

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 577**

51 Int. Cl.:

G01N 7/14 (2006.01)

G01N 5/02 (2006.01)

B01D 53/02 (2006.01)

B01D 53/047 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2009 E 09774116 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015 EP 2294382**

54 Título: **Método de evaluación del comportamiento de un material adsorbente**

30 Prioridad:

20.11.2008 US 274646

01.07.2008 US 166061

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

24.04.2015

73 Titular/es:

PRAXAIR TECHNOLOGY, INC. (100.0%)

39 Old Ridgebury Road

Danbury, CT 06810, US

72 Inventor/es:

STEPHENSON, NEIL ANDREW;

BARRETT, PHILIP ALEXANDER;

PONTONIO, STEVEN, J.;

FREIERT, MICHAEL T. y

GALLEGO-PRACIADO NIETO, JESÚS

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 534 577 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

Método de evaluación del comportamiento de un material adsorbente

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere, de forma general, a métodos y equipos portátiles para medir y analizar la degradación de materiales adsorbentes, en particular materiales adsorbentes usados en los procedimientos de separación de gases.

Antecedentes de la invención

10 La separación de los gases se lleva a cabo mediante procedimientos tales como la adsorción por oscilación de presión (PSA), adsorción por oscilación de presión a vacío (VPSA), y adsorción por oscilación de temperatura (TSA). Estos procedimientos usan recipientes o lechos que contienen una o más capas de materiales adsorbentes que adsorben uno o más gases no deseados y que producen el gas producto deseado. Durante el ciclo del procedimiento, los materiales adsorbentes adsorben los gases no deseados y luego se regeneran retirando los gases no deseados, mediante oscilaciones de presión, de vacío o de temperatura. Los materiales adsorbentes habituales usados en estos procedimientos incluyen zeolitas, alúmina y sílice, y sus combinaciones.

15 El uso repetido de un material adsorbente origina la degradación y, con el tiempo, los materiales adsorbentes se vuelven ineficaces, de manera que los materiales adsorbentes necesitan ser sustituidos periódicamente. La degradación del material adsorbente da como resultado la disminución de la capacidad de la planta y la ineficacia de la planta, lo que resulta costoso y un gasto de tiempo. Con frecuencia, no se detecta una degradación del material adsorbente hasta que la calidad del producto y/o el comportamiento global de la planta se ven afectados.

20 En la actualidad, la comprobación de los materiales adsorbentes se hace tomando muestras del material adsorbente usado y sometiéndolas a diversos ensayos de comportamiento (incluyendo medidas de la capacidad) y/o estudios espectroscópicos que, por lo general, se realizan mejor en un laboratorio o por un tercero en otra instalación. Estos métodos de ensayo son lentos y costosos. Sería deseable disponer de un método para comprobar la calidad y la degradación del material adsorbente que sea rápido preciso y que se pueda realizar in situ, en la planta de separación.

25 Los métodos de ensayo que se usan en la actualidad incluyen una valoración Karl Fisher (KF) que determina cantidades traza de agua usando una valoración potenciométrica o coulombimétrica. La aplicación de métodos KF a materiales adsorbentes tales como las zeolitas, requiere modificaciones del sistema, por las que la muestra se calienta a alta temperatura (aproximadamente 1000°C) y el agua liberada es arrastrada usando un gas de purga a través de una celda convencional de KF. Los métodos de KF pueden comprobar específicamente el contenido de agua, a diferencia de otros métodos térmicos de pérdida por ignición (LOI) que detectan la pérdida de cualquier sustancia volátil. Sin embargo, los métodos de KF requieren el uso de un equipo que es muy costoso y no está dirigido a llevar a cabo el análisis fuera del laboratorio, ni pueden comprobar cualquier otro tipo de deterioro distinto al producido por la humedad.

35 Los métodos LOI están basados en el cambio de masa como resultado de calentar una muestra bajo unas condiciones específicas. La LOI se expresa como un porcentaje en peso de la masa seca. Por ejemplo, se calienta una muestra en un horno a una temperatura alta (por ejemplo, 1000°C) y se usa la diferencia de masas antes y después del proceso de ignición para calcular la LOI. El ensayo LOI mide la liberación de todos los volátiles que son adsorbidos por la muestra y no puede comprobar específicamente la degradación debida a la contaminación por un contaminante específico ni evalúa el comportamiento de la muestra.

40 Un analizador de la humedad por infrarrojo próximo (NIR) (por ejemplo, un modelo KJT-100, de Kett US, Villa Park, CA, EE.UU.) mide los niveles de humedad basándose en el principio de que el agua absorbe ciertas longitudes de onda de luz. Se usa un filtro óptico para seleccionar una longitud de onda que, o bien sea específica de la humedad (por ejemplo, 1200, 1450 y 1950 nm), o que no sea específica de la humedad (por ejemplo, 1300 nm). Esta longitud de onda no específica sirve como una referencia y la radiación incidente se refleja en una muestra y es medida por un detector de sulfuro de plomo (PbS). La relación entre la luz adsorbida y la luz reflejada es proporcional al contenido de humedad de la muestra. De forma similar a la valoración KF, el analizador de humedad por NIR únicamente detecta agua y no detectará ningún otro tipo de deterioro en el material adsorbente y es muy caro.

45 Una balanza electrónica para humedad (por ejemplo un modelo EB-340MOC, de Shimadzu Corporation, Columbia, EE.UU.) determina el contenido de humedad en sustancias sólidas usando un método termogravimétrico. Se aplica una radiación de infrarrojo lejano a la superficie de una muestra para calentarla, luego se pesa la muestra tras el secado y se compara con el peso original. Para muchos adsorbentes tales como las zeolitas, la energía suministrada por los calentadores infrarrojos de las balanzas comerciales para humedad es insuficiente para retirar la totalidad del agua adsorbida. Además, la balanza para humedad puede detectar únicamente el contenido de humedad y es muy cara.

La Patente Japonesa N° JP3110444 describe un método para medir el comportamiento de adsorción de un sólido adsorbente, en el que en un recipiente relleno con el adsorbente sólido se introduce un gas de medición que contiene el componente objeto de la adsorción. El gas de medición sale del recipiente y atraviesa un analizador que analiza la cantidad del componente objeto de la adsorción adsorbido por el material sólido.

5 La Patente de EE.UU. N° 4.237.726 (Peterson y colaboradores) describe un procedimiento para pronosticar la vida útil de un cartucho de una mascarilla de respiración, en la que el procedimiento mide el aumento de peso de un agente sorbedor cuando se expone a una mezcla gaseosa de aire seco y un vapor orgánico preseleccionado. En este procedimiento, el tiempo de saturación del cartucho se determina usando el tiempo de saturación medido con el vapor preseleccionado.

