comparáveis bem-conhecidos do mesmo diâmetro de partícula, como é mostrado na Tabela 1, e que as contas compósitas adsorventes de acordo com a invenção podem ser aplicadas em uma ampla faixa de tamanhos em colunas de adsorção industriais sem serem esmagadas para fornecer o seu desempenho surpreendentemente aperfeiçoado. Os exemplos proporcionados também exibem que as contas compósitas podem ser usadas tanto em processos de balanço de pressão e processos de balanço térmico. Os exemplos também exibem que as contas compósitas podem ser usadas tanto como uma camada de separação solitária como em um sistema de leito em camadas com as contas compósitas na extremidade de saída (produto) do recipiente de adsorção. No caso da abordagem do leito em camadas, o adsorvente homogêneo e o envoltório do adsorvente compósito na extremidade de saída do leito são de preferência do mesmo material adsorvente.

[0028] Outro aspecto-chave da presente invenção é que as contas adsorventes com suficiente resistência mecânica podem ser produzidas para suportar os rigores do processamento da adsorção. As esferas adsorventes ocas demonstraram boas propriedades de transferência de massa durante a adsorção; no entanto elas não têm a resistência mecânica requerida a ser usada em processos de adsorção de balanço por pressão ou balanço por temperatura. A resistência ao esmagamento é um parâmetro padrão medido para a especificação das contas adsorventes. Para a finalidade deste pedido de patente a resistência específica ao esmagamento é a resistência ao esmagamento de acordo com o método da ASTM D-4179 dividida pela área de corte transversal da conta compósita adsorvente. A resistência ao esmagamento das contas LiLSX de 2 mm comercialmente disponíveis da Zeochem (Zeochem™ Z10-o5-03) é de 11,1 N. A resistência ao esmagamento específica correspondente é de 3,5 N/ mm² (Ver a Tabela 1). Com base nessa medição, uma resistência ao esmagamento mínima desejada de uma conta para o processamento de adsorção pode ser considerada como sendo de 3 N/ mm².

[0029] Foi surpreendente que, de acordo com a presente invenção uma conta compósita adsorvente pode ser provida, em que o envoltório compreende menos do que 20% em peso por peso total de pelo menos um material de ligação inorgânico e ainda ter uma resistência específica ao esmagamento de mais do que de 3 N/ mm². Os ligantes inorgânicos reduzem a capacidade de adsorção da conta compósita adsorvente, dessa forma é desejável o emprego de tão pouco quanto possível do ligante inorgânico no material do envoltório.

[0030] Em uma modalidade de preferência, a conta compósita adsorvente tem uma densidade em volume a partir de 560 até 2000 kg/ m³, de mais preferência de 600 até 1500 kg/ m³, especialmente de 800 até 1500 kg/ m³. A densidade em volume da conta compósita adsor-

vente é definida como o peso do adsorvente contido em um determinado volume que consiste em uma coleção de contas que tenham a mesma composição e essencialmente o mesmo diâmetro. A densidade em volume é de preferência mais alta do que a densidade do envoltório. Para a finalidade deste documento, a densidade em volume é medida de acordo com a ASTM D6683.

[0031] Também é de preferência que o pelo menos um núcleo seja substancialmente esférico é o de preferência específica que pelo menos um núcleo tenha uma esfericidade na faixa de 0,7 a 1. A esfericidade da partícula adsorvente é um fator de formato, que dá a proporção da área de superfície de uma esfera, com o mesmo volume como a da partícula adsorvente determinada com relação à área de superfície da partícula. Foi descoberto que com núcleos de uma esfericidade baixa, (menos do que 0,7) é difícil alcançar uma alta densidade de volume.

[0032] É de preferência que pelo menos um núcleo compreenda de 50 a 100% em peso de partículas de argila aglomeradas, especificamente argilas atapulgita, bentonita ou caulim. As contas compósitas adsorventes que tenham um núcleo desses materiais mostram especificamente uma boa resistência ao esmagamento e densidade de volume. Os melhores resultados puderam ser encontrados com relação a núcleos porosos que compreendem partículas de argila aglomeradas com um diâmetro na faixa de 0,01 até 5 μm .

[0033] Em outra modalidade de preferência, o pelo menos um núcleo é formado de grafite ou de um metal, de preferência selecionado a partir do grupo que consiste em Mg, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Al, Sn, Pb e as ligas dos mesmos.

[0034] De preferência, o pelo menos um núcleo tem uma condutividade térmica na faixa de 1 para 450 W/ mK.

[0035] O pelo menos um material adsorvente é selecionado de

preferência a partir do grupo que consiste em alumina ativada, carvão ativado e zeólitos, de preferência ZSM, Chabazita, zeólitos do tipo X, A ou Y, e ainda de maior preferência do tipo X de sílica baixa e aqueles zeólitos mencionados na EP-A- 1080771 (p. 7, [0043] – p. 9, [0049]).

[0036] É também de preferência que pelo menos uma camada do material do envoltório compreenda menos do que 20% em peso, de mais preferência de 2 a 20 % em peso, de pelo menos um material ligante inorgânico, de preferência selecionado a partir do grupo que consiste em sílica, argila, óxido de alumínio, fosfato de alumínio, polisíloxano e as misturas dos mesmos. Em comparação às contas homogêneas adsorventes, todas as contas compósitas adsorventes mostram uma capacidade de adsorção reduzida por unidade de peso, uma vez que o núcleo inerte de material não adsorvente não tem uma capacidade de adsorção significativa. É, portanto, importante que o material do envoltório poroso e adsorvente compreenda somente um mínimo de um material de ligante não adsorvente e inerte, de tal forma que as contas compósitas adsorventes tenham uma resistência ao esmagamento suficientemente alta, porém tenha somente uma redução limitada na capacidade de adsorção. A resistência específica ao esmagamento deve ser pelo menos de 3 N/mm² de outra forma as contas compósitas adsorventes podem se esmigalhar se elas forem aplicadas em leitos de adsorção industriais.

[0037] Também é de preferência que as contas compósitas adsorventes de acordo com a invenção tenham um diâmetro de 0,1 a 5 mm, de mais preferência de 0,25 até 4 mm, especialmente de 0,25 até 3 mm. Os melhores resultados podem ser alcançados com um diâmetro externo na faixa de 0,5 mm até 3 mm.

[0038] Um desempenho de adsorção melhorado pode ser alcançado com as contas compósitas adsorventes que tenham uma proporção de diâmetro do núcleo para o diâmetro da conta compósita na fai-

xa de 0,5 até 0,98, de preferência na faixa de 0,6 até 0,8.

[0039] É de preferência que o material do núcleo tenha uma porosidade total na faixa de 10 – 50%, de preferência na faixa de 20 até 40%. O volume de poros de preferência do material do núcleo fica entre 0,02 até 0,3 cm³/g, de mais preferência na faixa de 0,05 até 0,2 cm³/g. A área de superfície BET de preferência do material do núcleo está entre 20 e 400 m²/g, de mais preferência entre 40 e 200 m²/g e especialmente entre 40 e 150 m²/g.

[0040] É de preferência que as contas compósitas adsorventes tenham uma porosidade total maior do que 40%.

[0041] Também é de preferência que o interior das contas compósitas adsorventes seja formado de múltiplos núcleos que sejam todos revestidos juntos pelo envoltório externo. Tipicamente, um número a partir de 3 até 100 núcleos pode ser incorporado no interior de uma conta adsorvente.

[0042] As contas compósitas adsorventes têm uma vantagem sobre as contas adsorventes homogêneas em que elas levam a uma produtividade volumétrica aumentada em processos de adsorção por pressão de balanço sem aumentar na queda de pressão. No entanto, a queda de pressão irá aumentar se o tamanho de partícula das partículas adsorventes for menor e/ou a proporção da distribuição do tamanho de partículas D_{90}/D_{50} for mais alta. Por esse motivo é importante ser capaz de prover uma coleção de contas compósitas adsorventes que tenham ambos um tamanho de partícula adequado e uma distribuição de tamanho de partícula baixa. Quando da classificação de uma determinada coleção de partículas com peneiras, a coleção de partículas com uma esfericidade mais alta irá levar a uma coleção com uma proporção da distribuição de tamanho de partícula mais baixa. Para chegar a uma eficiência alta na produção de uma coleção de contas compósitas adsorventes é, por esse motivo, importante que a

esfericidade do adsorvente compósito seja alta.

[0043] Para superar o problema da proporção alta da distribuição do tamanho de partícula, foi desenvolvido um processo que leva a uma proporção da distribuição do tamanho de partícula estreita. O processo é um processo de aglomeração de um leito jorrando tal como, por exemplo, é definido na publicação do pedido de patente WIPO número WO-A- 2004/101132 para Michael Jacob et al. Esse leito de jorro proporciona aglomerados com uma alta esfericidade e um valor da proporção da distribuição de tamanho de partícula D_{90}/D_{50} baixo. No entanto, outros processos que possam produzir aglomerados que tenham uma distribuição de tamanho de partícula e esfericidade adequadas podem ser usados.

