



(I D) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 88018 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 5)

B01J020/18 A

C01B003/56 B

B01D053/02 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i>	1988.07.15	(73) <i>Titular(es):</i> RHÔNE-POULENC CHIMIE (DE BASE) 25, QUAI PAUL DOUMER 92408 COURBEVOIE FR
(30) <i>Prioridade:</i>	1987.07.17 FR 87 10109	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i>	1989.06.30	(72) <i>Inventor(es):</i> BERNARD PACAUD MARC MERCIER FR FR
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i>	09/94 1994.09.08	(74) <i>Mandatário(s):</i> ANTÓNIO LUÍS LOPES VIEIRA DE SAMPAIO RUA DE MIGUEL LUPI 16 R/C 1200 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM ADSORVENTE PARA A PURIFICAÇÃO DE GASES E
PROCESSO DE PURIFICAÇÃO

(57) *Resumo:*

[Fig.]

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 88 018

REQUERENTE: RHÔNE-POULENC CHIMIE, francesa, industrial, com sede em 25, quai Paul Doumer, 92408 - Courbevoie, França.

EPÍGRAFE: " PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM ADSORVENTE PARA A PURIFICAÇÃO DE GASES E PROCESSO DE PURIFICAÇÃO "

INVENTORES: Bernard Pacaud e Marc Mercier.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

França, em 17 de Julho de 1987, sob o

nº .87/10109.

R. Z. n° 88018

4.

RHÔNE-POULENC CHIMIE

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM ADSORVENTE
PARA A PURIFICAÇÃO DE GASES E PROCESSO DE
PURIFICAÇÃO"

A presente invenção diz respeito a um processo para a preparação de um adsorvente para a purificação de gases e a um processo de purificação.

A invenção diz mais particularmente respeito a um adsorvente constituído com base num crivo molecular de tipo zeolite, utilizado no processo de purificação dos gases segundo o método denominado PSA ou "Pressure Swing Adsorption" (Adsorção por Oscilação da Pressão) ou TSA ou "Temperature Swing Adsorption" (Adsorção por Oscilação da Temperatura). Estes métodos consistem, em resumo, em fazer passar o gás a depurar sobre um adsorvente, sob uma pressão elevada e uma temperatura baixa, e, em seguida, em regenerar o adsorvente quer por descompressão (PSA), com um tempo de ciclo muito curto, da ordem de alguns minutos, quer por aquecimento (TSA), sendo então o tempo de ciclo geralmente de algumas horas. A invenção diz respeito aos processos PSA e TSA para os quais a proporção de recuperação do adsorvente em matérias adsorventes é pequena. A expressão "proporção de recuperação de um adsorvente num produto adsorvido", significa a proporção entre a massa de produto adsorvido a uma pressão e temperatura dadas e a massa máxima de gás adsorvível num volume determinado de adsorvente. Nos métodos PSA e TSA considerados, a proporção de recuperação dos adsorventes utilizados é geralmente menor do que 15 %.

BAD ORIGINAL

É conhecida, designadamente pela patente de invenção francesa Nº 2.232 511, uma utilização de zeolite de tipo 5A para a purificação de gás por adsorção de CO_2 , CO , N_2 , NH_3 , hidrocarbonetos, etc.

Estes compostos estão frequentemente presentes como impurezas nos processos de recuperação do hidrogénio, por exemplo, a partir de amoníaco gasoso fraccionado, ou no processo de re-formação do gás natural.

Assim, esta patente de invenção descreve uma zeolite de tipo 5A que tem um coeficiente de permuta entre o catião Na^+ e um catião divalente, vantajosamente o cálcio, pelo menos igual a 80 %.

No entanto, esta zeolite utilizada sem ligante tem uma proporção de cristalização pequena, o que dá origem a uma diminuição da capacidade de adsorção. Além disso, a realização de uma zeolite com grande proporção de permuta é relativamente difícil e cara.