10 El documento FR 2652899 A1 describe un aparato para el reconocimiento rápido de granulados de zeolitas, donde se transfiere una cantidad dada de material granulado desde un depósito a un recipiente con agua. Se mide el aumento de presión resultante en la cámara y el aumento de la temperatura del agua.

15 La mayor parte de la técnica anterior implica el uso de equipos voluminosos que no se pueden usar in situ, en la planta, y los métodos necesitan tiempo, son caros e ineficaces. Los procedimientos de la técnica anterior no determinan el origen del deterioro causado al agente sorbedor (por ejemplo, contaminación u otra degradación del comportamiento), tienen largos tiempos de respuesta y/o no se llevan a cabo fácilmente en una ubicación sobre el terreno o se compilan con facilidad en forma de equipo portátil. Los resultados de los métodos usados en la actualidad son recibidos, con frecuencia, después de que los adsorbentes de la planta se hayan deteriorado irreversiblemente, dando como resultado una costosa recarga de los lechos adsorbentes. Se necesita un método
20 que pueda proporcionar resultados diagnósticos rápidamente, que identifique la causa de la degradación de la planta en una etapa precoz y que permita que los ingenieros de la planta realicen procedimientos eficaces de mantenimiento preventivo para asegurar la integridad de los materiales adsorbentes.

Breve compendio de la invención

25 La presente invención está dirigida a un método para detectar y evaluar, in situ, la degradación del comportamiento de un material adsorbente, en una planta de separación de gases.

30 La presente invención puede valorar el deterioro causado en el material adsorbente debido a la contaminación, y puede valorar el deterioro que no está relacionado con los contaminantes. La ventaja de la presente invención es que puede detectar la degradación del adsorbente antes de que la degradación afecte a la producción. Otra ventaja es que puede determinar de forma concluyente si se ha deteriorado el adsorbente. Debido a que es tan económico en su ejecución, el ensayo de la presente invención se puede realizar para determinar el deterioro del adsorbente como una parte de la rutina de un plan de mantenimiento y para confirmar que si el deterioro continúa va a acabar siendo un problema. La presente invención puede someter a prueba adsorbentes en cualquier forma que incluyen, pero que no se limitan a, en forma de cuentas, de glóbulos, o de polvo.

35 Una realización de la presente invención es un método para determinar la capacidad para adsorber un gas de un material adsorbente usado en un procedimiento de separación de gases que comprende los pasos de:

(a) tomar una muestra del material adsorbente usado en el procedimiento de separación de gases y situar la muestra en un recipiente con un medio ambiente controlado, en el que el medio ambiente controlado se purga haciendo fluir un gas seco;

(b) adsorber el gas seco sobre la muestra de material adsorbente;

40 (c) pesar o medir el volumen de la muestra del material adsorbente en un medio ambiente controlado;

(d) opcionalmente, medir la temperatura ambiental del medio ambiente controlado;

(e) saturar la muestra con un agente líquido de desplazamiento y desplazar el gas adsorbido de la muestra de material adsorbente;

(f) medir el volumen del gas liberado desde la muestra de material adsorbente; y

45 (g) calcular la relación entre el gas liberado y el peso de la muestra, y comparar el resultado con los valores determinados para el mismo material adsorbente que se considera que va a cumplir los requisitos de comportamiento de la solicitud (es decir, una muestra original, bien fabricada).

Breve descripción de los dibujos

50 Para una comprensión más completa de la presente invención y sus ventajas, se hará referencia a la siguiente descripción detallada presentada junto con los dibujos que la acompañan, en los que:

La Figura 1 es una representación esquemática que ilustra un diagrama de flujo del método de ensayo de la presente invención.

Las Figuras 2(a) y 2(b) son representaciones esquemáticas que ilustran las etapas de montaje y ejecución del ensayo de la presente invención, respectivamente. La Figura 2(c) es una representación esquemática que ilustra resultados buenos y malos del ensayo, obtenidos usando la presente invención.

La Figura 3 es una representación gráfica del efecto del contenido de agua sobre el comportamiento del LiX2.0.

- 5 La Figura 4 es una representación esquemática que ilustra los puntos de toma de muestras en dos lechos adsorbentes.

Descripción detallada de la invención

10 La presente invención es un método para detectar y evaluar, in situ, la degradación del comportamiento de un material adsorbente en una planta de separación de gases determinando la capacidad del material adsorbente para adsorber un gas, comprendiendo dicho método los pasos de:

- (a) obtener al menos una muestra representativa del material adsorbente procedente de los recipientes con material adsorbente de una planta de separación de gases;
- (b) situar dicha muestra en una atmósfera controlada, tal como un dispositivo secundario con control de atmósfera;
- (c) saturar dicha muestra con un gas de prueba en la atmósfera controlada;
- 15 (d) pesar dicha muestra en la atmósfera controlada;
- (e) medir la temperatura ambiente en la atmósfera controlada;
- (f) deadsorber de la muestra el gas de prueba,
- (g) medir la cantidad de gas de prueba deadsorbido de la muestra, y
- 20 (h) comparar las medidas obtenidas para la muestra con las medidas hechas para un material adsorbente ideal a la misma temperatura ambiente.

En esta memoria descriptiva, los términos “adsorbente” y “material adsorbente” se pueden usar de forma intercambiable para referirse al material adsorbente usado en un procedimiento de separación de gases. Los términos “recipiente con adsorbente” y “lecho adsorbente” se pueden usar, de forma intercambiable, para indicar los recipientes de la planta de separación de gases rellenos con material adsorbente. El término “ideal”, según se usa

25 en la presente memoria descriptiva para describir el material adsorbente, indica un material adsorbente que es del mismo tipo de material que la muestra de adsorbente, pero que todavía no ha sido usado y cumple los estándares de comportamiento para la aplicación concreta. El término “completamente activado” usado para describir el material adsorbente indica que el material adsorbente cumple los estándares de comportamiento para la aplicación concreta. Una manera de que se pueda cuantificar esto es midiendo el contenido de agua por el método de Karl Fisher (por ejemplo, las zeolitas tienen un contenido de agua residual inferior al 0,15% en peso; la alúmina tiene un contenido de agua residual del 3 – 10% en peso; y la sílice tiene un contenido de agua residual del 3 – 10% en peso; o mediante cualquier otro ensayo adecuado para la determinación de la humedad. El término “jeringa” según se usa