[0044] Outra característica importante da presente invenção é a formação da conta compósita com um material de núcleo que não tenha sido tratado com calor antes da adição do material do envoltório. Dessa maneira, o material do envoltório (tipicamente um zeólito) e o material do núcleo (tipicamente uma argila) são incinerados ou calcinados em conjunto. A temperatura típica de calcinação usada na produção das atuais contas compósitas é de 200 até 600°C. Acredita-se que o processo de coincineração permite uma melhor adesão dos materiais do núcleo e do envoltório. A ligação formada entre os materiais do núcleo e o envoltório durante a calcinação é uma ligação de oxigênio formada através da reação dos grupos hidróxido presentes no material do núcleo e do envoltório. Os tipos de reação esperados são como se seguem: $\text{Al} - \text{OH} + \text{Si} - \text{OH} + \text{calor} = \text{Al} - \text{O} - \text{Si} + \text{H}_2\text{O}$. Por exemplo, uma hidroxila de superfície em um zeólito na forma de $\text{Al} - \text{OH}$ pode reagir com uma hidroxila de superfície em um material de núcleo na forma de $\text{Si} - \text{OH}$ durante a calcinação para a formação de $\text{Al} - \text{O} - \text{Si} + \text{H}_2\text{O}$. Isso também pode explicar melhor a ligação entre os materiais do núcleo e do envoltório, e dessa forma uma melhor re-

sistência ao esmagamento das partículas compósitas, na medida em que o número dos grupos de hidroxila sobre a superfície do material de núcleo aumenta. O número total de hidroxilas na superfície irá aumentar na medida em que aumenta a área da superfície e a porosidade do núcleo. Desse modo, tendo alguma porosidade no núcleo e co-incinerando os materiais verdes do núcleo e do envoltório são aspectos importantes para a produção de contas compósitas adsorventes úteis com as propriedades de transferência de massa e de resistência ao esmagamento exigidas. A calcinação ou a sinterização do material do núcleo em uma temperatura mais alta (maior do que 600°C) irá permitir que os grupos hidroxila sobre a superfície do núcleo entrem em reação um com o outro e por esse motivo removam os sítios de superfície necessários para a ligação com o material do envoltório. Também é importante que o material do núcleo e do envoltório sejam submetidos a um e ao mesmo tratamento com calor, de tal forma que o núcleo ainda compreenda o material de ligante orgânico antes que a conta compósita seja submetida ao tratamento com o calor, para ser obtida uma resistência ao esmagamento suficientemente boa.

[0045] Foi descoberto que as contas compósitas adsorventes preparadas a partir de núcleos que tenham uma proporção de distribuição de tamanho de partícula estreita levam a contas compósitas adsorventes que tenham também a mesma ou uma distribuição de tamanho de partícula similar e uma alta esfericidade. O efeito é que as contas compósitas adsorventes podem ser providas tendo as mesmas propriedades acima mencionadas.

[0046] O núcleo poroso e não adsorvente compreende, de preferência, partículas de argila aglomeradas com um tamanho de partícula na faixa de 0,01 μm até 5 μm e um ligante orgânico e/ou inorgânico. O tamanho da partícula fica de preferência na faixa de 0,05 μm até 2 μm . O material de argila é selecionado de preferência a partir do grupo que

consiste em caulim, atapulgita e bentonita. O material do ligante orgânico é de preferência um polímero solúvel em água que consiste em álcool de polivinila, amido modificado ou celulose modificada.

[0047] Para a finalidade deste pedido de patente, é usada a definição geral de argila dada pelos versados em sedimentologia, que é que a argila consiste em partículas de solo de grão fino que tenham um tamanho de partícula menor do que 4 a 5 μm . Isso infere que o núcleo feito com o KM 242 (Keramische Masse) consiste em argila igual ou de mais do que 50% em peso, uma vez que o D_{50} da mesma seja de 4 μm .

[0048] Devido ao tamanho médio de partícula das partículas não adsorventes no núcleo deve ser de preferência similar àquele do envoltório adsorvente, o tamanho médio de partícula máximo das partículas de argila não adsorventes também deve ser de não mais do que $D_{50} = 5 \mu\text{m}$, para prevenir a não homogeneidade, que pode reduzir a resistência ao esmagamento. Um tamanho médio de partícula abaixo de 0,01 μm não é desejável, devido a que ele não leva a uma esfericidade melhorada e é difícil de ser formulado, uma vez que ele bloqueia os filtros do equipamento de aglomeração.

[0049] O adsorvente deve ser formulado seguindo um método conhecido daquelas pessoas versadas na técnica da formulação de adsorventes. Níveis altos de ligantes orgânicos, tais como os polissiloxanos, que deixam um resíduo alto inorgânico não devem ser aplicados. O resíduo fino pode bloquear os poros dos adsorventes tais como os zeólitos.

[0050] Fica claro que as contas compósitas adsorventes, que têm um núcleo composto por 100% de partículas de argila aglomeradas que têm um D_{50} muito similar e distribuições de tamanho de partículas como a camada de zeólito circundante têm uma porosidade e permeabilidade similar ou maior do que a camada adsorvente porosa externa.

[0051] A presente invenção compreende de preferência, inter alia, uma ou quaisquer combinações dos seguintes aspectos:

- o material do núcleo tem uma porosidade na faixa de 10 até 50%, de preferência de 20 até 40
- o material do núcleo é permeável
- o material do núcleo tem um volume de poros na faixa de 0,02 até 0,3 cm³/g, de preferência de 0,05 até 0,2 cm³ /g
- o material do núcleo tem uma superfície BET de 20 até 400 m²/g, de preferência de 40 a 200 m²/g, especialmente de 40 até 150 m²/g
- o núcleo tem uma proporção de distribuição de tamanho de partícula D₅₀/D₉₀ de menos do que 1,6, de preferência de menos do que 1,4 e de maior preferência de menos do que 1,1
- o material do núcleo tem uma condutividade térmica na faixa de 1 até 450 W/mK
- a proporção do diâmetro do núcleo para a proporção da conta compósita adsorvente na faixa de 0,5 até 0,98, de preferência na faixa de 0,6 até 0,8
- o núcleo tem uma esfericidade de 0,7 até 1
- a conta adsorvente tem uma densidade de volume na faixa de 560 a 2000 kg/m³
- a conta adsorvente tem uma resistência específica ao esmagamento na faixa de 1 até 7 n/mm²
- a conta adsorvente tem um diâmetro de 0,1 a 5 mm, de preferência de 0,25 a 3 mm
- a conta adsorvente tem uma porosidade total de mais do que 40%
- a conta adsorvente tem uma esfericidade de 0,7 a 1
- a conta adsorvente tem uma proporção da distribuição do tamanho de partícula D₉₀/D₅₀ de menos do que 1,6, de preferência de

menos do que 1,4 e de mais preferência de menos do que 1,1

- a conta adsorvente tem uma superfície específica na faixa de 350 a 800 m²/g, de preferência na faixa de 600 a 800 m²/g
- o pelo menos um núcleo compreende a partir de 50 até 100% em peso de partículas de argila aglomeradas, de preferência selecionadas a partir do grupo que consiste em caulim, atapulgita e bentonita e opcionalmente a partir de 0 até 50% em peso de grafite ou um metal, selecionado de preferência a partir do grupo que consiste em Mg, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Al, Sn, Pb e as ligas dos mesmos
- o núcleo formado de partículas que tenham um tamanho de diâmetro de 0,01 até 5 µm
- o pelo menos um material adsorvente é selecionado a partir do grupo que consiste em zeólitos, de preferência ZSM, Chabazite, zeólitos do tipo X, Y ou A, ainda de mais preferência de sílica inferior X
- a pelo menos uma camada compreende de 2 a 20% em peso de pelo menos um material de ligação inorgânico, de preferência selecionado a partir do grupo que consiste em sílica, argila, óxido de alumínio, fosfato de alumínio, polissiloxano ou as misturas dos mesmos.

[0052] Será observado que a invenção não está restrita aos detalhes descritos acima com referência as modalidades de preferência, porém que numerosas modificações e variações podem ser feitas sem que se afastem do espírito e do âmbito da invenção. Especificamente, embora a invenção tenha aplicação específica para a purificação de gases com a utilização de técnicas de PSA e/ou TSA, a invenção tem aplicação em outros processos, tais como cromatografia, na qual um ou mais gases são separados a partir de uma mistura para a purificação, análise ou procedimento semelhante.

[0053] A presente invenção será em seguida descrita em detalhe

com referencia as figuras e exemplos que se seguem, que de nenhuma maneira devem limitar o âmbito da invenção.

[0054] A figura 1 mostra um gráfico da capacidade de difusão do nitrogênio de diversos adsorventes como uma função da porosidade total no material do núcleo na conta compósita.

[0055] A figura 2 mostra um gráfico de resistência de partícula ao esmagamento como uma função da porosidade do material do núcleo.

[0056] A figura 3 mostra um gráfico do volume de poros do nitrogênio no núcleo versus a capacidade de difusão do nitrogênio.

[0057] A figura 4 mostra um gráfico da velocidade de produção de oxigênio versus a velocidade de alimentação em um leito em camadas.

[0058] A figura 5 mostra um gráfico da produção de oxigênio versus a recuperação de oxigênio.

