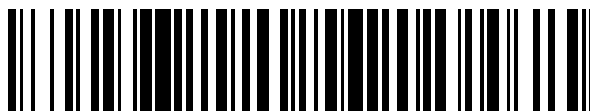


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 459 202**

51 Int. Cl.:

B01J 20/18 (2006.01)

B01D 53/04 (2006.01)

B01D 53/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2002 E 02795319 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2014 EP 1446223**

54 Título: **Procedimiento de purificación de aire utilizando un adsorbente zeolítico con bario y calcio**

30 Prioridad:

12.11.2001 FR 0114588

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

08.05.2014

73 Titular/es:

**L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR
L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS
GEORGES CLAUDE (100.0%)
75, QUAI D'ORSAY
75007 PARIS, FR**

72 Inventor/es:

**MOREAU, SERGE;
RENOU, ELISE y
SZULMAN, CLAIRE**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 459 202 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de purificación de aire utilizando un adsorbente zeolítico con bario y calcio

5 La presente invención se refiere a un adsorbente zeolítico intercambiado por cationes de bario y de calcio, un procedimiento de purificación de gas utilizando tal adsorbente, en particular de pretratamiento de aire previo a su separación por destilación criogénica, y su procedimiento de fabricación.

Se conoce que el aire atmosférico contiene compuestos que deben ser eliminados antes de su introducción en los intercambiadores de calor de la caja fría de una unidad de separación de aire, por ejemplos el dióxido de carbono (CO₂) y/o el vapor de agua (H₂O).

10 En efecto, en ausencia de tal pretratamiento del aire para eliminar las impurezas de CO₂ y vapor de agua, se puede producir una condensación y una solidificación en hielo de estas impurezas, durante el enfriamiento del aire a temperatura criogénica, por lo cual pueden resultar problemas de taponamiento del equipo, en particular, los intercambiadores de calor, columnas de destilación...

Además es también deseable eliminar las impurezas de hidrocarburos susceptibles de estar presentes en el aire con el fin de evitar cualquier riesgo de deterioro del equipo.

15 Es preferible eliminar también los óxidos de nitrógeno susceptibles de encontrarse en el aire, tal como, el N₂O, con el fin de evitar que se concentran y se depositan en los evaporadores de las instalaciones de destilación criogénica, con el riesgo de taponarlos.

20 Actualmente, este pretratamiento del aire se efectúa por adsorción por empleo, según el caso, de un procedimiento TSA (adsorción modulada en temperatura acrónimo de la expresión inglesa Temperature Swing Adsorption) o PSA (adsorción modulada en presión, acrónimo de la expresión inglesa pressure Swing Adsorption).

Se describen procedimiento TSA de purificación de aire, en particular, en los documentos de patente de EE.UU. nº 3.738.084 y de solicitud de patente francesa nº 7.725.845.

25 En general, la eliminación de las impurezas CO₂ y vapor de agua (H₂O) se efectúa sobre uno o varios lechos de adsorbentes, preferentemente varios lechos de adsorbentes, a saber generalmente un primer adsorbente destinado a detener preferentemente el agua, por ejemplo un lecho de alúmina activada, de gel de sílice o de zeolitas, y un segundo lecho de adsorbente para detener preferentemente el CO₂, por ejemplo una zeolita. En efecto, obtener una eliminación eficaz del CO₂ y el vapor de agua contenidos en el aire sobre el mismo y único lecho de adsorbente no es cosa fácil, ya que el agua presenta una afinidad para los adsorbentes claramente superior a la del CO₂ y es por lo tanto habitual utilizar al menos dos lechos o capas de adsorbentes de naturaleza diferentes.

30 A este respecto, se pueden citar, en particular, los documentos de patentes de EE.UU. nº 5.531.808, 5.587.003 y 4.233.038.

El documento D.W. Breck, "Zeolite molecular sieves", Krieger Publishing Company, 1984, p. 612 preconiza utilizar una zeolita de tipo 13X no intercambiada (en forma de sodio) para eliminar pequeñas cantidades de CO₂ y eventualmente de agua ya que presenta una fuerte afinidad y selectividad para estas moléculas polares.

35 Sin embargo, la zeolita 13X no permite detener tanto o mejor que el CO₂ todas las moléculas dañinas susceptibles de estar presente en un flujo gaseoso, en particular, los hidrocarburos y los óxidos de nitrógeno, tal como se denominó por E. Alpay, "Adsorption parameters for strongly adsorbed hydrocarbon vapours on some commercial adsorbents", Gas Sep. & Purif., vol. 10, N° 1, pág 25 (1996); G. Calleja, "Multicomponent adsorption equilibrium of ethylene, propane, propylene and CO₂ on 13X zeolite", Gas Sep. & Purif., vol. 8, N° 4, Pág. 247 (1994); V. R. Choudhary, "Sorption isotherms of methane, ethane, ethene and carbon dioxide on NaX, NaY and Na-Mordenite Zeolites", J. Chem. Soc. Faraday Trans., 91(17), Pág. 2935 (1995); y A. Cointot, P. Cartaud, C. Clavaud, "Etude de l'adsorption de protoxyde d'azote par différents tamis moléculaires", Journal de Chimie Physique, Vol. 71, N° 5, P. 765-770 (1974).