30 en la presente memoria descriptiva indica una bomba de pistón simple, consistente en un émbolo que encaja ajustadamente en un tubo. Se puede tirar o empujar el émbolo a lo largo del interior del tubo cilíndrico (el cuerpo cilíndrico), permitiendo que la jeringa cargue y expulse un líquido, o un gas, a través del orificio que hay en el extremo abierto del tubo. El extremo abierto de la jeringa puede estar equipado con una aguja hipodérmica, una cánula, una boquilla, o un tubo que ayude directamente a que el flujo entre y salga del cuerpo cilíndrico. En esta memoria descriptiva, el término “cánula” se usa de manera intercambiable con el término “aguja” para describir un tubo que se puede insertar a través de una barrera (como por ejemplo un tapón de tipo septo) para el suministro o la retirada de un líquido o un gas. El término “dispositivo secundario con control de atmósfera” según se usa en la

35 presente memoria descriptiva indica un dispositivo o sistema que tiene una atmósfera controlada, dentro del cual se puede llevar a cabo el método de esta invención. El dispositivo secundario con control de atmósfera puede ser un sistema con control de atmósfera tal como un Glove Bag™ o cámara de guantes (donde el término “cámara de guantes” es un Glove Bag™, por ejemplo como sustituto, una bolsa de PVC con salidas cortadas que permiten la inserción de las manos del operario que realiza el ensayo).

40

45

Un equipo portátil para realizar ensayos sobre el terreno, que se usa para evaluar la degradación del comportamiento de un adsorbente, comprende lo siguiente:

- Un (1) sistema con control de la atmósfera (por ejemplo, Glove Bag™, Glas-Col, LLC, Terre Haute, IN, EE.UU., o cámara de guantes).
- 50 Una (1) balanza con posibilidad de lectura de 0,01 g (por ejemplo, Blade V2-50, American Weigh Scales, Inc. Charleston, SC, EE.UU.).

Al menos un (1) vial con tapón de tipo septo, estanco al aire, capaz de contener hasta 2 g de adsorbente.

Una (1) celda de ensayo (por ejemplo, una jeringa de vidrio con un émbolo que se mueve libremente con un desplazamiento de hasta 60 ml, tal como una jeringa de 50 ml, número de catálogo 14-825-11A, de Fisher Health Care, Houston, TX, EE.UU.).

Un (1) medidor del flujo de gases y dispositivo de control (por ejemplo, un rotámetro);

- 5 Un (1) medio que actúe de válvula para cortar el suministro de gas (por ejemplo, una válvula de bola de ¼ de pulgada (6,35 mm));

Una (1) espátula de laboratorio u otro dispositivo para transferir la muestra;

Al menos un (1) frasco para muestra, con una tapa estanca al aire, usado para transferir muestra de adsorbente desde un recipiente;

- 10 Un (1) rotulador u otro instrumento para etiquetar las muestras;

Uno (1) o dos (2) cánulas extras; y

Uno (1) medio para medir la temperatura, (por ejemplo, un termómetro).

Opcionalmente, un (1) par de guantes para usarlos con un sistema con control de atmósfera;

- 15 Opcionalmente, un (1) recipiente que se puede cerrar herméticamente que contiene un agente adecuado de desplazamiento, como por ejemplo agua;

Opcionalmente, un (1) dispositivo para cerrar herméticamente (dependiendo del sistema con control de atmósfera).

- 20 Las tapas y tapones tipo septo, estancos al aire, para los viales y frascos de muestras, formarán un cierre hermético estanco al aire y pueden estar hechos de materiales tales como caucho o Teflon®. El recipiente que contiene agua, que se puede cerrar herméticamente, será a prueba de derrames y mantendrá el agua en su interior. El recipiente será lo suficientemente grande para contener suficiente agua como para someter a ensayo, al menos, a tres muestras (por ejemplo, al menos 12 ml). Además, para situar objetos tales como la balanza en el sistema con control de atmósfera, se necesita una gran abertura para insertar los objetos. El dispositivo de cierre hermético se usa para cerrar del todo la abertura y obtener una atmósfera controlada. Los ejemplos de dispositivos de cierre hermético aceptables incluyen, pero no se limitan a, un cierre con bloqueo rápido, una cremallera, o pinzas de sujeción.

- 25 Una realización de la presente invención es un método para evaluar, in situ, la degradación del comportamiento de un adsorbente en una planta de separación, en la que el método comprende una etapa de toma de muestras, una etapa de preparación de ensayos y una etapa de ejecución de los ensayos. La Figura 1 muestra un diagrama de flujo que concuerda con la puesta en práctica de esta realización de la presente invención.

Etapa 1: Toma de muestras (100)

- 30 En primer lugar, de un recipiente con material adsorbente de una planta de separación de gases, se toma una muestra de al menos 1 g (preferiblemente, al menos 10 g) de adsorbente. Es crítico que la muestra sea transferida desde el recipiente con material adsorbente a un recipiente para muestras con la mínima, si es que hay, exposición a la atmósfera exterior. Los adsorbentes pueden ser extremadamente hidrófilos, e incluso una exposición accidental o innecesaria al aire puede permitir que la humedad se adsorba sobre la muestra. Con el fin de conseguir el resultado de ensayo más preciso, la muestra debe permanecer, durante la transferencia, en las mismas condiciones que las que tenía cuando fue tomada la muestra. Cualquier humedad adsorbida durante la transferencia puede afectar a la precisión del ensayo. Por ejemplo, para una planta VPSA que usa adsorbente LiX, selectivo para el nitrógeno, un método aceptable para retirar una muestra de un lecho adsorbente de una VPSA es como sigue:

(a) Se cierra la planta y se presurizar el lecho adsorbente a una 1 atmósfera (101);

- 40 (b) Se seca el frasco de muestras usando una pistola de aire caliente o añadiendo zeolita seca al frasco y vaciando luego el frasco (102);

(c) Se retira el tapón del punto de acceso al lecho adsorbente (es decir, orificio para un termopar u otro punto adecuado de admisión y se cubre inmediatamente con cinta americana u otro agente taponador (103);

- 45 (d) Se retira la cinta americana e, inmediatamente, se hace entrar un tubo de cobre de pared delgada hasta el centro del lecho, luego se tira del tubo (lleno de material adsorbente) sacándolo del lecho y se vuelve a poner la cinta americana (104);

(e) Se vierte la muestra de material adsorbente contenida en el tubo en un frasco de muestras seco (105); y

(f) Se sujeta bien una tapa estanca al aire sobre el frasco de muestra, se retira la cinta americana del lecho adsorbente y se vuelve a poner el tapón (106).

Es importante tomar la muestra de adsorbente desde el interior del lecho adsorbente para tener una muestra representativa. El material adsorbente próximo a la abertura para la toma de muestra puede estar más húmedo que la mayoría del material adsorbente del lecho. El procedimiento de toma de muestra y la manipulación de la muestra descrito en la presente memoria es un ejemplo de un procedimiento apropiado. Cualquier procedimiento que pueda mantener la integridad de la muestra es apropiado para la presente invención.

