



IPI INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
Assinado Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº BR 112014032145-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: BR 112014032145-0

(22) Data do Depósito: 20/06/2013

(43) Data da Publicação Nacional: 27/06/2017

(51) Classificação Internacional: B01J 20/18; B01D 53/02; B01J 20/28.

(30) Prioridade Unionista: US 13/923,096 de 20/06/2013; US 13/530,236 de 22/06/2012.

(54) Título: COMPOSIÇÃO ADSORVENTE TRATADA TERMICAMENTE, E USADA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO E SEPARAÇÃO DE GÁS, PROCESSO DE ADSORÇÃO PARA SEPARAR N2 DE UMA MISTURA DE GÁS CONTENDO N2, E, MÉTODO PARA FABRICAR UMA COMPOSIÇÃO ADSORVENTE AGLOMERADA

(73) Titular: PRAXAIR TECHNOLOGY, INC.. Endereço: 39 OLD RIDGEBURY ROAD, DANBURY, ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA(US), 06810 5113

(72) Inventor: PHILIP ALEXANDER BARRETT; STEVEN JOHN PONTONIO; PERSEFONI KECHAGIA; NEIL ANDREW STEPHENSON; KERRY C. WESTON.

(87) Publicação PCT: WO 2013/192435 de 27/12/2013

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 20/06/2013, observadas as condições legais

Expedida em: 23/02/2021

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

“COMPOSIÇÃO ADSORVENTE TRATADA TERMICAMENTE, E USADA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO E SEPARAÇÃO DE GÁS, PROCESSO DE ADSORÇÃO PARA SEPARAR N₂ DE UMA MISTURA DE GÁS CONTENDO N₂, E, MÉTODO PARA FABRICAR UMA COMPOSIÇÃO ADSORVENTE AGLOMERADA”

Campo da Invenção

[001] A presente invenção é direcionada a composições adsorventes inéditas usadas em processos de adsorção e separação de gás. Mais particularmente, a invenção é direcionada a adsorventes produzidos a partir de partículas cristalinas aglomeradas ligadas com agentes de ligação derivados de silicone e quantidades opcionalmente pequenas de um aglutinante de argila. Os presentes adsorventes têm estruturas de poro superiores e resistências a esmagamento superiores a baixas concentrações de aglutinante e exibem taxas e capacidades de adsorção de N₂ intensificadas quando usados em processos de separação de ar.

Fundamentos da Invenção

[002] Os adsorventes desta invenção são usados na adsorção e separação de gases. Preferivelmente, as composições adsorventes são usadas em processos para separar N₂ de misturas contendo N₂ e outros gases colocando a mistura em contato com uma composição adsorvente que seletivamente adsorve o N₂ com um ou mais dos componentes menos fortemente adsorvíveis recuperados como produto.

[003] De particular interesse é o uso desses adsorventes em processos não criogênicos de separação de gás. Por exemplo, a separação de nitrogênio de misturas de gás é a base para diversos processos de adsorção industriais, incluindo a produção de oxigênio do ar. Na produção cíclica de oxigênio do ar, ar passa através de um leito de adsorvente com uma preferência para as moléculas de adsorção de nitrogênio e deixando oxigênio e argônio (os componentes menos fortemente adsorvíveis) a serem

produzidos. O nitrogênio adsorvido é então dessorvido através de uma etapa de purgação, normalmente através de uma mudança na pressão, incluindo vácuo, e/ou através de mudanças de temperatura para regenerar o adsorvente e o ciclo é repetido. Tais processos incluem processos de adsorção com oscilação de pressão (PSA), adsorção com oscilação de temperatura (TSA), adsorção com oscilação de vácuo (VSA) e adsorção com oscilação de pressão a vácuo (VPSA) e tais processos são comumente usados em operações comerciais de separação de ar bem como em outros processos industriais.

[004] Claramente, o adsorvente particular usado nesses processos é um fator importante na obtenção de um processo eficiente, efetivo e competitivo. O desempenho do adsorvente depende de diversos fatores, incluindo a capacidade de adsorção para o N₂, da seletividade entre gases, que impactará o rendimento de produção, da cinética de adsorção, que permitirá que os tempos do ciclo de adsorção sejam otimizados para melhorar a produtividade do processo. A resistência ao esmagamento/taxa de atrito das partículas aglomeradas é também muito importante, particularmente com relação à obtenção de uma vida de adsorvente satisfatória no processo e sistema de adsorção. Muitos desses fatores dependem diretamente da estrutura de poros da partícula e da arquitetura de poros total.

[005] A presente invenção é direcionada a composições adsorventes inéditas, compreendidas de partículas adsorventes aglomeradas compostas de pelo menos um componente ativo e um agente de ligação derivado de silicone. Os adsorventes produzidos disto mostram um aumento surpreendente na capacidade de adsorção versus composições de argila de tecnologia de ponta. Adicionalmente, os adsorventes são produzidos durante o processo de fabricação para intensificar suas propriedades de taxa de adsorção (cinética) através de composição melhorada (isto é, concentração da fase ativa muito alta) e arquitetura da estrutura de poros. Tais adsorventes têm altos valores de resistência ao esmagamento e maiores propriedades da taxa de

adsorção e especialmente permitem intensificação do processo de PSA/TSA/VSA/VPSA, um termo comumente usado para descrever ciclos rápidos com adsorventes de taxa alta. Quando efetivamente usado nesses processos de adsorção, tais adsorventes levam a menores custos de capital, consumo de energia reduzido e/ou maior recuperação do produto.

[006] Adsorventes aglomerados convencionais usados para tais processos são compostos de pós de zeólita (partículas cristalinas), incluindo pós de zeólita submetidos a troca iônica dependendo do processo e agente de ligação. O agente de ligação visa garantir a coesão das partículas aglomeradas que são geralmente na forma de microglóbulos, precipitados, e extrusados. Agentes de ligação geralmente não têm nenhuma propriedade adsorvente e sua função é somente dar às partículas aglomeradas resistência mecânica suficiente para resistir aos rigores de desdobramento em sistemas de adsorção de leito empacotado e as vibrações e tensões aos quais elas são submetidas durante o processo de adsorção particular, tais como pressurização e despressurização. O agente de ligação particular e sua concentração impactam a estrutura de poros final das partículas aglomeradas, por meio disso afetando as propriedades do adsorvente. Sabe-se que a concentração de agente de ligação deve ser tão baixa quanto possível para reduzir resistências a transferência de massa que podem ser negativamente impactadas pelo aglutinante em excesso presente nos poros. Certos agentes de ligação, aglutinantes temporários e outros auxiliares de processamento podem também preencher ou de outra forma bloquear parcialmente os poros de partícula enquanto outros agentes de ligação podem ter um efeito adverso na estrutura de poros final dependendo dos solventes carreadores dos agentes de ligação particulares.

[007] Um dos métodos mais comuns para obter partículas adsorventes aglomeradas com baixas concentrações de aglutinantes, arquiteturas de poros melhoradas e baixas resistências a transferência de

massa, é o uso do método de digestão cáustica para preparar adsorventes sem aglutinante. Adsorventes sem aglutinante representam uma abordagem para obter um baixo teor de aglutinante, mas às custas de etapas de fabricação adicionais e custos mais altos. A abordagem convencional para digestão cáustica é empregar agentes de ligação de argila que podem ser convertidos em material adsorvente ativo por meio do tratamento cáustico. Diversas descrições anteriores reivindicaram estruturas de poro inéditas e demonstraram vários níveis de melhoria nas propriedades de taxa de adsorção a partir do uso desses adsorventes sem aglutinante.

[008] Por exemplo, a patente U.S. No. 6.425.940 B1 descreve um adsorvente de alta taxa produzido substancialmente sem aglutinante e com um diâmetro de poro mediano $> 0,1 \mu\text{m}$ e, em alguns casos, uma distribuição de poro bimodal com poros maiores, 2 a 10 micrões, projetados usando fibras combustíveis tais como náilon, raion e sisal, adicionadas durante o processo de formação. Na patente U.S. No. 6.652.626 B1, é descrito um processo para produzir corpos aglomerados de zeólita X em que um aglutinante contendo pelo menos 80% de uma argila conversível em zeólita, depois da calcinação, é colocado em contato com uma solução cáustica para obter um material de zeólita aglomerada composto de pelo menos 95% de uma zeólita X de troca de Li, com um Si/Al = 1. Os produtos são reportados com capacidades de N₂ a 1 bar, 25°C de 26 mL/g que correspondem a menos que 26 mL/g a 1 atm e 27°C. Não é descrita nenhuma estrutura de poros ou informação de difusividade. Na publicação de pedido de patente U.S. No. 2011/104494, é descrito um granulado adsorvente baseado em zeólita, compreendendo uma zeólita da estrutura de Faujasita e com uma razão molar de SiO₂/Al₂O₃ $\geq 2,1$ a 2,5. O granulado adsorvente tem um diâmetro de poro de transporte médio de $> 300 \text{ nm}$ e uma fração de mesoporo $< 10\%$ e preferivelmente $< 5\%$. O granulado adsorvente é preparado misturando uma zeólita tipo X com uma argila culinita termicamente tratada na presença de silicato de sódio,

aluminato de sódio e hidróxido de sódio.

[009] Um inconveniente significante para a fabricação desses adsorventes sem aglutinante é seu alto custo de fabricação devido a etapas de processamento, reagentes e tempo adicionais exigidos para a conversão de aglutinante. Uma outra desvantagem de fabricar adsorventes sem aglutinante origina-se da necessidade de manusear, armazenar e dispor de grandes quantidades das soluções altamente cáusticas exigidas no processo de fabricação de adsorvente. Isso aumenta custos e preocupação ambiental do processo.

[0010] Uma outra classe de adsorventes anteriores preceitua arquiteturas inéditas do poro através do uso de agentes de ligação inéditos ou agentes de ligação tradicionais com processamento de aglomeração melhorado. A patente U.S. No 6.171.370 B1 descreve um adsorvente apresentando utilidade em um processo de PSA que é caracterizado por ter macroporos com diâmetro médio maior que o caminho livre médio de um componente adsorvível, durante dessorção do dito componente, e em que pelo menos 70% do volume dos macroporos são ocupados por macroporos com um diâmetro maior ou igual ao caminho livre médio do componente adsorvível. O uso de aglutinantes de argila incluindo atapulgita e sepiolita nas concentrações de 5 a 30% em peso é descrito. A patente U.S. 8.123.835 B2 descreve o uso de aglutinantes de sílica coloidal para produzir adsorventes superiores para aplicações de separação de gás incluindo separação de ar. Este preceito usa agentes de ligação de sílica coloidal produzindo macroporos substancialmente livres de agente de ligação. Os adsorventes são caracterizados por uma taxa de adsorção, expressa na forma de taxa relativa compensada pelo tamanho/porosidade, de pelo menos 4,0 mmol mm²/g s. O teor de aglutinante é menor ou igual a 15% em peso e a resistência ao esmagamento média é maior ou igual a 0,408 kgF (0,9 lbF) medida nas partículas com um tamanho médio de 1,0 mm.

[0011] Outros preceitos usam silicones como o precursor de aglutinantes em vários catalisadores e corpos modelados relacionados, tais como estruturas catalíticas tipo colméia. Por exemplo, a patente US 7.582.583 B2 preceitua corpos modelados, tais como estruturas tipo colméia, contendo material microporoso e um aglutinante contendo silício usado para a produção de trietilenodiamina (TEDA). O catalisador é formado misturando o material microporoso, o aglutinante, um auxiliar de constituição e o solvente; formando, secando e calcinando a estrutura. O auxiliar de constituição é celulose ou derivado de celulose, e o solvente pode ser selecionado de uma lista de vários solventes orgânicos. A patente US 5.633.217 preceitua um método de fabricar um catalisador, suporte de catalisador ou corpo de adsorvente formando uma mistura de cerâmica e/ou peneiras moleculares, resina de silicone, um solvente de éster dibásico, aglutinante orgânico, e água. A mistura é modelada em um corpo verde, seca e aquecida. A patente US 6.458.187 preceitua um corpo contendo zeólita modelado preparado de uma classe particular de aglutinantes a base de siloxano em combinação com zeólita, agente plastificante, e metilcelulose. O corpo é formado misturando os componentes e calcinando a temperaturas abaixo de 300 °F de maneira a não volatilizar a metil celulose ou outros voláteis.

[0012] De acordo com esta invenção, são fornecidos adsorventes para processos de separação de gás que são produzidos de partículas aglomeradas fluidas. Esses adsorventes têm altas taxas de adsorção de N₂, altas capacidades de adsorção de N₂, altas resistências a esmagamento e resistência a atrito, e são ligadas com baixas concentrações de agentes de ligação total usando processos de fabricação menos dispendiosos e tradicionais. Adicionalmente, as composições adsorventes são caracterizadas por uma capacidade de adsorção de N₂ a 27°C e 1 atm que é maior que uma composição equivalente contendo todos os agentes de ligação de argila.

Sumário da Invenção

[0013] A presente invenção fornece composições adsorventes aglomeradas superiores usadas em processos de adsorção e separação, incluindo processos cíclicos de separação de gás, tal como separação de ar. Esses adsorventes são compreendidos de materiais adsorventes ativos tais como pós ou cristalitos de aluminossilicato que são aglomerados usando baixas concentrações de um agente de ligação derivado de silicone. Opcionalmente, um processo de semente de granulação é utilizado para a produção da composição adsorvente comercial, em que a semente compreende menos que 25% em volume da composição adsorvente total. A composição da semente compreende um pó ou cristalito de aluminossilicato e um aglutinante compreendendo um agente de ligação derivado de silício e/ou argila, e, quando argila é usada, a argila compreende menos que 3% em peso da composição adsorvente. As partículas aglomeradas apresentam altos valores de resistência ao esmagamento, estruturas e conectividade de poro superiores, e taxa de adsorção e propriedades de capacidade intensificadas.