45 Por lo que una unidad industrial de purificación en cabeza de aire estrictamente dimensionada para la detención del dióxido de carbono con una zeolita estándar, típicamente una zeolita 13X o 5A, sólo detiene parcialmente, o incluso en absoluto, el etileno, el propano, otros hidrocarburos y el protóxido de nitrógeno, tal como lo recuerda el documento de Dr. J. Reyhing, "Removing hydrocarbons from the process air of air-separation plants using molecular-sieve adsorbents", Linde Reports on science and technology, 36/1983.

50 En lo que se refiere a la detención del protóxido de nitrógeno, la ineficacia de la zeolita 5A para la detención del N₂O con respecto al CO₂ fue puesta en evidencia por U. Wenning, Nitrous oxide en air separation plant, MUST' 96, Munich Meeting en Air Separation Technology, October 10-11, 1996.

Una solución fue propuesta por el documento de la solicitud de patente europea nº 1.064.978 que describe un adsorbente constituido de una zeolita X o LSX (Low Silica X = zeolita X pobre en sílice) intercambiada en al menos 30% por cationes de bario, preferentemente en al menos 75%, la cual se puede utilizar para la eliminación de

algunas impurezas del aire, en particular el protóxido de nitrógeno, el propano y el etileno, siendo los cationes residuales cationes de sodio y/o potasio.

Las zeolitas que se describen allí se obtienen por un procedimiento de intercambio de iones bastante complejo, en cuanto la tasa de intercambio de bario deba superar el 50%.

- 5 En efecto, una zeolita habitualmente está constituida por un esqueleto de aluminosilicato cargada negativamente en la cual se colocan cationes compensadores en lugares definidos por la carga del catión, su tamaño y su poder polarizador, así como por la carga del esqueleto zeolítico y su estructura cristalina.

Según este documento, la zeolita intercambiada se obtiene por intercambio de iones partiendo de una zeolita X o LSX que contiene inicialmente sodio (Na^+) para llegar a una zeolita que contiene al menos 30% de bario.

- 10 Ahora bien, los cationes Ba^{2+} son voluminosos y no pueden alcanzar algunos sitios cristalográficos ocupados por los cationes Na^+ , lo que tiene como efecto limitar la tasa de intercambio en aproximadamente 75% como máximo.

- 15 Para alcanzar valores más elevados (> 75%), es necesario recurrir a operaciones suplementarias destinadas a forzar la migración de los cationes hacia los sitios poco accesibles. El procedimiento aplicable consiste en realizar un primer intercambio al bario, luego en secar la zeolita y calentarla a al menos 200° C. los cationes Ba^{2+} se encuentran entonces despojados de su comitiva de moléculas de agua de solvatación y, por otra parte, se someten a una agitación térmica más elevada. La migración hacia los sitios inaccesibles puede entonces tener lugar.

Hay que señalar que estos sitios son termodinámicamente favorecidos y que sólo unas tensiones estéricas impiden los cationes de colocarse. Por otra parte, todo indica que son los sitios accesibles que confieren sus propiedades notables a los cationes de bario, es decir, los sitios II e II'.

- 20 El adsorbente descrito en la solicitud de patente europea nº 1.064.978 no se puede, por lo tanto, considerar como completamente satisfactorio a nivel técnico, los múltiples tratamientos hidrotérmicos al cual se debe someter daña su estructura y es también muy costoso con respecto a los adsorbentes utilizados actualmente a causa de la gran cantidad de bario que fue utilizada para que se realizara el intercambio de iones.

- 25 El documento de la patente japonesa nº 10.085.589 describe un procedimiento para adsorber preferentemente el nitrógeno en el aire que utiliza una zeolita intercambiada por cationes de calcio y de bario.

El documento de la patente inglesa nº 1.351.600 describe un procedimiento para separar los hidrocarburos de una mezcla utilizando una zeolita intercambiada por cationes de calcio y de bario.

- 30 A partir de aquí, el problema que se plantea entonces consiste en poder disponer de un adsorbente de tipo zeolita que sea aproximadamente tan eficaz para la eliminación de los hidrocarburos y, si es posible, más eficaz para la eliminación de los óxidos de nitrógeno presentes en un flujo de gas que se debe purificar, en particular del aire, pero que sea más fácil de fabricar y en consecuencia de coste de producción menos elevado que el conocido de la solicitud de patente europea nº 1.064.978.

El objetivo de la presente invención es entonces intentar solucionar este problema proponiendo un adsorbente zeolítico mejorado utilizable para purificar gases, tal como el aire, así como su procedimiento de fabricación.

- 35 La solución de la invención es, por lo tanto, un procedimiento de purificación o de separación de aire que utiliza un adsorbente zeolítico intercambiado por cationes de calcio y por cationes de bario.

En el marco de la invención, por "intercambiado por cationes", se entiende que los cationes en cuestión son los asociados a restos tetraédricos AlO_2^- de la zeolita (fase zeolítica), los cuales cationes intercambiados desempeñan un papel en el mecanismo de la adsorción de los compuestos gaseosos que se deben eliminar.

- 40 Del mismo modo, por "cationes intercambiables", se entiende cationes que pueden ser substituidos o remplazados por otros cationes por empleo de un procedimiento de intercambio de iones.