Exemplo 1

[0059] Pó de argila obtido a partir de Fa. Goerg and Schneider, tipo Masse N° 242 tendo uma faixa de tamanho de partícula a partir de 3 μm e 7 μm foi peletizado em uma unidade de dispositivo de revestimento Glatt Rotor tipo SR. O pó de argila foi fluidificado no dispositivo rotor de revestimento e uma solução de álcool de polivinila (Moviol™ 4/88; Ter Hell & Co. GmbH) tendo um teor de sólidos de 20% em peso foi pulverizada no interior do leito fluidificado em uma quantidade de 4,3 g de álcool de polivinila/ 100 g de pó de argila. Depois de ter atingido a um determinado nível de umidade, as forças de aceleração que ocorrem nesse processo resultam na formação de aglomerados, que são em seguida arredondados em péletes densos e uniformes que foram secados no leito fluidificado.

[0060] Os núcleos de argila seca resultantes foram classificados em uma segunda etapa com uma peneira para a redução do desvio padrão do diâmetro médio dos péletes a partir de +/- 22% até +/- 10%.

Os diâmetros médios de, por exemplo, 2500 μm , 1400 μm , 350 μm , 200 μm e 150 μm podem ser produzidos.

[0061] Em seguida, a fração de núcleo necessária foi carregada em um dispositivo de revestimento rotor Glatt SR e pulverizada com uma suspensão de zeólito compreendendo 2% em peso de ligante inorgânico (Evonik Aerosil 380) e 6,5 % de PVA (Moviol TM 4/88) por kg de zeólito e 2 % em peso de glicerina por kg de zeólito. O revestimento foi continuado até que o tamanho médio de partícula adsorvente objetivado foi alcançado. O pó de zeólito tipo 5A foi obtido a partir de UOP e o pó de zeólito do tipo LiLSX foi obtido da Chemie Werk Bad Köstritz.

[0062] As dimensões dos núcleos dos vários lotes foram como indicados na Tabela 1 abaixo.

[0063] Em seguida, as contas compósitas foram submetidas a um tratamento com calor em linha com o procedimento que se segue:

[0064] Colocando 9 ml de contas no interior de um tubo de aço inoxidável que tinha um diâmetro interno de 8 mm.

[0065] Colocando o tubo em um forno e passando um fluxo de ar de 390 ml por minuto contendo menos do que 50 ppmV de CO₂ e menos do que 10 ppmV de H₂O através do tubo.

[0066] Aumentando a temperatura no interior do forno a partir da temperatura ambiente para 500°C em uma velocidade de 1°C/ minuto e mantendo durante 4 horas a 500°C.

[0067] As amostras dos números de referência 317-13 e 317-20 foram produzidas dessa forma. No caso da amostra do número de referência 321-20, antes do tratamento com calor descrito acima, a amostra foi secada em um forno coberto por uma corrente de ar seco que continha menos do que 50 ppmV de CO₃ e menos do que 10 ppmV de H₂O. Essa secagem foi executada através de aquecimento em uma série de temperaturas (50, 90, 110, 130, 150, 170, 190, 210, e 230 °C) e mantendo em cada temperatura durante pelo menos 45 mi-

nutos. A amostra não foi exposta ao ar ambiente antes de ser submetida ao tratamento com calor.

[0068] A resistência ao esmagamento foi medida de acordo com o método ASTM D4179, enquanto que a densidade em volume foi determinada de acordo com a ASTM D6683. As resistências ao esmagamento foram medidas nos produtos depois do tratamento final com calor. Os resultados do teste das contas compósitas e as correspondentes contas homogêneas são mostrados na Tabela 1.

[0069] A Tabela 1 inclui a capacidade de N_2 de cada adsorvente bem como o coeficiente de transferência de massa N_2 . A capacidade de N_2 a 40°C e a 101 kPa do N_2 foi determinada pela absorção de peso em um analisador termogravimétrico. As propriedades de transferência de massa dos adsorventes foram avaliadas com a utilização de aparelhagem de adsorção volumétrica padrão. O experimento consistiu na exposição de uma amostra de adsorvente que está inicialmente em vácuo e a 30°C a uma quantidade medida de N_2 a 760 Torr (110 kPa). A mudança na pressão foi então seguida como uma função de tempo. Uma história de pressão similar com a utilização do mesmo peso de contas de quartzo no lugar da amostra do adsorvente é subtraída a partir dos dados de pressão – tempo para ser obtido um gráfico da quantidade de N_2 absorvida como uma função de tempo. A partir dos declives iniciais da curva de absorção, um parâmetro da difusão de N_2 em unidades de tempo inverso (seg.^{-1}) pode ser obtido.

[0070] A teoria por trás da derivação do parâmetro de difusão é dada no Capítulo 6, seção 6.2 de Ruthven (Ruthven, D. M., Principles of Adsorption e Adsorption Processes, John Willey & Sons, New York (1984)).

[0071] Os resultados na Tabela 1 mostram que a resistência específica ao esmagamento de todas as amostras de contas compósitas foi de mais do que 3 N/mm^2 . Além disso, as contas compósitas adsorven-

tes de acordo com a invenção têm um desempenho de transferência de massa consideravelmente melhorado com relação às contas homogêneas do mesmo diâmetro. No caso de materiais 5A, uma conta compósita 2.1 teve um coeficiente de transferência de massa de nitrogênio 6 vezes maior (1,28/0,50) do que uma conta homogênea de 2,0 mm (Grace Davison, grau 522). Uma conta compósita de 2 mm com um envoltório de LiLSX mostrou um coeficiente de transferência de massa de nitrogênio 2,6 vezes maior do que uma LiLSX homogênea de 2 mm (Amostra 305-22, Zeochem TM Z10-05-03).

[0072] Os resultados na Tabela 1 também mostram que as partículas pequenas com núcleos porosos também podem ser produzidas. As amostras 317-20, uma conta compósita de 0,5 mm com um envoltório 5A, mostrou um coeficiente de transferência de massa de nitrogênio de 2,03 seg.⁻¹. Em todos os casos a densidade das amostras de contas compósitas produzidas de acordo com a invenção tiveram densidades de volume mais altas do que os adsorventes homogêneos correspondentes às mesmas. Para as amostras de 2 mm e 5A, a melhoria da densidade é de cerca de 14%, enquanto que para LiLSX, a melhoria da densidade é de cerca de 24%.

Tabela 1

Amostra	317-13	321-20	317-20	Grace 522, 5A homogê- nea	305-22 Zeo- chem TM Z10-05-03 LiLSX homo- gênea
Diâmetro do núcleo mm	1,4	1,4	0,3	N/A	N/A
Diâmetro da conta mm	2,1	2,0	0,5	2,0	2,0
Proporção do diâmetro	0,67	0,70	0,60	N/A	N/A
Coeficiente de transferência de massa de N ₂ (seg. ⁻¹)	1,28	0,76	2,03	0,50	0,29
Capacidade de adsorção (101 kPa de N ₂ a 40°C)	0,18 mmol/g	0,28 mmol/g	0,21 mmol/g	0,48 mmol/g	0,84 mmol/g
Material do núcleo	Argila porosa	Argila porosa	Argila porosa	N/A	N/A
Material de zeólito do envoltório	5 ^a	LiLSX	5 ^a	N/A	N/A

Densidade em volume das contas do compósito	807	755	622	711	610
Resistência específica ao esmagamento (N/ mm ²)	4,0	4,4	3,6	5,7	3,5

Exemplo 2

[0073] Pó de caulim (Omya Kaolin N° 86) tendo um tamanho médio de partícula de 0,35 μm foi posto em suspensão em água em temperatura ambiente e misturado com um misturador ultra thorax em uma suspensão de 30% em peso. % g de álcool de polivinila (Mowiol™ 4/88)/ 100 g de caulim em pó foram adicionados e 10 g de glicerina/100 g de caulim em pó.

[0074] Essa suspensão foi pulverizada dentro de uma unidade de leite de jorro tipo GF3, para a produção de núcleos de caulim secos com um diâmetro médio de 1000 μm . A temperatura na entrada de ar foi mantida entre 100 e 140°C e a temperatura do ar na saída entre 30°C e 60°C.

[0075] Os núcleos tinham um teor de umidade de 0,5% em peso. Em seguida os núcleos foram carregados em um dispositivo de revestimento rotor Glatt SR e foram pulverizados com uma suspensão de zeólito que compreendia 2% em peso de ligante inorgânico (sílica em pó Aerosil™) e 6,5% de PVA (Mowiol™ 4/88) por kg de zeólito e 2% em peso de glicerina por kg de zeólito, Os zeólitos foram pós de zeólito padrão obtidos da Chemie Werk Bad Köstritz.

[0076] O tamanho médio de partícula D_{50} e D_{90} dos núcleos de argila foi determinado com um Retsch Camsizer™. O tamanho médio de partícula D_{50} foi de 1005 μm ; D_{10} foi 867 μm e D_{90} foi 1244 μm . A esfericidade foi determinada como sendo de 0,9. Um valor mais baixo da esfericidade pode levar a uma resistência ao esmagamento inferior, uma vez que ele leva a um envoltório com uma variação na espessura da camada. Os núcleos com uma proporção de distribuição de tamanho de partícula $\leq 1,6$ e uma esfericidade maior do que 0,7 podem ser produzidos com o processo do leite de jorro sem qualquer peneira-

mento significativo. A distribuição do tamanho de partícula e a esfericidade melhoradas podem ser obtidas através da reciclagem contínua das frações superdimensionadas e subdimensionadas. A fração superdimensionada pode ser triturada e reciclada para dentro do processo de forma contínua. Devido ao elevado desgaste sobre os aglomerados a esfericidade é melhorada ao mesmo tempo.