Por outro lado, conhece-se a maneira de utilizar zeolites de tipo A misturadas com um ligante, por exemplo um ligante argiloso como a montmorilinite, a sepiolite ou a atapulgite. O adsorvente assim obtido é utilizado para a secagem de gases, a dessulfuração ou a adsorção de CO_2 . Todavia, a adição de um ligante argiloso, embora permita reforçar as propriedades mecânicas do adsorvente, origina uma diminuição importante destas propriedades adsorventes, designadamente em relação a certos compostos. Esta diminuição, que não é essencial para certas aplicações como a secagem, é, pelo contrário, um grande inconveniente no caso de funcionamento do adsorvente com pe

quena proporção de recuperação, como nos métodos PSA e TSA considerados.

A Requerente verificou inesperadamente que a utilização de uma argila de tipo caulino como ligante de um adsorvente com base num crivo molecular do tipo zeolite, permite conservar as propriedades de adsorção da zeolite num nível perfeitamente satisfatório.

O adsorvente assim obtido tem propriedades mecânicas suficientes para permitir a sua utilização num processo de purificação pelo método PSA ou TSA .

Para este fim, a invenção propõe um adsorvente para a purificação de gás por adsorção das impurezas mais polares ou mais polarizáveis que o gás ou os gases a purificar, com uma proporção de recuperação pequena de impurezas adsorvidas. Este adsorvente é constituído com base em peneiro molecular e caracteriza-se por compreender um peneiro molecular de tipo zeolite e um ligante argiloso constituído por uma argila da família das caulinites que contém pelo menos 75 % em peso seco de caulinite , preferivelmente pelo menos 80 % em peso.

Esta percentagem de caulinite é expressa para uma argila seca, isto é, após calcinação desta última a uma temperatura de 1000°C durante duas horas. Mais geralmente, no texto que se segue, cada concentração ou percentagem expressa em produtos secos é determinada após calcinação a uma temperatura de 1000°C durante duas horas.

A eficácia de um adsorvente no processo PSA ou TSA pode ser avaliada pela medida das características seguintes para um composto a adsorver dado, no caso presente o azoto que é a impureza principal:

- Capacidade dinâmica ponderal (Cdp) expressa em g de N_2 adsorvido/100 g de adsorvente
- Rendimento de dessorção (Rdt) representa a proporção entre a quantidade de N_2 dessorvido e a quantidade de N_2 adsorvido
- Densidade de enchimento (DRT): expressa em grama de adsorvente/cm³ e que representa a massa de adsorvente que pode ser introduzida num recipiente com um certo volume.
- Capacidade dinâmica volúmica (Cdv):

$$Cdv = Cdp \times DRT \text{ (g } N_2 / 100 \text{ cm}^3)$$
- Capacidade dinâmica ponderal corrigida (Cdpc)

$$Cdpc = Cdp \times Rdt$$
- Capacidade dinâmica volúmica corrigida (Cdvc)

$$Cdvc = Cdv \times Rdt$$

Estas características são determinadas por uma experiência efectuada sobre um adsorvente condicionado por passagem de azoto a 300°C durante três horas. Este material tratado e seco enche uma coluna a 25°C, sendo a coluna alimentada com hélio. No tempo $t = 0$, um quinto do hélio é substituído por azoto. Logo que o azoto é detectado à saída, no tempo $t = t_p$, também denominado tempo de perfuração, o hélio volta a ser posto no seu débito inicial, suprimindo-se o azoto. Regista-se então a quantidade de azoto dessorvida durante um intervalo de tempo igual a t_p .

Desta maneira, a capacidade dinâmica ponderal (Cdp) é igual à massa de azoto adsorvida entre o tempo $t = 0$ e o tempo

t = t_p, referido a 100 g de adsorvente, sendo o rendimento igual à proporção de azoto eluído em relação à quantidade adsorvida durante um tempo de eluição igual a t_p.

De acordo com uma outra característica da invenção, a argila da família das caulinites contém no máximo 20 % aproximadamente em peso e em seco de quartzo, e preferivelmente no máximo 12 %.

A concentração ponderal do ligante argiloso no adsorvente está compreendida entre 10 % aproximadamente e 40 % aproximadamente em peso seco, preferivelmente entre 10 e 30 % em peso.

Preferivelmente, o ligante argiloso é constituído essencialmente por caulinite sob a forma de plaquetas hexagonais, tendo a maior parte das plaquetas um diâmetro de círculo circunscrito compreendido entre 500 e 5.000 Å.