- 45 Por "tasa de intercambio de un catión x", se entiende el número de cargas llevadas por los cationes x presentes en la zeolita con respecto al número total de cargas del conjunto de los cationes. La tasa de intercambio varía entre 0 y 100%. La carga total positiva llevada por los cationes es igual a la carga negativa total llevada por los grupos AlO_2^- . La cantidad estequiométrica corresponde a esta carga total.

Según el caso, el adsorbente de la invención puede incluir una o varias de las características siguientes:

- Estando intercambiado de 10 a 90% por cationes de calcio y de 20 a 70% por cationes de bario, la suma de los cationes de bario y de calcio presentes que representan al menos 20% de los cationes intercambiables.
- Se intercambia de 20 a 70% por cationes de calcio, preferentemente de 30 a 50% por cationes de calcio.
- 50 - Se intercambia de 30 a 50% por cationes de bario.

ES 2 459 202 T3

- La suma de los cationes de bario y de calcio presentes representa al menos 30% de los cationes intercambiables, preferentemente al menos 40% de cationes intercambiables.
- Incluye, por otra parte, cationes residuales de sodio y/o de potasio, preferentemente la suma de cationes residuales de sodio y/o de potasio representa menos de 40% de los cationes intercambiables, preferentemente menos de 30% de los cationes intercambiables, preferentemente aún menos de 20% de los cationes intercambiables.
- Incluye una fase zeolítica y al menos un aglutinante que representa menos de 30% en peso del peso total del adsorbente. Preferentemente, la fase zeolítica representa al menos 70% en peso de la masa total de adsorción.
- Contiene de 15 a 65% de calcio, de 25 a 80% de bario y los cationes residuales de sodio y/o de potasio, representando la suma de los cationes de bario, de calcio, de sodio y de potasio presentes, al menos 80% de los cationes presentes en el adsorbente, preferentemente la suma de los cationes de bario, de calcio, de sodio y de potasio presentes representan de 90% a 100% de los cationes presentes en el adsorbente.
- La zeolita tiene un tamaño de poros comprendido entre 4 y 10 Å, preferentemente 5 y 8 Å.
- La zeolita contiene, además al menos un catión del grupo IA o IIA,
- La zeolita tiene una relación Si/Al comprendida entre 1 y 1,50, preferentemente comprendida entre 1 y 1,26.

El adsorbente de la invención es utilizable en un procedimiento de purificación o de separación de un gas o mezcla gaseosa, en particular de aire.

Según el caso, el procedimiento de purificación de gas de la invención puede comprender una o varias de las siguientes características técnicas:

- Se elimina al menos una impureza elegida entre los hidrocarburos y los óxidos de nitrógeno (NxOy), preferentemente entre el etileno, el acetileno, el butano y el propano.
- Se eliminan por otra parte el CO₂ y/o el vapor de agua sobre la zeolita de la invención o sobre un lecho o varias otros lechos que detienen estos compuestos gaseosos nocivos. Por ejemplo, un lecho de alúmina activada se puede utilizar para adsorber el agua, se situará este lecho aguas arriba del lecho de zeolita Ca/Ba según la invención, cuando se considera el sentido de desplazamiento del flujo de gas que se debe purificar.
- Se elige entre los procedimientos PSA o TSA, preferentemente TSA.
- El flujo de aire liberado de al menos una parte de dichas impurezas se somete al menos a una etapa de destilación criogénica de tal manera que produzca nitrógeno, oxígeno y/o argón.
- El flujo gaseoso está a una temperatura comprendida entre - 40°C y + 80°C, preferentemente comprendida entre - 10°C y + 50°C.
- La presión de adsorción está comprendida entre 2 bares y 30 bares, preferentemente entre 4 bares y 20 bares.
- La presión de desorción está comprendida entre 0,5 bares y 10 bares, preferentemente entre 1 bar y 6 bares.
- El caudal del flujo gaseoso está comprendido entre 1 y 10⁶ Nm³/h, preferentemente entre 10⁴ y 5.10⁵ Nm³/h.
- La temperatura de regeneración está comprendida entre 60°C y 400°C, preferentemente entre 80°C y 300°C.
- El gas de regeneración del adsorbente es nitrógeno o una mezcla de nitrógeno y de oxígeno que contiene una baja proporción de oxígeno (algunos % en vol.), preferentemente la mezcla nitrógeno/oxígeno utilizada para regenerar el adsorbente es un gas residual o un gas de residuos procedente de una unidad de separación criogénica de aire
- El procedimiento de la invención se emplea en al menos un adsorbedor, preferentemente en al menos dos adsorbedores que funcionan de manera alternada.
- El procedimiento TSA de la invención funciona por ciclo de purificación, incluyendo cada ciclo las siguientes etapas sucesivas:
 - 1) purificación del aire por adsorción de las impurezas a presión superatmosférica y a temperatura ambiente sobre el adsorbente,
 - 2) despresurización del adsorbedor, preferentemente a contracorriente de la adsorción, hasta la presión atmosférica o por debajo de la presión atmosférica,
 - 3) regeneración del adsorbente a presión atmosférica, preferentemente a contracorriente de la adsorción, en

particular, por los gases residuales o gas de residuos, típicamente del nitrógeno impuro procedente de una unidad de separación de aire y calentamiento hasta una temperatura superior a + 80°C por medio de uno o varios intercambiadores de calor,

- 5 4) enfriamiento a temperatura ambiente, sobre-ambiente o sub-ambiente del adsorbente, en particular, se sigue introduciendo dicho gas residual procedente de la unidad de separación de aire, pero no recalentamiento, preferentemente a contracorriente de la adsorción
- 5) represurización del adsorbedor con el aire purificado procedente, por ejemplo, de otro adsorbedor que se encuentra en fase de producción, preferentemente a co-corriente de la adsorción.