[0014] Em uma modalidade, é fornecida uma composição adsorvente tratada termicamente compreendendo uma mistura de pelo menos um material ativo e um agente de ligação derivado de silicone formado como partículas aglomeradas compreendidas de 90% ou mais de pelo menos um material ativo calculado com base no produto final em peso seco e com um diâmetro de poro mediano maior ou igual a 0,45 µm, 10% ou menos dos macroporos e mesoporos são menos ou iguais a 0,1 µm, um fator de histerese maior ou igual a 0,6, e um valor de resistência ao esmagamento maior ou igual a o obtido do valor determinado pelo relacionamento $y = 1,2x - 0,3$ onde y é a resistência ao esmagamento média em kgF (lbF) e x é o tamanho de partícula médio em mm. Adicionalmente, a composição adsorvente compreendendo partículas de zeólita de cristalito aglomeradas ligadas com um agente de ligação derivado de silicone e um aglutinante de argila em concentrações de não mais que 1 parte de aglutinantes de argila a 5 partes de agente de ligação de silicone, e

com as partículas de zeólita de cristalito compreendendo uma ou mais zeólitas tipo X com uma razão SiO₂/Al₂O₃ menor ou igual a 2,5 não têm substancialmente nenhum agente de ligação visível derivado de silicone nos poros das partículas aglomeradas quando visto em SEM a uma ampliação de 4.500x.

[0015] Ainda em uma outra modalidade, é fornecido um processo de adsorção para separar N₂ de uma mistura de gás contendo N₂ e pelo menos um componente menos fortemente adsorvível compreendendo colocar a mistura em contato com uma composição adsorvente que adsorve seletivamente o N₂ e pelo menos um componente menos fortemente adsorvível é recuperado como produto; a composição adsorvente compreendendo partículas aglomeradas fluidas de uma zeólita tipo X ligadas entre si por um agente de ligação derivado de silicone e em que a capacidade de N₂ da composição é maior ou igual a 26 mL/g a 1 atm e 27°C.

[0016] Em uma outra modalidade, é fornecido um método para fabricar uma composição adsorvente aglomerada compreendendo:

- (a) preparar uma mistura compreendendo um ou mais materiais de zeólita ativada e um agente de ligação derivado de silicone,
- (b) misturar material de semente compreendendo um ou mais dos materiais de zeólita ativada e um aglutinante de argila com a mistura e água para formar partículas adsorventes aglomeradas,
- (c) secar as partículas adsorventes aglomeradas,
- (d) calcinar as partículas adsorventes aglomeradas secas para formar uma composição calcinada e opcionalmente,
- (e) reidratar a composição calcinada para formar partículas adsorventes aglomeradas reidratadas,
- (f) tratar as partículas adsorventes aglomeradas reidratadas com uma solução de sal de metal para realizar uma troca iônica dos cátions para formar de partículas adsorventes aglomeradas submetidas a troca iônica,

e

(g) secar e ativar as partículas submetidas a troca iônica por aquecimento sob gás de purga seco o das partículas aglomeradas de troca iônica para formar a composição adsorvente aglomerada.

Breve Descrição dos Desenhos

[0017] A Figura 1 é um conjunto de 4 imagens de Microscópio Eletrônico de Varredura cada qual apresentando uma seção transversal de um microglóbulo de adsorvente fabricado usando um agente de ligação convencional (a) e (b) e o agente de ligação derivado de silicone da presente invenção (c) e (d).

[0018] A Figura 2 é um gráfico apresentando a resistência ao esmagamento limitante versus tamanho de partícula médio para composições usando agentes de ligação convencionais comparadas com o agente de ligação derivado de silicone da presente invenção.

[0019] A Figura 3 são dados de difração de raios-X para uma composição adsorvente comparativa usando agentes de ligação derivados de silício em um solvente de éster dibásico.

[0020] A Figura 4 é um gráfico das capacidades de adsorção de nitrogênio (27°C, 101,3 kPa (760 Torr)) para amostras inventivas e comparativas comerciais e preparadas em laboratório.

Descrição Detalhada da Invenção

[0021] A presente invenção é direcionada a composições adsorventes que são modeladas nas partículas aglomeradas fluidas ou microglóbulos usados em processos de adsorção e separação de gás. Elas são particularmente usadas para a separação de gás de nitrogênio ou espécies de gás de nitrogênio do ar e outras misturas de gás. São preferidos processos que exigem adsorventes com altas capacidades de adsorção de N₂, altas taxas de adsorção, altos valores de resistência ao esmagamento e resistência a atrito, e que exigem a capacidade de suportar demandas de processos de adsorção de leito

empacotado incluindo tensões de pressurização/despressurização.

[0022] Embora usadas em outros processos, as composições adsorventes são preferivelmente usadas em processos de adsorção cíclica para a adsorção de gases de nitrogênio do ar em processos do tipo PSA, TSA, VSA ou VPSA ou uma combinação destes para a produção de oxigênio do ar. Processo ou sistemas de PSA, TSA, VSA ou VPSA separam espécies gás de uma mistura de gases a elevada pressão e/ou temperatura de acordo com as características moleculares de espécies de gás e afinidade com o adsorvente. O ar de alimentação passa através de um primeiro leito empacotado poroso contendo o material adsorvente que adsorve a espécie gás alvo (nitrogênio) a pressões mais altas e então o processo reverte para uma pressão mais baixa e gás do processo é usado para purgar e dessorver a espécie de gás adsorvida (nitrogênio) do material adsorvente no leito. Tipicamente, este processo alterna entre dois ou mais microglóbulos, mantendo uma operação contínua, embora sistemas de um único leito sejam conhecidos. As etapas em um ciclo de adsorção de separação de ar de multileitos geralmente incluem: (1) adsorção (alimentação) a alta pressão, (2) descarga contracorrente para reduzir a pressão, ou vácuo, (3) purga contracorrente com um gás relativamente livre de impurezas, e (4) repressurização a uma pressão mais alta, tanto com ar de alimentação quanto ar purificado. A regeneração dos adsorventes no processo é obtida por uma combinação de uma redução simples na pressão, incluindo vácuo, e/ou elevação de temperatura e purga subsequente com um gás sem impureza. Qualquer configuração de reator ou vaso pode ser empregada, tal como aquela com uma configuração radial ou axial.

[0023] As composições adsorventes desta invenção devem ser capazes de suportar condições rigorosas de adsorção cíclica e são derivadas das misturas de pelo menos um material ativo e um precursor de aglutinante de silicone que, depois de tratamento térmico subsequente, transforma no

agente de ligação. Os materiais ativos usados para adsorção de nitrogênio incluem um ou mais aluminossilicatos naturais e sintéticos e/ou peneiras moleculares. Preferidas são zeólicas que são termicamente estáveis (isto é, retêm área de superfície apreciável medida, por exemplo, pelo método de BET estabelecido, vide Chapter 3 em Analytical Methods in Fine Particicle Technology, Paul A. Webb & Clyde Orr, Published by Micromeritics Instruments Corp., 1997 ISBN0-9656783-0-X) nas temperaturas exigidas para volatizar a matéria orgânica associada com o precursor de aglutinante de silicone. Tais materiais são submetidos a condições de processo rigorosas e devem ter estruturas de suporte internas que podem suportar tais condições em períodos prolongados. Preferidas são uma ou mais zeólicas tipo X que pode incorporar cátions, tais como Li, Ca, K, Na, Ag e misturas destes, trocados na estrutura do reticulado e com uma razão SiO₂/Al₂O₃ menor que 15, mais preferivelmente menor que 5, e acima de tudo preferivelmente menor ou igual a 2,5. Exemplos de tais zeólicas incluem X2.0 ou LSX. Acima de tudo preferida é LiLSX com um teor de Li ≥ 95%. As zeólicas X preferidas conforme descrito anteriormente são particularmente seletivas para adsorção de N₂ e geralmente têm infraestruturas mais fracas que aquelas zeólicas com altas razões de SiO₂/Al₂O₃, tais como aquelas com razões de SiO₂/Al₂O₃ maior que 20 que são comumente usadas como estruturas dos materiais de catalisador ou suporte de catalisador. Dessa maneira, esses materiais ativos devem ser preparados usando técnicas que fortalecem, ou pelo menos não enfraquecem a infraestrutura. Por este motivo, fortalecimento da estrutura do suporte da zeólica, e finalmente das partículas aglomeradas, é crítico e observou-se que o uso de agentes de ligação dispersos ou carregados em solventes orgânicos deve ser evitado.

[0024] O material ativo tem um tamanho de partícula médio maior que 1 mícron e preferivelmente maior que 4 mícrons para produzir a partícula aglomerada com as características de poro descritas nesta invenção. Partículas

com um tamanho médio de 1 micron ou menos não podem ser feitas nas partículas aglomeradas com um diâmetro de poro mediano maior ou igual a 0,45 μm e com um 10% ou menos dos macroporos e mesoporos menores ou iguais a 0,1 micron. Prefere-se também que a composição de adsorção aglomerada final (material ativo e agente de ligação) tenha um tamanho de partícula médio variando de 0,4 mm a 5,0 mm e mais preferivelmente de 0,6 a 1,8 mm. Zeólitas X são particularmente adequadas como o componente ativo, uma vez que o processo de fabricação pode empregar tratamentos térmicos a temperaturas de 400°C até cerca de 700°C sem degradação, permitindo ainda a conversão dos silicones na forma que age como o agente de ligação. Em geral, adsorventes que foram aglomerados usando aglutinantes de argila tradicionais ou outros aglutinantes de sílica molecular, incluindo aglutinantes de sílica coloidal, podem ser aglomerados usando os silicones da presente invenção.

[0025] Da maneira descrita, silicones são usados como os precursores de aglutinante que, durante o curso de preparação do adsorvente, mudam para uma forma ou espécie que torna-se o agente de ligação nas partículas aglomeradas finais. Silicones são compostos sintéticos compreendidos de unidades polimerizadas ou oligomerizadas de silício junto com átomos predominantemente de carbono, hidrogênio e oxigênio. Silicones, também comumente conhecidos como siloxanos ou polissiloxanos, são considerados um híbrido tanto de compostos orgânicos quanto inorgânicos uma vez que eles contêm cadeias laterais orgânicas em uma espinha dorsal de -Si-O-Si-O-inorgânica. Suas estruturas podem incluir variantes lineares, ramificadas, reticulada e tipo gaiola.

[0026] Silicones têm a fórmula geral $[\text{R}_2\text{SiO}]_n$, onde R é um ou mais grupos laterais orgânicos selecionados de compostos orgânicos C1 a C8, preferivelmente compostos orgânicos C1 a C4, incluindo compostos lineares, ramificados e cílicos ou misturas destes e em que os silicones poliméricos ou

oligoméricos são tipicamente terminados por grupos hidróxi, metóxi, etóxi ou misturas destes. Os silicones de interesse geralmente têm pesos moleculares variando de cerca de 100 a mais que 500. O grupo lateral R pode também representar outros grupos orgânicos tais como vinila ou trifluorpropila e acredita-se que uma ampla faixa de silicones é usada nesta invenção. Exemplos de silicones incluem, mas sem limitações, polidimetilsiloxanos e polidifenilsiloxanos tais como aqueles identificados por Chemical Abstracts Service números de registro (CAS) 63148-62-9 e 63148-59-4 e aqueles com grupos dimetila em formas poliméricas com metila, octil silsesquioxanos tais como número de registro CAS de 897393-56-5 (da Dow Corning com o designação IE 2404); metil silsesquioxanos tal como número de registro CAS de 68554-66-5; e (2,4,4-trimetilpentil) trietoxsilano tal como número de registro CAS 35435-21-3. Silicones preferidos são selecionados de dimetilsiloxano polimérico hidróxi, metóxi, ou etóxi terminado ou misturas destes com metil-silsesquioxanos, octil-silsesquioxanos, metil octil-silsesquioxanos, ou misturas destes.

[0027] Silicones de mais de um tipo podem ser usados, e os silicones podem ser usados com outros compostos orgânicos ou inorgânicos. Componentes adicionais comuns incluem água, agentes estabilizantes de copolímero, agentes emulsificantes e agentes tensoativos e emulsões, e suspensões de silicone podem ser empregadas como os precursores de aglutinante de silicone. Esses componentes adicionais estão frequentemente presentes para estabilizar a forma particular do silicone que é tipicamente usado na forma de uma emulsão, solução, ou resina.