[0077] Todos os núcleos do adsorvente compósito exemplificado de acordo com a invenção compreendem na faixa de 50% - 100% em peso das partículas de argila aglomerada tendo um diâmetro de entre 0,01 – 5 μm . Isso também leva a uma esfericidade maior do que 0,7. Os núcleos com uma esfericidade maior do que 0,7 também podem ser feitos pelo início da aglomeração com partículas de argila que tenham um tamanho de partícula maior do que 5 μm e revestindo essas partículas com uma quantidade de 50% em peso de partículas de argila muito finas para ser obtida uma esfericidade maior do que 0,7.

[0078] Boas contas compósitas adsorventes de acordo com a invenção podem ser preparadas através da utilização de mais do que 90% de uma argila que tenha um tamanho médio de partícula que seja igual ou menos do que o tamanho médio de partícula do adsorvente. As partículas com um diâmetro maior do que 5 μm devem de preferência estar ausentes, uma vez que elas levam a uma esfericidade mais baixa.

[0079] As contas compósitas adsorventes com boa resistência ao esmagamento, boa esfericidade e distribuição do tamanho de partícula também foram feitas através da aplicação da argila com um tamanho médio de partícula D_{50} de 4 μm (KM242) e pó de zeólito LiLSX que tenha um D_{50} de 4,5 μm ou um pó de zeólito 5A com um D_{50} de 3,1 μm . O pó adsorvente que tenha um tamanho médio de partícula maior do que 5 μm é altamente indesejável, uma vez que ele leva a uma transferência de massa mais baixa através dos microporos mais longos.

Por esse motivo o tamanho médio de partícula do adsorvente deve ser de preferência não maior do que 5 μm .

Exemplo 3

[0080] Este exemplo mostra a importância da esfericidade e do tamanho da partícula de argila do material do núcleo sobre a resistência ao esmagamento do adsorvente composto produzido como descrito no Exemplo 1 (Tabela 2)

Tabela 2

Material do núcleo	Mistura de cerâmica	Argila caulim
Nome do material do núcleo	KM 242	Burgess 86
Faixa do tamanho de partícula do material do núcleo	3-7 μm	
Tamanho médio de partícula do material do núcleo	4 μm	0,35 μm
D ₅₀ do núcleo	1,44 mm	1,39 mm
Esfericidade do núcleo	0,910	0,938
Resistência ao esmagamento do adsorvente composto de 2 mm (Zeólito 5A)	2,7 N	4,4 N

[0081] Ambas as contas compósitas adsorventes mostraram uma produtividade volumétrica sobre os produtos homogêneos do estado da técnica do mesmo tamanho e do mesmo material adsorvente. A esfericidade das contas compósitas adsorventes foi ainda mais melhorada durante a aplicação do adsorvente durante o processo de formação de camadas.

Exemplo 4

[0082] Para testar a hipótese de que a formação de uma ligação entre os materiais do núcleo e do envoltório durante a calcinação aumenta a resistência ao esmagamento, a resistência ao esmagamento das contas compósitas de 0,48 mm de diâmetro com um diâmetro de núcleo de 0,3 mm foi preparada como previamente descrito no Exemplo 1. A argila usada em ambos os casos foi o caulim e o ligante inor-

gânico foi 2% em peso de Evonik Aerosil™ 380. Em um caso, o núcleo de argila foi tratado com calor a 900°C antes da formação da conta compósita, enquanto que no outro caso; o núcleo e o envoltório foram coincinerados a 500°C. A resistência ao esmagamento de ambas as contas finais foi medida. A resistência ao esmagamento medida das contas formadas com o núcleo sinterizado (antes aquecido para 900°C) foi de 0,8 N/ mm², enquanto que aquele valor para a conta compósita que foi coincinerada foi de 3,6 N/ mm². A conta compósita que foi coincinerada teve uma resistência ao esmagamento substancialmente mais alta do que a conta produzida com um núcleo sinterizado. Este exemplo mostra a importância do coincinerar para a produção de uma conta com uma resistência ao esmagamento aumentada.

Exemplo 5

[0083] O presente exemplo mostra que as contas compósitas de alta densidade podem ser formadas com a técnica de produção atual. Além disso, quantidades baixas de ligante inorgânico podem ser empregadas no material do envoltório e manter uma resistência ao esmagamento adequada. Esse baixo conteúdo de ligante no envoltório melhora a capacidade total das contas compósitas.

[0084] Núcleos de areia revestida com quartzo no mesmo rotor do dispositivo de revestimento Glatt SR tendo uma camada externa de zeólito e ligante inorgânico em uma proporção de 80/20% em peso foram comparados com amostras de contas compósitas adsorventes de acordo com a invenção. As contas compósitas feitas com o núcleo de argila porosa foram produzidas tendo uma camada externa de zeólito para ligante inorgânico de 98/2%. Em ambos os casos o ligante inorgânico usado no envoltório externo foi argila atapulgita. Os procedimentos de revestimento e de tratamento com calor usados são aqueles descritos no exemplo 1.

[0085] A tabela 3 mostra uma comparação de propriedades de

contas homogêneas, contas compósitas com um núcleo sólido não poroso (areia) e com um núcleo poroso (argila) com essencialmente o mesmo diâmetro de partícula. Os resultados mostram que a conta compósita produzida com a utilização do núcleo de argila porosa teve uma resistência ao esmagamento mais alta do que a conta homogênea ou da conta produzida com o núcleo de areia não poroso.

[0086] Esse efeito surpreendente pode ser explicado em parte pelo fato de que o núcleo de areia de quartzo não porosa tem uma esfericidade mais baixa e a camada externa adsorvente por consequência tem somente uma densidade muito baixa entre as bordas do núcleo. A esfericidade de uma partícula adsorvente é um fator de formato que dá a proporção da área de superfície de uma esfera com o mesmo volume como o da partícula adsorvente dada com relação à área de superfície da partícula. A esfericidade do núcleo de areia de quartzo foi mais baixa do que a esfericidade do núcleo de argila porosa que teve uma esfericidade de mais do que 0,8. Foi descoberto que os núcleos sólidos não porosos que tenham uma esfericidade de menos do que 0,7, têm uma resistência ao esmagamento mais baixa do que aqueles com uma esfericidade maior do que 0,7.

Tabela 3

Amostra	Homogênea (Grace 522)	Núcleo de areia de quartzo im- permeável	Núcleo de argila porosa
Teor de ligante inorgânico no adsorvente ou no envoltório	17% em peso	20% em peso	2% em peso
Diâmetro de partícula / diâmetro do núcleo	n.a	0,68	0,68
Diâmetro médio de conta (mm)	2,0	2,1	2,1
Densidade em volume das contas (kg/m ³)	711	976	807
Resistência específica ao esma- gamento (N/mm ²)	5,7	7,4	8,1
Volume de poros de nitrogênio do núcleo (cm ³ / g)	N/A	0,006	0,118

Exemplo 6

[0087] A figura 1 mostra um gráfico da capacidade de difusão do nitrogênio determinada com relação a diversos adsorventes como uma função da porosidade total no material do núcleo na conta compósita, Todas as contas compósitas foram produzidas como descrito no Exemplo 1. A capacidade de difusão do nitrogênio em unidades de $\text{cm}^2/\text{segundo}$ foi determinada através da multiplicação do coeficiente de transferência de massa do nitrogênio em unidades de seg^{-1} (determinado como descrito no Exemplo 1) através da espessura do envoltório adsorvente ao quadrado ($\text{seg}^{-1} \times (\text{cm})^2$). A capacidade de difusão do nitrogênio é uma medida da velocidade de transferência de massa do nitrogênio. A capacidade de difusão de nitrogênio maior corresponde a uma velocidade de transferência de massa mais rápida e a um melhor desempenho adsorvente no processamento da adsorção. A capacidade de difusão do nitrogênio foi usada como um parâmetro de desempenho versus o coeficiente de transferência de massa de nitrogênio uma vez que as contas com ligeiras diferenças nas espessuras do envoltório foram estudadas e o valor da capacidade de difusão do nitrogênio compensa aquela diferença. A porosidade total foi determinada como mostrada previamente. O volume de poros do nitrogênio (e a área de superfície BET) foram determinados através da adsorção do nitrogênio a 77 K em uma pressão relativa de 0,98. O volume total de poros foi calculado com a utilização da regra de Gurvich. A unidade empregada foi uma ASAP 2010 da Micrometrics. A densidade do cristal dos núcleos foi determinada através de picnometria em água (ASTM D 854-00). A densidade de cristal dos núcleos de argila porosa variou a partir de 2,48 até 2,64 g/cm^3 , enquanto que os núcleos de areia mostraram densidades de cristal de 2,22 g/cm^3 .