10 Un procedimiento de fabricación de un adsorbente zeolítico intercambiado por cationes de calcio y de bario, comprende las etapas siguientes:

- a) se somete una zeolita que contiene cationes de sodio y/o de potasio a un primer intercambio de iones por puesta en contacto de dicha zeolita con una solución que contiene cationes de calcio,
- b) se somete la zeolita procedente de la etapa a) a un segundo intercambio de iones por puesta en contacto de dicha zeolita con una solución que contiene cationes de bario,
- 15 c) en caso necesario, se repiten las etapas a) y/o b) hasta obtención de la tasa de intercambio deseado en dichos cationes de bario y de calcio en la zeolita,
- d) se recupera una zeolita intercambiada por cationes de calcio y de bario.

Según el caso, el procedimiento de fabricación puede comprender una o varias de las siguientes características técnicas:

- 20 - después de cada etapa a) y después de cada etapa b), se procede a un vaciado de la solución de intercambio y eventualmente se aclara la zeolita obtenida.
- después de la etapa a) y/o después de la etapa b), se opera un tratamiento térmico de la zeolita por calentamiento a más 95°C durante una duración suficiente para garantizar una migración de los cationes hacia los sitios AlO_2^- de la zeolita, preferentemente se mantiene el calentamiento durante 15 minutos a 12 horas.
- 25 - después de cada tratamiento térmico y antes de cualquier nueva etapa de intercambio de iones subsiguiente, se rehidrata la zeolita, preferentemente con agua desmineralizada.
- la zeolita está en forma de polvo o en forma aglomerada.
- se recuperan las soluciones salinas que hayan servido para la etapa a) y/o para una etapa b) y se reutiliza durante otra etapa a) y/o b) subsiguiente, en particular la solución de sal de bario.
- 30 - la zeolita está en forma de polvo o en forma aglomerada.
- se recuperan las soluciones salinas que hayan servido para la etapa a) y/o para la etapa b) y se reutiliza durante la etapa c), en particular la solución de sal de bario.
- se consume una cantidad de bario que va de 110% a 200% de la cantidad introducida en la zeolita.
- 35 - las etapas a) y b) son sucesivas, en un orden cualquiera, o, según el caso, realizadas al mismo tiempo y en una sola etapa utilizando una solución salina formada por una mezcla de sales de calcio y de bario.
- las etapas a) y b) se realizan en columna de intercambio de iones o en reactor agitado (batch).
- las etapas a) y b) se realizan simultáneamente y en una sola etapa utilizando una solución que contiene cationes de calcio y de bario
- 40 - la zeolita de partida es una zeolita X o LSX bajo forma de sodio/potasio (i.e. no intercambiada) que sufre eventualmente y previamente a la etapa a), una etapa preliminar de tratamiento con una solución de amonio y/o de sodio.
- posteriormente a la etapa d), se somete la zeolita intercambiada por cationes de calcio y de bario a una etapa de activación en un medio libre de agua, por barrido con un gas seco o bajo vacío, a una temperatura superior o igual a 200°C.
- 45 - se mezcla la zeolita con un aglutinante, tal como arcilla, gel de sílice o similares para obtener partículas de zeolita aglomeradas y opcionalmente se convierte el aglutinante en zeolita para formar partículas sin aglutinante. Esta operación tiene lugar antes o después del intercambio de iones Ca/Ba, preferentemente antes.

La invención va ahora a ser mejor comprendida gracias a las explicaciones y a los ejemplos comparativos dados a continuación con carácter ilustrativo y en referencias a las figuras anexas.

5 Los inventores de la presente invención pusieron en evidencia que al practicar un intercambio de calcio, luego un intercambio de bario sobre una zeolita X o LSX de partida, o a la inversa, se obtiene al final un adsorbente intercambiado por cationes de bario y de calcio que, por una parte, es más fácil y menos costoso de fabricar que si fuera intercambiado solamente por bario y, por otra parte, que podía ser utilizado eficazmente para separar o purificar mezclas gaseosas, en particular el aire, gracias a una adsorción selectiva de las impurezas contenidas en esta mezcla, en particular los hidrocarburos y los óxidos de nitrógeno.

10 El procedimiento de fabricación de tal zeolita intercambiada al calcio y al bario consiste a partir de una zeolita, preferentemente X o LSX, bajo forma de sodio y/o de potasio, sobre la cual se efectúa un intercambio de iones con cationes de calcio, a una tasa suficiente para reemplazar a los cationes de sodio que ocupan los sitios poco accesibles. En efecto, todo indica que los cationes Ca^{2+} se colocan sin dificultad en cualquiera de los sitios, contrariamente a los cationes de bario, y que los sitios poco accesibles son también los más favorables desde el punto de vista de la termodinámica; se introduce por lo tanto, una cantidad de calcio justa, lo suficiente para ocupar los sitios poco accesibles, bien sea típicamente de 30 a 50% de los sitios disponibles en la zeolita (restos AlO^{2-}).