[0028] Em uma modalidade, o aglutinante de silicone é usado junto com um agente de ligação de argila para formar um duplo sistema de agente de ligação, em que o aglutinante de argila está presente em uma concentração de não mais que 1 parte de aglutinante de argila para 5 partes de agente de ligação derivado de silicone e preferivelmente não mais que 1 parte de argila

a 10 partes de agente derivado de silicone, quando medido com base no produto final em peso seco. A quantidade total de aglutinante de argila não deveria exceder 3%, preferivelmente 2%, com base no produto final em peso seco da composição de adsorção aglomerada. O uso de pequenas quantidades de argila como um aglutinante é particularmente vantajoso para processos de formação de microglóbulo para aumentar o rendimento de fabricação e/ou aumentar o volume de fabricação. Nesses casos, prefere-se que a argila seja usada inicialmente para formar sementes ou núcleos da composição adsorvente para estimular o processo de aglomeração e em seguida o agente de ligação derivado de silicone é usado para completar o processo de aglomeração. Tipicamente, as sementes ou núcleos são formados de argila e do material adsorvente ativo e compreendem de cerca de 0,5 a 25% em volume da partícula aglomerada e em que a percentagem do agente de ligação geral que é argila não é mais que 18% em peso, com o equilíbrio sendo agente de ligação derivado de silicone.

[0029] O processo de fabricação típico para fabricar adsorventes exige uma etapa de tratamento térmico geralmente conhecida como calcinação. Calcinação é um tratamento térmico destinado a realizar um ou mais de; decomposição térmica, transição de fase, ou remoção de frações voláteis (parcial ou completa) dependendo do material final e seu uso visado. O processo de calcinação é normalmente conduzido na presença de ar e ocorre a temperaturas abaixo do ponto de fusão do(s) componente(s) ativo(s). As composições adsorventes desta invenção são preparadas com um processo de tratamento térmico adequado que é efetivo para remover substancialmente toda a matéria volátil associada com os agentes de ligação derivados de silicone e qualquer aglutinante temporário usado como auxiliar de processamento.

[0030] Durante o processo de aquecimento, o precursor de aglutinante de silicone transforma-se em uma espécie que torna-se o agente de ligação

para as partículas adsorventes que formam o aglomerado e não interfere com a arquitetura de poro desejada. Da maneira aqui usada, “agente de ligação derivado de silicone” visa descrever a espécie de silicone que passou por tratamento térmico ou por calor suficiente para ter volatilizado substancialmente todos os grupos laterais orgânicos associados com o precursor de aglutinante de silicone de partida e deixando um resíduo de aglutinante contendo silício. Acredita-se que os silicones sejam transformados pelo tratamento térmico em uma nova espécie contendo silício com uma composição química modificada que é extremamente efetiva como agentes de ligação para partículas adsorventes, especialmente composições contendo zeólita, e fornece resistência suficiente para os aglomerados a concentrações de 10% ou menos, preferivelmente 7% ou menos, e mais preferivelmente 5% ou menos, calculada com base no produto final em peso seco. Acredita-se que substancialmente todos os grupos laterais orgânicos sejam perdidos enquanto a espinha dorsal do átomo de Si e O inorgânico residual é retida servindo como o núcleo do agente de ligação para as partículas adsorventes. Este agente de ligação derivado de silicone é capaz de produzir partículas aglomeradas com resistências a esmagamento maiores ou iguais a 0,408 kgF (0,9 lbF) medidas nas partículas de 1,0 mm de tamanho médio usando o método de resistência ao esmagamento de microglóbulo individual. Observou-se que o uso de agentes de ligação derivados de silicone fornece a arquitetura de poro específica para obter adsorventes com altas taxas de adsorção de N₂, difusividades de poro de N₂ (D_p) maiores ou iguais a $4,0 \times 10^{-6}$ m²/s, e capacidades de adsorção de N₂ maiores ou iguais a 26 mL/g a 1 atm e 27°C, preferivelmente maiores que 26,0 mL/g a 1 atm e 27°C.

[0031] Com os propósitos desta invenção, a expressão tamanho de partícula médio é aquela que é determinada a partir de uma análise de classificação padrão, usando peneiras de malha padrão U.S.A com o peso da amostra retido em cada peneira determinado e corrigido de volta para uma

base de peso seco usando uma medição de Perda na Ignição (LOI) ou outros meios adequados. O termo “malha” deve ser entendido como malha padrão U.S.A.. Para medições de resistência ao esmagamento, uma amostra de tamanho de partícula médio de 1,0 mm pode ser preparada combinando frações de peso igual (base de peso seco) de partículas com tamanho de malha 16×18 e malha 18×20. Nesta designação de malha 16×18 ou malha 18×20, entende-se que as partículas passam através da primeira peneira e são retidas na segunda peneira (isto é, para malha 16×18 as partículas passam através da peneira de malha 16 e são retidas na peneira de malha 18). Todas as medições de resistência ao esmagamento são tanto medidas aqui nas partículas de tamanho médio de 1,0 mm preparadas usando o método de classificação descrito anteriormente, quanto medidas em tamanho de partículas sem ser tamanho médio de 1,0 mm, são comparadas em função do valor obtido, em tamanho de partícula médio equivalente, calculado pela fórmula $y=1,2x-0,3$ (onde y = a resistência ao esmagamento em kgF (lbF) e x é o tamanho de partícula médio em mm) que foi derivado para levar em conta a dependência da resistência ao esmagamento do tamanho de partícula médio (vide a seguir). Adsorventes preferidos da presente invenção terão resistências a esmagamento abaixo do valor limitante, para qualquer dado tamanho de partícula, calculado a partir da fórmula anterior. Adsorventes com esses agentes de ligação derivados de silicone também mostram resistência a atrito excepcional nessas baixas concentrações de aglutinantes (após calcinação) que reduzem tanto perda de material ativo quanto mau funcionamento/limpeza do equipamento.

[0032] Partículas adsorventes aglomeradas produzidas com os aglutinantes derivados de silicone resultam em características da estrutura de poros que diferem daquelas encontradas em adsorventes produzidos com sílicas coloidais padrões e aglutinantes de argila convencionais e tais aglutinantes convencionais são comercialmente usados em concentrações

acima de 10 porcento em peso para fornecer resistências a esmagamento aceitáveis para processos de separação de gás. Por exemplo, adsorventes produzidos usando agentes de ligação de sílica coloidal continuam apresentar uma quantidade mensurável de poros pequenos indesejáveis (isto é, poros menores que 0,1 μm) que são geralmente ausentes nos adsorventes produzidos com os agentes de ligação derivados de silicone. Além do mais, a resistência ao esmagamento e resistência a atrito de adsorventes preparados com os agentes de ligação derivados de silicone são significativamente melhoradas comparadas com partículas adsorventes aglomeradas similarmente produzidas, produzidas com outros aglutinantes em concentrações similares e a capacidade de adsorção é muito alta e comparável com adsorventes produzidos sem aglutinante usando os métodos de digestão cáustica mais complexos de fabricação. Finalmente, em decorrência da estrutura de poros refinada obtida do uso de agentes de ligação derivados de silicone em solvente aquoso, as cinéticas de adsorção são surpreendentemente intensificadas versus adsorventes tradicionais ligados com aglutinantes de argila em concentrações acima de 3% em peso ou produzidos com outros solventes.

[0033] Um método de preparar os adsorventes da presente invenção é da maneira a seguir. Uma semente de granulação é preparada combinando um material adsorvente ativo com um material de argila, tais como atapulgita, sepiolita, haloisita, versões purificadas destes e suas misturas na razão aproximada (base seca) de 80-90 partes de componente ativo a 10 a 20 partes de argila. A semente de argila/zeólita forma o núcleo da partícula aglomerada com a partícula da semente compreendendo de 0,1 a 25% (em volume) da partícula aglomerada. As partículas da semente aglomeradas produzidas de silicone sozinho utilizadas para iniciar a etapa de aglomeração como a mistura do aglutinante de zeólita/silicone não são tão efetivas em produzir o crescimento da partícula controlado que é exigido para processos de

fabricação comercial, resultando em um baixo rendimento e consumo de tempo, processos de produção ineficientes e financeiramente sem atrativos. Este processo segue as etapas de preparação convencionais, mas inclui misturar o material de semente compreendendo os materiais ativos e aglutinante de argila com a mistura de material ativo e agente de ligação de silicone. A mistura de material de semente e material ativo com agente de ligação derivado de silício é seca, calcinada e opcionalmente reidratada, tratada com um sal de metal para realizar troca iônica, seca novamente e ativada da maneira entendida pelos versados na técnica.

[0034] Em uma outra modalidade, uma mistura é preparada compreendendo um componente ativo e um aglutinante de silicone e um auxiliar de processamento. Em alguns casos, a fim de obter uma partícula com resistência de partícula temporária (resistência verde), um agente plastificante, tal como, mas sem limitações, metil celulose, pode ser empregado. Resistência da partícula temporária é crítica na fabricação comercial para prover a partícula com resistência verde para ser convertida em uma operação unitária depois de uma outra sem perda excessiva das partículas aglomeradas. Entretanto, observou-se que plastificantes, tal como metil celulose, formadores de poro e/ou aglutinantes temporários afetam adversamente a estrutura de poros final para algumas aplicações, resultando em arquiteturas de poros fora das faixas preferidas. Além do mais, observou-se que o uso de plastificantes, em alguns casos, reduz o rendimento de fabricação em virtude de sua ligação muito fortemente em temperaturas menores ou iguais a 300°C, levando a entupimento de equipamento de formação de microglóbulo e calcinação. Em testes de produção demonstrativos, rendimentos do produto foram menores tanto quanto em 40% relativo a formulações não utilizaram metil celulose. Isto foi especialmente verdadeiro comparando o exemplo 4 (sem metocel) e exemplo 5 (com metocel). Observou-se também que a presença de metilcelulose produz microglóbulos com fatores de baixas

esfericidades e/ou forma que são indesejáveis do ponto de vista de aumento da queda de pressão em processos de adsorção de leito empacotado, comparadas com microglóbulos de tamanho equivalente com altas esfericidades e fatores de forma próximos a unidade. Tais aglutinantes temporários tipicamente não são empregados em processos de fabricação comerciais e os adsorventes preferidos desta invenção são preparados na ausência de metil celulose e outros auxiliares de processo.

[0035] A mistura dos componentes adsorventes deve ser completa, de maneira tal que o produto final seja consistente em termos de aparência e outras propriedades, tais como perda na ignição e viscosidade. Equipamento de mistura de alta intensidade ou alto cisalhamento é particularmente preferido do ponto de vista de obtenção de um produto misturado com um alto nível de consistência e homogeneidade e para densificar a mistura. Entretanto, pode ser usado outro equipamento de mistura que seja capaz de combinar os componentes da formulação de aglomerado entre si, de maneira tal que eles sejam passáveis para estágios subsequentes de fabricação e finalmente resultar em produtos com as características físicas e de desempenho exigidas.

[0036] A concentração de aglutinante do material adsorvente é determinada pelo teste de McBain padrão (vide e.g., Bolton, A.P., "Molecular Sieve Zeolites," in Experimental Methods in Catalytic Research, Vol. II, ed. R.B. Anderson and P.T. Dawson, Academic Press, New York, 1976) usando adsorção de O₂, em amostras de adsorvente ativadas, a 77K e 9,33 kPa (70 Torr) por referência a um pó análogo do componente ativo por si mesmo, (isto é, em uma forma "sem aglutinante" não aglomerado). O produto do teste de McBain é a quantidade fracional de componente ativo do qual o teor de aglutinante é definido como a diferença em % em peso de O₂ adsorvido entre o análogo do pó de referência e o produto final relativos ao análogo do pó de referência (isto é, (% em peso de O₂ adsorvido (análogo de pó) – % em peso

de O₂ (produto final))/% em peso de O₂ (análogo de pó) representa o teor de aglutinante fracional. Multiplicação deste teor de aglutinante fracional por 100 resulta no % em peso de aglutinantes.

[0037] Com propósitos da presente invenção, o procedimento para realizar o teste de McBain é da maneira a seguir: A amostra é seca no ar antes do teste de McBain. Ela é então colocada no aparelho McBain e lentamente desidratada e ativada sob evacuação por toda a noite, isto é, a uma pressão de cerca de 1×10^{-4} torr. A temperatura é elevada da ambiente para cerca de 400°C em oito horas e então mantida neste valor por mais oito horas. A amostra é então resfriada na temperatura de N₂ líquido (77K) e pureza ultra alta O₂ é introduzido e mantido a uma pressão de 9,33 kPa (70 torr) até o equilíbrio ser atingido. A quantidade de O₂ adsorvida (% em peso) é determinada gravimetricamente através de uma medição precisa da mudança em comprimento de uma mola helicoidal calibrada. A medição é repetida da mesma maneira para a amostra de referência do análogo do pó e o teor de aglutinante em % em peso é calculado conforme descrito anteriormente.

[0038] Para esclarecimento, o teor de aglutinante de adsorventes ligados em argila anteriores, que são usados aqui com propósitos comparativos, é comumente reportado como a quantidade fracional de argila contida na mistura de pó de adsorvente e aglutinante de argila com base no peso seco. Entretanto, dependendo se etapas de fabricação de mudança composicional (isto é, troca iônica) são ou não usadas após a aglomeração, o teor de aglutinante em peso seco reportado pode ou não ser com base no produto final em peso seco. Esta prática usual é retida com o propósito das comparações produzidas com a invenção. Em decorrência de mudanças compostionais potenciais depois da etapa de aglomeração, o teor de aglutinante reportado para amostras contendo aglutinante de argila pode ser diferente daquele medido pelo método padrão McBain descrito anteriormente.