Segundo uma nova característica da invenção, a zeolite é escolhida no grupo que compreende as zeolites de tipo 5A. Vantajosamente o peneiro tem uma concentração de halogéneo, e, mais particularmente, de cloro menor do que 0,15 % em peso seco.

A invenção tem também como objecto um processo de purificação de gás pelo método PSA ou "Pressure swing adsorption" ou TSA ou "Temperature swing adsorption", utilizando um adsorvente com base em peneiro molecular, caracterizado por consistir em utilizar um adsorvente que compreende um ligante argiloso da família das caulinites conforme descrito anteriormente.

O adsorvente de acordo com a invenção tem propriedades mecânicas suficientes para suportar as diferenças de pressão ou temperaturas aplicadas nos processos PSA e TSA e propriedades de adsorção, e, mais particularmente, uma capacidade de ad-

sorção grande e claramente superior à dos adsorventes que compreendem um ligante argiloso que não pertence à família das caulinites.

A invenção aplica-se designadamente na purificação de gás por adsorção das impurezas tais como azoto, óxido de carbono, metano, hidrocarbonetos.

Aplica-se, por exemplo, na purificação do hidrogénio e do ar.

Outros objectivos, características e vantagens da invenção vão tornar-se mais evidentes com os exemplos apresentados adiante, apenas de maneira indicativa.

Os peneiros moleculares convenientes para a invenção são zeolites de tipo 5A.

Como exemplo, segue-se a descrição da fabricação de uma zeolite de tipo 5A.

Esta zeolite obtém-se a partir de uma zeolite de tipo 4A, por permuta de uma parte dos catiões sódio por catiões divalentes, por exemplo o catião cálcio.

A zeolite 4A obtém-se por cristalização de uma mistura de aluminato de sódio e silicato de sódio. Esta mistura está na forma de gel e cristaliza lentamente a uma temperatura de aproximadamente 90°C. O precipitado obtido é seguidamente lavado e filtrado.

Esta zeolite é posta em contacto com uma solução de cloreto de cálcio. A suspensão assim obtida é agitada durante cerca de uma hora, e, em seguida, filtrada e enxuta.

Este processo de permuta dos catiões de uma zeolite é clássico.

Modificando a concentração de CaCl_2 da solução, a tempe

ratura ou a duração da colocação em contacto da zeolite com a solução de CaCl_2 , faz-se variar a proporção de permuta entre o catião divalente (cálcio) e o catião monovalente (sódio).

Conforme se mostrará abaixo, as propriedades de adsorção, como a Cdp, em pouco são influenciadas pela proporção de permuta da zeolite. Todavia, é preferível utilizar zeolites com uma proporção de permuta pelo menos igual a 65 %, e, preferivelmente, compreendida entre 65 e 85 %.

Além disso, no exemplo apresentado acima, o catião monovalente foi permutado com o catião mais frequentemente utilizado, o cálcio. No entanto, é possível uma permuta com outros catiões divalentes, sendo as zeolites assim obtidas convenientes para a invenção.

As zeolites são seguidamente secas. Todavia, é possível lavá-las previamente para eliminar impurezas como o cloro.

O pó de zeolite assim obtido é misturado de acordo com a invenção com uma argila da família das caulinites. Esta mistura é malaxada para se obter uma pasta que poderá ser enformada, por exemplo, por meio de extrusão ou granulação.

Segundo uma forma de realização preferida da invenção, o adsorvente é enformado mediante extrusão.

É possível, se isso for necessário, juntar à mistura aditivos que facilitam a extrusão tais como, por exemplo lubrificantes, plastificantes, sendo a carboximetilcelulose um exemplo de aditivo lubrificante.

Os produtos obtidos extrudidos, são seguidamente secos para eliminar o máximo de água intersticial a uma temperatura moderada. A secagem efectua-se a uma temperatura da ordem de

100°C. O produto obtido tem uma perda de água ao fogo (PAF) da ordem de 20 %, após secagem a 1000°C.

O produto seco é seguidamente activado mediante calcinação para eliminar o resto de água intersticial e toda a água adsorvida.