15 Después del intercambio al calcio, se realiza un intercambio al bario, los cationes Ba^{2+} se colocan en los sitios accesibles.

Una variante del procedimiento consiste en realizar el intercambio en una sola vez, a partir de una solución mixta de calcio y de bario.

20 El producto así obtenido presenta, después de la activación, propiedades comparables a la zeolita intercambiada al bario puro, con además una capacidad suplementaria frente a los óxidos de nitrógeno.

Por otra parte, la fabricación de este producto se revela mucho más fácil y más favorable a la conservación de la estructura de la zeolita, teniendo siempre por efecto los intercambios de iones y activaciones sucesivos de degradar un poco la zeolita, por ataque hidrotérmico.

25 Además, el coste del producto final es claramente reducido por el doble efecto del procedimiento de preparación mucho más simple y del menor precio del calcio con respecto al bario.

El intercambio de iones se hace sobre la zeolita de partida, que puede ser una X o LSX, que contiene inicialmente sodio y/o potasio que son cationes fácilmente intercambiables, pudiendo la zeolita estar en forma de polvo no aglomerado o bien puesta en forma en extrudados, en bolas o bajo cualquier otra forma.

30 Para realizar los intercambios de iones, se utiliza preferentemente una solución de sales de calcio y/o de bario, tal como una solución de cloruro, a un pH inferior a aproximadamente 6.

La puesta en contacto entre la zeolita y la solución salina tiene lugar por ejemplo por inmersión del conjunto de la zeolita en un tiempo lo más corto posible, esto para garantizar un intercambio de iones homogéneo en la zeolita.

35 En variante, se puede meter la zeolita en polvo en suspensión agitada en agua, luego añadir lentamente la solución de sales de calcio y/o de bario, realizando una agitación suficiente para repartir la solución en todo el volumen en suspensión.

En todos los casos, es necesario realizar la puesta en contacto en condiciones en las que la sal de calcio y/o de bario se repartirá en el conjunto del volumen de zeolita, antes de que el intercambio haya tenido tiempo de hacerse, esto para garantizar que el calcio y/o el bario se repartirán de manera homogénea en toda la masa de la zeolita.

40 Las molaridades en sal están comprendidas entre 1 M y 0,01 M, la temperatura entre 20°C y 100 °C, y el tiempo de contacto entre 20 min y 3 horas.

Después del intercambio, la zeolita se aclara con agua pura, escurrida, luego activada entre 300°C y 450°C aproximadamente, bajo flujos de gas seco o bajo vacío, en condiciones que minimizan el contacto entre el vapor de agua liberado y la zeolita.

45 **Ejemplos con adsorbentes según la invención**

Con el fin de demostrar la eficacia de un procedimiento de purificación según la invención, se realizó una curva de ruptura (figura 1) sobre partículas zeolíticas de un adsorbente CaBaX según la invención.

50 Para ello, se introdujo un flujo de nitrógeno contaminado por las impurezas abajo mencionadas en entrada de un lecho de adsorbente que contenía dichas partículas CaBaX y se midió, en continuo, la concentración en estas impurezas en la salida (aguas abajo) de dicho lecho en el transcurso del tiempo.

Las condiciones operativas de los ensayos son las siguientes:

- flujo de nitrógeno contaminado por 400 ppm en volumen de CO₂ (curva C1), 1,3 ppm vol. de N₂O y 1 ppm vol. de C₂H₄, C₃H₈, C₂H₂ y C₃H₆
- presión de adsorción de 6 bar (6.10⁵ Pa)
- flujo de gas a una temperatura del orden de 20°C

- 5
- caudal de 10 Nm³/h del flujo de gas
 - 400 g de partículas de una zeolita CaBaX intercambiada en aproximadamente 40% de Ca y 40% de Ba y que contiene cationes de Na y de K para el resto (i.e. hasta el 100% de los cationes intercambiables).

Los resultados obtenidos se plasman en la figura 1 donde se ve que todas las impurezas secundarias (C₂H₄, C₃H₈, C₂H₂, C₃H₆) rompen después del CO₂ (curva C2).

- 10
- Por otra parte, hay que tener en cuenta que el acetileno (curva x) y el propileno (curva o) no rompen hasta después de 250 minutos.

Además se constata una eliminación casi-simultánea de las impurezas de CO₂ y de N₂O durante más de 60 minutos (curvas C2 y C3, respetivamente), es decir, sin regeneración durante todo este período de tiempo.

- 15
- Más concretamente, en la figura 1 también se da (abajo a la derecha) una vista agrandada de las curvas C2 y C3 que permite constatar que el N₂O rompe en realidad después del CO₂.

Se realizaron otros ensayos similares utilizando zeolitas CaBaX según la invención pero presentando contenidos en cationes diferentes, en particular:

- una zeolita CaBaX intercambiada a 35% con calcio, a 50% con bario y que contiene cationes de Na y de K para el resto (i.e. aproximadamente del 15%) y
- 20 - una zeolita CaBaX intercambiada a 45% con calcio, a 40% con bario y que contiene cationes de Na y de K para el resto (i.e. aproximadamente del 15%).