[0039] Depois que os componentes foram misturados entre si, eles

estão prontos para aglomeração nas partículas, que são preferidas para aplicações do tipo leito empacotado como os processos descritos aqui. Exemplos de formas de adsorvente adequadas incluem microglóbulos, precipitados, comprimidos, extrusados e grânulos. Corpos modelados tais como as estruturas do favo de mel tipicamente usados em vários processos catalíticos e preceituados em US 7.582.583 não são bem adequados para uso em processos cíclicos de separação de gás em volume devido a suas baixas densidades de célula que traduzem para uma baixa fração de material ativo por um dado volume fixado de leito de adsorvente e são evitados. Adicionalmente, o carregamento das estruturas tipo colméia compreendendo materiais ativos muito hidrofílicos em um leito de adsorvente para uso em sistemas de PSA, VSA ou VPSA é difícil e não existe nenhum processo de alta temperatura para recondicionar o adsorvente se ele ficar molhado durante a operação de carregamento, diferente da maioria dos processos catalíticos que são operados a temperaturas elevadas.

[0040] Esse e outros problemas são evitados se os componentes adsorventes forem modelados em uma forma fluida (isto é, microglóbulo ou extrusado) exigidas para tais processos de adsorção/separação e uma peça de equipamento apropriada é usada como é conhecido. Para os produtos tipo microglóbulos que são exigidos para a maioria dos processos de adsorção de leito empacotado, rodas de acreção, misturadores, e recipientes rotativos são todos dispositivos aceitáveis para aglomeração. O propósito da etapa de aglomeração é fabricar aglomerados com tamanhos que atendem as necessidades da aplicação (tipicamente de cerca de 0,4 a 5 mm para a maioria dos processos de adsorção) e possuem resistência suficiente, frequentemente denominada resistência verde, para sobreviver a qualquer uma das etapas de processamento adicionais exigidas, tais como classificação, bem como transporte para a operação de fabricação seguinte. O método e equipamento de aglomeração podem ser qualquer um que realiza o objetivo de obter

produtos de aglomerado com características físicas e de desempenho que satisfazem os critérios descritos aqui.

[0041] Depois que os aglomerados do tamanho de partícula alvo foram obtidos da etapa de aglomeração, é necessário conduzir o tratamento térmico/calcinação conforme descrito anteriormente para remover qualquer componente removível incluindo componentes orgânicos voláteis, especialmente grupos hidrocarboneto, do precursor de aglutinante de silicone e converter o precursor de aglutinante de silicone na forma que liga e aumenta a resistência das partículas aglomeradas. Calcinação é tipicamente conduzida a temperaturas acima de 300°C a cerca de 700°C. Preferivelmente, o tratamento térmico é realizado escalonando o aumento de temperatura do ambiente próximo para mais que 400°C na presença de um gás de purga adequado, tal como ar seco. O tipo de gás de purga não é considerado limitante e qualquer gás de purga que completa os objetivos do tratamento térmico pode ser usado. O processo térmico remove qualquer espécie removível, condiciona o adsorvente para uso (por exemplo, abaixa o teor de umidade residual para valores $\leq 1\%$ em peso, medidos por uma técnica adequada tal como o método de titulação de Karl Fischer (vide patente U.S. No. 6.171.370)) no processo final e sistemas, e reforça as partículas aglomeradas para atender a especificação de resistência ao esmagamento. Qualquer tipo de forno, tipo de fornalha ou tipo de estufa pode ser usado.

[0042] Este método de fabricação básico para os adsorventes pode ser aumentado por etapas ou estágios adicionais ditados pelo tipo de adsorvente e aplicação visada. Exemplos de etapas de processamento adicionais comuns incluem, mas sem limitações, processos de troca iônica para zeólitas e etapas de envelhecimento para aluminas e sílicas.

[0043] Os produtos obtidos do processo de fabricação anterior são partículas adsorventes aglomeradas com diâmetros de partícula na faixa de tamanho de 0,4 a 5,0 mm. As partículas aglomeradas fluidas resultantes têm

altas capacidades de adsorção e taxas de adsorção rápida que ultrapassam adsorventes anteriores. Composições adsorventes produzidas a partir dessas partículas apresentarão uma seletividade de lei de Henry de N₂/O₂ maior que 15,8, mais preferivelmente maior que 15,9. Baixas concentrações de agente de ligação derivado de silicone de 10% em peso ou menos, preferivelmente 7% em peso, e mais preferivelmente 5% em peso ou menos podem ser usadas com as partículas adsorventes finais, exibindo ainda as exigências de resistência ao esmagamento superior e resistência a atrito. Um teor de agente de ligação derivado de silicone final de 10% em peso ou menos, 7% em peso ou menos, e 5% em peso ou menos resulta em uma fração do componente ativo de pelo menos 90% em peso ou mais, preferivelmente 93% em peso ou mais e acima de tudo preferivelmente 95% em peso ou mais no adsorvente aglomerado. A fração do componente mais ativo no adsorvente, com as características de adsorção corretas e resistência ao esmagamento aceitável, resultarão em um material de taxa mais alta. Produtos ligados a argila tradicional usando processos de fabricação similares geralmente exigem concentrações de aglutinantes acima de 10% em peso e, mais comumente pelo menos 15% em peso, para obter resistência ao esmagamento e resistência a atrito suficiente resultando em concentrações mais baixas de componente ativo na composição final.

[0044] As Figuras 1a-d são um conjunto de 4 imagens de Microscópio Eletrônico de Varredura, cada qual apresentando uma seção transversal de um microglóbulo de adsorvente LiLSX produzido usando tanto um agente de ligação de argila (a) e (b) quanto um agente de ligação derivado de silicone da presente invenção (c) e (d) a ampliação de 4.500x. As imagens SEM são “verdadeiras” seções transversais das partículas aglomeradas e poros maiores que cerca de 0,05 µm podem ser vistos nesta ampliação. A natureza “sem aglutinante” consistente dos macroporos fica aparente para a amostra de aglutinante derivado de silicone.

[0045] Na Figura 1(a), o aglutinante de argila é claramente visível como um particulado fibroso, disposto entre os cristalitos do adsorvente, e pode-se ver claramente que resulta em uma região de baixa porosidade em decorrência de o agente de ligação de argila preencher os poros que resultam do empilhamento dos cristalitos do adsorvente. Na Figura 1(b), uma área diferente do microglóbulo está representada ainda mostrando o agente de ligação preenchendo os poros, resultante do empilhamento dos cristalitos do adsorvente, ainda que em uma extensão menor. Sem se ligar a nenhuma teoria, acredita-se que essas regiões esvaziadas de aglutinante de argila “densa” ricas em argila “porosa” coexistem em uma única partícula de adsorvente de aglomerado, serve para criar estruturas de poro menos desejáveis e, em decorrência disso, cinética de adsorção mais baixa.

[0046] No caso de adsorvente ligado com agentes de ligação derivados de silicone mostrado na Figuras 1(c) e 1(d), a localização do agente de ligação não é claramente identificável, sugerindo que a novas espécies derivadas de silicone formadas durante o tratamento térmico que está ligando as partículas são de pequeno tamanho de partícula. Novamente, sem se ligar a nenhuma teoria, acredita-se que a espécie derivada de silicone forma agrupamentos ou revestimentos (parciais-porosos) nas superfícies de cristalito do adsorvente formando pontos de contato para a ligação de um cristalito em um outro. Uma vez que os poros do adsorvente inventivo são predominantemente sem agente de ligação, melhorias da estrutura de poros são observadas, expressas no diâmetro de poro mediano, porcentagem de pequenos poros e características de conectividade de poros.

[0047] Três parâmetros são usados para fornecer uma vista mais detalhada da estrutura de poros do adsorvente dos adsorventes inventivos; a saber, o diâmetro de poro mediano, a fração de poros que são $\leq 0,1 \mu\text{m}$ e um parâmetro de histerese representando conectividade de poros. Esses parâmetros são todos medidos e obtidos por técnicas de porosimetria de Hg

padrões. O diâmetro de poro mediano é conhecido pelas estruturas de suporte de poro com características melhoradas (por exemplo, vide patente U.S. No. 6.425.940 B1). O segundo parâmetro é a fração de pequenos poros, denotado F (vide Equação 2), e é uma medida da quantidade taxa ou transferência de massa que limita macroporos e mesoporos pequenos presentes nas partículas adsorventes aglomeradas, que são determináveis pela técnica de porosimetria de Hg. Com referência à Equação 2, I (413,6 mPa) (60.000 psia) é o volume de intrusão cumulativo a 413,6 mPa (60.000 psia), I (0,013 mPa) (2 psia), é o volume de intrusão cumulativo a 0,013 mPa (2 psia) e I (13,1 mPa) (1.900 psia) é o volume de intrusão cumulativo a 13,1 mPa (1.900 psia). Da maneira definida aqui, F é uma medida da fração de poros de poros de tamanho de $\leq 0,1 \mu\text{m}$ e também foi usado na tecnologia anterior para indicar a inovação de uma estrutura de poros de aglomerado (por exemplo, vide pedido de patente U.S. 2011104494 e patente U.S. No. 6.171.370 B1 onde o impacto detimento de grandes frações desses pequenos poros de transporte macroporos e mesoporos é preceituada). O terceiro parâmetro é o fator de histerese “R” que foi definido pelos dados de porosimetria de Hg padrão mostrados na equação 1, em que: I (413,6 mPa) (60.000 psia) é o volume de intrusão cumulativo a 413,6 mPa (60.000 psia) da curva de intrusão, I (0,344 mPa) (50 psia) é o volume de intrusão cumulativo a 0,344 mPa (50 psia) da curva de intrusão e E (0,344 mPa) (50 psia) é o volume de intrusão cumulativo a 0,344 mPa (50 psia) da curva de extrusão.

$$R = \frac{V_E}{V_I} = \frac{I(60,000 \text{ psia}) - E(50 \text{ psia})}{I(60,000 \text{ psia}) - I(50 \text{ psia})} \quad (1)$$

$$F = (1 - \frac{I(1,900 \text{ psia}) - I(2 \text{ psia})}{I(60,000 \text{ psia}) - I(2 \text{ psia})}) \times 100 \quad (2)$$

[0048] As características da estrutura de poros dos presentes adsorventes aglomerados são da maneira a seguir: o diâmetro de poro mediano maior ou igual a 0,45 μm , 10% ou menos dos macroporos/mesoporos são menores ou iguais a 0,1 μm , e o fator de histerese

é maior ou igual a 0,6. O uso dos dados de intrusão e extrusão de porosimetria de Hg para determinar estrutura de poros e informação de conectividade, tal como a presença ou ausência de poros garrafa de tinta, é bem conhecido e descrito em livros de texto neste assunto (vide Chapter 4 em Analytical Methods in Fine Particle Technology, Paul A. Webb & Clyde Orr, Published by Micromeritics Instruments Corp., 1997 ISBN0-9656783-0-X). A partir da perspectiva de uma estrutura de poros e conectividade preferidas, quanto maior o fator de histerese R para um aglomerado próximo a um máximo de 1, tanto melhor, uma vez que isto equivale a uma arquitetura de poro mais homogênea sem garrafas de tinta e outras morfologias de poros menos desejáveis. Do ponto de vista de definir a estrutura de poros dos adsorventes aglomerados descrita aqui, um alto valor para o diâmetro de poro mediano, uma baixa fração (F) de poros menores ou iguais a 0,1 μm e um alto fator de histerese (R) são preferidos. Em termos de medição da capacidade de adsorção, sistemas de adsorção volumétrica e gravimétrica podem ser usados. As capacidades de adsorção reportadas aqui foram determinadas a uma pressão de 1 atm e uma temperatura de 27°C. Os adsorventes da presente invenção oferecem capacidades de adsorção que são superiores a composições preparadas usando somente agentes de ligação de argila, depois de levar em conta o teor de aglutinante do produto. Acredita-se que este resultado surpreendente seja devido ao uso do agente de ligação derivado de silicone e a minimização da quantidade de argila presente nas partículas aglomeradas fluidas.

[0049] Finalmente, as partículas adsorventes aglomeradas fluidas preferidas da presente invenção terão valores de resistência ao esmagamento, medidos pelo único método de microglóbulo, maiores ou iguais a 0,408 kgF (0,9 lbF) a 1,0 mm de tamanho de partícula médio e uma taxa de atrito abaixo de 1%, preferivelmente 0,75%. Uma equação simples é estabelecida para levar em conta a dependência do valor de resistência ao esmagamento no

tamanho de partícula médio do microglóbulo ou partícula aglomerada. De acordo com esta equação, as partículas aglomeradas terão um valor de resistência ao esmagamento maior que aquele obtido do valor determinado pelo relacionamento de $y = 1,2x - 0,3$ onde y é a resistência ao esmagamento média em kgF (lbF) e x é o tamanho de partícula médio em mm. Atrito percentual é determinado como a quantidade de produto que passa por uma peneira de malha de 25 padrão U.S.A. depois de 60 minutos de agitação usando 100 g de material calcinado pré-classificado em maior que 25 malha em um agitador de peneira Ro-tap® modelo RX-29 equipado com peneiras de diâmetro de 8”.