Etapa 2: Preparación del ensayo (200)

Se prepara una fuente de gas seco que se va a usar como gas de prueba (por ejemplo, N₂, O₂, aire, CO₂). El gas de prueba será uno que se pueda conseguir fácilmente en forma seca y que será adsorbido apreciablemente por el adsorbente. Se coloca la balanza, la espátula de laboratorio, el rotulador, los viales, el termómetro y los frascos de muestra cerrados herméticamente que contienen las muestras adsorbentes obtenidas en la Etapa 1 en el sistema con control de la atmósfera (201), luego se purga el sistema durante al menos 15 minutos con un gas seco (202). Se pone un vial sin tapón sobre la balanza y se tara (203). Se pone una cantidad adecuada de la muestra adsorbente en el vial (es decir, una cantidad adecuada es la que cuando está en una condición original liberará un volumen de gas que es medible por la celda de ensayo y, preferiblemente, en el intervalo del 65 – 85% de su escala total), y se registra el peso preciso de la muestra (204). La muestra habrá adsorbido el gas de prueba seco que se purgó a través del sistema con control de atmósfera. La muestra debe ser lo suficientemente grande para proporcionar resultados significativos. Una muestra que sea demasiado pequeña tendrá un margen de error que es demasiado grande y no habrá suficiente adsorción y desplazamiento del gas de prueba. Si la muestra es demasiado grande, entonces la celda de ensayo no será lo suficientemente grande para retener el gas. La cantidad ideal de muestra se puede determinar a partir de la capacidad de adsorción esperada del gas de prueba por los adsorbentes del mismo tipo en la condición original (es decir, los que cumplen los requisitos de comportamiento de la solicitud o de la memoria descriptiva), junto con el volumen de la celda de ensayo. Por ejemplo, si la capacidad esperada para el adsorbente es de 25 ml/g, y la celda de ensayo tiene un volumen de 50 ml, entonces es preferible una muestra dentro del intervalo de 1,3 a 1,7 g. Se registra la temperatura en el interior del sistema con control de la atmósfera (205). Se cierra el vial con la muestra usando un tapón de tipo septo y se retira el vial del sistema con control de atmósfera (206).

Etapa 3: Ejecución (300)

Las Figuras 2(a) y 2(b) son ilustraciones gráficas de las etapas de montaje y ejecución del ensayo de la presente invención, respectivamente. Para desplazar de la muestra adsorbente (10) el gas de prueba adsorbido, se satura la muestra con un agente de desplazamiento, por ejemplo agua. Se acopla una cánula (14) a la celda de ensayo descrita en la Figura 2 como una jeringa (11) y se llena con suficiente agua (12) para saturar completamente la muestra (301). Para una muestra de aproximadamente 1,3 a 1,7 g, serán suficientes unos 4 ml de agua para saturarla. Se inserta la cánula en el vial de muestra (13) a través del tapón de tipo septo (15) (302) y se inyecta el agua en el vial de muestra (303). El agua satura la muestra (16) y adsorbe el gas de prueba desde la muestra, y el gas de prueba procedente de la muestra retrocede a través de la cánula y es recogido en la jeringa. La Figura 2(c) ilustra resultados, positivo y negativo, del ensayo. Si se libera mucho gas de prueba, la jeringa se llenará (17), indicando que la capacidad del adsorbente es buena. Si se libera muy poco gas de prueba y la jeringa está relativamente vacía (18), entonces la capacidad del adsorbente es mala. Aunque como celda de ensayo se puede usar cualquier aparato apropiado que pueda contener y medir el volumen del gas de prueba, es particularmente eficaz el uso de una jeringa de vidrio con agua como el agente de desplazamiento debido a que el agua sirve como un cierre hermético entre el cuerpo cilíndrico de la jeringa y el émbolo de la jeringa, haciendo estanco el gas de la jeringa.

Se registra y se anota el volumen total del gas de prueba recogido en la jeringa (304). Cada tipo de material adsorbente en su estado ideal y completamente activado adsorberá una cantidad conocida de un cierto gas. Por ejemplo, una muestra de zeolita X intercambiada, muy intercambiada con litio (es decir, superior al 96%), que tiene una relación de SiO₂/Al₂O₃ de 2 (LiX2.0) en forma de cuentas, adsorbe 24 ml de nitrógeno por gramo de muestra cuando está en su estado ideal. La contaminación por agua es una razón de la degradación del comportamiento adsorbente del LiX2.0 en aplicaciones de VPSA. Para un adsorbente, un gas de prueba y una temperatura de medida dados, se puede generar una curva de comportamiento frente al contaminante, en %, (véase, por ejemplo, la Figura 3). El volumen del gas de prueba desplazado por gramo de muestra se calcula a partir de las medidas tomadas (es decir, volumen de gas de prueba desplazado (ml)/peso de muestra (g)). El valor calculado para una temperatura específica se puede comparar con una curva previamente generada, tal como la de la Figura 3, y se puede determinar la extensión de la contaminación (305) (306). La Figura 3 ilustra el efecto de la contaminación por agua sobre la capacidad de adsorción del LiX2.0 a una temperatura de 25°C. La curva se puede establecer experimentalmente para cada material adsorbente, para diferentes temperaturas, exponiendo el adsorbente a la humedad y representando gráficamente el resultado del ensayo sobre el terreno (capacidad de adsorber gas de prueba, ml/g) frente al resultado del ensayo de agua residual de Karl Fisher u otro ensayo específico y adecuado para determinar la humedad, como por ejemplo un medidor de la humedad mediante NIR. A efectos de esta invención, se puede usar también una curva de comportamiento obtenida de los fabricantes del material adsorbente, libros de texto u otras referencias.

Ejemplo 1: Ensayo sobre el terreno del comportamiento de un adsorbente en una planta de VPSA.

Un sistema axial VPSA, denominado Planta 1, no estaba funcionando a su capacidad normal debido posiblemente a la degradación del adsorbente de tipo zeolita de los lechos. Se envió el equipo portátil para realizar ensayos sobre el terreno para determinar in situ si había alguna degradación del adsorbente y si la degradación del adsorbente era la causa de la pérdida de capacidad de la planta. La Planta 1 contenía dos lechos, A y B. Cada lecho estaba compuesto por dos adsorbente diferentes, Adsorbente 1 y Adsorbente 2. Ambos adsorbentes eran zeolitas de tipo X intercambiadas con litio. El Adsorbente 1 tenía una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2 (LiX2.0) y el Adsorbente 2 tenía una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2,3 (LiX2.3). El Adsorbente 2 estaba en la parte superior de cada lecho y el Adsorbente 1 estaba en el fondo de cada lecho.

