

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 290**

51 Int. Cl.:

B01D 53/04 (2006.01)

B01D 53/047 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.05.2012 PCT/EP2012/060317**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.12.2013 WO13178279**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2012 E 12726402 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.06.2018 EP 2854989**

54 Título: **Purificación de aire**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.10.2018

73 Titular/es:
AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. (100.0%)
7201 Hamilton Boulevard
Allentown, PA 18195-1501, US

72 Inventor/es:
GOLDEN, TIMOTHY CHRISTOPHER;
KALBASSI, MOHAMMAD ALI;
RAISWELL, CHRISTOPHER JAMES;
WAWERU, CHRISTINE y
POLLOCK, MICHAELA

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 688 290 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

Purificación de aire

5 La invención se refiere a la eliminación de agua, dióxido de carbono y óxido nitroso, y opcionalmente también hidrocarburos, de una corriente de aire antes de la separación de aire criogénico.

10 La separación criogénica del aire requiere una etapa de purificación previa para la eliminación de materiales con alto punto de ebullición y peligrosos. Los principales componentes de aire de alto punto de ebullición incluyen el agua y el dióxido de carbono. Si no se logra la eliminación de estas impurezas del aire ambiente, el agua y el dióxido de carbono se congelarán en las secciones frías del proceso de separación, tales como los intercambiadores de calor y el sumidero LOX. Esto causará una caída de presión, variaciones de flujo y problemas operativos. También se deben recuperar diversos materiales peligrosos, incluidos el acetileno y otros hidrocarburos. Los hidrocarburos de alto punto de ebullición, si no se eliminan, se concentrarán en la sección LOX de la columna, dando como resultado un posible peligro de explosión.

15 Se sabe que los óxidos de nitrógeno también deberían eliminarse. Un componente menor del aire es el óxido nitroso N_2O , que está presente en el aire ambiente a aproximadamente 0,3 ppm. Tiene propiedades físicas similares al dióxido de carbono y, por lo tanto, presenta un posible problema de operación debido a la formación de sólidos en la columna y en los intercambiadores de calor del aparato de destilación criogénica. Además, se sabe que el óxido nitroso mejora la combustión de materiales orgánicos y es sensible a los choques. Como tal, el óxido nitroso también presenta un riesgo de seguridad. Los hidrocarburos tales como etileno, acetileno, butano, propileno y propano son otras impurezas que son eliminadas deseablemente antes de la separación criogénica del aire.

20 La purificación previa del aire generalmente se lleva a cabo por medio de procesos de limpieza por adsorción. Estos pueden operar por adsorción de oscilación térmica (TSA) como se describe en los documentos US4541851 y 5137548 o U. Gemmingen ("Diseños de secadores adsorbentes en plantas de separación de aire" Informes sobre Tecnología 54/1994, Linde), por medio de adsorción por oscilación de presión (PSA) como se describe en los documentos US4711645, US5232474 o C. W. Skarstrom ("Fraccionamiento sin calor de gases sobre adsorbentes sólidos" vol II, 95, N. W. Li (Ed), CRC Press, Cleveland, Ohio 1972), o por variantes de esos procesos tales como PSA térmicamente mejorada (TEPSA) como se describe en el documento US 5614000 o TPSA como se describe en el documento US5855650,

25 En general, la purificación previa del aire se lleva a cabo por adsorción de componentes de gases contaminantes del aire, por adsorción sobre un adsorbente sólido con regeneración periódica del adsorbente. En los métodos de este tipo, el aire es alimentado en contacto con al menos dos capas de adsorbentes sólidos para adsorber los componentes a eliminar, cuya concentración aumenta gradualmente en los adsorbentes. La concentración de cada uno de los componentes de gas eliminados en el adsorbente no será uniforme sino que será más alta en el extremo de aguas arriba del lecho adsorbente y se reducirá progresivamente a través de una zona de transferencia de masa en el adsorbente. Si el proceso se lleva a cabo de forma indefinida, la zona de transferencia de masa se moverá progresivamente aguas abajo en el lecho adsorbente hasta que el componente que se va a eliminar pase en ruptura desde el extremo de aguas abajo del lecho. Antes de que esto ocurra, es necesario regenerar el adsorbente.

35 En los sistemas de adsorción por oscilación de presión (PSA), esto se hace deteniendo el flujo en el interior del adsorbente del gas que se va a tratar, despresurizando el adsorbente y, generalmente, haciendo pasar un flujo de un gas de regeneración bajo en su contenido del componente adsorbido sobre el lecho a través del lecho en contracorriente a la dirección de alimentación del producto. Como el componente que se está eliminando se adsorbe mientras el lecho está en línea, el proceso de adsorción generará calor de adsorción que provocará que un impulso de calor progrese aguas abajo a través del adsorbente. Durante el proceso de regeneración, se debe suministrar calor para desorber el componente de gas que ha sido adsorbido en el lecho. En la PSA, uno de los objetivos es comenzar la regeneración antes de que el impulso de calor haya alcanzado el extremo de aguas abajo del lecho; la dirección de desplazamiento del impulso de calor se invierte por medio del flujo a contracorriente del gas de regeneración y el calor derivado de la adsorción del componente de gas en cuestión se usa para desorber ese componente durante la regeneración. Por lo tanto, se evita tener que suministrar calor durante la etapa de regeneración. Sin embargo, el corto tiempo de ciclo (tiempo de alimentación de típicamente 10 - 15 min) utilizado para evitar que el impulso de calor salga del lecho adsorbente requiere una despresurización frecuente del lecho, durante la cual el gas de alimentación es ventilado y se pierde ("pérdida por oscilación"). Además, es habitual utilizar dos lechos adsorbentes, estando uno en línea mientras el otro es regenerado. La despresurización y regeneración de un lecho debe tener lugar durante el corto tiempo durante el que el otro lecho está en línea, y la represurización rápida puede conducir a variaciones transitorias en los flujos de alimentación y producto, lo cual puede afectar negativamente el funcionamiento de la planta.

45 Un procedimiento alternativo es conocido como adsorción por oscilación de temperatura (TSA). En la TSA, el tiempo de ciclo se extiende (el tiempo de alimentación es típicamente de 2 a 12 h) y se permite que el impulso de calor que se ha mencionado más arriba salga del extremo de aguas abajo del lecho adsorbente durante el período de alimentación o de en línea. Para lograr la regeneración, por lo tanto, es necesario suministrar calor para desorber el componente de gas adsorbido. Con este fin, el gas de regeneración utilizado es calentado durante un período para producir un impulso de calor que se desplaza en el sentido de contracorriente del lecho a la dirección de alimentación normal. Este flujo de gas de regeneración calentado generalmente va seguido de un flujo de gas de regeneración frío que continúa el desplazamiento

del impulso de calor a través del lecho hacia el extremo de aguas arriba. La TSA se caracteriza por un tiempo de ciclo extendido en comparación con la PSA. La TSA consume mucha energía porque es necesario suministrar gas de regeneración calentado a alta temperatura, tal como 150 - 200° C, para asegurar la desorción del componente más fuertemente adsorbido del lecho. También es habitual preenfriar el aire a tratar para minimizar la cantidad de agua que debe ser adsorbida sobre el lecho, lo que aumenta aún más los costos de la planta y de la energía.

En un método de TSA de prepurificación de aire típico, se emplea un lecho de dos capas para eliminar esencialmente todo el agua y el dióxido de carbono presentes en la corriente de aire de alimentación. Puesto que el agua es la más fuertemente adsorbida de las dos especies, los lechos normalmente funcionan hasta que el dióxido de carbono comienza la ruptura a través del lecho adsorbente. Más cantidad de CO₂ que de N₂O está presente en la corriente de aire de alimentación, pero puesto que 13X tiene una mayor capacidad para CO₂ que para N₂O, si los lechos funcionan para la ruptura del CO₂, cantidades significativas de N₂O pasarán a través del lecho y pueden causar problemas aguas abajo en la planta de destilación criogénica.

Los documentos US4249915 y US4472178 describen un proceso de adsorción en el que la humedad y el dióxido de carbono se eliminan del aire atmosférico por adsorción en lechos respectivos separados. El lecho cargado de humedad se regenera por medio de PSA en un ciclo operativo relativamente corto, mientras que el lecho cargado de dióxido de carbono se regenera térmicamente a intervalos de tiempo considerablemente más largos. Si bien existen ciertos beneficios para esta disposición, los costos de la planta son altos debido a la duplicación de columnas y a la necesidad de equipo adicional para llevar a cabo ambos sistemas de regeneración de los lechos respectivos.

El documento de Wenning ("Óxidos nitrosos en plantas de separación de aire" U. Wenning, Proceedings from MUST 96, pags. 79 - 89) describe cómo el dióxido de carbono puede desplazar el óxido nitroso ya adsorbido de un adsorbente de zeolita, causando el paso de ruptura del óxido nitroso a una concentración mayor que la del aire ambiente.

El documento US5919286 enseña que una capa de zeolita en el extremo de producto (aguas abajo) de un lecho de alúmina puede ser usada para la eliminación de óxidos de nitrógeno en un proceso de PSA.

El documento EP0992274 describe un proceso para la eliminación de dióxido de carbono, agua y óxido nitroso del aire preferiblemente en un proceso TSA, en el que se utiliza un lecho adsorbente de tres capas, con una primera capa, por ejemplo de alúmina, que adsorbe agua principalmente, una segunda capa, por ejemplo de 13X, que adsorbe dióxido de carbono principalmente, y una tercera capa, por ejemplo de CaX, que adsorbe óxido nitroso principalmente.