[0050] Na tabela 1, são mostradas características para adsorventes de zeólita LiLSX representativos produzidos usando aglutinantes de argila tradicionais e os agentes de ligação derivados de silicone da presente invenção. Um adsorvente sem aglutinante representativo é também fornecido para comparação preparado pelo método de digestão cáustica preceituado na patente U.S. No. 6.425.940 B1. A difusividade do poro (D_p) determinada usando o método e equipamento descritos na patente U.S. No. 6.00.234 B1 e patente U.S. No. 6.790.260 B2 é também dada na tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros da Estrutura de poros de Porosimetria de e Difusividade de Poro de Nitrogênio (D_p) para de LiLSX Produzidos com Argila e Agentes de ligação Derivados de Silicone

Amostra	Tipo de Aglutinante	Teor de aglutinante (% em peso)	Porosidade (%)	Dia. de Poro Mediano (μm)	% de Poros ≤ 0,1 μm F	Fator R de histerese	D_p (m ² /s)
I.	Silicone – derivado	5	38	0,59	6,7	0,8	$4,9 \times 10^{-6}$
II.	Argila	7	38	0,33	25,4	0,4	$2,5 \times 10^{-6}$
III.	Sem aglutinante	N/A	36	0,90	9,1	0,2	$3,9 \times 10^{-6}$

I. Vide Exemplo 2 para detalhes da preparação

II. Amostra de fornecedor comercial da Zeochem, LLC

III. Amostra preparada da maneira descrita na patente U.S. No. 6.425.940 B1

[0051] A partir dos dados na tabela 1, fica evidente que o adsorvente de zeólita LiLSX com o agente de ligação derivado de silicone tem a melhor

combinação de um alto diâmetro de poro mediano, uma menor porcentagem de poros $\leq 0,1 \mu\text{m}$ e um melhor fator de histerese comparado com as outras amostras. O diâmetro de poro mediano para a amostra sem aglutinante é a mais alta das três amostras, ainda a difusividade de poro de N₂ é inferior à amostra derivada de silicone, indicando uma taxa de adsorção inferior. O fator de histerese é também inferior para a amostra sem aglutinante indicando uma arquitetura de poro menos efetiva. Os três parâmetros da medição de porosimetria de Hg definidos em combinação representam uma vista mais completa da arquitetura de poro real e são bons preditores da taxa de adsorção, comparados com qualquer um dos parâmetros usados em isolamento. Os adsorventes com os agentes de ligação derivados de silício claramente apresentam uma arquitetura de poro superior para processos de separação de gás.

[0052] Finalmente, adsorventes produzidos usando os agentes de ligação derivados de silicone apresentam altas taxas de adsorção medidas por difusividade de poro de nitrogênio (D_p , uma medida de taxa de adsorção). As partículas adsorventes aglomeradas desta invenção apresentam uma D_p maior que $4,0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Isto compara a partículas adsorventes ligadas com aglutinantes de argila convencionais com um D_p de menos que $3,0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ e as partículas adsorventes sem aglutinante com uma D_p de $3,9 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Os exemplos seguintes demonstram os recursos diferenciados dos adsorventes inventivos dos adsorventes produzidos a partir de aglutinantes convencionais incluindo argilas e produtos ligados de sílica coloidal. Os exemplos são fornecidos a 7% em peso de agente de ligação derivado de silicone e menos. Adsorventes usados podem ser preparados a maiores concentrações de aglutinantes, incluindo 10% em peso de agente de ligação derivado de silicone. Versados na técnica perceberão que o aumento na concentração de aglutinante fornecerá características físicas melhoradas, especialmente a resistência ao esmagamento. A uma concentração de aglutinante de até 10%

em peso, as melhorias em D_p , diâmetro de poro mediano, porcentagem de poros $\leq 0,1 \mu\text{m}$ e fator de histerese descritos aqui, serão obtidos versus a argila tradicional e agentes de ligação de sílica coloidal descrito na tecnologia anterior. A 10% em peso de agente de ligação, a concentração da fase ativa de 90% é ainda alta versus muitas composições da tecnologia anteriores tradicionais. A concentração de aglutinante maior que 10% em peso, o benefício de altas concentrações de fase ativa, oferecido pela presente invenção, diminui.

Exemplo 1. Adsorvente de Zeólita NaKLSX com 7% em Peso de Agente de Ligação Derivado de Silicone

[0053] 2.000,0 g de pó de zeólita NaKLSX com base no peso seco (2.684,6 g em peso molhado) foram misturados com Methocel F4M 60 g em um misturador Hobart por 10 minutos. Em seguida, com o misturador ainda agitando, 467,5 g de IE-2404 (uma emulsão de resina de silicone contendo silicone da Dow Corning) foram bombeados a uma taxa de 15 mL/minuto. Depois que a adição de IE-2404 foi completa, a mistura continuou por mais 1 hora, antes que os produtos agora misturados fossem transferidos para um misturador Nauta com volume interno $\sim 0,028 \text{ m}^3$ (1 ft³) e agitados nele a uma velocidade de 9 rpm. A mistura Nauta continuou, adicionando gradualmente ao mesmo tempo água deionizada para formar microglóbulos com porosidade na faixa de 35 a 40%, medida depois da calcinação usando um porosímetro de Hg Micromeritics Autopore IV. No final do tempo de mistura, microglóbulos incluindo aquelas na faixa de tamanho de malha 12 x 16 alvo se formaram. Os microglóbulos do produto foram secos ao ar por toda a noite antes da calcinação usando um método de bandeja rasa a temperaturas de até 593°C. O método de calcinação em bandeja rasa usou um General Signal Company Blue M Electric equipado com uma purga de ar seco. Os adsorventes foram espalhados em bandejas de malha de aço inoxidável para fornecer uma camada fina menor que 0,5 polegada de profundidade. Um purga de 200

SCFH de ar seco foi alimentada no forno durante a calcinação. A temperatura foi estabelecida a 90°C seguido por um tempo de parada de 360 minutos. A temperatura foi então aumentada para 200°C gradualmente com o curso de um período de 360 minutos (taxa de aumento aproximada = 0,31°C/min), e então adicionalmente aumentada para 300°C por um período de 120 minutos (taxa de aumento aproximada = 0,83°C/minuto) e finalmente aumentada para 593°C por um período de 180 minutos (taxa de aumento aproximada = 1,63°C/minuto) e mantida ali por 4 minutos antes do resfriamento. Os microglóbulos calcinados foram submetidas a uma operação de classificação para determinar o rendimento e colher aquelas partículas na faixa de tamanho de malha 12 x 16.

Exemplo A (Comparativo). Adsorvente de Zeólita NaKLSX com 7% em Peso de Agente de Ligação de Sílica Coloidal

[0054] 2.000,0 g de pó de zeólita NaKLSX com base no peso seco (2.684,6 g em peso molhado) foram misturados com Methocel F4M 60 g em um misturador Hobart por 10 minutos. Em seguida, com o misturador ainda agitando, 376,4 g de sílica coloidal Ludox HS-40 (da Dow Chemical) foram bombeados a uma taxa de 17 mL/minuto. Depois que a adição de sílica coloidal foi completa, a mistura continuou por mais 1 hora, antes que os produtos agora misturados fossem transferidos para um misturador Nauta com volume interno ~0,028 m³ (1 ft³) e agitados nele a uma velocidade de 9 rpm. A mistura Nauta continuou, adicionando gradualmente ao mesmo tempo água deionizada para formar microglóbulos com porosidade na faixa 35 a 40%, medida depois da calcinação usando um porosímetro de Hg Micromeritics Autopore IV. No final do tempo de mistura, microglóbulos incluindo aquelas na faixa de tamanho de malha 12 x 16 alvo se formaram. Os microglóbulos do produto foram secos ao ar por toda a noite antes da calcinação usando o método de bandeja rasa em temperaturas até 593°C, da maneira descrita no exemplo 1. Os microglóbulos calcinados foram submetidos a uma operação

de classificação para determinar o rendimento e colher aquelas partículas na faixa de tamanho de malha 12 x 16.

Exemplo B (Comparativo). Adsorvente de Zeólita NaKLSX com 7% em Peso de Agente de Ligação de Argila

[0055] 2.000,0 g de pó de zeólita NaKLSX com base no peso seco (2.684,6 g em peso molhado) foram misturados com 150,5 g de Actigel 208 com base no peso seco (195,5 g em peso molhado) e Methocel F4M 60,0 g em um misturador Hobart por 1 hora e 35 minutos. O produto do Hobart foi transferido para um misturador Nauta com volume interno ~0,028 m³ (1 ft³) e agitado nele a uma velocidade de 9 rpm. A mistura Nauta continuou, adicionando gradualmente ao mesmo tempo água deionizada para formar microglóbulos com porosidade na faixa 35-40%, medida depois de calcinação usando um porosímetro de Hg Micromeritics Autopore IV. No final do tempo de mistura, microglóbulos incluindo aquelas na faixa de tamanho de malha 12 x 16 alvo se formaram. Os microglóbulos do produto foram secos ao ar por toda a noite antes da calcinação usando o método de bandeja rasa em temperaturas até 593°C, da maneira descrita no exemplo 1. Os microglóbulos calcinados foram submetidos a uma operação de classificação para determinar a produção e colheita daquelas partículas na faixa de tamanho de malha 12 x 16.

Tabela 2. Parâmetros de Estrutura de poros pelos Exemplos 1, A e B

Amostra	Tipo de Aglutinante	¹ Tamanho de partícula médio (mm)	² Porosidade (%)	² MPD (μm)	² % de Poros ≤ 0,1 μm F	² Fator R de Histerese (Dim.)	³ Resistência ao esmagamento (kgF)/(lbF)	⁴ atrito (%) em peso)
1	Derivado de silicone	1,75	35,2	0,88	7,1	0,8	1,54 / 3,4	0,3
Um	Silica Coloidal	1,75	32,4	0,61	14,0	0,8	0,272 / 0,6	1,6
B	Argila	1,73	39,6	0,56	16,2	0,4	0,36 / 0,8	1,1

¹Tamanho de partícula médio é determinado usando um método de análise de classificação padrão usando 100 g de material calcinado em um agitador de peneira Ro-tap® modelo RX-29 equipado

com peneiras de malha padrão U.S.A. de 8" de diâmetro usando 15 minutos de agitação.

²Porosidade, diâmetro de poro mediano (MPD),% de poros $\leq 0,1 \mu\text{m}$ e fator de histerese são determinados conforme descrito anteriormente a partir dos dados de porosimetria de Hg.

³Resistência ao esmagamento é medida nos produtos calcinados pelo método de microglóbulo único, usando 40 microglóbulos dos quais a resistência ao esmagamento média é calculada. Todas as medições de resistência ao esmagamento empregaram um aparelho de teste Dr. Schleuniger Pharmatron Tablet 8M equipado com uma célula de carga de 50 N.

⁴Atrito percentual é determinada como a quantidade de produto que passa em uma peneira de malha 25 U.S.A. padrão depois de 60 minutos de agitação usando 100 g de material calcinado pré-classificado em malha maior que 25 em um agitador de peneira Ro-tap® modelo RX-29 equipado com peneiras de 8" de diâmetro.

[0056] Uma comparação lado a lado de características dos adsorventes de Exemplo 1, um adsorvente com um agente de ligação derivado de silicone, Exemplo Comparativo A, um agente de ligação de sílica coloidal, e Exemplo Comparativo B, um aglutinante de argila tradicional, é mostrado na tabela 2. Os três adsorventes tiveram um tamanho de partícula e teor de aglutinante equivalentes. O adsorvente com o agente de ligação derivado de silicone produziu uma melhoria de 400% na resistência ao esmagamento comparado com as outras amostras. Os resultados de resistência ao esmagamento pelo exemplo 1 e Exemplos Comparativos A e B são colocados em gráfico juntos na Figura 2 e mostram exceder a exigência de limite de resistência ao esmagamento.

[0057] Similarmente, a resistência a atrito, uma medida da quantidade de poeira formada por contato de aglomerado- partícula de aglomerado, foi também significativamente melhorada com o agente de ligação derivado de silicone, sendo acima de 300% melhor que o exemplo comparativo mais próximo, o adsorvente com o aglutinante de argila. Com relação à estrutura das diferenças de poro, as amostras usando agentes de ligação de sílica coloidal e agentes de ligação de argila são caracterizadas por uma maior fração de poros (cerca de 200% mais) com um diâmetro menor ou igual a 0,1 μm , sugerindo cinética de adsorção inferior. A informação de estrutura de poros derivada das medições de porosimetria de Hg confirma que a arquitetura de poro dos macroporos e mesoporos do adsorvente derivado de silicone (Exemplo 1) é claramente diferenciada das amostras comparativas de

sílica coloidal e argila (A e B). O adsorvente desta invenção tem um diâmetro de poro mediano maior ou igual a 0,45 µm; menor que 10%, preferivelmente menor que 8%, de seus poros sendo menores ou iguais a 0,1 µm; e um fator de histerese R maior ou igual a 0,5.

Exemplo 2 Adsorvente de Zeólita LiLSX com 5% em Peso de Agente de Ligação Derivado de Silicone, Preparação em Laboratório com Methocel F4M

[0058] 27,17 kg (59,90 lb) de pó de zeólita NaKLSX com base no peso seco (34,67 kg (76,45 lb) em peso molhado) foram misturados com 0,27 kg (0,60 lb) de Methocel F4M em um misturador de cisalhamento Littleford LS-150 por 1 minuto. Em seguida, com o misturador ainda agitando, 4,44 kg (9,8 lb) de IE-2404 (uma emulsão de resina de silicone contendo silicone da Dow Corning) foram bombeados a uma taxa de 0,45 kg/minuto (1 lb/minuto). Depois que a adição de IE-2404 foi completa, 4,98 kg (11,0 lb) de água foram adicionados a uma taxa de 0,45 kg/minuto (1 lb/minuto) sob agitação constante no misturador de cisalhamento. No final da adição de água, a mistura de cisalhamento continuou por mais 5 minutos. O produto pó misturado com cisalhamento rotulado a seguir “a formulação” foi transferido para um misturador de tambor rotatório inclinado com volume operacional interno de ~75 L e agitado nele a uma velocidade de 24 rpm. A mistura da formulação continuou durante a adição de água deionizada gradualmente para formar microglóbulos. Uma operação de reciclagem foi realizada, envolvendo triturar e reformar os microglóbulos até os microglóbulos terem uma porosidade, medida usando um porosímetro de Hg Micromeritics Autopore IV no produto calcinado, na faixa 35 a 40% se formaram. Os microglóbulos do produto foram secos ao ar por toda a noite antes da calcinação usando o método de bandeja rasa em temperaturas de até 593°C, descrito no exemplo 1.