Durante estos ensayos, las condiciones operativas son las mismas que anteriormente.

Los resultados obtenidos son muy similares a los datos de la figura 1, en particular, allí también, se constata que las impurezas secundarias rompen muy después del CO₂.

25 **Ejemplos comparativos con adsorbentes según el estado de la técnica anterior**

Con carácter comparativo, se realizaron varios ensayos con adsorbentes según el estado de la técnica anterior en las mismas condiciones que para las zeolitas CaBaX del ejemplo según la invención.

Más concretamente, estos ensayos comparativos se efectuaron con:

- con una zeolita 13X no intercambiada, es decir, que contiene únicamente cationes de Na y de K,
- 30 - con una zeolita CaX intercambiada a 60% con calcio y que contiene cationes de Na y de K para el resto, y
- con una zeolita BaX intercambiada a 94% con bario y que contiene cationes de Na y de K para el resto.

Los resultados obtenidos con estos adsorbentes se plasman en las figuras 2 a 4 y ponen de manifiesto que:

- con la zeolita 13X no intercambiada (figura 2), el etileno, el propano y el N₂O rompen de forma amplia antes que el CO₂. Hay que señalar que, en este caso, el flujo de gas ensayado no contenía compuestos de C₂H₂ y de C₃H₆.
- 35 - con la zeolita CaX intercambiada a 60% (figura 4), si el etileno se detiene bastante bien, todo indica que el N₂O rompe también después que el CO₂ y que, por el contrario, no se elimina el propano.
- con la zeolita BaX intercambiada a 94% (figura 3), el etileno y el N₂O se detienen mucho menos bien que con los adsorbentes CaBaX según la invención ensayados. A tener en cuenta, por otra parte, que el intercambio a
- 40 94% con bario es complicado y costoso de obtener.

Resulta de los ejemplos citados más arriba que las zeolitas de la presente invención intercambiadas por cationes de calcio y de bario son especialmente eficaces en una utilización en procedimiento TSA para purificar aire atmosférico en sus impurezas CO₂ y N₂O, y también C₂H₄, C₃H₈, C₂H₂, C₃H₆.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento de purificación o de separación de aire que utiliza un adsorbente zeolítico intercambiado por cationes de calcio y de bario conteniendo o estando formado por zeolita X o LSX, y siendo intercambiado de 10 a 90% por cationes de calcio y de 20 al 70% por cationes de bario, representando la suma de los cationes de bario y de calcio presentes al menos 20% de los cationes intercambiables.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el adsorbente es intercambiado de 20 a 70% por cationes de calcio.
- 10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho procedimiento utiliza un adsorbente en el cual la suma de los cationes de bario y de calcio presentes representa al menos 30% de los cationes intercambiables.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho adsorbente contiene, por otra parte, cationes residuales de sodio y/o de potasio, representando la suma de cationes residuales de sodio y/o de potasio menos de 40% de los cationes intercambiables.
- 15 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho adsorbente comprende una fase zeolítica y al menos un aglutinante que representa menos de 30% en peso del peso total del adsorbente.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho adsorbente contiene de 15 a 65% de calcio, de 25 a 80% de bario y cationes residuales de sodio y/o de potasio, representando la suma de los cationes de bario, calcio, sodio y potasio presentes al menos 80% de los cationes presentes en el adsorbente.
- 20 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la suma de los cationes de bario, calcio, sodio y potasio presentes representa de 90% a 100% de los cationes presentes en el adsorbente.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se elimina al menos una impureza elegida entre los hidrocarburos y los óxidos de nitrógeno (NxOy).
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, en el que se elimina al menos una impureza elegida entre el etileno, el acetileno, el butano y el propano.
- 25 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se elimina por otra parte CO₂ y/o vapor de agua.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, elegido entre los procedimientos PSA o TSA.
- 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que al menos una parte del flujo gaseoso liberado de al menos una parte de dichas impurezas se somete a al menos una etapa de destilación criogénica.