[0088] Os materiais de núcleo testados foram extraídos a partir de contas compósitas acabadas. Os núcleos foram obtidos rolando o material da conta compósita entre duas placas de alumínio até que o en-

voltório fosse fraturado a partir do núcleo. Os núcleos nesse ponto continham algum material do envoltório. O núcleo foi em seguida lavado 3 a 4 vezes com água desionizada para liberar o núcleo de qualquer material de envoltório remanescente. Os núcleos foram em seguida secados a 100°C antes da ativação do ar a 400 °C. A área BET do nitrogênio e o volume de poros foram obtidos no material do núcleo a 77 K nos materiais ativados com o ar.

[0089] Os resultados da figura 1 mostram que, na medida em que a porosidade no núcleo aumenta, a capacidade de difusão do nitrogênio também aumenta. A técnica precedente ensina o uso de núcleos não porosos, porém os resultados da figura 1 mostram de forma clara que os núcleos porosos exibem propriedades de transferência de massa mais altas do que os núcleos não porosos. A conta com 100% de porosidade é um material de núcleo oco que mostra características excelentes de transferência e adsorção de massa. Infelizmente, como mostrado na figura 2, a resistência ao esmagamento do material de núcleo oco é muito baixo para ser de uso na aplicação industrial. As duas contas compósitas produzidas de acordo com a técnica anterior (núcleos de areia não porosos com uma porosidade total a partir de 1,3 até 1,9%) mostraram um desempenho baixo de transferência de massa. Os três núcleos porosos com porosidades que variaram a partir de 17 até 33% mostraram capacidades de difusão de nitrogênio pelo menos duas vezes maiores do que os materiais de núcleo não porosos correspondentes.

[0090] A figura 2 mostra um gráfico de resistência ao esmagamento de partícula como uma função da porosidade no material de núcleo. Os resultados mostram que com uma porosidade do núcleo a partir de 2,3 até 33%, a resistência específica ao esmagamento das contas compósitas é suficiente para a aplicação industrial. (3 N/mm²). Além disso as contas com uma porosidade de núcleo acima de 30% têm es-

sencialmente a mesma resistência ao esmagamento que as contas com uma porosidade de núcleo de 1,3%. É surpreendente que uma conta com essa tal porosidade elevada deva ter essa alta resistência ao esmagamento. Com base em ambos um ajuste polinomial e linear dos dados, os núcleos com porosidades de quase 90% podem ser usados antes que a resistência ao esmagamento chegue a níveis não aceitáveis.

[0091] Os resultados da figura 1 também podem ser apresentados na forma de uma tabela. A Tabela 4 mostra a porosidade, volume de poros de nitrogênio e área da superfície BET de diversos materiais de núcleo e as capacidades de difusão de nitrogênio correspondentes e a resistência ao esmagamento das contas compósitas formadas com a utilização daquele núcleo. O material de núcleo oco, a despeito do bom desempenho de transferência de massa do mesmo, tem uma resistência mecânica inadequada para ser usado em processos de adsorção cíclica. O outro ponto de nota é que, a despeito da porosidade significativa nas amostras de núcleo porosas, a resistência ao esmagamento permanece em um nível elevado. Desse modo, o núcleo poroso leva a propriedades melhoradas de transferência de massa, densidade em volume melhorada e resistência ao esmagamento suficiente para o processamento da adsorção.

[0092] A figura 3 mostra um gráfico do volume de poros de nitrogênio no núcleo versus a capacidade de difusão do nitrogênio. O gráfico mostra de forma clara que os núcleos com um volume de poros de nitrogênio maior produzem contas compósitas com propriedades de transferência de massa melhoradas.

Tabela 4

Núcleo	Porosidade do núcleo	Capacidade de difusão de nitrogênio das contas compósitas (cm ² /	Volume de poros do núcleo (cm ³ / g)	Área da superfície BET do núcleo (m ² / g)	Resistência específica ao esmagamento da conta compósita (N/mm ²)
--------	----------------------	--	---	---	---

		seg.)			
Oco	N/A	$2,48 \times 10^{-3}$	N/A	N/A	1,3
Areia	1,3%	$2,35 \times 10^{-4}$	0,006	6,5	7,5
Areia	1,9%	$2,77 \times 10^{-4}$	0,008	17	8,2
Argila	17%	$6,75 \times 10^{-4}$	0,083	27	6,6
Argila	24%	$7,40 \times 10^{-4}$	0,119	47	7,3
Argila	33%	$8,40 \times 10^{-4}$	0,184	96	8,9

Exemplo 7

[0093] A porosidade total dos núcleos, envoltórios e partículas compósitas foi medida através do volume de poros de nitrogênio e picnometria em água como descrito anteriormente. A Tabela 5 mostra a porosidade total na conta compósita, o núcleo e o envoltório de dois materiais feitos como pelo Exemplo 1, porém com dois materiais de núcleo diferentes, Ambos os materiais do envoltório são de zeólito 5A, os diâmetros das partículas foram de 2,1 mm e a proporção do diâmetro de partícula para o diâmetro do núcleo foi de 0,68. O material do núcleo e do envoltório foram separados como indicado no Exemplo 6.

Tabela 5

Núcleo	Porosidade total na conta compósita	Porosidade total no núcleo	Porosidade total no envoltório
Areia	38%	1,3%	54%
Argila	46%	33%	52%

[0094] Os resultados do exemplo mostram que no caso do núcleo de argila porosa, a porosidade do núcleo é de 63% (33%/52%) daquela do material do envoltório. Isso mostra de forma clara que o núcleo é altamente poroso. No caso do núcleo de areia, a porosidade do núcleo é de somente 2,4% (1,3%/ 54%) daquela do material do envoltório.

Exemplo 8

[0095] Um aspecto-chave na presente invenção é que o material do núcleo na conta compósita é poroso e não adsorvente. O exemplo 6 mostra de forma clara que a porosidade no material do núcleo resulta em adsorventes com transferência de massa aumentada versus núcleos não porosos. No entanto é desejado que o material do núcleo adsorva tão pouco gás como possível. Isso é devido a maior adsorção

que tem lugar no material do núcleo, o trajeto de difusão mais longo e a transferência de massa mais vagarosa. A porosidade no núcleo auxilia com o melhoramento da resistência ao esmagamento e a densidade da conta compósita como já mostrado, porém também pode melhorar a transferência de massa através da criação de uma força de acionamento adicional para a difusão em volume dentro do núcleo poroso.

[0096] Para testar a capacidade de adsorção dos materiais do núcleo e do envoltório, as isotérmicas de adsorção do nitrogênio foram medidas a 30°C e em uma pressão de 101 kPa em um aparelho padrão de adsorção volumétrica ((Micromeritics ASAP 2010). Antes da medição da adsorção, as amostras foram ativadas em vácuo a 400°C. A Tabela 6 dá as capacidades de nitrogênio de um núcleo poroso de argila a partir da amostra 317-13 na Tabela 1, um 5A homogêneo (Grace grau 522) e um LiLSX homogêneo (Zeochem Z10-03-05).

Tabela 6

Amostra	Capacidade de nitrogênio a 30°C e 101 kPa (mmol/ g)
Núcleo de argila porosa	0,0015
Grace 522	0,54
Zeochem Z10-03-05	0,93

[0097] Os resultados na Tabela 6 mostram de forma clara que mesmo que o núcleo de argila seja poroso (volume dos poros de nitrogênio de 0,119 cm³/ g), a capacidade de absorção de nitrogênio é acima de 300 vezes menor do que aquela do 5A homogêneo ou LiLSX. Esse resultado mostra que embora o núcleo poroso não proporcione porosidade, ele não toma parte no processo de adsorção em um grau apreciável.

Exemplo 9

[0098] Foi feito o teste da unidade piloto de PSA de hidrogênio para comparar o desempenho das contas compósitas adsorventes com zeólito 5A de acordo com a invenção, preparadas de acordo com o método definido no Exemplo 1 (0,5 mm com núcleo de 0,3 mm) e uma

conta adsorvente homogênea de zeólito 5A (0,35 mm) obtida a partir da Shanghai Hengye Corporation. Um ciclo de 4/1/1 (sistema de 4 leitos com um leito em alimentação e 1 equalização; US-A- 3.430.418) foi usado para o tratamento de um gás de alimentação de 135 psig (10,3 kPa absoluto) , consistindo em 73% H₂, 18% CO₂, 5% CH₄, 3% CO e 1% N₂. Cada leito tem um diâmetro interno de 0,87 polegada (2,2 cm), um comprimento de 5 pés (150 cm) e foi carregado com 50% em volume de 5A na extremidade do produto do leito e 50% em volume 0,75 mm de carbono (Kureha BAC). A pureza do produto H₂ foi controlada a 1 ppm de CO. As duas amostras de 5A foram comparadas em termos de recuperação de H₂ (H₂ produzido por ciclo/H₂ na corrente de alimentação por ciclo) e pelo fator do tamanho do leito (BSF). As unidades de BSF são metros cúbicos do total de adsorvente necessários para a produção de 1000 Nm³/h de H₂. Claramente, um adsorvente que produz uma recuperação mais alta de H₂ (eficiência mais alta) e um fator de tamanho de leito menor (leito menor para a produção de um determinado volume de H₂) é de preferência. Os resultados do teste mostram que em uma alimentação de um tempo de 10 segundos (adsorção) o adsorvente homogêneo mostrou uma recuperação de H₂ de 68,9% e um BSF de 0,80. Os resultados correspondentes com a conta de adsorvente compósito de 5A de acordo com, a invenção mostram uma recuperação de H₂ de 70,9% e um BSF de 0,74. Esses resultados mostram que a conta compósita adsorvente porosa de acordo com a invenção exibe uma recuperação mais alta e um BSF mais baixo do que o adsorvente homogêneo.