[0059] Os microglóbulos calcinados foram submetidos a uma operação de classificação para determinar o rendimento e colheita daquelas

partículas na faixa de tamanho de malha 16 × 20 para processamento adicional conhecido na técnica incluindo etapas de hidratação, troca iônica de Li e ativação até 593°C sob purga de ar seco. Troca de Li das amostras (para um nível de troca de Li de pelo menos 96% Li em uma base de equivalentes) foi obtida usando o procedimento seguinte: um processo de troca iônica de coluna foi usado onde as amostras são empacotadas dentro de uma coluna de vidro (dimensões: 3-polegadas i.d.) colocadas em contato com solução de cloreto de lítio (1,0 M) a 90°C a uma vazão de 15 mL/minuto. Uma zona de preaquecimento antes da coluna empacotada de adsorvente garante que a temperatura da solução atinge o valor alvo antes de colocar as amostras de zeólita em contato. Um excesso 12 vezes de solução foi colocado em contato com as amostras para produzir produtos com teores de Li de pelo menos 96% de troca, ou mais. Depois que a quantidade de solução exigida é bombeada através da coluna contendo as amostras, a alimentação é comutada para água deionizada para remover excesso de LiCl das amostras. Um volume de água de 50 L, uma vazão de 80 mL/minuto e uma temperatura de 90°C foram usados. Um teste de AgNO₃, familiar aos versados na técnica foi usado para verificar que o efluente foi essencialmente sem cloreto no final do estágio de lavagem. As amostras molhadas foram secas e ativadas sob purga de ar seco (vazão 200 SCFH) usando o mesmo procedimento do método de calcinação em bandeja rasa descrito no exemplo 1 em um forno General Singal Company Blue M Electric.

Exemplo 3 Adsorvente de Zeólita LiLSX com 5% em Peso de Agente de Ligação Derivado de Silicone, Preparação em Laboratório sem Methocel

[0060] A amostra foi preparada seguindo o procedimento no exemplo 2 com a exceção de que não foi adicionado nenhum Methocel F4M “na formulação”.

Exemplo 4 Adsorvente de Zeólita Na,KLSX com 5% em Peso de Agente de Ligação Derivado de Silicone sem Methocel, Preparação Semi Comercial

[0061] 319,7 kg (705 lb) de pó de zeólita NaKLSX com base no peso seco (399,8 kg (881,6 lb) em peso molhado) foram misturados sem nenhum Methocel F4M em um misturador Littleford FKM-2000-D Ploughshare® por 4 minutos. Em seguida, com o misturador ainda agitando, 50,98 kg (112,4 lb) de IE-2404 (uma emulsão de resina de silicone contendo silicone da Dow Corning) foram bombeados a uma taxa de 2,26 kg/minuto (4,9 lb/minuto). O produto do pó misturado rotulado a seguir “a formulação” foi transferido para uma roda de granulação de recipiente rotativo. Para iniciar o processo de granulação uma pequena fração de material de semente foi usada argila-zeólita para promover formação de microglóbulo. A quantidade de semente de argila-zeólita usada representou aproximadamente 25% (em volume) da carga total da roda de granulação e o teor de argila/zeólita NaKLSX em semente foi 12% de argila, equilíbrio zeólita. A formulação foi adicionada nas sementes argila-zeólita sob rotação constante da roda de granulação do recipiente. Durante este tempo, água foi adicionada através de um bico de aspersão para promover aglomeração de partícula. A adição da formulação e adição de água continuaram sob rotação constante da roda de granulação do recipiente até os microglóbulos incluindo aquelas na faixa de tamanho de malha 10 x 20 alvo se formaram. Uma amostra representativa dos microglóbulos do produto foi seca ao ar por toda a noite antes da calcinação usando o método de bandeja rasa em temperaturas de até 593°C, da maneira descrita no exemplo 1. Os microglóbulos calcinados foram submetidos a uma operação de classificação para determinar a produção e colheita daquelas partículas no tamanho de malha 10 × 20.

Exemplo C (Comparativo) Adsorvente de Zeólita LiLSX com 7% em Peso de Agente de ligação de Argila sem Methocel, Preparação Semi Comercial

[0062] 1.270 kg (2.800 lb) de pó de zeólita NaKLSX com base no peso seco (1.587,5 kg (3.500 lb) em peso molhado) foram misturados com 95,7 kg (211 lb) de argila Actigel 208 com base no peso seco (119,7 kg (264

lb) em peso molhado) e misturador Nauta. O produto do pó misturado Nauta rotulado a seguir “a formulação” foi transferido para uma roda de granulação de recipiente rotativo. Para iniciar o processo de granulação uma pequena fração de material de semente de argila-zeólita foi usada para promover formação de microglóbulo. A quantidade de semente de argila-zeólita usada representou aproximadamente 25% (em volume) da carga total para a roda de granulação e do teor de argila/zeólita NaKLSX em semente foi 12% de argila, equilíbrio zeólita. A formulação foi adicionada nas sementes de argila-zeólita sob rotação constante da roda de granulação do recipiente. Durante este tempo, água foi adicionada através de um bico de aspersão para promover aglomeração de partícula. A adição da formulação e adição de água continuaram sob rotação constante da roda de granulação do recipiente até os microglóbulos incluindo aquelas no faixa de tamanho de malha 16 x 20 alvo se formarem. Uma amostra representativa dos microglóbulos do produto foi seca ao ar por toda a noite antes da calcinação usando o método de bandeja rasa em temperaturas até 593°C, da maneira descrita no exemplo 1. Os microglóbulos calcinados foram submetidos a uma operação de classificação para determinar a produção e colheita daquelas partículas na faixa de tamanho de malha 16 × 20 para processamento adicional para a troca iônica de Li e forma ativada da maneira descrita no exemplo 2.

Exemplo 5. Adsorvente de Zeólita LiLSX com 5% em Peso de Agente de Ligação Derivado de Silicone, Preparação em Escala Comercial com Methocel F4M

[0063] 1.016 kg (2.240 lb) de pó de zeólita NaKLSX com base no peso seco (1.270 kg (2.800 lb) em peso molhado) foram misturados com 9,97 kg (22 lb) de Methocel F4M em um misturador Littleford Ploughshare® com um volume interno de 4.200 litros por aproximadamente 1 minuto. Em seguida, com o misturador ainda agitando, 162,8 kg (359 lb) IE-2404 (uma emulsão de resina de silicone contendo silicone da Dow Corning) diluídos

com 45,35 kg (100 lb) de água foram bombeados a uma taxa de 13,6 kg/minuto (30 lb/minuto). O produto do pó misturado rotulado a seguir “a formulação” foi transferido para uma roda de granulação de recipiente rotativo. Para iniciar o processo de granulação uma pequena fração de material de semente de argila-zeólita foi usada para promover formação de microglóbulo. A quantidade de semente de argila-zeólita usada representou aproximadamente 25% (em volume) da carga total para a roda de granulação e o teor de argila/zeólita NaKLSX em semente foi 12% de argila, equilíbrio zeólita. A formulação foi adicionada nas sementes de argila-zeólita sob rotação constante da roda de granulação do recipiente. Durante este tempo, água foi adicionada através de um bico de aspersão para promover aglomeração de partícula. A adição da formulação e adição de água continuaram sob rotação constante da roda de granulação do recipiente até os microglóbulos incluindo aquelas no faixa de tamanho de malha 16 x 20 alvo se formarem. Os microglóbulos com o tamanho de malha 16 x 20 alvo foram colhidos por um processo de classificação e enviadas para uma tremonha de armazenamento. Os produtos na tremonha de armazenamento foram então enviados para um secador e calcinador em que a temperatura foi escalonada da temperatura ambiente até 600°C por um período de aproximadamente 4 horas para remover qualquer componente removível e converte o agente de ligação derivado de silicone na sua forma de agente de ligação final. Os produtos da etapa de calcinação foram reidratados, troca iônica de Li e ativados por métodos descritos na técnica. O nível de troca iônica de Li final foi maior que 98% em uma base de equivalentes e o teor de umidade residual do produto final foram reduzidos abaixo de 0,3% em peso pelo processo de ativação, medido pelo método de titulação de Karl Fischer.

Exemplo D (Comparativo) Adsorvente de Zeólita LiLSX com 12% em Peso de Agente de Ligação de Argila, Preparação em Escala Comercial

[0064] Um produto do adsorvente LiLSX comercial foi obtido de

Zeochem LLC, em tamanho de microglóbulo médio de 1,5 mm. O produto contém 12% em peso de um agente de ligação de argila e foi submetido a troca iônica com Li maior que 96%.

Exemplo E (Comparativo) Adsorvente de Zeólita LiLSX com 7% em Peso de Agente de Ligação de Argila, Preparação em Escala Comercial

[0065] Um produto de LiLSX comercial do adsorvente foi obtido de Zeochem LLC, em tamanho de microglóbulo médio de 1,5 mm. O produto contém 7% em peso de um agente de ligação de argila e foi submetido a troca iônica com Li maior que 98%.

Exemplo F (Comparativo) Adsorvente de Zeólita LiLSX com 7% em Peso de Agente de Ligação Derivado de Silicone Usando Solvente de Éster Dibásico

[0066] 2.000,0 g de pó de zeólita NaKLSX com base no peso seco (2.535,2 g em peso molhado) foram misturados com Methocel F4M 60,0 g em um misturador Hobart por 1 hora. Em seguida, com o misturador ainda agitando, 289,4 g de Resina Flake 233 (um silicone contendo resina de silicone da Dow Corning) dissolvidos em 434,1 g de éster dibásico (DBE) foram bombeados a taxa de 14 mL/minuto. Depois que a adição foi completa, a mistura continuou por 4 minutos. A formulação misturada foi então transferida para um misturador Nauta com volume interno cerca de 0,028 m³ (1 ft³) e agitada nele a uma velocidade de 9 rpm. A mistura Nauta continuou adicionando gradualmente ao mesmo tempo água deionizada para formar microglóbulos com porosidade na faixa 35 a 40%, medida depois de calcinação usando um porosímetro de Hg Micromeritics Autopore IV. No final do tempo de mistura, microglóbulos incluindo aquelas na faixa de tamanho de malha 16 x 20 alvo se formaram. Os microglóbulos modelados foram secos e calcinados para desenvolver resistência no adsorvente modelado, de acordo com os preceitos da patente US 5.633.217.

[0067] Os microglóbulos do produto foram secos ao ar por toda a noite antes da calcinação usando o método de bandeja rasa em temperaturas

até 593°C, da maneira descrita no exemplo 1. Os microglóbulos calcinados foram submetidos a uma operação de classificação para determinar a produção e colheita daquelas partículas na faixa de tamanho de malha 16 × 20 para processamento adicional para o Li submetido a troca iônica e forma ativada da maneira descrita no exemplo 2.

Exemplo G. (Comparativo) Adsorvente de LiLSX com 5% em Peso de Agente de Ligação Derivado de Silicone e Methocel F4M com Baixa Temperatura de Calcinação

[0068] 5,13 kg (11,31 lb) da formulação de pó misturada Ploughshare® do Exemplo 4 foram misturados com 0,63 kg (1,41 lb) de Methocel F4M em um misturador-triturador Simpson por 30 minutos, depois do que 1,36 kg (3,0 lb) de água foram adicionados a uma taxa de 0,045 kg/minuto (0,1 lb/minuto) sob mistura constante. No final da adição de água, a mistura continuou por mais 5 minutos. O produto do pó misturado rotulado a seguir “a formulação” foi transferido para um misturador Nauta com volume interno ~0,028 m³ (1 ft³) e agitado nele a uma velocidade de 9 rpm. A mistura Nauta continuou adicionando gradualmente ao mesmo tempo 1,36 kg (3,0 lb) de água deionizada a uma taxa de 0,045 kg/minuto (0,1 lb/minuto). A formulação ficou tipo pasta e a mistura continuou por 18 horas, que ajudou densificar a pasta para levar a porosidade abaixo de 40%, em linha com as comparações inventivas. A formulação foi transferida para uma extrusora de baixa pressão LCI (Model No. MG-55) equipada com uma matriz de 1,5 mm e extrusada em geometria axial. Os produtos extrusados de 1,5 mm de diâmetro foram então secos e calcinados de acordo com os preceitos da patente US 6.458.187. O método de bandeja rasa no exemplo 1 foi usado com a temperatura máxima ajustada a 210°C.