FIGURA 1

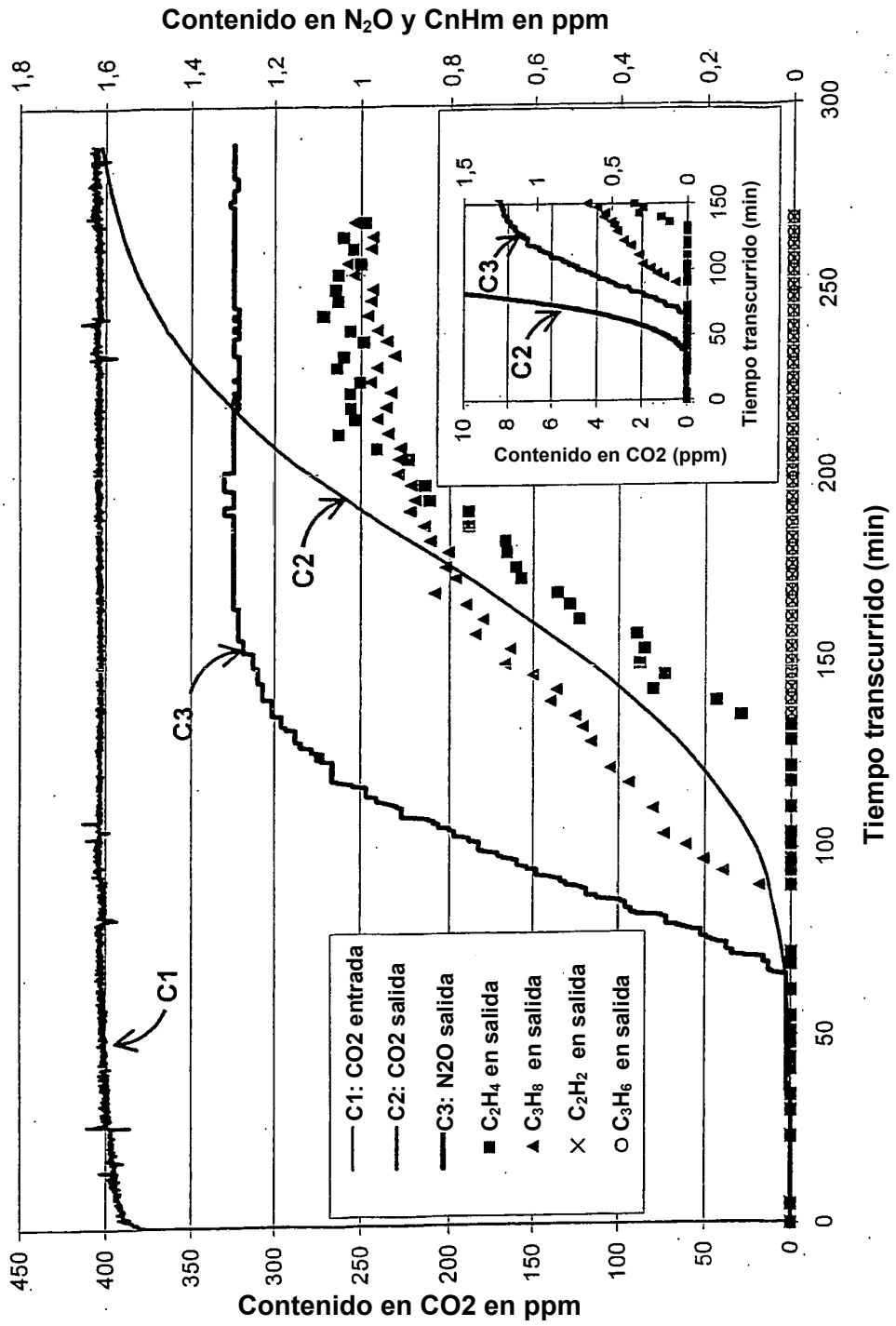


FIGURA 2

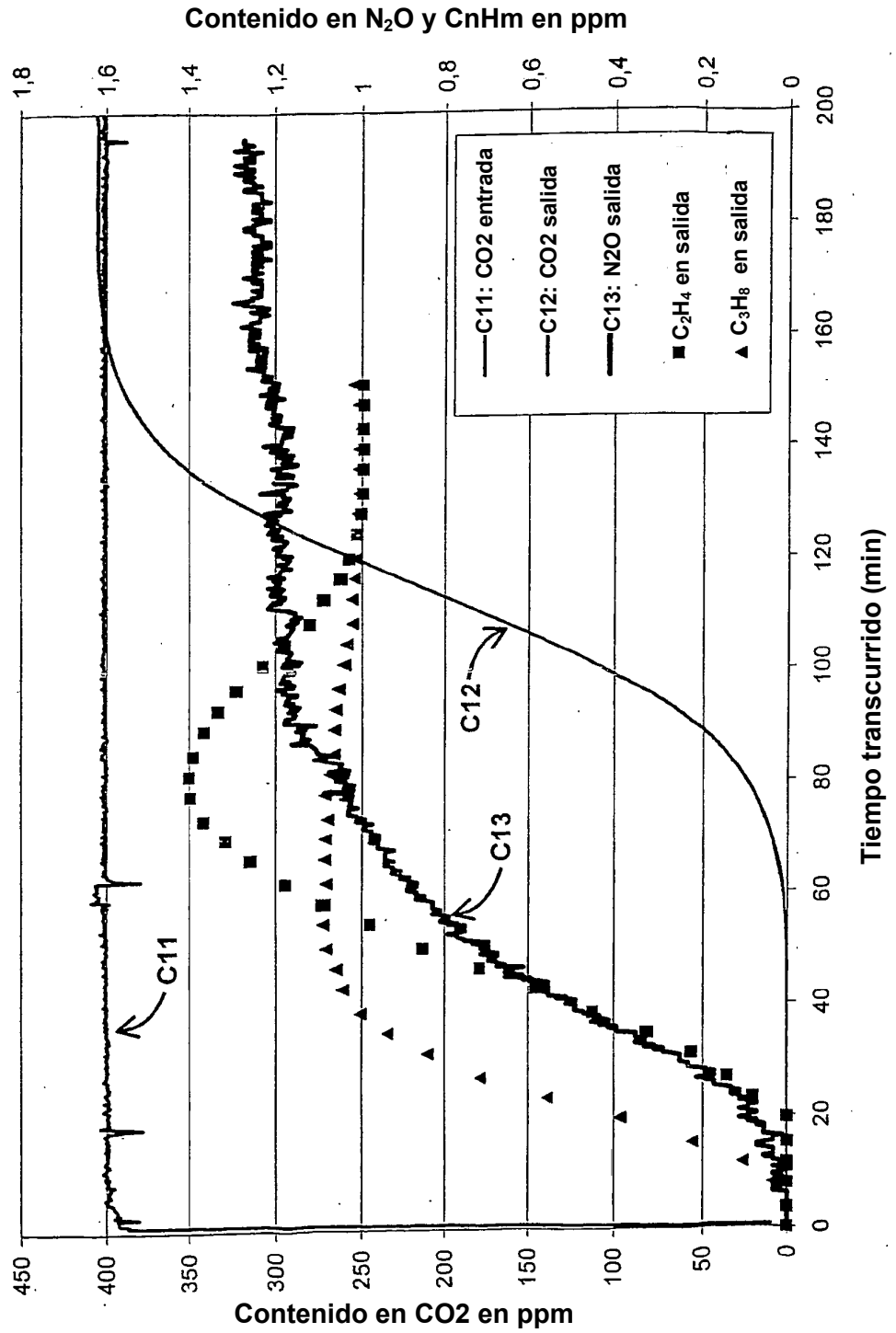