El documento US5846295 describe un proceso de TSA para la eliminación de CO₂ y H₂O en el que se utiliza alúmina impregnada, en algunos casos en combinación con una zeolita tal como 13X en el extremo de producto del lecho.

El documento US5614000 describe un proceso para la eliminación de agua y CO₂ del aire en el que un lecho adsorbente, que preferiblemente contiene solamente alúmina, se puede regenerar parcialmente por TSA y parcialmente por PSA, siendo regenerada la parte del adsorbente que adsorbe agua (la parte de aguas arriba) por PSA mientras que el resto es regenerado por TSA usando una temperatura del gas de regeneración de alrededor de 70° C. Un proceso de este tipo se conoce con el acrónimo TEPSA.

El documento US5855650 describe un proceso para la eliminación de agua y CO₂ del aire en el que un lecho adsorbente que contiene una capa de alúmina y una capa de zeolita 13X, o un lecho de una única capa enteramente de alúmina, es regenerado por TSA, utilizando una temperatura del gas de alrededor de 100° C en la parte de aguas abajo, mientras que la parte de aguas arriba sobre la cual es adsorbida el agua, se regenera en parte por TSA y en parte por PSA. Un proceso de este tipo se conoce con el acrónimo TPSA. El preámbulo de la reivindicación 1 se basa en este documento. La selectividad para un gas en comparación con la de otro gas exhibida por un adsorbente puede expresarse como la relación de las constantes de la Ley de Henry (pendientes isotermas iniciales) para los dos gases a 30° C.

La presente invención pretende proporcionar un método de eliminación de altos niveles de agua, dióxido de carbono y óxido nitroso, y preferiblemente también de hidrocarburos tales como propano, etileno, propileno, acetileno y / o butano, presentes en el aire ambiente.

Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un método por medio del cual el nivel de paso de ruptura del óxido nitroso y, cuando están presentes, hidrocarburos, se relacione con el nivel de dióxido de carbono que produce el paso de ruptura a través del adsorbente, de manera que al asegurar que el nivel de dióxido de carbono aguas abajo el lecho está por debajo de un umbral deseado, se asegura que el nivel del óxido nitroso, y, cuando están presentes, de los hidrocarburos, también está por debajo de un umbral deseado.

Un objetivo adicional de la presente invención es evitar el uso de adsorbentes altamente sensibles al agua tales como CaX. Puesto que la capacidad de CaX es una función muy fuerte de la carga de agua, el uso de este adsorbente requiere un gran cuidado durante la carga y el funcionamiento para garantizar que no entre en contacto con el agua.

La presente invención proporciona un proceso para la reducción del nivel de agua, dióxido de carbono y óxido nitroso en una corriente de aire de alimentación antes de la destilación criogénica, comprendiendo la corriente de aire de alimentación de 100 a 1000 ppm de CO₂, comprendiendo el proceso :

- 5 a) pasar la citada corriente de aire de alimentación a una temperatura de alimentación y a una presión de alimentación de 2 bar (200 kPa) a 50 bar (5000 kPa) en una dirección de alimentación a través de un primer adsorbente seleccionado de alúmina o alúmina impregnada y cuya selectividad de la Ley de Henry para CO₂ sobre N₂O medida a 30° C es al menos 12,5, y posteriormente a través de un segundo adsorbente, cuya constante de la Ley de Henry para la adsorción de CO₂ medida a 30° C es inferior a 1020 mmol / g / atm y cuya selectividad de la ley de Henry para el CO₂ sobre N₂O medida a 30° C es como máximo 5;
- 10 b) cesar después de un primer período de tiempo el paso de la citada corriente de aire de alimentación a los citados primer y segundo adsorbentes;
- c) despresurizar el gas en contacto con el primer y segundo adsorbentes a una segunda presión inferior a la presión de alimentación y dentro del intervalo de 0,5 bar (5 kPa) a 2 bar (kPa);
- 15 d) pasar un gas de regeneración calentado a la segunda presión y a una temperatura que está entre 20° C y 80° C por al menos el segundo adsorbente en una dirección opuesta a la dirección de alimentación durante un segundo período de tiempo, y posteriormente pasar un segundo gas de regeneración a la segunda presión y a una temperatura menor que la temperatura del gas de regeneración calentado por el primer y segundo adsorbentes en una dirección opuesta a la dirección de alimentación durante un tercer período de tiempo;
- 20 e) cesar el paso de gas de regeneración por el primer y segundo adsorbentes;
- f) volver a presurizar el gas en contacto con el primer y segundo adsorbentes a la presión de alimentación; y
- g) repetir las etapas a) a f),

25 en el que el segundo adsorbente ocupa del 25% al 40% en volumen del volumen total del primer y segundo adsorbentes, en el que la temperatura del gas de regeneración calentado es de 10° C a 60° C más alta que la temperatura de alimentación o la temperatura del segundo gas de regeneración, el que sea mayor, en el que el volumen del primer adsorbente se selecciona de manera que la zona de transferencia de masa para el agua nunca se extienda más allá del límite entre el primer y el segundo adsorbente durante el funcionamiento normal, y que se caracteriza porque:

- 30 el primer período de tiempo es al menos de 30 min;
- el método comprende medir la concentración de CO₂ en el extremo de aguas abajo del segundo adsorbente durante la etapa a); y en el que el aire de alimentación se interrumpe después del primer período de tiempo de acuerdo con la etapa b) cuando el valor medido de CO₂ en el extremo de aguas abajo del segundo adsorbente sea
- 35 menor que o igual a 100 ppb;
- el segundo período de tiempo es de 2 minutos a 30 minutos;
- el tercer período de tiempo es de 10 minutos a 40 minutos; y
- la relación molar de gas de regeneración suministrado durante la etapa d) al aire de alimentación suministrado durante la etapa a) es de 0,2 a 0,8.

40 El primer adsorbente y el segundo adsorbente pueden estar dispuestos en recipientes separados, pero preferiblemente se proporcionan , respectivamente, como capas de un único lecho de adsorbente aguas arriba y aguas abajo (con respecto a la dirección de alimentación).

45 Con el fin de asegurar que los niveles de N₂O y CO₂ en la salida del segundo adsorbente permanezcan por debajo de los niveles requeridos en base a una medición del nivel de CO₂ en la salida, las propiedades del primer y segundo adsorbentes con respecto a los tres componentes H₂O, CO₂ y N₂O deben estar equilibradas para garantizar que el paso de ruptura del N₂O se produzca después, o al mismo tiempo que el paso de ruptura del CO₂. En un adsorbente dado, la velocidad a la cual un componente de la corriente de aire de alimentación se mueve a través del lecho depende de su fuerza de adsorción. De entre el agua, el CO₂ y el N₂O, el agua es el adsorbido más fuertemente sobre alúmina o zeolitas, y por lo tanto se mueve muy lentamente a través del lecho adsorbente. El CO₂ se adsorbe menos fuertemente que el agua, pero, en los adsorbentes usados en la presente invención, se adsorbe más fuertemente que el N₂O. Se desea que al menos algo de CO₂, así como también todo el H₂O, presente en la corriente de aire de alimentación, se adsorba en el primer adsorbente, y el segundo adsorbente se usa para la adsorción del N₂O y el CO₂ restante, así como cualquier

50 hidrocaburo presente en la corriente de aire de alimentación. Siendo de esta manera, se utiliza un primer adsorbente que tiene una alta capacidad para el CO₂ y el H₂O, y una selectividad de la Ley de Henry para el CO₂ sobre el N₂O medida a 30° C de al menos 12,5. Esto permite que el N₂O se desplace rápidamente a través del primer adsorbente ya que no es adsorbido fuertemente sobre el mismo, y, se cree, previene que el CO₂ desplace un impulso de N₂O en paso de ruptura desde el primer adsorbente puesto que una cantidad insuficiente N₂O se adsorbe sobre el mismo para que cualquier

55 impulso produzca una concentración de salida problemáticamente alta después del segundo adsorbente. Además, el primer adsorbente debe ser capaz de desorber H₂O y CO₂ bajo condiciones de PSA.

65 Preferiblemente, el citado primer adsorbente comprende alúmina activada, ya que este adsorbente tiene una gran capacidad de agua, impidiendo así que el agua entre en contacto con el segundo adsorbente generalmente más sensible al agua y puede adsorber simultáneamente agua y dióxido de carbono por medio de la formación de bicarbonatos en la superficie de alúmina. Más preferiblemente, el citado primer adsorbente comprende alúmina activada impregnada con

carbonato de potasio. La alúmina impregnada puede ser como se describe en el documento US5656064 en el que una alúmina de partida es tratada con una solución básica que tiene un pH de al menos 9, por ejemplo, una solución de KHCO_3 y se seca a una temperatura que sea lo suficientemente baja (por ejemplo, por debajo de 200°C) para evitar la descomposición del compuesto impregnante a una forma que adsorba CO_2 de tal manera que el compuesto no se regenere en las condiciones de regeneración requeridas. Preferiblemente, el pH de la solución de impregnación está relacionado con la carga de punto cero (ZPC) de la alúmina de acuerdo con la fórmula: $\text{pH} \geq \text{ZPC} - 1,4$, o más preferiblemente: $\text{ZPC} + 2 \geq \text{pH} \geq \text{ZPC} - 1,4$. El impregnante es preferiblemente una sal de hidróxido de metal alcalino o amonio, carbonato, bicarbonato, fosfato o ácido orgánico. Más preferiblemente, el impregnante se selecciona del grupo que consiste en K_2CO_3 , Na_2CO_3 , KHCO_3 , NaHCO_3 , NaOH y KOH . Se ha encontrado que tales alúminas impregnadas han mejorado la captación de CO_2 pero que su capacidad con respecto al óxido nitroso es similar a la de las alúminas no impregnadas.