[0099] Este resultado foi obtido mesmo com um leito de conta compósita maior em diâmetro do que a conta homogênea correspondente. As contas de diâmetro maior levam a uma queda de pressão e um desempenho de processo melhorado. Esse exemplo mostra que a conta compósita adsorvente da presente invenção pode ter um de-

sempenho melhor do que as adsorventes homogêneas em aplicações de adsorção de balanço de pressão nas quais as contas compósitas adsorventes substituem todas as contas adsorventes homogêneas no recipiente de adsorção.

Exemplo 10

[00100] O exemplo 9 mostra a utilidade da conta compósita adsorvente de acordo com a invenção em aplicações de PSA. A importância do desempenho de transferência de massa em aplicações de PSA está bem documentada (como por exemplo, a US-A -4.964.888). A US-A -4.964.888 mostra que o adsorvente de alta transferência de massa necessita de ser colocado somente no final do produto do leito onde está localizada a zona de transferência de massa de impurezas. A US-A -4.964.888 resolve o problema do aumento da velocidade de transferência de massa na zona de transferência de massa através da utilização de partículas adsorventes menores. A questão com a utilização de partículas menores é (1) elas aumentam a queda de pressão no sistema que é indesejável e (2) elas podem se fluidificar sob as velocidades de fluxo de operação no processo PSA. A conta compósita adsorvente de acordo com a invenção elimina essas questões devido a que o tamanho de partícula é maior e a densidade em volume é mais alta do que o material proposto na US-A -4.964.888. No entanto a transferência de massa também é importante também nos processos de TSA (adsorção por balanço de temperatura), especialmente nos sistemas de TSA nos quais partículas adsorventes grandes (2 mm e maiores) são usadas uma vez que a percentagem do leito que contém a zona de transferência de massa é maior quanto maiores forem as partículas adsorventes.

[00101] Para testar a utilidade da conta compósita adsorvente de acordo com a invenção na aplicação de TSA as curvas de quebra de aplicação de N₂ no gás Hélio de transporte foram medidas. Antes de

todos os experimentos, os leitos foram recarregados em um fluxo de He a 150°C durante 8 horas em uma velocidade de fluxo de 10 litros padrão por minuto. Nesses testes, um diâmetro de 0,87 polegadas (2,21 cm) e uma coluna com comprimento de 6 pés (189 cm) foi usada. Um gás de alimentação foi 500 ppm de N₂ em He com as condições de alimentação que se seguem: 350 psig (25 Mpa absoluto), 25°C e uma velocidade de fluxo de 4718 Nm³/ m² de área de corte transversal / hora. O adsorvente testado incluiu uma conta homogênea de 5A (Grace grau 522, 2,0 mm de diâmetro, 711 kg/m³), uma conta compósita de 5A de acordo com a invenção (amostra 317-13, 2,1 mm de diâmetro, 1042 kg/m³) e um leito com contas homogêneas de 5A na extremidade de alimentação do leito (77%, 140,8 cm) e contas compósitas adsorventes 5A na extremidade do produto do leito (23%, 42,1 cm). Os resultados do teste de ruptura estão mostrados na Tabela 7 que se segue.

Tabela 7

Adsorvente	Capacidade de equilíbrio (mmol/cm ³ do leito)	Comprimento do leito não usado (cm)	Tempo para a ruptura de 1 ppm de N ₂ (seg.)	Tempo para a ruptura de 250 ppm de N ₂ (seg.)	Capacidade dinâmica (mmol/cm ³ do leito)
Grace 522	0,0133	63,5	576	882	0,0087
Conta compósita 5A	0,0059	40,8	300	386	0,0046
77% Grace 522/ 23% de conta compósita 5A	0,0116	41,5	606	784	0,0090

[00102] A capacidade de equilíbrio é calculada pelo tempo para o ponto médio da ruptura de N₂ (velocidade de fluxo x fração de mol do nitrogênio em gás x tempo para o ponto médio/ volume do leito) e o comprimento do leito não usado (LUB) é calculado através da expres-

são $LUB = L[1-(t_i/t_m)]$ na qual L é o comprimento do leito, t_i é o tempo para a ruptura de 1 ppm, e t_m é o tempo para a ruptura de 250 ppm. A capacidade dinâmica é calculada através do tempo para a ruptura inicial de N_2 (1 ppm). Os resultados na tabela mostram que a conta homogênea 5A tem um equilíbrio e uma capacidade dinâmica maior do que a conta compósita de 5A, porém a conta compósita de 5A tem um LUB mais curto (que é a metade do comprimento da zona de transferência de massa). Quando um leito dividido de contas homogêneas de 5A e contas compósitas de 5A é usado a capacidade dinâmica é a maior. Isso significa que um leito dividido de contas 5A homogêneas (para uma capacidade de equilíbrio alta) e contas compósitas adsorventes de 5A de acordo com a invenção (para um comprimento mais curto da zona de transferência de massa) pode aumentar a capacidade dinâmica do sistema TSA. A capacidade dinâmica de um sistema TSA é importante uma vez que o tempo na corrente das contas é limitado pelo rompimento inicial das impurezas. Desse modo, um leito dividido de contas homogêneas 5A e contas compósitas 5A pode tratar 3,5% ($0,0090 \text{ mmol/cm}^{3/0,0087} \text{ mmol/cm}^3$) de gás alimentado antes do rompimento de 1 ppm de nitrogênio. Esse exemplo mostra a utilidade da conta compósita da presente invenção em um processo de balanço de adsorção térmica e em uma configuração de leito em camadas.

Exemplo 11

[00103] O exemplo que se segue mostra que as contas compósitas da presente invenção têm uma aplicação em um processo de PVA (Adsorção de Balanço Pressão-Vácuo) no qual as contas compósitas adsorventes são colocadas na saída do leito. Um único leito do sistema PVSA (Adsorção de Balanço Pressão-Vácuo) com um diâmetro interno do leito de 66,55 mm foi enchido com duas camadas de adsorvente. Partindo da extremidade de alimentação, uma camada de 129 mm de Alcan Alumina AA300, malha 8 x 14 foi carregada. A densidade

do leito carregado da alumina Alcan foi de 846,1 gramas/ litro. Em seguida uma camada de 301 mm de LiLSX Kóstrolith™ da CWK (Chemiewerk Bad Kóstritz), contas de diâmetro de 1,6 até 2,5 mm (a seguir LiLSX homogêneas) foi carregada. O tamanho médio de partícula da massa carregada com relação a LiLSX homogênea foi de 1,86 mm e a densidade do leito carregado foi de 660,9 gramas/ litro.

[00104] O sistema funciona em um ciclo básico que consiste em 3 etapas: alimentação (incluindo a repressurização com o material de alimentação), evacuação, e purga (com gás a partir do tanque do produto). O tempo de evacuação foi de 8,0 segundos e o tempo da purga foi de 4,0 segundos. Foi feita uma série de experimentos em velocidades de alimentação diferentes. A velocidade de alimentação foi ajustada pelo ajuste de uma válvula de desvio entre o compressor e o leito de adsorção. A válvula de desvio foi fechada, as velocidades do fluxo de ar foram aumentadas. A extremidade de alimentação do leito adsorvente opera sobre uma faixa de pressão de 40 até 140 kPa. O nível de 140 kPa foi mantido em velocidades de fluxo de alimentação diferentes através do ajuste do tempo de alimentação. Para o LiLSX homogêneo o tempo de alimentação foi de 11,4 segundos. Se necessário, uma válvula de desvio de vácuo foi usada para a manutenção de uma pressão mínima de 40,7 kPa. A velocidade de fluxo do produto foi ajustada para a manutenção da pureza do produto em 90 +/- 0,5%.

[00105] O sistema foi operado em três velocidades lineares diferentes a partir de 179,8 até 240,8 mm/ segundo. A velocidade linear é calculada como a velocidade volumétrica de fluido real dentro da extremidade de alimentação da coluna dividida pela área de corte transversal da coluna vazia e ela é uma simples média durante a duração da etapa de alimentação. Os valores resultantes para a velocidade de fluxo do produto nas condições padronizadas de 21°C a 101 kPa e da recuperação de oxigênio no produto estão mostradas na Tabela 8 e nas

figuras 4 e 5. A queda da pressão através de todo o comprimento total do leito adsorvente carregado foi medida através de um transdutor de pressão diferencial bidirecional. Durante a etapa de evacuação, a queda média de pressão através do leito adsorvente foi de 12,24 polegadas de água (3,05 kPa). O desempenho do LiLSX homogêneo representa a técnica corrente.