10 La toma de muestra y los procedimientos fueron como sigue:

1. Se tomó un total de cinco (5) muestras procedentes de los dos lechos. La Figura 4 muestra los puntos donde se tomo cada una de las muestras. El Lecho A fue muestreado en la parte superior, en el medio y en el fondo (tres ubicaciones; Puntos de Muestra 4, 2 y 1, respectivamente), y el Lecho B fue muestreado en la parte superior y en el fondo (dos ubicaciones; Puntos de Muestra 5 y 3, respectivamente). Es importante tomar muestra en varias ubicaciones del lecho porque diferentes ubicaciones del lecho pueden experimentar diferentes cantidades de contaminación o deterioro del adsorbente. Se manipularon las muestras según el método descrito en la presente memoria descriptiva, de manera que no hubiera contaminación adicional durante su retirada del lecho.

2. Se conectó una fuente de nitrógeno seco a un dispositivo secundario con control de atmósfera, tal como una cámara hinchable de guantes de polietileno, usando un tubo de plástico. Para este experimento, se usó un Glove Bag™ (Glas-Col, LC) como dispositivo secundario con control de atmósfera. Se conectó un rotámetro a un tubo de plástico para controlar el flujo de nitrógeno.

3. En la cámara de guantes se pusieron las muestras obtenidas a partir del lecho, junto con la balanza, la espátula de laboratorio y un rotulador.

4. La abertura frontal de la cámara de guantes se cerró herméticamente usando pinzas y se purgó con el nitrógeno seco a 4 litros estándar por minuto (slpm) durante 15 minutos.

5. Se colocó un vial sin tapón sobre la balanza y se taró. Usando la espátula de laboratorio, se vertieron en el vial aproximadamente 1,5 g de una muestra y se registró el peso exacto y el número de identificación de la muestra. Después de pesar y etiquetar el vial se cerró herméticamente usando el tapón de tipo septo.

6. Se repitió el paso 5 para todas las otras cuatro muestras.

7. Se retiraron de la cámara de guantes los viales cerrados herméticamente que contenían las muestras.

8. Se aspiraron cuatro ml de agua a la jeringa de vidrio de 50 ml de capacidad.

9. Se empujó la cánula de la jeringa a través del tapón de tipo septo de un vial de muestra y se inyectó el agua en la muestra, permitiendo que el gas desplazado se transfiriera a la jeringa. Se registró la cantidad de gas desplazado transferido a la jeringa. Habrá que indicar que la liberación del gas tras la adición de agua es extremadamente rápida y que se produce una significativa eliminación durante la inyección. Sin embargo, no es crítico que se inyecte la totalidad del agua en un único paso continuo. Se obtiene el mismo resultado si se añade el agua en forma de pulsos o en una inyección continua.

10. Se repitieron los pasos 8 y 9 para todas las otras cuatro muestras.

Los datos del Ejemplo 1 están listados en la Tabla 1, donde se supone que la temperatura durante el ensayo era de alrededor de 27°C y la presión era la atmosférica.

Tabla 1: Calculador del ensayo de detección de agua. Gas de prueba: Nitrógeno

Tipo de adsorbente	Adsorbente 1			Adsorbente 2	
Muestra	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5
Lecho	Lecho A	Lecho A	Lecho B	Lecho A	Lecho B
Punto de muestra	Fondo T/C	Medio T/C	Fondo T/C	Parte superior T/C	Parte superior T/C
Peso de la muestra de adsorbente (g)	1,50	1,71	1,50	1,46	1,54
Agua añadida a la jeringa (ml)	4	4	4	4	4
Lectura de la jeringa después de la inyección de agua (ml)	32	35	26	12	20
¹ N ₂ calculado desplazado por gramo de adsorbente (ml)	18,67	18,71	14,67	5,48	10,39
² Agua calculada en el adsorbente (% en peso)	0,69	0,69	1,35	3,79	2,88

¹ Calculado como sigue: (Lectura de la jeringa después de la inyección – Agua añadida a la jeringa)/Peso de la muestra de adsorbente

² Usa el “N₂ calculado desplazado por gramo de adsorbente” y la curva calculada para la degradación de la capacidad de adsorber N₂, para el adsorbente específico.

5 Los resultados mostraron que la parte superior de cada lecho se había desactivado parcialmente por la adsorción de la humedad. Generalmente, una lectura por encima de aproximadamente el 0,8% en peso, tendrá un impacto significativo sobre el comportamiento del adsorbente. Se determinó que la parte superior de los lechos estaban contaminados y se tomaron las medidas necesarias para sustituir el adsorbente contaminado y optimizar el comportamiento de la planta. Habrá que indicar que en este experimento no se midió la temperatura de la cámara de guantes. Sin embargo, se ha determinado que la precisión se puede mejorar todavía más midiendo la temperatura del ensayo y teniendo en cuenta el efecto de ésta en los datos del análisis (es decir, usando u obteniendo una curva en, o próxima a, ($\pm 2^{\circ}\text{C}$) la temperatura del ensayo). Por lo tanto, se registrará la temperatura y se introducirá en la ecuación que se va a factorizar en el cálculo del contenido de agua.

10 Las Figuras 5a y 5b son representaciones gráficas de la degradación de la capacidad para adsorber nitrógeno por parte del Adsorbente 1 y el Adsorbente 2, respectivamente, a medida que aumenta el contenido de agua, medido a una presión de 1 atmósfera y a una temperatura de 27°C.

Ejemplo 2: determinación del deterioro del adsorbente durante la fabricación

20 Una realización de la presente invención puede comprobar el deterioro del adsorbente no relacionado con la contaminación. Una muestra de polvo de zeolita NaX en un estado hidratado (LOI de al menos el 20% en peso) que tiene una relación de SiO₂/Al₂O₃ de 2,0 es sospechosa de poder estar dañada. La muestra fue sometida a ensayo según el siguiente método:

25 1. Se pesaron por separado y se registraron los pesos de un tubo de ensayo de vidrio (abierto únicamente por un extremo), equipado con un tapón de tipo septo en la abertura, y dos agujas para jeringas que poseían cada una de ellas una válvula de apertura/cierre.

30 2. Se puso una muestra de aproximadamente 0,5 g en el tubo de ensayo y se cerró herméticamente el tubo de ensayo con el tapón de tipo septo. Se seleccionó el peso de la muestra de acuerdo con las expectativas de la capacidad de adsorción de la muestra y considerando los límites de la medida del volumen de la jeringa. La muestra debe ser suficiente para obtener una adsorción y desorción significativa de un gas de prueba. Esta zeolita en particular puede adsorber 105 ml/g de CO₂, a 27°C y a 1 atmósfera, cuando está completamente activada y en su estado ideal. Si se usa una jeringa de 50 ml, el tamaño de la muestra deberá ser de 0,3 g y, preferiblemente, entre 0,3 y 0,4 g. Esto asegurará que la liberación de gas desde la muestra sea suficientemente grande para que sea precisa, pero lo suficientemente pequeña como para permanecer dentro del límite de volumen de la jeringa.