La citada primera capa adsorbente comprende de 60% a 75% por volumen, y más preferiblemente de 65% a 72% del volumen total del primer y segundo adsorbentes.

El segundo adsorbente se proporciona en una cantidad suficiente para adsorber el N_2O , y opcionalmente también cualquier impureza de hidrocarburos, presente en la corriente de aire de alimentación, más suficiente dióxido de carbono de manera que se produzca el paso de ruptura del dióxido de carbono antes, o al mismo tiempo, que el paso de ruptura del óxido nitroso y, si están presente, las impurezas de hidrocarburos. El segundo adsorbente se selecciona para que tenga una alta capacidad para el N_2O , y opcionalmente también para las impurezas de hidrocarburos, con el fin de que el tamaño de la capa se pueda mantener lo más pequeño posible, lo que es ventajoso por razones de coste, ya que el segundo adsorbente es generalmente significativamente más caro que el primer adsorbente. El segundo adsorbente comprende de 25% a 40% en volumen del volumen total del primer y segundo adsorbentes, preferiblemente del 28% al 35% en volumen, y lo más preferiblemente del 32% en volumen, prefiriéndose generalmente valores más bajos dentro de cada intervalo por razones de costo, en el que el nivel de eliminación de N_2O de un rango determinado se encuentra dentro de los límites aceptables para la aplicación prevista.

La longitud del segundo adsorbente debe ser suficiente para contener todo el N_2O presente en la corriente de aire de alimentación suministrada hasta el paso de ruptura de CO_2 desde el segundo adsorbente, más el desbordamiento de CO_2 desde el primer adsorbente, con el fin de impedir el paso de ruptura de N_2O desde el lecho antes del de CO_2 .

El segundo adsorbente también debe poder desorber el N_2O , y donde sea aplicable, también las impurezas de hidrocarburos, con efectividad bajo las condiciones de regeneración elegidas. Los presentes inventores han buscado proporcionar un proceso que pueda funcionar a una temperatura de regeneración baja con el fin de que el costo en términos de proporcionar calentadores en el aparato y en términos de uso de potencia se pueda mantener al mínimo. Esto requiere la capacidad del segundo adsorbente para que el dióxido de carbono se equilibre con la temperatura de regeneración deseada que se utilizará. Si el CO_2 y / o N_2O se adsorben demasiado fuertemente en el segundo adsorbente, el segundo adsorbente no se regenerará suficientemente en las condiciones de regeneración elegidas. Los presentes inventores han descubierto que CaX , estudiado para la eliminación de N_2O bajo regeneración TSA a altas temperaturas, aunque tiene una alta capacidad de N_2O , no es capaz de desorber el N_2O y el CO_2 con efectividad bajo las condiciones de regeneración de la presente invención. De manera similar, los presentes inventores han descubierto que las zeolitas 13X de alta capacidad, tales como NaLSX con una relación Si / Al de menos de 1,15, y las zeolitas sin aglomerante no son adecuadas para usar como el segundo adsorbente en la presente invención. Por lo tanto, el citado segundo adsorbente debe tener una constante de la Ley de Henry para la adsorción de CO_2 medida a 30°C , de menos de $1020\text{ mmol} / \text{g} / \text{atm}$. Los presentes inventores también han encontrado que la alúmina no es adecuada para usar como el segundo adsorbente y, por lo tanto, el segundo adsorbente tiene una selectividad máxima de la Ley de Henry para el $\text{CO}_2 / \text{N}_2\text{O}$ medida a 30°C de 5, y, preferiblemente, una constante de la Ley de Henry para la adsorción de CO_2 medida a 30°C de más de $5,6\text{ mmol} / \text{g} / \text{atm}$. Más preferiblemente, el citado segundo adsorbente se selecciona de zeolita Na X con una relación Si / Al de 1,15 o mayor y zeolita 5A.

Las constantes de la Ley de Henry se han medida a 30°C para una serie de adsorbentes para N_2O y CO_2 , así como la selectividad de la Ley de Henry para el CO_2 comparada con el N_2O calculado, como se establece en la Tabla 1 a continuación:

Tabla 1

Adsorbente	$K_H \text{ CO}_2$ (mmol / g / atm)	$K_H \text{ N}_2\text{O}$ (mmol / g / atm)	Selectividad $\text{CO}_2/\text{N}_2\text{O}$
Alumina Alcan AA - 300	5,6	0,45	12,5
UOP 13X	162	63	2,57
UOP 5A	145	54	2,69
CaX sin ligante	1031	1035	1,00

Adsorbente	$K_H \text{ CO}_2$ (mmol / g / atm)	$K_H \text{ N}_2\text{O}$ (mmol / g / atm)	Selectividad $\text{CO}_2/\text{N}_2\text{O}$
Na - mordenita	366	185	1,98
Ca - mordenita	374	113	3,31
CaX	1020	503	2,03
K_2CO_3 - alúmina impregnada (Alcan AA - 320)	22,8	0,42	54,3

Se puede ver que ambas alúminas en la tabla anterior satisfacen la restricción de selectividad preferida para el primer adsorbente, y que todos los adsorbentes excepto CaX, CaX sin ligante y alúmina satisfacen el $K_H \text{ CO}_2$ preferido y la selectividad de la ley de Henry para las restricciones de $\text{CO}_2/\text{N}_2\text{O}$ para el segundo adsorbente.

5

Es deseable que la temperatura del aire que sale del lecho adsorbente no sea significativamente mayor que la temperatura de la corriente de aire de alimentación, ya que, en la separación criogénica del aire, el gas que sale del lecho adsorbente pasa a un intercambiador de calor para el enfriamiento. Se pueden experimentar problemas mecánicos con el intercambiador de calor si la temperatura del aire suministrado al intercambiador de calor supera los 70° C. Es posible bajo ciertas condiciones climáticas que la corriente de aire de alimentación esté a una temperatura de alrededor de 50° C. Preferiblemente, por lo tanto, la temperatura del gas inmediatamente aguas abajo del lecho adsorbente no supera los 70° C durante el tiempo en que la corriente de aire de alimentación pasa al primer y segundo adsorbentes (el "tiempo en línea"). Preferiblemente, la temperatura del gas inmediatamente aguas abajo del lecho adsorbente excede la temperatura de la corriente de aire de alimentación en un máximo de 15° C.

10

15

Sorprendentemente, los presentes inventores han descubierto que ejecutar el ciclo de adsorción hasta el paso de ruptura del dióxido de carbono como se explica en la presente invención no conduce, como podría esperarse de las enseñanzas de Wenning, a un impulso de óxido nitroso desplazado del lecho por delante del dióxido de carbono, sino que por el contrario se ha encontrado que el paso de ruptura del dióxido de carbono y del óxido nitroso son esencialmente simultáneos. Sin desear estar ligados por la teoría, los presentes inventores proponen que esto puede ser debido a que las condiciones de regeneración usadas en la presente invención no dan como resultado la eliminación completa del dióxido de carbono adsorbido en los adsorbentes, lo cual puede afectar las longitudes de la zona de transferencia de masa para el dióxido de carbono y el óxido nitroso en los adsorbentes de tal manera que el paso de ruptura de ambos componentes ocurre aproximadamente simultáneamente. Este comportamiento es diferente de las razones por las que se encuentra que el CaX es un adsorbente adecuado para el N_2O en un proceso en el que se utiliza la regeneración por adsorción de oscilación térmica a alta temperatura, que se atribuye a la igual selectividad del CaX para el N_2O en comparación con el CO_2 .

20

25

El método comprende medir la concentración de CO_2 en el extremo de aguas abajo del segundo adsorbente. Una vez que se alcanza la concentración máxima seleccionada del CO_2 , el primer y el segundo adsorbentes son regenerados. La concentración máxima seleccionada del CO_2 es 100 ppb, preferiblemente 50 ppb; como una cuestión práctica, la concentración de CO_2 debe tener al menos 20 ppb para poder ser detectada. Estos valores son concentraciones de paso de ruptura de CO_2 promediadas en el tiempo.

30

35

Alternativamente, la medición de la concentración de CO_2 puede ser monitorizada solamente de vez en cuando, en vez de en cada período de tiempo durante el cual la corriente de aire de alimentación pasa a los adsorbentes, para establecer un tiempo fijo para el cual la corriente de aire de alimentación pasa al primer y segundo adsorbentes antes de la regeneración, dicho tiempo fijo se revisa y se modifica si es necesario en respuesta a una medición posterior de la concentración de CO_2 .

40

De acuerdo con la presente invención, el tiempo durante el cual se hace pasar la corriente de aire de alimentación al primer y segundo adsorbentes antes de la regeneración es de al menos 30 minutos, de manera adecuada de 30 minutos a 60 minutos. Adecuadamente, la corriente de aire de alimentación se pasa al primer y segundo adsorbentes a una temperatura de alimentación de 10° C a 70° C, preferiblemente de 20° C a 60° C. La presión de alimentación es de 2 bar (200 kPa) a 50 bar (5000 kPa), preferiblemente de 3 bar (300 kPa) a 30 bar (3000 kPa), y más preferiblemente de 4 bar (400 kPa) a 20 bar (2000 kPa).