[0069] Os produtos dos exemplos inventivos 2 a 5 e exemplos comparativos C-G foram caracterizados por porosimetria de Hg para medir em cada caso o diâmetro de poro mediano, porcentagem de poros ≤ 0,1 μm e

o fator de histerese (vide Tabela 3). Os resultados mostram que somente os exemplos inventivos atendem todos os critérios da porosimetria de Hg da presente, estes tendo um diâmetro de poro mediano maior ou igual a 0,45 µm, 10% ou menos dos macroporos e mesoporos são menores ou iguais a 0,1 µm e um fator de histerese maior ou igual a 0,6 da invenção. Para os exemplos comparativos, pelo menos um, e em alguns casos, todos desses critérios não são atendidos. Em particular, para o exemplo comparativo G, preparado seguindo os preceitos da patente US 6.458.187 os dados de porosimetria de Hg mostram que esta amostra tem um diâmetro de poro mediano muito indesejável, fração de poros menor ou igual a 0,1 µm e fator de histerese comparado com os exemplos inventivos.

[0070] Observou-se que resistências ao esmagamento para os exemplos inventivos foram também medidos e atenderam ou excederam o relacionamento $y = 1,2x - 0,3$, em que y é a resistência ao esmagamento em kgF (lbF) e x é o diâmetro de partícula médio em mm. As resistências a esmagamento foram medidas usando o método e equipamento descritos na tabela 2. Além do mais, capacidade de N₂ e difusividades de poro de N₂ foram obtidas para amostra representativas para mostrar que os adsorventes descritos aqui são produtos de alto desempenho para aplicações tal como separação de ar não criogênica (Tabela 4). A capacidade de N₂ é determinada a 101,3 kPa (760 Torr) e 27°C usando uma unidade de sorção de pressão prolongada Micromeritics ASAP2050. A difusividade do poro de N₂ (D_p) é calculada usando o método e equipamento descritos em Ackley et al patente U.S. No. 6.500.234 B1 e patente U.S. No. 6.790.260 B2. A seletividade de N₂/O₂ da lei de Henry é obtida obtendo a constante da lei de Henry para oxigênio (K_{HO2}) e nitrogênio (K_{HN2}) dos dados isotérmicos medidos a 27°C usando uma unidade de sorção de pressão prolongada Micromeritics ASAP2050 e dividindo o K_{HN2} por K_{HO2} para obter a seletividade).

Tabela 3. Resultados de Porosimetria de Hg e Resistência ao Esmagamento

pelos Exemplos 2-5 e C-G

Exemplo	Aglutin antes (%)	¹ Diâmetro de partícula médio (mm)	² Porosida de (%)	² MPD (μm)	² % de Poros ≤ 0,1 μm F	² Fator R de Histerese (Dim.)	³ Resistência ao Esmagamento (kgF) / (lbf)
2	5	1,54	38,0	0,59	6,7	0,8	-
3	5	1,60	41,0	0,72	6,4	0,9	0,77 / 1,7
4	5	1,71	37,9	0,66	7,4	0,9	0,86 / 1,9
5	5	0,99	36,0	0,65	4,5	0,6	0,49 / 1,1
C	7	-	38,1	0,33	21,5	0,5	-
D	12	-	38,0	0,33	23,5	0,5	-
E	7	-	36,8	0,33	21,0	0,3	-
F	7	-	40,8	0,59	12,4	0,6	-
G	5	-	37,9	0,16	19,6	0,2	-

¹Tamanho de partícula médio é determinado usando um método de análise de classificação padrão usando 100 g de material calcinado em um agitador de peneira Ro-tap® modelo RX-29 equipado com peneiras de malha padrão U.S.A. com 8" de diâmetro usando 15 minutos de agitação.

²Porosidade, diâmetro de poro mediano (MPD),% de poros ≤ 0,1 μm e fator de histerese são determinados conforme descrito anteriormente a partir dos dados de porosimetria de Hg.

³Resistência ao esmagamento é medida nos produtos calcinados pelo método de microglóbulo único, usando 40 microglóbulos, dos quais a resistência ao esmagamento média é calculada. Todas as medições de resistência ao esmagamento empregaram um aparelho de teste Dr. Schleuniger Pharmatron Tablet 8M equipado com uma célula de carga de 50 N.

Tabela 4. Capacidade de N₂ (27°C, 101,3 kPa (760 Torr)), Seletividade de N₂/O₂ da lei de Henry (27°C) e Difusividade do Poro de N₂ (D_p) pelos Exemplos 2-5 e C-F

Exemplo	% de Aglutinante	Capacidade de N ₂ (mL/g)	Lei de Henry/ Seletividade de N ₂ O ₂	D _p (m ² /s)
2	5	27,6	16,0	4,9×10 ⁻⁶
3	5	28,4	16,1	-
5	5	26,0	16,3	4,2×10 ⁻⁶
C	7	26,2	15,2	4,2×10 ⁻⁶
D	12	23,8	15,7	2,8×10 ⁻⁶
E	7	24,7	15,6	3,9×10 ⁻⁶
F	7	15,9	13,9	-

[0071] Um pré-requisito para uso dos agentes de ligação derivados de silicone é garantir que o adsorvente não seja danificado em decorrência do agente de ligação e/ou qualquer componente ou solvente que são usados com o agente de ligação. A partir dos dados na tabela 4, fica claro que as amostras inventivas preparadas com os agentes de ligação derivados de silicone têm capacidades e seletividades superiores para as amostras preparadas com agentes de ligação tradicionais de argila. Essas melhorias são manifestadas tanto em escalas de laboratório quanto em produção comercial. Comparação das amostras feitas em laboratório dos exemplos inventivos 2 e 3 com um exemplo comparativo C preparado semicomercialmente mostra que as

capacidades de nitrogênio e seletividades de N₂/O₂ são superiores para as amostras inventivas. Similarmente, comparação dos resultados para exemplo inventivo 5 que foi produzido em escalas de produção comercial com amostras de tecnologia de ponta fabricadas com agentes de ligação de argila, também preparados em escalas de produção comercial (Exemplos comparativos D e E), novamente mostra que as amostras inventivas têm capacidades e seletividades de N₂ superiores. Uma comparação similar de escala de laboratório com escala de laboratório e comercialmente produzidas com comercialmente produzidas mostra que as amostras inventivas têm difusividades de poro de N₂ superiores igualmente, versus os adsorventes tradicionais a base de argila.

[0072] Comparação dos exemplos inventivos com uma amostra preparada seguindo o preceito da patente US 5.633.217 (Exemplo comparativo F na tabela 4) mostra que as capacidades de N₂ e seletividade de N₂/O₂ são inferiores para esta formulação da tecnologia anterior preparada usando éster dibásico como um solvente. Uma difração de raios-X padrão do exemplo comparativo F foi registrada e comparada com o exemplo 1. A partir da comparação da difração de raios-X padrão, fica claro que as intensidades de todos os picos foram diminuídas para o exemplo comparativo F comparado com o exemplo 1. Esta perda de intensidade é uma característica de dano da estrutura ou perda de cristalinidade, sugerindo que o adsorvente de baixa sílica zeólita X sustentou dano estrutural quando comparado com o exemplo 1. Dado que ambas composições adsorventes usaram equipamentos de formação, processamento e pontos de ajuste de térmico idênticos, dano estrutural e perda de cristalinidade foram causados pelo uso do solvente de éster dibásico. Em condições hidrotérmicas, tais como aquelas presentes durante secagem e calcinação das composições adsorventes, acredita-se que compostos de éster dibásico podem decompor e formar espécie acídica que pode ser prejudicial para baixas zeóliticas de sílica, tais como aquelas com

razões SiO₂/Al₂O₃ menores que 15, que têm baixa resistência a ácidos.

[0073] Uma das vantagens do uso das formulações de agente de ligação derivados de silicone descritas aqui é a capacidade de obter produtos com boa resistência ao esmagamento a teores de aglutinante muito baixos, tais como 5% em peso. Os benefícios associados com essas formulações de agente de ligação derivados de silicone de baixo teor de aglutinante foram descritos com referência à tabela 4 anterior. A fim de mostrar que algumas das vantagens de desempenho dessas novas formulações inventivas não são totalmente devidas ao baixo teor de aglutinante, normalizamos os dados de capacidade apresentados na tabela 4 para teor de aglutinante na tabela 5. A normalização é realizada multiplicando a capacidade de nitrogênio por 95/(100-7) para as amostras na tabela 4 com um teor de aglutinante de 7% em peso e por 95/(100-12) para as amostras com de teor de aglutinante de 12% em peso, onde o numerador é a porcentagem de adsorvente ativo nas amostras inventivas e o denominador é a porcentagem de adsorvente ativo nas amostras comparativas.

Tabela 5. Capacidade de N₂ Ajustada por Aglutinante pelos Exemplos 2-5 e

C-F

Exemplo	% de Aglutinante	¹ Capacidade de N ₂ Ajustada por Aglutinante (mL/g)
2	5	27,6
3	5	28,4
5	5	26,0
C	7	26,8
D	12	25,7
E	7	25,2
F	7	16,2

¹Onde capacidade de N₂ ajustada pelo aglutinante é a capacidade de N₂ medida a 27°C, 101,3 kPa (760 Torr) depois da normalização para teor de aglutinante em que para amostras com 7% em peso, a capacidade de N₂ medida (vide Tabela 4) é multiplicada por 95/(100-7) e para as amostras com 12% em peso teor de aglutinante, a capacidade de N₂ medida (vide Tabela 4) é multiplicada por 95/(100-12).

[0074] Na tabela 5 e Figura 4, comparando as amostras feitas em laboratório a partir dos exemplos inventivos 2 e 3 com um exemplo comparativo C semi comercialmente preparado, mostra que as capacidades de nitrogênio ajustadas por aglutinante, são superiores para as amostras

inventivas. Similarmente, comparando as capacidades de nitrogênio ajustadas por aglutinante para o exemplo inventivo 5, que foi produzido em escalas de produção comercial, com amostras de tecnologia de ponta fabricadas com agentes de ligação de argila, também preparados em escalas de produção comercial (Exemplos comparativos D e E), novamente mostra que as amostras inventivas têm capacidades de N₂ ajustadas pelos aglutinantes superiores. Isto é surpreendente, uma vez que as diferenças do teor de aglutinante responderam pela normalização e sugerem que essas capacidades de nitrogênio maiores que o esperado são um recurso das formulações inventivas do adsorvente.

[0075] Deve ficar aparente aos versados na técnica que a presente invenção não está limitada pelos exemplos fornecidos aqui, que foram fornecidos meramente para demonstrar a operacionalidade da presente invenção. A seleção de componentes apropriados do adsorvente e processos para uso pode ser determinada a partir da especificação sem fugir do espírito da invenção aqui revelada e descrita. O escopo desta invenção inclui modalidades, modificações e variações equivalentes que estão no escopo das reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição adsorvente tratada termicamente, caracterizada pelo fato de que compreende uma mistura de pelo menos um material ativo compreendendo uma ou mais zeólicas e um agente de ligação derivado de silicone formados como partículas aglomeradas compreendido de 90% ou mais de pelo menos um material ativo calculado com base no produto final em peso seco e com:

um diâmetro de poro mediano maior ou igual a 0,45 µm,

10% ou menos dos macroporos e mesoporos são menores ou iguais a 0,1 µm,

um fator de histerese maior ou igual a 0,6, e

um valor de resistência ao esmagamento maior ou igual a aquele obtido a partir do valor determinado pelo relacionamento $y = 1,2x - 0,3$ onde y é a resistência ao esmagamento média em kgF (lbF) e x é o tamanho de partícula médio em mm, e em que o precursor aglutinante de silicone é selecionado a partir do grupo que consiste em dimetilsiloxano polimérico terminado em hidróxi, metóxi, ou etóxi, ou misturas destes, com metilsilsesquioxanos, octil-silsesquioxanos, metil octil-silsesquioxanos, ou misturas destes.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que pelo menos um material ativo zeólita tem um tamanho de partícula médio maior que 1 mícron.

3. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que pelo menos um material zeólita ativo compreende uma ou mais zeólicas com uma razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ menor que 15.

4. Composição de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que uma ou mais zeólicas incluem uma zeólita com uma razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ menor ou igual a 2,5.

5. Composição de acordo com a reivindicação 4, caracterizada

pelo fato de que a zeólita é LiLSX ou LiX.

6. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o precursor de aglutinante de silicone é um dimetilsiloxano com o número de registro CAS de 897393-56-5.

7. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a mistura adicionalmente compreende um aglutinante de argila selecionado dentre atapulgita, sepiolita, haloisita, versões purificadas destes e suas misturas, em uma concentração de não mais que 1 parte de aglutinante de argila para 5 partes de agente de ligação derivado de silício.

8. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a capacidade de N₂ é maior ou igual a 26 mL/g a 1 atm e 27°C.

9. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que as partículas aglomeradas são selecionadas do grupo de formas que consistem em microglóbulos, precipitados, comprimidos, extrusados e grânulos.

10. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que as partículas aglomeradas têm um tamanho de partícula médio variando de 0,4 mm a 5,0 mm e a composição exibe uma seletividade da lei de Henry de N₂/O₂ maior que 15,8.

11. Processo de adsorção para separar N₂ de uma mistura de gás contendo N₂ e pelo menos um componente menos fortemente adsorvível, caracterizado pelo fato de que compreende colocar a mistura em contato com a composição adsorvente como definida na reivindicação 1.

12. Processo de adsorção de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o processo compreende um processo de adsorção cíclica para a separação de gases.

13. Processo de adsorção de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o processo é selecionado de um processo de

adsorção com oscilação de vácuo (VSA), adsorção com oscilação de temperatura (TSA), adsorção com oscilação de pressão (PSA), adsorção com oscilação de pressão a vácuo (VPSA) e combinações destes.

14. Processo de adsorção de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a composição adsorvente exibe uma seletividade da lei de Henry de N₂/O₂ maior que 15,8.

15. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o tamanho de partícula médio das partículas aglomeradas é de 0,6 a 1,8 mm.

16. Composição adsorvente usada em processos de adsorção e separação de gás, caracterizada pelo fato de que compreende uma ou mais partículas cristalinas de aluminossilicato com um tamanho de partícula médio maior que 1 micrôn e com uma razão molar SiO₂/Al₂O₃ menor que 2,5 e produzidas por um método compreendendo misturar as partículas em uma solução aquosa contendo 10% ou menos de um precursor de aglutinante de silicone e um aglutinante de argila em concentrações de não mais que 1 parte de aglutinante de argila para 5 partes de agente de ligação derivado de silicone para formar uma mistura, aglomerar a mistura para formar partículas cristalinas aglomeradas e calcinar a mistura em temperaturas acima de 400°C a 700°C por um período suficiente para remover substancialmente todos os componentes orgânicos voláteis associados com o precursor de aglutinante de silicone.

17. Método para fabricar uma composição adsorvente aglomerada, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 10 ou 15, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) preparar uma mistura compreendendo um ou mais materiais de zeólita ativada e um agente de ligação derivado de silicone,

(b) misturar material de semente compreendendo um ou mais dos materiais de zeólita ativada e um aglutinante de argila com a mistura e

água para formar partículas adsorventes aglomeradas,

(c) secar as partículas adsorventes aglomeradas, e

(d) calcinar as partículas adsorventes aglomeradas secas a temperaturas a partir de acima de 400°C a 700°C para um período suficiente para substancialmente remover todos os componentes orgânicos voláteis associada com o precursor aglutinante de silicone para formar uma composição calcinada de adsorvente aglomerado.

18. Método de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que o método para fabricar a composição adsorvente aglomerada inclui, depois da etapa de calcinação, as etapas de:

(e) reidratar a composição calcinada para formar partículas adsorventes aglomeradas reidratadas,

(f) tratar as partículas adsorventes aglomeradas reidratadas com uma solução de sal de metal para realizar uma troca iônica dos cátions para formar partículas adsorventes aglomeradas submetidas a troca iônica,

(g) secar e ativar as partículas submetidas a troca iônica aquecendo sob gás de purga seco as partículas aglomeradas submetidas a troca iônica para formar a composição adsorvente aglomerada.

19. Método de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que o material de semente compreende o agente de ligação derivado de silicone e o aglutinante de argila em uma concentração de não mais que 1 parte de aglutinante de argila para 5 partes de agente de ligação de silicone.

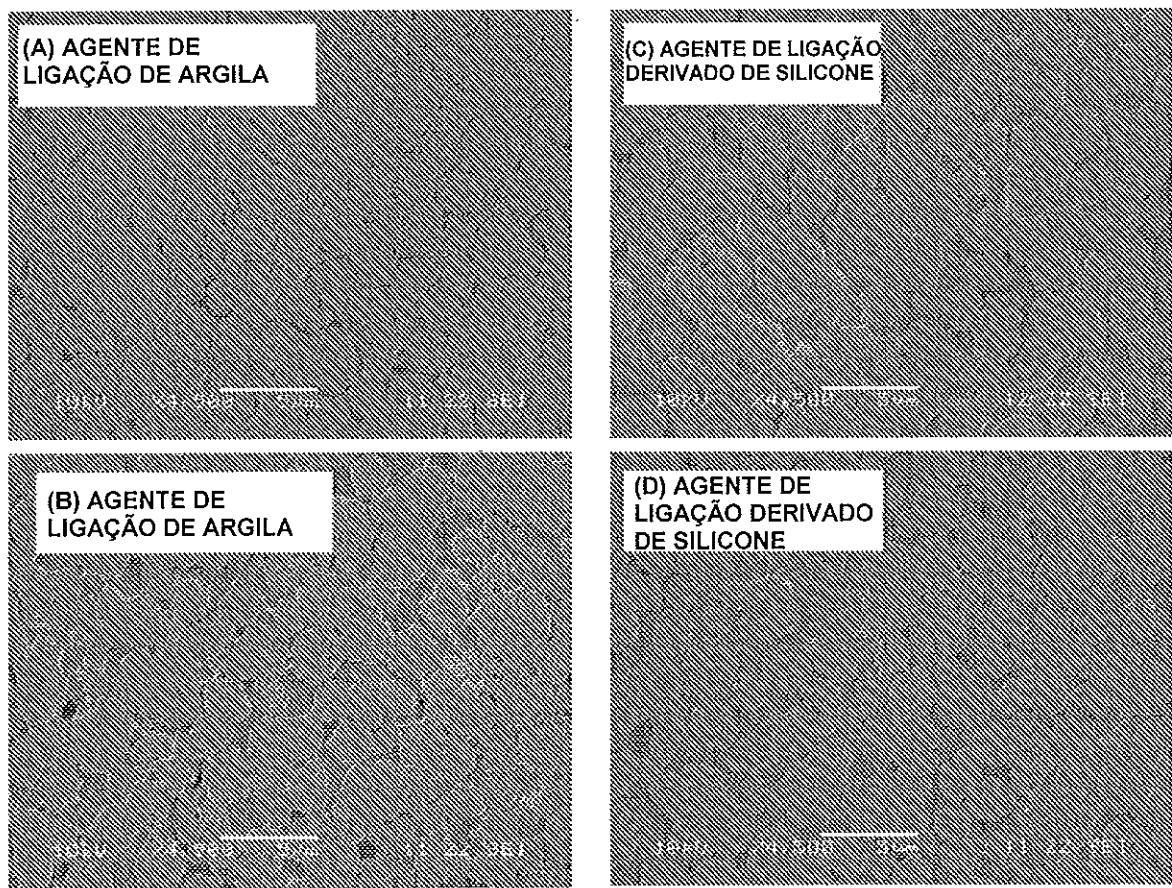


FIG. 1

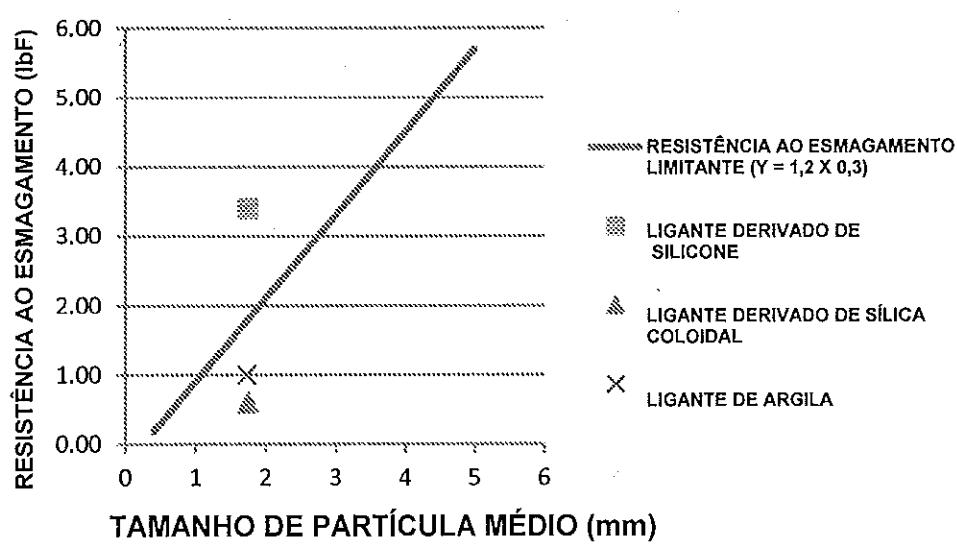


FIG. 2

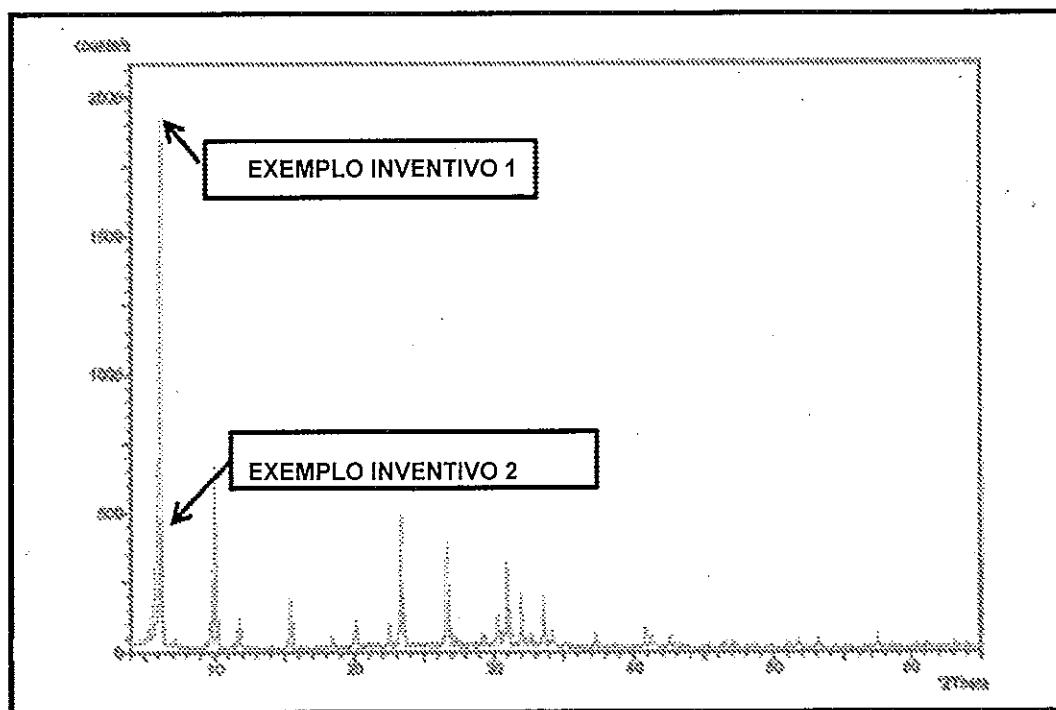


FIG. 3

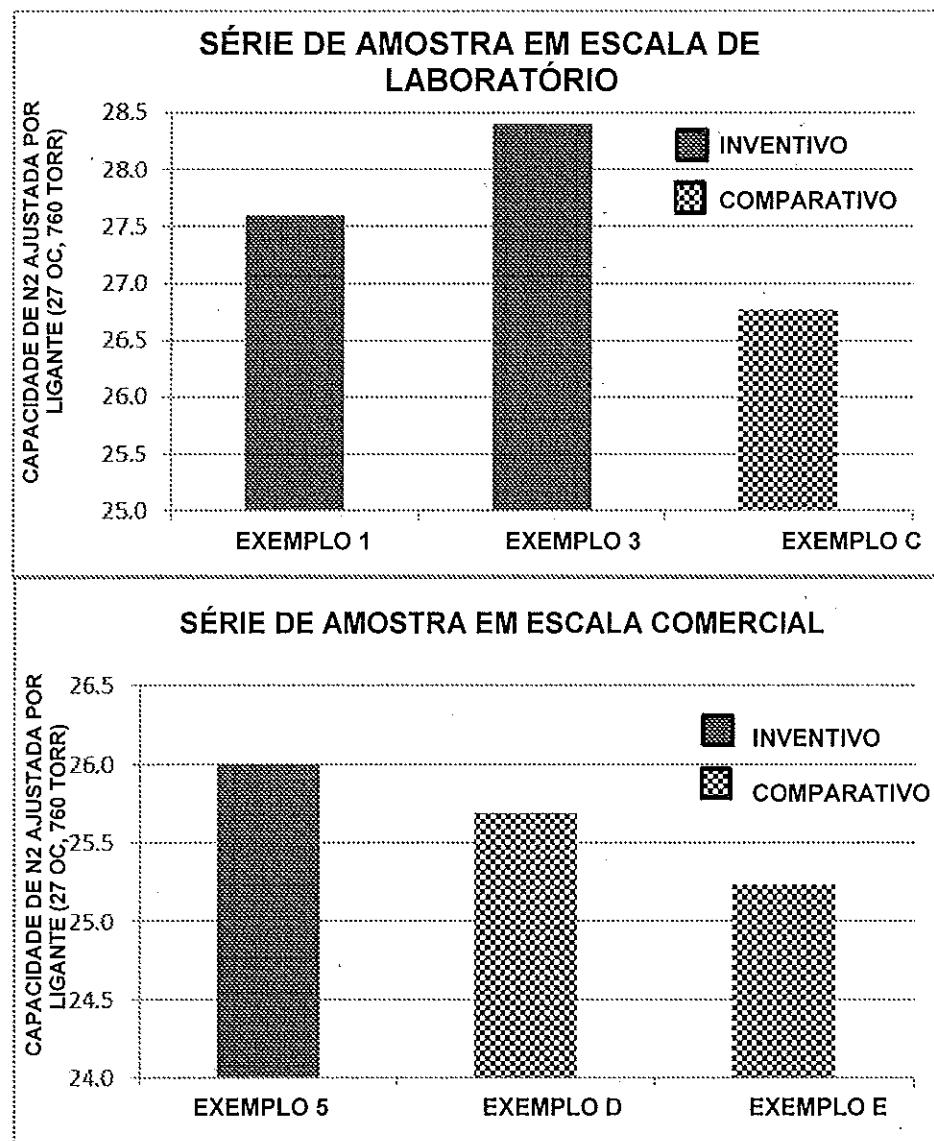


FIG. 4