35 3. Se pinchó luego el tapón de tipo septo con las dos agujas previamente pesadas. Se acopló una de las agujas a un tubo conectado a una fuente de nitrógeno seco y la otra aguja se dejó abierta a la atmósfera.

4. Se envió a través del tubo una corriente de nitrógeno al tubo de ensayo.

5. Se calentó la muestra elevando gradualmente la temperatura hasta 400°C a lo largo de 1 hora, y se dejó a 400°C durante 30 minutos usando una manta calefactora equipada con un controlador de la temperatura. Esto activó la muestra expulsando el agua. Habrá que indicar que se usó una pequeña capa de muestra para permitir una activación más rápida sin la preocupación de la formación de vapor, lo cual podría deteriorar la zeolita.
- 5 6. Se enfrió luego la muestra a temperatura ambiente, se detuvo la corriente de nitrógeno, y se cerraron las agujas para evitar la contaminación por la humedad del aire ambiental.
7. Se pesó el tubo de ensayo, el adsorbente, el tapón de tipo septo y las agujas, y se restó el peso inicial de estos instrumentos para determinar el peso de la muestra activada.
- 10 8. Se conectó luego el tubo de ensayo cerrado herméticamente, que contenía la muestra de ensayo, a un suministro de CO₂ seco a través de una de las agujas, dejando la otra aguja abierta a la atmósfera.
9. Se envió una corriente de CO₂ a través del tubo de ensayo y el CO₂ fue adsorbido por la muestra. Se usa CO₂ porque se adsorbe más volumen de manera que, a pesar del pequeño tamaño de la muestra, se puede liberar desde la muestra, y medir, una cantidad razonable de gas mediante el agente de desplazamiento.
- 15 10. Después de dejar que la muestra alcance el equilibrio (mediante el contacto con el CO₂ durante, aproximadamente, 10 minutos), se detuvo la corriente de CO₂ y se cerró la aguja de salida.
11. Se retiró de la fuente de CO₂ la aguja de entrada y se acopló a una jeringa de vidrio llena con 4 ml de agua (usada como el agente de desplazamiento).
12. Se inyectó el agua en el tubo de ensayo para desplazar de la muestra el CO₂ adsorbido y forzar que el CO₂ desplazado vuelva a la jeringa. Se midió entonces el CO₂ desplazado.
- 20 La muestra de zeolita de NaX, que tenía una relación de SiO₂/Al₂O₃ de 2,0 adsorbería 105 ml/g de CO₂, a 27°C y 1 atmósfera, si estuviera completamente activado y en un estado ideal. El tratamiento de activación a 400°C bajo nitrógeno seco asegura que la muestra esté completamente activada, con un contenido de humedad inferior al 0,1% en peso, por lo tanto cualquier desplazamiento medido por debajo de 105 ml/g a una temperatura de ensayo de 27°C y 1 atmósfera, indica que el adsorbente se ha deteriorado, lo que significa que a desplazamiento de gas más bajo, mayor es el deterioro.
- 25 Estos ejemplos demuestran realizaciones específicas de la presente invención. Otra realización de la invención comprende un método de ensayo sobre el terreno como el descrito en la presente memoria, comprendiendo además el uso de más de un gas de prueba que incluye, pero que no se limita a, aire o CO₂.
- 30 En otra realización de la presente invención, el método de medición del gas desplazado es medir el aumento de presión en un volumen fijo. La muestra de adsorbente está contenida en un recipiente cerrado herméticamente, con agua u otro agente de desplazamiento bombeado dentro para saturar la muestra de adsorbente. Se liberará el gas desplazado y, en consecuencia, aumenta la presión en el interior del recipiente con volumen fijo. Se usa un manómetro para medir el aumento de presión y hacer posible la comparación con un adsorbente ideal que no esté contaminado ni deteriorado, sometido a ensayo bajo las mismas condiciones.
- 35 El agente de desplazamiento usado en los anteriores ejemplos es agua, pero también se pueden usar diferentes agentes de desplazamiento, tales como alcohol o cualquier otro líquido de base acuosa.
- El método de la presente invención se puede usar para probar muchos diferentes tipos de adsorbente. Usando el método de la presente invención, se puede someter a ensayo, cualquier adsorbente del que se conozca la capacidad de adsorción, ideal o esperada, de un gas, o que se pueda medir o calcular.
- 40 El método de la presente invención se puede usar también para determinar los diferentes tipos de deterioros sufridos por el adsorbente. Para comprobar el deterioro ajeno a la contaminación por contaminantes, el método comprenderá además activar la muestra adsorbente antes de ejecutar el ensayo como el descrito en la presente memoria descriptiva. La activación de la muestra de adsorbente da a entender que contaminantes tales como la humedad procedente de la muestra y cualquier pérdida en el comportamiento sea atribuible entonces a otros factores.
- 45 El método de la presente invención se puede modificar de manera que una muestra de adsorbente pueda estar expuesta a la humedad durante su uso normal, requiriendo un paso de activación. Los adsorbentes para las unidades de purificación previa (PPU) y los de las PSA del hidrógeno se pueden probar usando este método. Aunque se pueden usar otros gases de prueba, se prefiere el CO₂ como gas de prueba, ya que los adsorbentes habitualmente usados en las PPU y en las PSA del hidrógeno tienen capacidad de adsorción de CO₂ más altas y
- 50 proporcionarán una mejor precisión del ensayo.

En otra realización más de la presente invención, el método de ensayo podría comprender el desplazamiento parcial del gas de prueba en vez del desplazamiento completo del gas de prueba. Por ejemplo, si por alguna razón la muestra de adsorbente no se pudiera saturar completamente de agente de desplazamiento, se podría saturar una

porción del adsorbente. Si se calcula el desplazamiento parcial, entonces se debe calcular también el desplazamiento parcial de la línea base para el adsorbente no contaminado ni deteriorado.