45

La regeneración periódica tiene lugar preferiblemente mientras se usa un segundo conjunto del primer y segundo adsorbentes para continuar el proceso de purificación, estando cada conjunto de los dos adsorbentes en línea en el proceso de purificación y regenerándose en alternancia.

50

La regeneración del primer y segundo adsorbentes comprende pasar gas de regeneración calentado (gas de purga) en contracorriente a través del segundo y primer adsorbentes durante un período de 2 minutos a 30 minutos, preferiblemente de 5 minutos a 30 minutos, más preferiblemente de 10 minutos a 20 minutos. La temperatura del gas de purga debe ser de 10 a 60° C más alta que la temperatura del gas de alimentación o la temperatura del segundo gas de regeneración, más frío, la que sea más alta, y preferiblemente de 10 a 35° C más alta, y más preferiblemente de 20 a 35° C más alta que la temperatura del gas de alimentación o la temperatura del segundo gas de regeneración más frío, la que sea más alta.

55

Además, la temperatura del gas calentado es de 20° C a 80° C, preferiblemente no superior a 70° C, más preferiblemente de 20° C a 70° C, y lo más preferiblemente de 40° C a 70° C. Posteriormente, la regeneración comprende pasar un segundo gas de regeneración a una temperatura dentro del intervalo dado más arriba para la temperatura de alimentación, pero más fría que la temperatura de gas calentado usado, en contracorriente a través del segundo y primer adsorbentes.

5 Preferiblemente, el segundo gas de regeneración tiene una temperatura no superior a 5° C mayor que la temperatura de alimentación. El segundo gas de regeneración se puede pasar a los adsorbentes durante un período de 10 a 40 minutos, preferiblemente de 15 a 30 minutos. El gas de regeneración no debe contener agua, dióxido de carbono, óxido nitroso o, cuando los hidrocarburos deben eliminarse de la corriente de aire de alimentación, hidrocarburos, y puede consistir adecuadamente en N₂, O₂, CO, Ar, He, aire de producto agotado en agua y CO₂ y mezclas de los mismos. En una
10 realización preferida, el gas de regeneración consistiría ya sea en producto N₂ o más preferiblemente efluente residual de la planta de N₂ (60% O₂ / 40% N₂). Preferiblemente, las condiciones de regeneración seleccionadas dan como resultado la regeneración del segundo adsorbente por purga con el gas calentado, es decir, en un proceso de tipo TSA a baja temperatura, y la regeneración del primer adsorbente por purga con el gas más frío, es decir, en un proceso de tipo PSA, ya que esto asegura una desorción suficiente de CO₂ y N₂O del segundo adsorbente para dar como resultado una
15 capacidad de trabajo aceptable mientras se minimizan los requerimientos energéticos de la desorción, ya que la alúmina se puede regenerar efectivamente bajo condiciones de PSA. Sin embargo, si se desea, el primer adsorbente también se puede regenerar total o parcialmente por medio de purga con el gas calentado en un proceso de tipo TSA a baja temperatura.

20 Para dar como resultado la regeneración de los adsorbentes, es necesario suministrar a los adsorbentes en la etapa d) un volumen total de gas de regeneración que sea mayor que el volumen del aire de alimentación suministrado a los adsorbentes en la etapa a). Adecuadamente, el volumen total de gas de regeneración utilizado es al menos 1,2 veces el volumen del aire de alimentación suministrado durante la etapa a), y, de forma adecuada, hasta un máximo de 4 veces el volumen del aire de alimentación suministrado durante la etapa a). La presente invención usa una relación molar de gas de
25 regeneración a gas de alimentación de menos de 1, y por lo tanto la presión del gas de regeneración utilizado (la segunda presión) es menor que la presión de alimentación. La segunda presión es de 0,5 bar (50 kPa) a 2 bar (200 kPa). Típicamente, la segunda presión estará ligeramente por encima de la presión atmosférica, tal como de 1,1 a 1,3 bar (110 a 130 kPa). La relación molar de gas de regeneración a gas de alimentación es de 0,2 a 0,8, preferiblemente de 0,3 a 0,5, tal como 0,45.

30 La concentración de CO₂ de alimentación es de 100 a 1000 ppm, preferiblemente de 300 a 600 ppm. Adecuadamente, la concentración de N₂O de alimentación es alrededor de 0,3 ppm.

35 Adecuadamente, al menos el 82% del N₂O presente en el aire de alimentación es eliminado por el método de la presente invención, preferiblemente al menos el 85% y más preferiblemente el 90%. Es decir, el nivel de N₂O se reduce preferiblemente a un máximo del 18% de su nivel original en la corriente de aire de alimentación, preferiblemente como máximo el 15% y lo más preferiblemente como máximo el 10%.

40 Cuando la corriente de aire de alimentación comprende además al menos un hidrocarburo seleccionado del grupo que consiste en etileno, acetileno, butano, propileno y propano, el nivel del citado al menos un hidrocarburo se reduce por adsorción en el segundo adsorbente. Preferiblemente, al menos el 60% o al menos uno de cada hidrocarburo es eliminado por medio del método de la presente invención, y preferiblemente al menos el 75%, tal como al menos el 85% y más preferiblemente el 90%. Los presentes inventores han descubierto que el o los hidrocarburos se co - adsorben en el
45 segundo adsorbente con el CO₂ y N₂O y que no es necesario proporcionar un segundo adsorbente adicional para acomodar el o los hidrocarburos.

Adecuadamente, el proceso comprende además una etapa de llevar a cabo la destilación criogénica de la corriente de aire purificado para separar una corriente rica en nitrógeno y / o una corriente rica en oxígeno.

50 El aparato utilizado en la presente invención puede comprender adicionalmente uno o más de los siguientes: una entrada al lecho adsorbente para alimentar la corriente de aire de alimentación en una dirección de alimentación en contacto con los adsorbentes y una salida para el gas de alimentación, válvulas para controlar el flujo de la corriente de aire de alimentación, válvulas para despresurizar el gas en contacto con los adsorbentes a una presión más baja, y una entrada al lecho adsorbente para suministrar gas de regeneración a los adsorbentes en una dirección opuesta a la dirección de
55 alimentación y una salida para el gas de regeneración, válvulas para controlar el flujo de gas de regeneración, un calentador para aumentar la temperatura del gas de regeneración y un sistema de control para controlar las válvulas y el calentador. Adecuadamente, el aparato puede estar de acuerdo con el que se describe con referencia a la figura 1 o a la figura 2.

60 Todas las características que se han descrito en conexión con cualquier aspecto de la invención se pueden usar con cualquier otro aspecto de la invención.

La invención se describirá adicionalmente con referencia a una realización preferida, como se muestra en los dibujos, en la que:

65 La figura 1 muestra un aparato adecuado para llevar a cabo el proceso de la presente invención;

la figura 2 muestra un aparato alternativo adecuado para llevar a cabo el proceso de la presente invención;
 la figura 3 muestra el nivel de eliminación de N₂O en un proceso de PSA en función de la proporción de zeolita 13X en el lecho de adsorción;
 la figura 4 muestra el nivel de eliminación de N₂O en un proceso de TSA en función de la proporción de zeolita 13X en el lecho de adsorción;
 5 la figura 5 muestra el nivel de eliminación de N₂O y el tiempo promedio de paso de ruptura de CO₂ en un proceso de TSA como una función del tiempo de alimentación relativo;
 la figura 6 muestra el nivel de eliminación de N₂O en un proceso de TEPSA en función de la proporción de zeolita 13X en el lecho de adsorción;
 10 la figura 7 muestra el efecto de la temperatura de regeneración y la proporción de zeolita 13X en el lecho de adsorción en el nivel de eliminación de N₂O.

Con referencia a la figura 1, esta representa esquemáticamente un aparato adecuado para realizar la purificación previa del aire por el método de TEPSA que se describe en el documento US5614000 y que es adecuado para su uso en la presente invención. El aire a purificar se suministra a un sistema compresor de aire principal 10 en una entrada 12 en la que se comprime por medio de un compresor de etapas múltiples con inter - enfriamiento y enfriamiento posterior por medio de intercambio de calor con agua. El aire comprimido enfriado se alimenta a un colector de entrada 14 que contiene la válvula de control de entrada 16 y 18 a la cual están conectados un par de lechos adsorbentes que contienen recipientes 20 y 22. El colector de entrada está puenteado aguas abajo de las válvulas de control 16 y 18 por medio de un colector de ventilación 24 que contienen válvulas de ventilación 26, 28 que sirven para cerrar y abrir conexiones entre el extremo de aguas arriba de los recipientes adsorbentes respectivos 20 y 22 y un conducto de ventilación 30 a través de un silenciador 32. Cada uno de los dos lechos adsorbentes 20 y 22 contiene al menos dos adsorbentes. El adsorbente del extremo de alimentación (es decir, en el extremo del colector aguas arriba o de entrada del lecho) está designado por el número 34, 34' en lechos respectivos y el extremo de producto adsorbente (es decir, en el extremo del lecho aguas abajo o de salida) por el número 36, 36'.