Na literatura há diversas sugestões de processos de calcinação que são utilizaddos para a secagem das zeolites ou adsorventes com base em zeolite.

Um dos processos preferidos da invenção é uma calcinação por meio de ar quente soprado sobre o adsorvente a calcinar, por exemplo ar quente a uma temperatura de aproximadamente 600°C. Os outros processos de calcinação, evidentemente, são convenientes para a invenção.

Os adsorventes obtidos pelo processo descrito acima são seguidamente avaliados pela experiência descrita anteriormente, para determinar a capacidade dinâmica ponderal de adsorção em relação ao azoto que representa um valor característico destes produtos.

Exemplos 1 a 3 comparativos

Os adsorventes foram fabricados a partir de uma mesma zeolite de tipo 5A com uma proporção de permuta igual a 75 % e um teor de cloro menor do que 0,15 % em peso.

Foram enformados por meio de extrusão depois de mistura com 30 % de diversas argilas.

Os resultados da experiência de adsorção de azoto estão reunidos no quadro I abaixo.

Quadro I - Comparação entre diversas argilas

Experiência	Argila	peso %	DRT	CdpN ₂	Cdvc
1	Caulino (1)	30	0,77	0,53	0,41
2	Montemorilonite (2)	30	0,70	0,35	0,24
3	Atapulгите (3)	30	0,51	0,41	0,21

- (1) argila proveniente das pedreiras de Provins
(90,3 % caulinite, 6,2 % quartzo)
- (2) argila comercializada com a denominação de Bentonite
- (3) argila comercializada com a denominação de atagel.

Qua-

BAD ORIGINAL

Quadro II

Exemplo	4	6	7	8	9
Argila	Caulino	Vercoryls	B 22	MB 30	PN 34
nome comercial	SG				
Fornecedor	Provins	Vercors	Argilas e minérios (Charentes)	Provins	Provins
quartzo %	6,2	6,3	5,3	34,9	23,4
Caulinite %	90,3	88,1	90,1	59,9	71,3
DRT	0,77	0,67	0,69	0,71	0,72
CdpN ₂	0,53	0,52	0,57	0,28	0,32
CdvCO ₂	0,41	0,35	0,40	0,20	0,23

As experiências mostram com clareza a superioridade do adsorvente de acordo com a invenção (exemplo 1) que compreende caulino como ligante.

Exemplos 4 a 9

Os exemplos 4 a 9 dizem respeito a adsorventes obtidos por meio da mistura de uma zeolite de tipo 5A com 30 % de um ligante argiloso da família das caulinites, originária de diversos jazigos mineiros, sendo, variáveis os teores de quartzo e

caulinite das diversas argilas. Os resultados obtidos estão reunidos no quadro II.

Exemplos 10 a 14

Estes exemplos foram realizados da mesma maneira que os exemplos anteriores, mas utilizando diversos caulinos que contêm quantidades diferentes de quartzo e de caulinite e provenientes de uma mesma pedreira.

O teor de ligante argiloso é também de 30 %.

Todas estas composições estão de acordo com a invenção e têm propriedades de adsorção grandes e pouco diferentes, conforme indicam os resultados apresentados no quadro III.

Quadro III

Exemplo	10	11	12	13	14
Argila	SG1	SG2	SG3	CH1	CH2
Proveniência	Caulino de PROVINS argila "Saint-Genoy"			Caulino de PROVINS argila "Chalotres"	
Quartzo %	8,7	3,3	0,65	7,7	3,8
Caulinite %	87,4	92,3	95,7	87,3	91,8
DRT	0,64	0,62	0,625	0,63	0,63
Cdp	0,61	0,60	0,64	0,62	0,62
Cdvc	0,39	0,37	0,40	0,39	0,39

4.

Exemplos 15 a 18

Os adsorventes foram obtidos de maneira idêntica à do exemplo 4 e a partir dos mesmos caulino e zeolite, mas com concentrações diferentes de ligante argiloso. Os resultados reunidos no quadro IV abaixo mostram de maneira clara que para uma concentração de ligante compreendida entre 10 e 40 % em peso, as propriedades adsorventes estão em nível elevado, e preferivelmente entre 10 e 30 % em peso.