5 Otra realización de la presente invención es un método de ensayo en el que los resultados se expresan en base volumétrica, no gravimétrica, y se omite el paso de la pesada y no hay necesidad de una balanza/báscula en el equipo portátil para realizar ensayos sobre el terreno. El ensayo se podrá realizar usando la siguiente secuencia de pasos:

- a. tomar una muestra de los materiales adsorbentes usados en el procedimiento de separación de gases y situar la muestra en un recipiente, en un medio ambiente controlado purgado con un gas seco;
- b. adsorber el gas seco sobre el material adsorbente en el medio ambiente controlado;
- 10 c. medir un volumen fijo de adsorbente;
- d. medir la temperatura ambiental del medio ambiente controlado;
- e. saturar la muestra con un agente de desplazamiento y desplazar de la muestra de material adsorbente el gas adsorbido; y
- 15 f. medir el volumen del gas liberado desde la muestra de material adsorbente; y calcular la relación entre el volumen del gas liberado y el volumen de la muestra.

Los componentes del equipo portátil para realizar ensayos sobre el terreno se pueden sustituir por otro equipo que sirva esencialmente para el mismo fin y que logre el mismo resultado. Por ejemplo, el recipiente usado para medir el gas desplazado en el método de la presente invención puede ser cualquier dispositivo que sea capaz de medir el volumen de un gas. Otro ejemplo es que la balanza se podría omitir y sustituir por un dispositivo para medir un volumen fijo de adsorbente. Los resultados se expresarían entonces en ml de gas de prueba por ml de adsorbente.

20

REIVINDICACIONES

1. Un método para determinar la capacidad de un material adsorbente, usado en un procedimiento de separación o de purificación de gases, para adsorber un gas, que comprende los pasos de:
 - 5 (a) tomar una muestra (10) del material adsorbente usado en el procedimiento de separación de gases y situar la muestra (10) en un recipiente (13) en un medio ambiente controlado, purgado con un gas de prueba seco;
 - (b) adsorber el gas de prueba sobre la muestra (10) de material adsorbente;
 - (c) medir un volumen fijo de, o pesar, la muestra (10) del material adsorbente en un medio ambiente controlado;
 - 10 (d) saturar la muestra (10, 16) con un agente líquido (12) de desplazamiento y desplazar de la muestra (10, 16) de material adsorbente el gas de prueba adsorbido;
 - (f) medir el volumen del gas de prueba liberado desde la muestra (10, 16) de material adsorbente; y
 - (g) calcular la relación entre el gas de prueba liberado y el peso o el volumen de la muestra (10).
2. El método de la reivindicación 1, en el que al paso c le sigue un paso de medir la temperatura ambiental del medio ambiente controlado.
- 15 3. El método de la reivindicación 1, en el que el material adsorbente se selecciona del grupo de zeolitas, sílice y alúmina o una combinación de ellos, y está en forma de cuentas, de glóbulos, o de polvo.
4. El método de la reivindicación 1, en el que el medio ambiente controlado es una cámara de guantes.
5. El método de la reivindicación 1, en el que el gas de prueba seco es nitrógeno, dióxido de carbono, oxígeno o aire.
- 20 6. El método de la reivindicación 1, en el que el medio recipiente es un vial (13) con un tapón (15) de tipo septo, estanco al aire, y el agente (12) de desplazamiento se transfiere desde una jeringa mediante una cánula (14) a través del tapón (15) de tipo septo al vial (13), y en el que el volumen del gas liberado desde la muestra (10) fluye de vuelta, a través de la cánula (14), a la jeringa (11) y se mide en la jeringa (11).
7. El método de la reivindicación 1, en el que el agente (12) de desplazamiento es agua.
- 25 8. El método de la reivindicación 1, en el que el método se lleva a cabo a presión atmosférica.
9. El método de la reivindicación 1, en el que el procedimiento de separación de gases es un procedimiento de adsorción por oscilación de presión, un procedimiento de adsorción por oscilación de presión a vacío, o un procedimiento de adsorción por oscilación de temperatura.
- 30 10. El método de la reivindicación 1, en el que la relación se compara con una curva de comportamiento previamente generada para el material adsorbente, con el fin de evaluar la degradación del material adsorbente.