El aparato tiene una salida 38 conectada a los extremos de aguas abajo de los dos recipientes de adsorbente 20, 22 por medio de un colector de salida 40 que contiene válvulas de control de salida 42, 44. El colector de salida 40 está puenteado por un colector de gas de regeneración 46 que contiene válvulas de control de gas de regeneración 48 y 50. Aguas arriba del colector de gas de regeneración 46, una línea 52 que contiene una válvula de control 54 también se puentea a través del colector de salida 40.

Se proporciona una entrada para la regeneración de gas en 56 la cual, a través de las válvulas de control 58 y 60, está conectada para pasar ya sea a través de un calentador 62 o a través de una línea de derivación 64 al colector de gas de regeneración 46.

El funcionamiento de las válvulas puede ser controlado por medio de un temporizador programable adecuado y unos medios operativos de válvula como los conocidos en la técnica, no ilustrados.

En funcionamiento, el aire se comprime en el sistema compresor de aire principal 10 y se alimenta al colector de entrada 14 y pasa a través de uno de los dos recipientes que contienen adsorbente. Comenzando desde una posición en la que el aire está pasando a través de la válvula abierta 16 al recipiente adsorbente 20, y a través de la válvula abierta 42 a la salida 38, la válvula 18 en el colector de entrada se habrá cerrado para desconectar el recipiente 22 de la alimentación de aire para purificación. La válvula 44 también se habrá cerrado. En esta etapa, las válvulas 48, 50, 54 y 26 están cerradas. El lecho 20 está así en línea y el lecho 22 debe ser regenerado.

El aire a purificar entra en el extremo de alimentación del lecho 20, y el agua y el dióxido de carbono del aire son adsorbidos sobre el adsorbente 34. El lecho 20 se diseña de tal manera que el agua no será adsorbida en el adsorbente aguas abajo 36, ya que este adsorbente es una zeolita sensible al agua, por lo que la longitud del adsorbente aguas arriba (alúmina) 34 se selecciona de manera que la zona de transferencia de masa para el agua nunca se extienda más allá del límite entre el adsorbente 34 y el adsorbente 36 durante el funcionamiento normal. Algo del CO₂ debe ser adsorbido también en el adsorbente aguas arriba 34, y el resto del CO₂ será adsorbido junto con el N₂O y cualquier hidrocarburo en el adsorbente aguas abajo 36. La concentración de CO₂ que sale del adsorbente 36 puede ser medida, ya sea en cada fase en línea del lecho 20, o de vez en cuando para determinar si el período de tiempo durante el cual el lecho permanece en línea da como resultado un nivel de paso de ruptura del CO₂ aceptable. Una vez que la concentración medida de CO₂ alcanza un umbral seleccionado, o ha transcurrido el período de tiempo establecido, la válvula 16 se cierra para cerrar el paso de cualquier aire de alimentación adicional a través del lecho 20, y la regeneración del lecho puede comenzar como se describe a continuación para el lecho 22.

La regeneración del lecho 22 tiene lugar mientras el lecho 20 se encuentra en línea. Para comenzar la despresurización del lecho 22, la válvula 28 se abre y una vez que la presión en el recipiente 22 ha caído al nivel deseado, la válvula 28 se mantiene abierta mientras la válvula 50 se abre para comenzar un flujo de gas de regeneración. El gas de regeneración típicamente será un flujo de nitrógeno seco libre de CO₂ y de N₂O obtenido de la caja fría de la unidad de separación de aire, conteniendo posiblemente pequeñas cantidades de argón, oxígeno y otros gases, a la cual se pasa el aire purificado en el aparato mostrado. La válvula 60 está cerrada y la válvula 58 está abierta de manera que el gas de regeneración se calienta a una temperatura de, por ejemplo, 70° C antes de pasar al recipiente 22. Aunque el gas de regeneración entra en

el recipiente 22 a la temperatura elevada seleccionada, es enfriado muy ligeramente al ceder calor para desorber el óxido nitroso y parte del dióxido de carbono de la porción adsorbente 36' aguas abajo en el recipiente. Puesto que el impulso de calor es retenido en el sistema, el gas de purga de salida sale de la salida de ventilación en un estado refrigerado. Progresivamente, una onda de calor se mueve a través del adsorbente superior 36' a medida que el óxido nitroso y, hasta

5 cierto punto, el dióxido de carbono son eliminados. Después de un período deseado, mientras el impulso de calor está en parte a través del adsorbente superior 36' , la válvula 58 se cierra y la válvula 60 se abre de manera que el flujo de gas de regeneración se enfríe entonces. El gas de regeneración enfriado desplaza el impulso de calor adicionalmente a través del adsorbente superior 36'.

10 Mientras el adsorbente superior se ha regenerado de esta manera por la TSA, el gas de regeneración frío ha continuado circulando a través del adsorbente inferior y en virtud de su presión reducida ha desorbido agua y dióxido de carbono del adsorbente 34' aguas arriba por la PSA. Al final del período de regeneración asignado, la válvula 50 se puede abrir para desplazar el nitrógeno del adsorbente y, después del cierre de la válvula 28, para volver a presurizar el recipiente 22 con aire purificado. A continuación, la válvula 54 se puede cerrar y las válvulas 18 y 44 se pueden abrir para volver a disponer el recipiente 22 en línea. El calor residual que queda en el lecho se puede eliminar por medio de aire purificado como un

15 impulso de temperatura que se puede eliminar en un intercambiador de calor aguas abajo. El recipiente 20 a continuación se puede regenerar de una manera similar y la secuencia completa puede continuar con los recipientes en línea , despresurizando, regenerando, represurizando y volviendo a disponerse en línea en ciclos de operación en fases.

20 Se debe hacer notar que el dióxido de carbono no se desorbe completamente del adsorbente aguas abajo 36'; es decir, algo de dióxido de carbono residual permanecerá en el adsorbente 36' cuando el lecho vuelva a estar en línea. Se cree que esto es responsable de la capacidad de llevar este lecho al paso de ruptura del dióxido de carbono sin desplazamiento de un impulso de óxido nitroso desde el adsorbente y al interior de la corriente de producto.

25 El impulso de calor durante la regeneración no penetra tan lejos como el límite de la porción del adsorbente en el que se adsorbe el agua. Esto se encontrará en algún lugar dentro de la región 34, 34' por debajo del límite con la región 36, 36' que se muestra en los dibujos. Las proporciones reales de las regiones 34, 34' y 36, 36' dependen de las condiciones de funcionamiento, por ejemplo, presión de alimentación, temperatura de alimentación, tiempo de ciclo y relación de purga /

30 aire.

En la variante del aparato que se muestra en la figura 2, el gas de regeneración es calentado por intercambio de calor con un sistema de recirculación de agua en circuito cerrado. El aire 12' comprimido en el sistema principal de compresor de aire 10', que está a una alta temperatura debido a la compresión, es preenfriado antes de introducirse en los lechos 20' , 22' de la TEPSA. El calor se recupera del aire comprimido en un refrigerador posterior de dos etapas que comprende un refrigerador 72 de primera etapa en el que el aire comprimido se enfría con agua de enfriamiento, que a su vez realiza el intercambio de calor con nitrógeno de purga 56' de la planta de separación de aire en un intercambiador de calor 74. Los intercambiadores de calor 72 y 74 forman un sistema cerrado de recirculación de agua con una bomba de agua 76. Se proporciona una línea de derivación 78 para el gas de purga alrededor del intercambiador de calor 74 y la circulación a través de la línea 78 y del intercambiador de calor 74 es controlada por las válvulas 80 y 82 respectivamente. Cualquier exceso de calor remanente en el aire de alimentación comprimido se puede eliminar en un enfriador de segunda etapa 84 del enfriador posterior de dos etapas 72 , al que se proporciona un flujo de agua de enfriamiento 86. El aire purificado en la salida 38' se enfría con agua de enfriamiento en un intercambiador de calor 88.

40

Las condiciones de proceso adecuadas se establecen en la Tabla 2 a continuación:

45

Tabla 2

Condiciones de proceso	Preferida	Más preferida
Tiempo en línea	30 a 60 min	30 a 60 min
Relación purga / aire	0,2 a 0,8	0,3 a 0,5
Concentración CO ₂ de alimentación	100 a 1000 ppm	300 a 600 ppm
Impulso de calor	20 a 80° C	30 a 70° C
Temperatura de alimentación	10 a 70° C	20 a 60° C
Duración de la purga caliente	5 a 30 min	10 a 20 min

50 De este manera , se puede emplear un lecho estratificado que contiene una capa de alúmina aguas arriba seguida por una capa del tamiz molecular aguas abajo. La sección de alúmina puede ser una alúmina mejorada del tipo que se puede producir impregnando aproximadamente 5% a 10% en peso de carbonato de potasio en la alúmina tratando la alúmina de partida con una solución de carbonato de potasio y secando a temperaturas elevadas de hasta aproximadamente 125° C. Tales alúminas tienen una capacidad particularmente alta para el dióxido de carbono.

Por supuesto, se entenderá que cada uno de los recipientes 20, 20' y 22, 22' puede estar separado, si se desea, en recipientes más pequeños dispuestos en serie y las referencias a "capas" de adsorbentes anteriores incluyen disposiciones en las que se colocan los adsorbentes separados en recipientes separados dispuestos en serie.