FIGURA 3

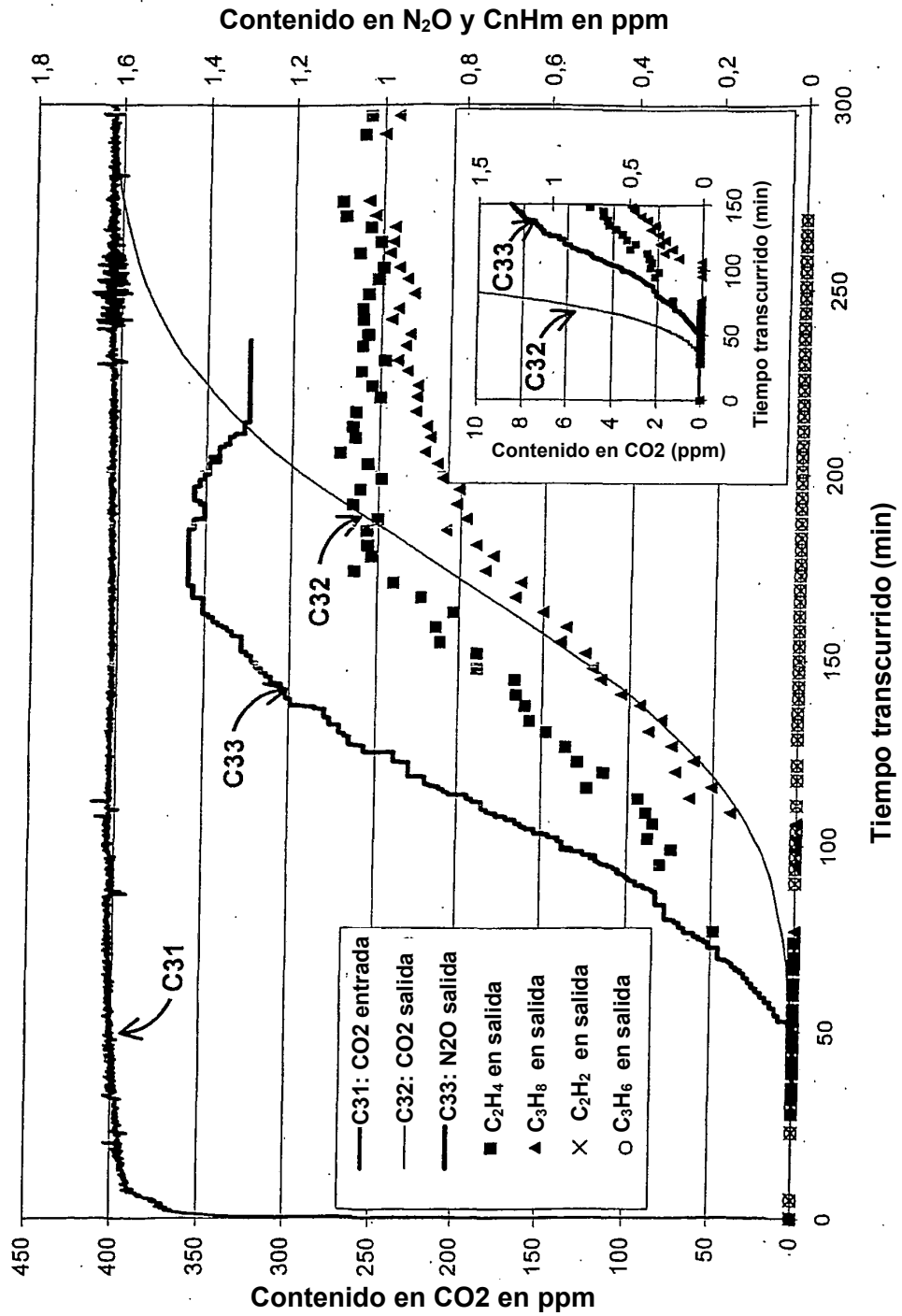


FIGURA 4