[00106] O mesmo sistema PVSA como descrito acima foi usado para o teste de uma camada de contas compósitas LiLSX como pela presente invenção na extremidade de saída do leito. O leito adsorvente foi carregado com três camadas de adsorvente, Se iniciando na extremidade de alimentação, uma camada de 129 mm de Alcan Alumina AA300, malha 8 x 14 foi carregada. A densidade do leito carregado da Alumina Alcan foi de 861,2 gramas/ litro. Em seguida uma camada de 150 mm de LiLSX homogêneo foi carregada. A densidade do leito carregado com a camada do LiLSX homogêneo foi de 666,8 gramas/ litro. Finalmente uma camada de 150 mm de contas LiLSX de núcleo inerte (amostra 321-22) com um diâmetro médio de núcleo de 1,4 mm e um diâmetro médio total de 2,0 mm foi carregada. A densidade do leito carregado da camada de núcleo inerte LiLSX foi de 808,9 gramas/ litro.

[00107] A amostra 321-22 foi produzida da mesma forma como a amostra 321-20 exceto pelo tratamento com calor. O tratamento com calor foi realizado em um tubo de aço inoxidável maior (41,3 mm de diâmetro interno) carregado com lotes de 350 ml, através dos quais uma velocidade de fluxo de 17 litros por minuto de ar contendo menos do que 50 ppmV de CO₂ e menos do que 10 ppmV de H₂O foi passada. O tubo foi colocado em um forno e aquecido a partir da temperatura ambiente em uma velocidade de 1°C por minuto até 250°C e mantido a 250°C durante 5 horas. O aquecimento foi em seguida reassumido em uma velocidade de 1°C por minuto até 500°C e mantido em

500°C durante 5 horas. Em seguida o forno foi desligado e a amostra foi deixada se resfriar, enquanto que o fluxo de ar de 17 litros por minuto foi mantido.

[00108] O tempo de evacuação foi de 8,0 segundos e o tempo de purga foi de 4,0 segundos. A extremidade de alimentação do leito adsorvente operou durante a faixa de pressão de 40 até 140 kPa. O nível de 140 kPa foi mantido em velocidades de fluxo diferentes através do ajuste do tempo de alimentação. Para essa combinação principal em camadas, o tempo de alimentação foi de 9,2 segundos. A velocidade de fluxo do produto foi ajustada para a manutenção da pureza do produto a 90 +/- 0,5%.

[00109] O sistema foi operado em 4 velocidades lineares diferentes a partir de 210,3 até 448,1 mm/ segundo, calculadas como acima. Como antes, os resultados estão mostrados na Tabela 8 e nas figuras 3 e 4. Em ambas a velocidade de produção e a recuperação de oxigênio, a formação das camadas do LiLSX homogêneo seguida pelas contas LiLSX de núcleo inerte na saída do recipiente é de longe superior a uma carga de leito de somente LiLSX homogêneo. Em uma velocidade de alimentação de cerca de 210 mm/ segundo, o leito em camadas mostra uma recuperação de oxigênio de cerca de 50% enquanto aquela para a camada única de LiLSX homogêneo é somente de cerca de 29%. Essa grande diferença na recuperação de oxigênio reduz de forma significativa a força necessária para a produção de um determinado volume de oxigênio. Além disso, a abordagem do leito em camadas aumenta a produtividade do oxigênio como mostrado na figura 4. Em uma recuperação de oxigênio de cerca de 32%, o leito de LiLSX homogêneo pode produzir cerca de 1,2 litros padrão de oxigênio por minuto, enquanto que o leito em camadas pode produzir acima de 1,8 litros padrão de oxigênio por minuto. Esse resultado mostra que para um determinado tamanho de leito, a abordagem do adsorvente

em camadas pode produzir mais oxigênio. Desse modo, a abordagem do leite em camadas em PVSA de oxigênio pode aumentar ambas a recuperação do oxigênio (custos de operação mais baixos) e aumentar a produção de oxigênio por unidade de volume de leite e por meio disso, custos de capital mais baixos.

[00110] Esse melhoramento no desempenho PVSA do oxigênio com relação ao leite em camadas ocorreu mesmo que o LiLSX de núcleo sólido foi em um diâmetro de conta maior do que a do LiLSX homogêneo. Durante a etapa de evacuação, a queda média de pressão através da abordagem do leite adsorvente em camadas foi de 10,61 polegadas de água (2,64 kPa). A queda de pressão correspondente para o LiLSX homogêneo de diâmetro menor foi de 12,24 polegadas de água (3,05 kPa). A queda de pressão mais baixa permitida pelas contas maiores de núcleo inerte irá resultar em economias de força adicionais versus as contas de LiLSX homogêneo.

Tabela 8

Carga principal do recipiente do adsorvente	Velocidade de alimentação (mm/ seg.)	Velocidade de fluxo do produto (litros padrão/ minuto)	Recuperação do produto (% de oxigênio)
100% de LiLSX homogêneo	179,8	1,15	32,5%
	207,3	1,12	29,0%
	240,8	1,08	25,8%
50% em volume de LiLSX homogêneo seguido por 50% em volume de LiLSX compósito de núcleo sólido	210,3	1,73	50,2%
	277,4	1,82	44,1%
	362,7	1,78	37,4%
	448,1	1,82	34,5%

REIVINDICAÇÕES

1. Conta compósita adsorvente para a separação de pelo menos um componente de gás a partir de uma mistura de gases, a conta adsorvente tendo pelo menos um núcleo poroso e não adsorvente, caracterizada pelo fato de que compreende pelo menos um material inorgânico e um envoltório poroso e adsorvente compreendendo pelo menos uma camada composta por um material poroso adsorvente sobre a superfície do núcleo, sendo que o material inorgânico está na forma de partículas com um diâmetro na faixa de 0,01 a 05 μm .

2. Conta compósita adsorvente de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o material do núcleo tem uma porosidade na faixa de 10 até 50% e/ou um volume de poros na faixa de 0,02 até 0,3 cm^3/g .

3. Conta compósita adsorvente de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o núcleo compreende partículas inorgânicas aglomeradas tendo um tamanho médio de partícula igual ou menor do que o tamanho médio de partícula das partículas adsorventes aglomeradas circundantes que formam a referida camada.

4. Conta compósita adsorvente de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o núcleo tem uma proporção de distribuição de tamanho de partícula D_{90}/D_{50} de menos do que 1,6 e uma esfericidade de 0,7 até 1.

5. Conta compósita adsorvente de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o núcleo satisfaz uma ou qualquer combinação das especificações que se seguem:

- uma condutividade térmica na faixa de 1 até 450 W/mK
- uma esfericidade de 0,7 até 1
- uma superfície BET de 20 até 400 m^2/g
- uma proporção de distribuição de tamanho de partícula

D_{90}/D_{50} de menos do que 1,6

- uma porosidade na faixa de 10 a 50%
- seja permeável e/ou
- um volume de poros na faixa de 0,02 até 0,3 cm³/ g.

6. Conta compósita adsorvente de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que a conta compósita adsorvente satisfaz uma ou qualquer uma combinação das especificações que se seguem:

- uma densidade em volume na faixa de 560 até 2000 kg/m³

- uma resistência ao esmagamento específica na faixa de 1 até 7 N/mm²

- um diâmetro de 0,1 até 5 mm

- uma proporção do diâmetro do núcleo para a proporção da conta compósita adsorvente na faixa de 0,5 até 0,98

- uma porosidade total maior do que 40%

- uma esfericidade de 0,7 até 1

- uma proporção da distribuição do tamanho de partícula D_{90}/D_{50} de menos do que 1,6, de preferência de menos do que 1,4 e de mais preferência de menos do que 1,1.

- uma superfície específica na faixa de 350 até 800 m²g⁻¹ e/ou

- menos do que 20% em peso, de pelo menos um material de ligação inorgânico na camada adsorvente.

7. Conta compósita adsorvente de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o pelo menos um núcleo compreende:

- a partir de 50 até 100% em peso de partículas de argila aglomeradas,

- a partir de 0 até 50% em peso de grafite ou de um metal.

8. Conta compósita adsorvente de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o pelo menos um material adsorvente é selecionado a partir do grupo que consiste em zeólitos, de preferência ZMS, Chabazita, zeólitos dos tipos X, Y, ou A, de preferência sílica inferior X.

9. Conta compósita adsorvente de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a pelo menos uma camada compreende de 2 a 20% em peso de pelo menos um material ligante inorgânico selecionado de preferência a partir do grupo que consiste em sílica, argila e óxido de alumínio.

10. Conta compósita adsorvente de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que os materiais do núcleo e do envoltório foram calcinados juntos.

11. Processo para a produção de uma conta compósita adsorvente como definida em qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) produzir um núcleo secado, poroso, não adsorvente tendo um teor de umidade na faixa de 0,1% em peso e 25% em peso, compreendendo um ligante orgânico,

(b) aplicar uma camada que compreende um material adsorvente, e

(c) pelo menos uma etapa de aquecimento, por meio da qual o material ligante orgânico é removido.