5 Ejemplos

Ejemplo comparativo 1: estratificación óptima del lecho para la eliminación de N₂O del aire por PSA

10 Se usó una única columna de 2,5 cm (1 pulgada) de diámetro y 183 cm (6 pies) de largo para medir el rendimiento de un proceso de adsorción por oscilación de presión para purificar el aire saturado con agua y que contiene 400 ppm de CO₂ y 3 ppm de N₂O a nivel de paso de ruptura de CO₂ promediado en el tiempo de 50 ppb de CO₂ (eliminación de CO₂ del 99,988%). El gas de purga fue suministrado por N₂ puro en un cilindro a la temperatura de alimentación. Las etapas del ciclo fueron alimentación, despresurización, purga y represurización. Se investigaron varios esquemas de estratificación del lecho y el porcentaje de eliminación de N₂O de la corriente de aire de alimentación se determinó a un nivel promediado de paso de ruptura de 50 ppb de CO₂ en el efluente de la PSA. Las condiciones de funcionamiento de la PSA se muestran en la Tabla 3 que sigue:

Tabla 3

Tiempo de alimentación	10 min
Tiempo de purga	8 min
Tiempo de represurización	1 min
Tiempo de despresurización	1 min
Temperatura de alimentación	22° C
Presión de alimentación	6.4 bar (640 kPa)
Relación de purga / aire (base molar)	0,42
Presión de regeneración	1,30 bar (130 kPa)
Caudal de alimentación	66 gmol / h (0,066 kmol / h)

20 Inicialmente, el lecho se llenó con alúmina activada en malla de 8 x 14 (Alcan AA - 300) y se ejecutó hasta que se alcanzó el rendimiento de la PSA en estado estacionario con un paso de ruptura de CO₂ promediado en tiempo de 50 ppb. A continuación, el lecho se cargó con varios tramos de zeolita 13X (Zeochem Z10 - 02 de malla 8 x 12, Si / Al = 1,15) en el extremo de producto (aguas abajo) del lecho y la extensión de la eliminación de N₂O del aire de alimentación fue determinada. Las diferentes longitudes de lecho de 13X probadas fueron 0, 8, 15 y 25% de la longitud total del lecho. La figura 3 muestra la extensión de eliminación de N₂O en función de la longitud total del lecho que contiene Zeolita 13X. El nivel de eliminación de N₂O del aire de alimentación fue como se muestra en la Tabla 4 que sigue:

Tabla 4

Porcentaje de 13X en el lecho	Porcentaje de eliminación de N ₂ O
0	28
8	54
15	82
25	69

30 Este resultado muestra que en el procesamiento de PSA (sin regeneración térmica) la cantidad óptima de longitud del lecho que contiene zeolita 13X es aproximadamente el 15% de la longitud total del lecho. A medida que la capa de 13X aumenta al 25%, se midió una disminución en la eliminación de N₂O. Sin querer estar sujetos a la teoría, se cree que esto se debe a que, a medida que la capa de 13X se vuelve más grande, cantidades significativas de CO₂ debe adsorberse en la 13X una vez que la alúmina está saturada, y por lo tanto, el N₂O adsorbido más débilmente es desplazado de la zeolita y entra en la corriente del producto.

Ejemplo Comparativo 2 - eliminación de N₂O del aire en sistemas de alúmina de dos capas / TSA 13X

40 Las pruebas de paso de ruptura de CO₂ y N₂O se llevaron a cabo en la columna que se describe en el Ejemplo 1. Las pruebas se realizaron con aire saturado que contenía 400 ppm de CO₂ y 0,3 ppm de N₂O en el aire de alimentación a 7 bar (700 kPa) de presión de alimentación y 22° C de temperatura de alimentación. El lecho se cargó con alúmina activada (Alcan AA - 300) en el extremo de alimentación (aguas arriba) del lecho y zeolita 13X (Zeochem Z10 - 02) en el extremo de producto (aguas abajo) del lecho. La relación de alúmina a 13X en la columna se varió para determinar el efecto de la

longitud del lecho 13X en el nivel de eliminación de N₂O en un nivel de paso de ruptura de CO₂ promediado en el tiempo de 50 ppb. El porcentaje del lecho ocupado por 13X fue 100% (es decir, sin alúmina), 80% y 60%. Antes de los experimentos, la columna se regeneró con circulación de N₂ a 200° C durante 8 h. El tiempo de alimentación en estos experimentos varió de 8 a 10 h. Estas temperaturas de regeneración y tiempos de alimentación son representativos de los sistemas de TSA.

Los resultados de la prueba de paso de ruptura se muestran en la figura 4. La figura muestra claramente que a medida que aumenta el porcentaje del lecho que contiene 13X, el grado de eliminación de N₂O del aire de alimentación aumenta. También se debe tener en cuenta que el porcentaje de eliminación más alto de N₂O es solamente del 52% con un lecho que contiene 100% de zeolita 13X. Los lechos que contienen 80% y 60% de zeolita 13X eliminaron el 40% y el 31% de N₂O, respectivamente.

Ejemplo Comparativo 3 - Efecto del nivel de paso de ruptura de CO₂ en la eliminación de N₂O

Un posible enfoque para prevenir el paso de ruptura del N₂O del lecho adsorbente en un proceso de TSA que utiliza zeolita 13X es ejecutar el sistema de adsorción muy por debajo del paso de ruptura de CO₂ por lo que la capa 13X puede adsorber todo el N₂O ambiental.

Usando la columna y las condiciones experimentales que se han descrito en el Ejemplo 2 para el sistema de lecho de 80% 13X, el nivel de eliminación de N₂O en 13X se determinó como una función del nivel de paso de ruptura del CO₂. La temperatura de regeneración empleada fue de 200° C. La reducción relativa en el tiempo de alimentación en función del nivel de paso de ruptura del CO₂ y de eliminación del N₂O fue determinada.

Los resultados de la prueba se muestran en la Tabla 5 a continuación. En el nivel de paso de ruptura de CO₂ de 100 ppb, el porcentaje de aire de alimentación N₂O eliminado es el 28%. Como el tiempo de alimentación se reduce en un 17%, el paso de ruptura promediado en el tiempo de CO₂ se reduce a 50 ppb, y la eliminación de N₂O aumenta al 40%. Si el tiempo de alimentación se reduce aún más al 58% del tiempo de alimentación original, el nivel de paso de ruptura promediado en el tiempo del CO₂ es de solamente 1 ppb (99.9998% de eliminación de CO₂) y la eliminación del N₂O aumenta al 72%. Por lo tanto, limitar el paso de ruptura de CO₂ de alimentación es una forma de aumentar el nivel de eliminación de N₂O, pero a costa de reducir significativamente el tiempo de alimentación al lecho, lo cual es indeseable, ya que conduce a un tiempo en línea más corto para un tamaño de lecho dado, regeneraciones más frecuentes y mayor uso de energía en comparación con un lecho que funciona al paso de ruptura de CO₂.

Tabla 5

Paso de ruptura de CO ₂ promediado en el tiempo (ppb)	Tiempo de alimentación relativo	Porcentaje de eliminación de N ₂ O del aire de alimentación
100	1,0	28
50	0,83	40
1	0,58	72

La figura 5 muestra un gráfico del efecto del tiempo de alimentación relativo en la eliminación de N₂O del aire de alimentación y el nivel de paso de ruptura de CO₂ promediado en el tiempo.

Ejemplo 4: Estratificación óptima de lechos de alúmina / 13X para combinación de oscilación térmica a baja temperatura y regeneración de oscilación de presión

Se llevaron a cabo experimentos cíclicos de dos lechos para eliminar las trazas de impurezas del aire en recipientes de 0,2 m de diámetro. La longitud del lecho adsorbente total era de 2 m. El aire de alimentación estaba saturado con agua en las condiciones de alimentación y contenía 380 ppm de CO₂ y 0,3 ppm de N₂O. En todos los casos, el extremo de alimentación del lecho adsorbente contenía alúmina activada (Alcan AA - 300). Cuando estaba presente, el extremo de producto del lecho contenía zeolita 13X (Zeochem Z10 - 02, Si / Al = 1.15). El ciclo probado se muestra en la Tabla 6 a continuación:

Tabla 6

Tiempo de alimentación	35 min
Tiempo de calentamiento a 70° C	10 min
Tiempo de enfriamiento a 36° C	19 min
Tiempo de oscilación (despresurización y represurización)	6 min
Temperatura de alimentación	36° C
Presión de alimentación	7.3 bar (730 kPa)

Relación de purga / aire (base molar)	0,45
Presión de regeneración	1.25 bar (125 kPa)
Caudal de alimentación	6,0 kmol / h

La relación de alúmina a 13X en el lecho adsorbente fue variada y el nivel de paso de ruptura de salida promediado de CO₂ se mantuvo constante en 50 ppb. El nivel resultante de N₂O eliminado del aire ambiente a ese nivel de eliminación de CO₂ también se midió. Los resultados de variar la relación de alúmina / 13X también se muestran en la Tabla 7 a continuación y en la figura 6:

5

Tabla 7

Porcentaje de lecho que contiene zeolita 13X	Porcentaje de eliminación de N ₂ O del aire de alimentación
0	9
15	48
25	82
32	92
45	75

10 Los datos presentados en las figuras 3, 4 y 6 se pueden volver a trazar en el mismo gráfico (figura 7) y se puede ver que el nivel óptimo de zeolita 13X requerido en el lecho para obtener altos niveles simultáneos de eliminación de CO₂ y N₂O depende de la temperatura de regeneración. En todas estas pruebas, el nivel de paso de ruptura de CO₂ promediado en el tiempo fue de 50 ppb. En el caso de la TSA completa (regeneración a 200° C), el 13X no pudo eliminar más del 60% de N₂O de alimentación a un paso de ruptura promediado en el tiempo de CO₂ de 50 ppb, independientemente del porcentaje del lecho total que contenga 13X. Para el proceso de PSA (regeneración a 22° C), el nivel óptimo de 13X requerido varía de 10% a 25% del volumen total del lecho. Para los niveles intermedios de temperatura del gas de regeneración (por ejemplo, 70° C), el porcentaje óptimo de 13X en el lecho varía de 25% a 40% del volumen total del lecho para una elevada eliminación de N₂O del aire de alimentación.