Quadro IV

Exemplo	16	17	18	19
Proporção de ligante	10	20	30	40
CdP _N ₂	0,54	0,56	0,53	0,43
CdVc	0,32	0,37	0,37	0,32
DRT	0,64	0,74	0,77	0,82
EGC ^N /mm	8,53	14,87	16,66	23,54

Estas experiências mostram que é possível substituir uma quantidade relativamente importante de peneiro molecular ou zeolite, produto caro, por caulinite, sem modificar de maneira sensível a capacidade de adsorção do adsorvente.



R e i v i n d i c a ç õ e s

1.- Processo para a preparação de um adsorvente contendo um peneiro molecular apropriado para a purificação de gases por adsorção das impurezas mais polares ou mais polarizáveis do que o gás ou gases a purificar com uma proporção de recuperação pequena de impurezas adsorvidas, caracterizado por se incorporar na respectiva formulação um peneiro molecular do tipo zeolite 5A e um ligante argiloso da família das caulinites, com uma concentração ponderal de caulinite após secagem pelo menos igual a 75 % e no máximo igual a 20 % em quartzo.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se incorporar o ligante argiloso em uma concentração ponderal compreendida entre 10 % e 40 %, preferivelmente entre 10 % e 30 %.

BAD ORIGINAL



3.- Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado por a concentração ponderal de caulinite no ligante argiloso após secagem ser pelo menos igual a 80 %.

4.- Processo de acordo com as reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado por o ligante argiloso ter uma concentração ponderal de quartzo após secagem no máximo igual a 12 %.

5.- Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado por o ligante argiloso ser constituído essencialmente por caulinite sob a forma de plaquetas hexagonais, a maior parte das quais têm um diâmetro médio do círculo circunscrito compreendido entre 500 e 5 000 Å.

6.- Processo de acordo com uma das reivindicações anteriores, caracterizado por o peneiro molecular ter uma proporção de permuta de catião divalente pelo menos igual a 65 %.

7.- Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por a proporção de permuta de catião divalente do peneiro molecular estar compreendida entre 65 % e 85 %.

8.- Processo de acordo com uma das reivindicações anteriores, caracterizado por o catião divalente ser o catião cálcio.

9.- Processo de acordo com uma das reivindicações anteriores, caracterizado por o peneiro molecular ter uma concentração de halogéneo inferior a 0,15 %.

10.- Processo para a purificação de gases, caracterizado pelo facto de utilizar um adsorvente de acordo com uma das reivindicações anteriores, com pequena proporção de recuperação de impurezas a adsorver, e de as referidas impurezas serem azoto, óxido de carbono, metano ou hidrocarbonetos.

11.- Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por o gás a purificar ser o hidrogénio.

12.- Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por o gás a purificar ser o ar,

Lisboa, 15 de Julho de 1988
O Agente Oficial da Propriedade Industrial



BAD ORIGINAL

R E S U M O

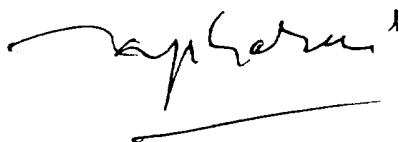
"Processo para a preparação de um adsorvente para a purificação de gases e processo de purificação"

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de um adsorvente apropriado para a purificação de hidrogénio e a um processo de purificação, mais particularmente um processo de purificação segundo os métodos PSA (Adsorção por Oscilação da Pressão) e TSA (Adsorção por Oscilação da Temperatura).

O adsorvente de acordo com a invenção contém um peneiro molecular utilizado para a purificação dos gases por adsorção das impurezas e tem uma pequena proporção de recuperação de impurezas adsorvidas. O peneiro molecular é uma zeolite do tipo 5A. O peneiro molecular é misturado com um ligante argiloso da família das caulinites que contém pelo menos 75 % de caulinite e no máximo 20 % de quartzo.

A invenção aplica-se em particular na purificação do hidrogénio ou do ar.

Lisboa, 15 de Julho de 1988
O Agente Oficial da Propriedade Industrial



BAD ORIGINAL