12. Processo para a produção de contas compósitas adsorventes, caracterizado pelo fato de que compreende a formação de um núcleo não sinterizado, composto por um material inorgânico que tenha grupos hidroxila e um ligante orgânico; revestindo o núcleo com uma camada compreendendo um material adsorvente que tenha grupos hidroxila, um ligante orgânico e de 2 a 20 % em peso de um ligante inorgânico; e aquecendo o núcleo revestido para a remoção do li-

gante orgânico e calcinando o núcleo e a camada em conjunto.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o material inorgânico do núcleo é argila; o material adsorvente é selecionado a partir do grupo que consiste em zeólitos, e o ligante inorgânico é selecionado a partir do grupo que consiste em sílica e argila.

14. Núcleo secado, poroso e não adsorvente, adequado como um produto intermediário para a produção de uma conta compósita adsorvente, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que compreende partículas de argila aglomeradas com um tamanho de partícula na faixa de 0,05 μm até 5 μm , e um ligante orgânico.

15. Processo para a separação de gases para a separação de pelo menos um componente de gás a partir de uma mistura de gases que compreende a alimentação de uma mistura de gases compreendendo pelo menos dois componentes de gases dentro de um recipiente de adsorção que compreende um leito das contas compósitas adsorventes, como definidas em qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, caracterizado pelo fato de que submete a mistura de gases a condições que permitam a adsorção de pelo menos um componente de gás que tenha que ser separado a partir da mistura de gases.

Figura 1. Gráfico da capacidade de difusão de nitrogênio VS porosidade no núcleo

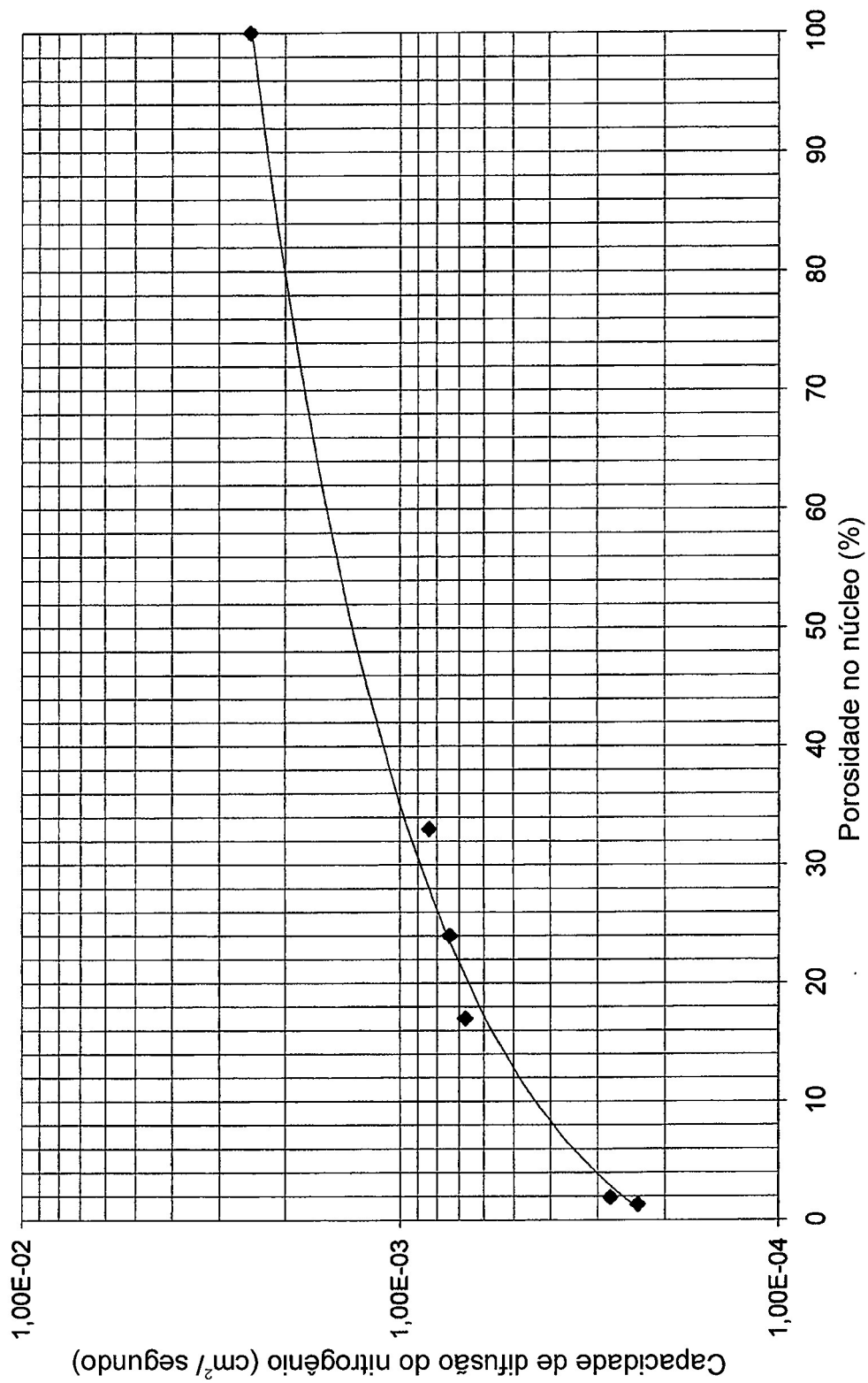


Figura 2: Resistência ao esmagamento da partícula VS Porosidade do núcleo

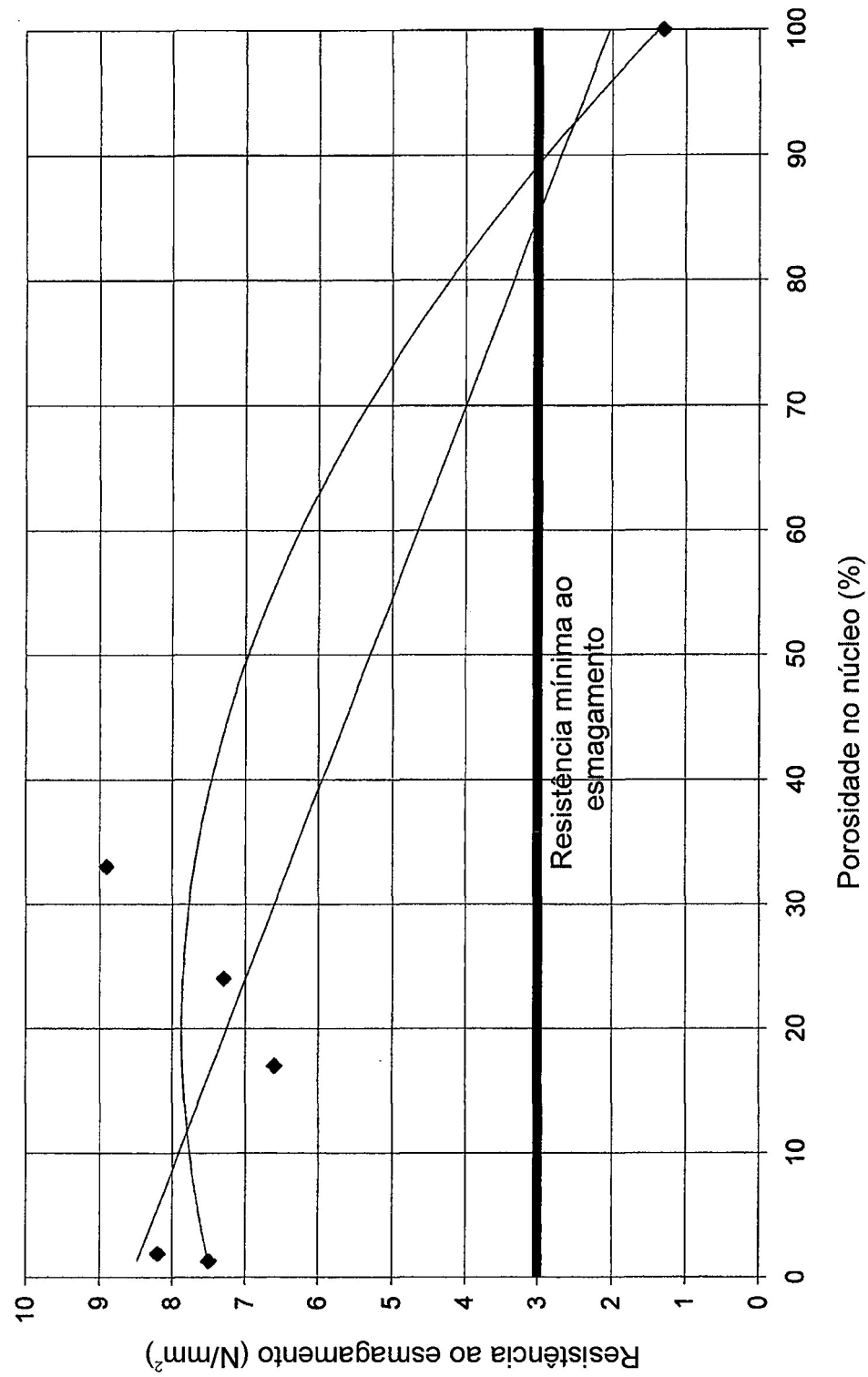


Figura 3: Capacidade de difusão do nitrogênio VS volume de poros do nitrogênio no núcleo