15

20 La diferencia entre la PSA y el método de la presente invención es la adición de un impulso de calor. Sorprendentemente, cuando los presentes inventores agregaron el impulso de calor, fue posible encontrar una cantidad óptima de 13X que proporcionó una eliminación de N₂O igual o mayor que con la PSA. De la figura 7, en base a los resultados de la TSA, los presentes inventores esperaban que los resultados en términos de eliminación de N₂O empeoraría al agregar calor. Sin embargo, parece que la adición de una cantidad relativamente pequeña de calor mejora la eliminación de N₂O en comparación con la PSA, pero que la adición de una gran cantidad de calor, como en el caso de la TSA, lo empeora.

25

Ejemplo 5 - Efecto del tipo de zeolita

El efecto del tipo de zeolita se investigó en la unidad experimental que se describe en el Ejemplo 4. En lugar de la zeolita 13X, se usaron zeolita CaX (Ceca G586) y zeolita 5A (UOP KEG 410). La zeolita CaX es zeolita X intercambiada con 86% de Ca, y la zeolita 5A es zeolita A intercambiada con 74% de Ca. Los experimentos de comparación se realizaron con cargas de lecho de alúmina activada al 75% (Alcan AA - 300) y 25% de zeolita.

30

Las pruebas realizadas con CaX como capa adsorbente final no tuvieron éxito. El promedio de contenido de CO₂ en el gas que sale del recipiente de adsorción nunca alcanzó el objetivo promedio en el tiempo de 50 ppb. Parece que el CaX adsorbe CO₂ demasiado fuertemente para esta aplicación. El CaX, sin embargo, se ha enseñado en la técnica anterior como el adsorbente preferido para la eliminación simultánea de CO₂ y N₂O del aire ambiente en aplicaciones de TSA en las que se usan temperaturas de regeneración superiores a 80° C.

35

En el ejemplo 4, se demostró que cuando el lecho contenía un 25% de zeolita 13X, el nivel eliminación de N₂O del aire ambiente fue del 82% con un nivel de paso de ruptura de CO₂ promediado en el tiempo de 50 ppb. El resultado correspondiente obtenido para 5A fue del 92%. Este resultado muestra que 5A es un buen adsorbente para la eliminación simultánea de CO₂ y N₂O del aire ambiente en baja temperatura de regeneración de TSA, por ejemplo TEPSA.

40

Ejemplo 6 - Efecto del tipo de alúmina

Se usó la unidad experimental que se ha descrito en el Ejemplo 4, con las condiciones experimentales dadas en la Tabla 8 a continuación. En estos dos ensayos, la estratificación volumétrica de alúmina / 13X se mantuvo al 75% de alúmina / 25% de zeolita, y en ambos casos, la zeolita 13X utilizada fue Zeochem Z10 - 02. En un caso, se utilizó alúmina no impregnada (Alcan AA - 300) y en la otra se utilizó alúmina impregnada (Alcan AA - 320 con 5% en peso de K₂CO₃). El nivel de paso de ruptura de CO₂ promediado en el tiempo durante estas pruebas fue de 20 ppb.

45

50

Tabla 8

Tiempo de alimentación	35 min
Tiempo de calentamiento a 70° C	10 min
Tiempo de enfriamiento a 50° C	15 min
Tiempo de oscilación (despresurización y represurización)	10 min
Temperatura de alimentación	50 ° C
Presión de alimentación	5,0 bar (500 kPa)
Relación de purga / aire (base molar)	0,50
Presión de regeneración	1,25 bar (125 kPa)
Caudal de alimentación	3,4 kmol / h

5 Los resultados de las pruebas mostraron que el lecho que contenía el K_2CO_3 - alúmina impregnada tenía una eliminación de N_2O significativamente mayor que el lecho que utilizó la alúmina no impregnada. El lecho con la alúmina impregnada demostró una eliminación del N_2O del 88%, mientras que el de alúmina no impregnada fue del 76%. La mayor eliminación de N_2O en la alúmina impregnada probablemente se deba a la mejora de la capacidad del CO_2 de esta alúmina en relación con la alúmina no impregnada, que reduce el reto de CO_2 al 13X y por lo tanto aumenta la capacidad para el N_2O en el 13X.

10 La extensión de la eliminación de hidrocarburos del aire de alimentación también se determinó en estos experimentos. El aire de alimentación contenía 2 ppm de etano, etileno, propano, acetileno, butano y polipropileno. En todos los casos, el etileno, el acetileno, el butano y el propileno se eliminaron al 100% del aire de alimentación. El propano se eliminó al 100% cuando se utilizó alúmina impregnada de K_2CO_3 , mientras que el uso de alúmina no impregnada dio como resultado una eliminación del 93% de propano. Ambos sistemas eliminaron aproximadamente el 35% del etano.

Ejemplo 7 - Propiedades de adsorción de N_2O y CO_2 en alúmina

20 La adsorción de CO_2 y N_2O en varios adsorbentes se midió en una unidad de adsorción volumétrica estándar después de la regeneración térmica inicial a 200° C. Las constantes de la Ley de Henry correspondientes se determinaron ajustando la porción lineal de los datos de adsorción a baja presión a una línea recta después de un ciclo de adsorción y regeneración al vacío. Posteriormente, la selectividad de la Ley de Henry fue determinada por la relación de los dos valores. La Tabla 9 proporciona la selectividad de CO_2 / N_2O de varios adsorbentes a 30° C:

Tabla 9

Adsorbentes	Selectividad de CO_2 / N_2O
Alúmina activada (AA - 300)	12,5
Alúmina impregnada con K_2CO_3 (AA - 320)	54,3
UOP 13X	2,6

30 Los resultados muestran que la selectividad de CO_2 / N_2O en 13X es solamente de 2,6, mientras que la de los materiales basados en alúmina es mayor que 12,5. La alta selectividad de los materiales a base de alúmina para el CO_2 permite una adsorción de CO_2 significativa en esos materiales, lo que garantiza una capacidad suficiente para N_2O e hidrocarburos en la capa final de zeolita.

Ejemplo 8 - Comparación de las condiciones preferidas con las enseñadas en el documento US 5885650

Se usó el aparato que se describe en el Ejemplo 4, en las condiciones que se muestran en la Tabla 10:

Tabla 10

Condiciones de proceso	Tiempo de alimentación corto	tiempo de alimentación largo
Tiempo de alimentación	50 min	145 min
Tiempo de calentamiento	10 min a 60° C	32 min a 165° C
Tiempo de enfriamiento	33 min a 35° C	98 min a 35° C
Tiempo de oscilación (despresurización y	7 min	15 min

Condiciones de proceso	Tiempo de alimentación corto	tiempo de alimentación largo
represurización)		
Temperatura de alimentación	35 ° C	35 ° C
Presión de alimentación	8,9 bar (890 kPa)	8,9 bar (890 kPa)
% de eliminación de N ₂ O a un paso de ruptura de CO ₂ promediado en tiempo de 20 ppb	95,9%	32,6%
Presión de regeneración	1,05 bar (105 kPa)	1,05 bar (105 kPa)
P / A (base molar)	0,3	0,3
Caudal de alimentación	4,1 kmol / h	4,1 kmol / h

5 En ambos experimentos, el esquema de estratificación del lecho fue de 75% en volumen de alúmina activada impregnada con K₂CO₃ (Alcan AA - 320AP) en el extremo de alimentación del lecho y 25% en volumen de zeolita 13X (Zeochem Z10 - 02) en el extremo del producto del lecho. Los resultados muestran claramente que las condiciones del proceso que se describen en el documento US 5855650 con el tiempo de alimentación más largo da como resultado un paso de ruptura mayor de N₂O desde el lecho en una concentración de salida de CO₂ desde el lecho de 20 ppb.

Ejemplo 9 - Temperatura del gas que sale del lecho adsorbente

10 Se usó el proceso que se describe en el Ejemplo 6, y se midió la temperatura que salía del lecho de adsorción para el lecho que contenía Alcan AA - 320 (75% en volumen) y Zeochem Z10 - 02 (25% en volumen). La temperatura máxima de salida del lecho durante el tiempo de corriente fue de 62° C. La temperatura promedio de salida del lecho fue de 54° C. Por lo tanto, la temperatura máxima que sale del lecho fue 12° C más alta que la temperatura de alimentación. Este bajo aumento de temperatura es particularmente importante cuando se usa una temperatura de alimentación alta, como 50° C, para evitar problemas mecánicos aguas abajo en la destilación criogénica. El aumento a baja temperatura es atribuido por los presentes inventores a la baja temperatura de regeneración del proceso, y a la elevada proporción de alúmina presente en el lecho adsorbente, ya que la alúmina no adsorbe cantidades significativas de oxígeno o nitrógeno durante la repesurización.