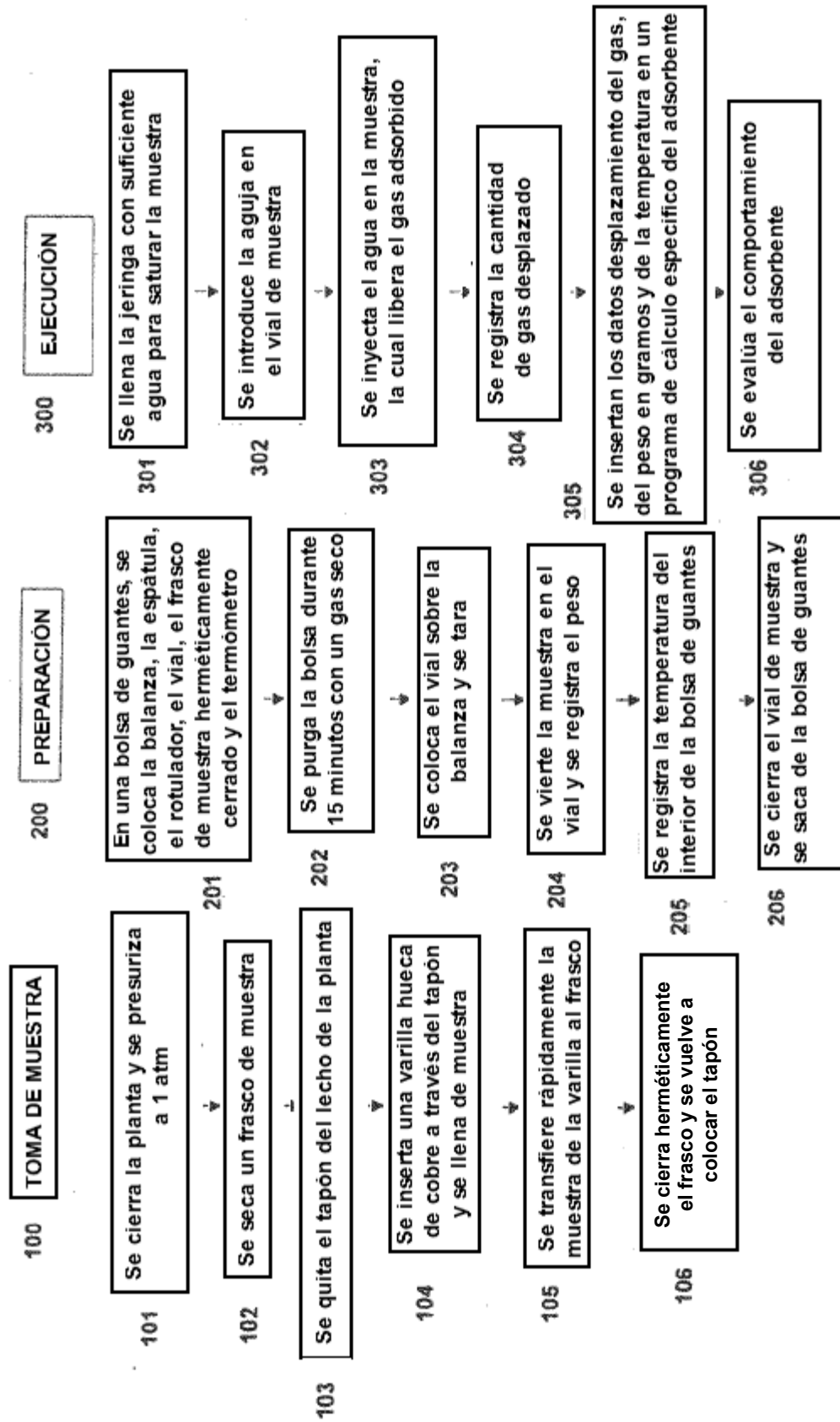


FIGURA 1

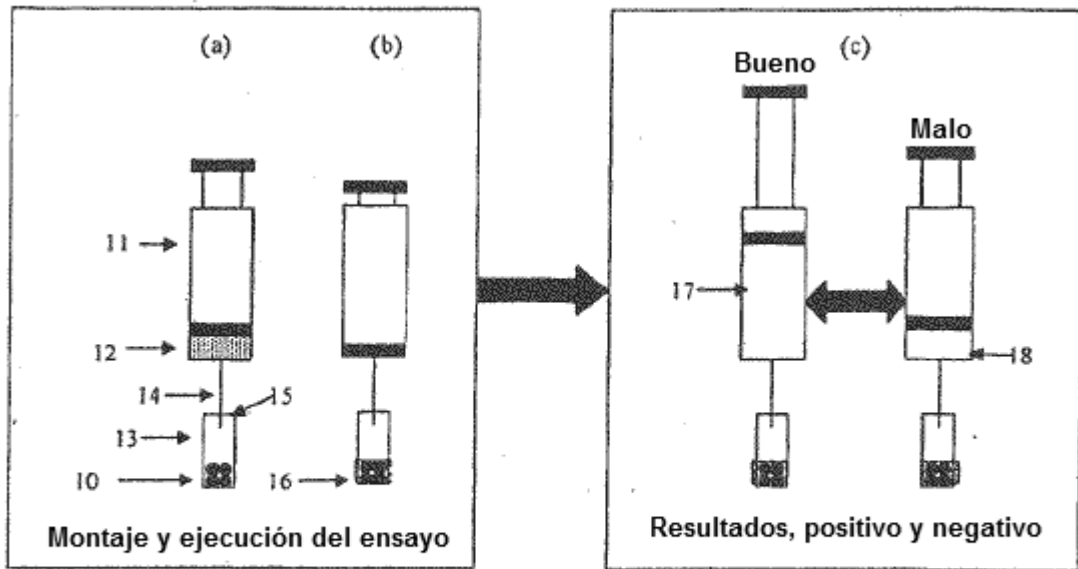


FIGURA 2

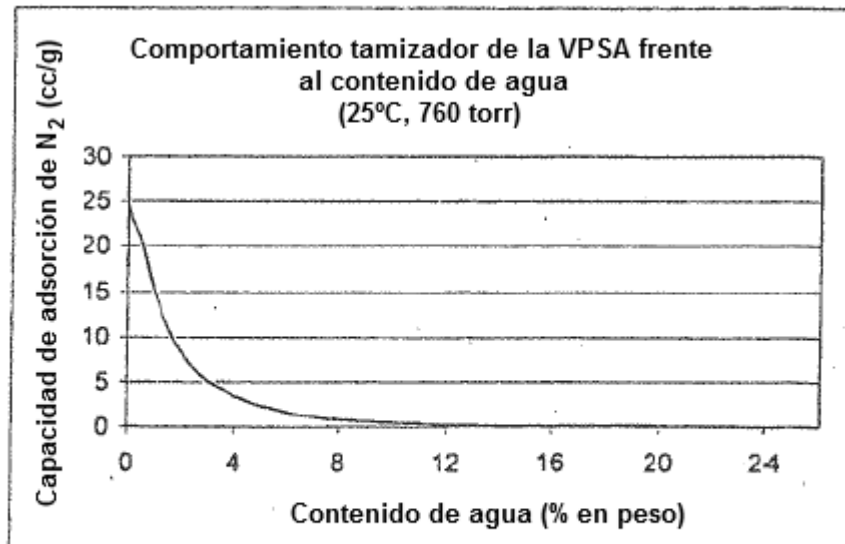


FIGURA 3

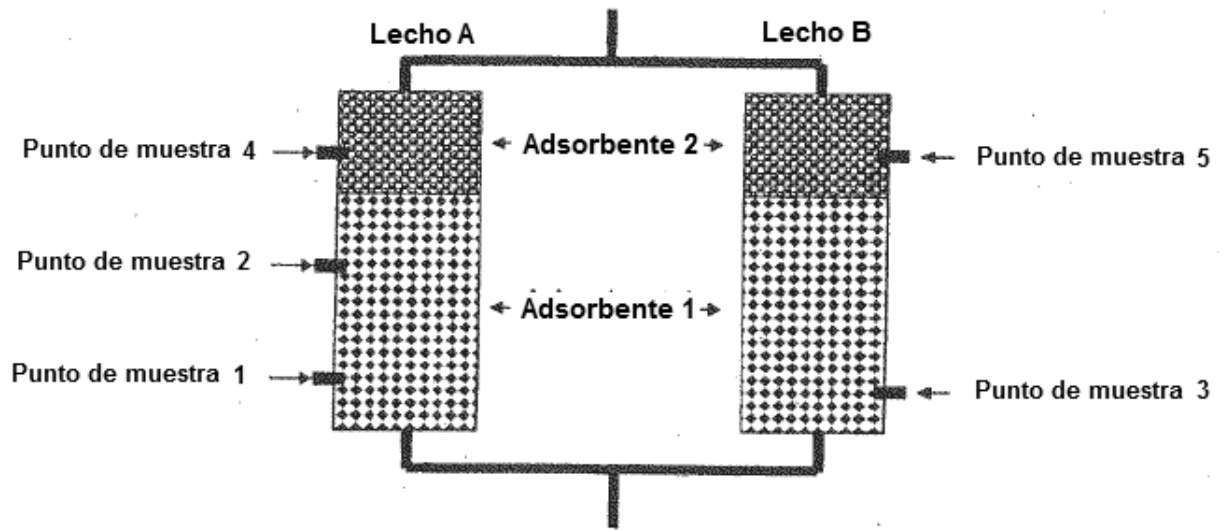


FIGURA 4