20 Aunque la invención se ha descrito con referencia a una realización preferida, se apreciará que son posibles diversas modificaciones dentro del alcance de las reivindicaciones.

25 En esta memoria descriptiva, a menos que se indique expresamente lo contrario, la palabra "o" se usa en el sentido de un operador que devuelve un valor verdadero cuando se cumplen una o ambas de las condiciones establecidas, en oposición a la expresión "exclusivo o" del operador que requiere que solo se cumpla una de las condiciones. La palabra "que comprende" se usa en el sentido de "incluir" en lugar de significar "que consiste en". Ningún reconocimiento de ningún documento previo publicado en la presente memoria descriptiva debe considerarse como una admisión o representación de que la enseñanza de los mismos fue de conocimiento general común en Australia o en cualquier otro lugar a la fecha de esta memoria descriptiva.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la reducción del nivel de agua, dióxido de carbono y óxido nitroso en una corriente de aire de alimentación antes de la destilación criogénica, comprendiendo la corriente de aire de alimentación de 100 a 1000 ppm de CO₂, comprendiendo el proceso :

a) hacer pasar la citada corriente de aire de alimentación a una temperatura de alimentación y a una presión de alimentación de 2 bar (200 kPa) a 50 bar (5000 kPa) en una dirección de alimentación a través de un primer adsorbente (34, 34') que está seleccionado de alúmina o de alúmina impregnada y cuya selectividad de la ley de Henry para el CO₂ sobre el N₂O medida a 30° C es al menos 12,5, y posteriormente a través de un segundo adsorbente (36, 36'), cuya constante de la Ley de Henry para la adsorción de CO₂ medida a 30° C es menor que 1020 mmol / g / atm y cuya selectividad de la ley de Henry para el CO₂ sobre N₂O medida a 30° C es como máximo 5;

b) cesar después de un primer período de tiempo el paso de la citada corriente de aire de alimentación a los citados primer (34, 34') y segundo (36, 36') adsorbentes;

c) despresurizar el gas en contacto con el primer (34, 34') y segundo (36, 36') adsorbentes a una segunda presión más baja que la presión de alimentación y comprendida en el rango de 0,5 bar (5 kPa) a 2 bar (kPa) ;

d) hacer pasar un gas de regeneración calentado a la segunda presión y a una temperatura que está comprendida entre 20° C y 80° C a al menos el segundo adsorbente (36, 36') en una dirección opuesta a la dirección de alimentación durante un segundo período de tiempo y, posteriormente, hacer pasar un segundo gas de regeneración a la segunda presión y a una temperatura menor que la temperatura del gas de regeneración calentado al primer (34, 34') y segundo (36, 36') adsorbentes en una dirección opuesta a la dirección de alimentación durante un tercer período de tiempo;

e) dejar de pasar gas de regeneración al primer (34, 34') y segundo (36, 36') adsorbentes;

f) volver a presurizar el gas en contacto con el primer (34, 34') y segundo (36, 36') adsorbentes a la presión de alimentación; y

g) repetir las etapas a) a f),

en el que el segundo adsorbente (36, 36') ocupa del 25% al 40% en volumen del volumen total del primer (34, 34') y segundo (36, 36') adsorbentes, en el que la temperatura del gas de regeneración calentado es de 10° C a 60° C más alta que la temperatura de alimentación o la temperatura del segundo gas de regeneración, la que sea mayor, en el que el volumen del primer adsorbente (34, 34') se selecciona de manera que la zona de transferencia de masa para el agua nunca se extienda más allá del límite entre el primer y segundo adsorbente durante el funcionamiento normal, la relación molar de gas de regeneración suministrado durante la etapa d) al aire de alimentación suministrado durante la etapa a) es de 0,2 a 0,8, y **caracterizado por que:**

el primer período de tiempo es de al menos 30 min;

el método comprende medir la concentración de CO₂ en el extremo de aguas abajo del segundo adsorbente durante la etapa (a); y en el que el aire de alimentación se interrumpe después del primer período de tiempo de acuerdo con la etapa b) cuando el valor medida de CO₂ en el extremo de aguas abajo del segundo adsorbente es menor que o igual a 100 ppb;

el segundo período de tiempo está comprendido entre 2 minutos y 30 minutos;

el tercer período de tiempo está comprendido entre 10 y 40 min.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el primer período de tiempo es de 30 a 60 minutos.

3. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que la temperatura del gas de regeneración calentado es de 30 a 70° C.

4. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en el que el segundo período de tiempo es de 10 a 20 minutos.

5. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en el que la temperatura del segundo gas de regeneración no es superior en más de 5° C a la temperatura de alimentación.

6. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que el primer adsorbente (34, 34') ocupa del 60 - 75% en volumen del volumen total del primer (34, 34') y segundo (36, 36') adsorbentes.

7. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que el segundo adsorbente (36, 36') ocupa del 28% al 35% en volumen del volumen total ocupado por el primer y segundo adsorbentes.

8. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que el segundo adsorbente (36, 36') se selecciona de zeolita NaX que tiene una relación Si / Al de 1,15 o mayor y zeolita 5A.

9. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que el nivel de óxido nitroso aguas abajo del segundo adsorbente (36, 36') es como máximo el 18% de su nivel original en la corriente de aire de alimentación.

10. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en el que la relación molar del gas de regeneración calentado y el segundo gas de regeneración suministrado durante la etapa d) al aire de alimentación suministrado durante la etapa a) es de 0,3 a 0,5.

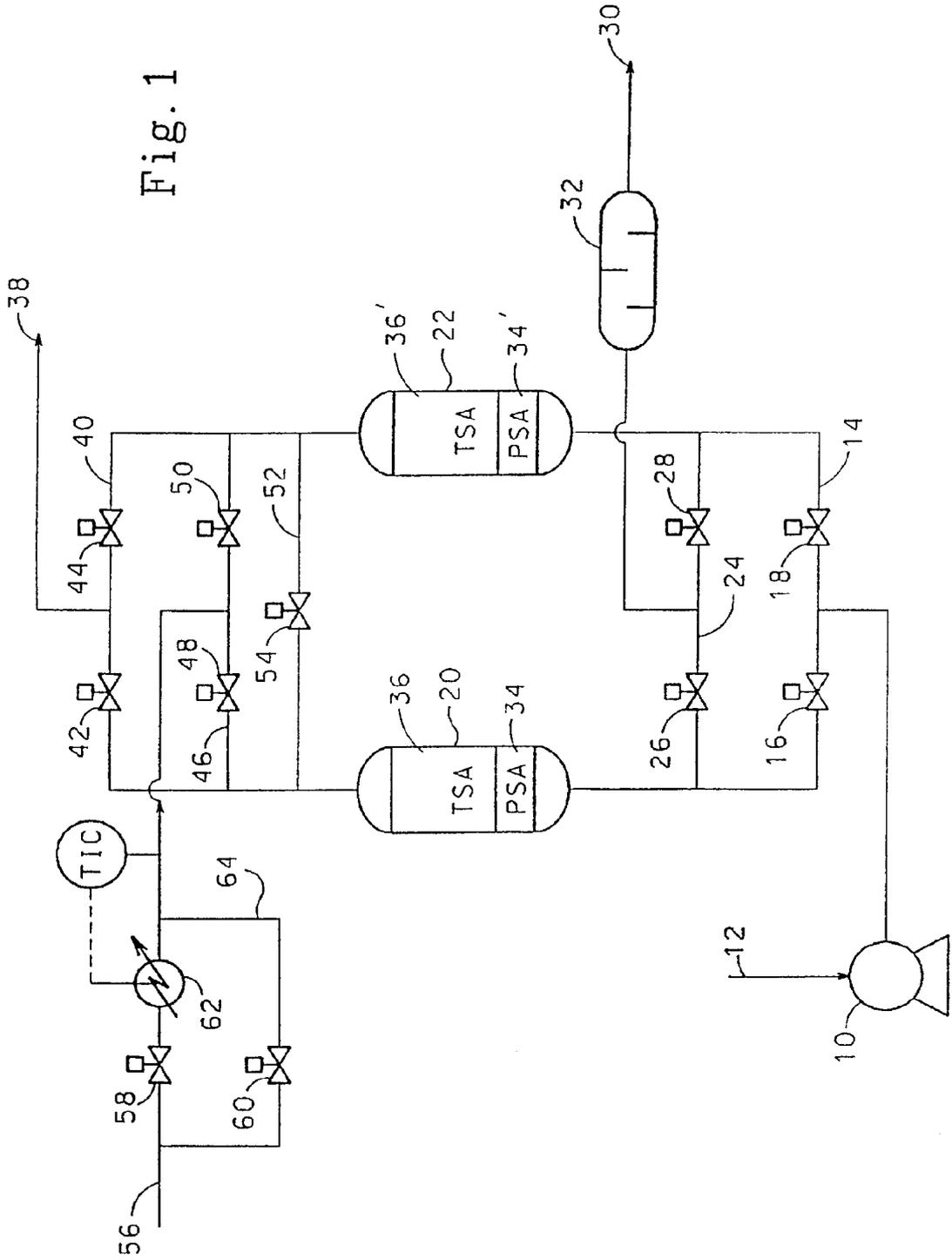


Fig. 1

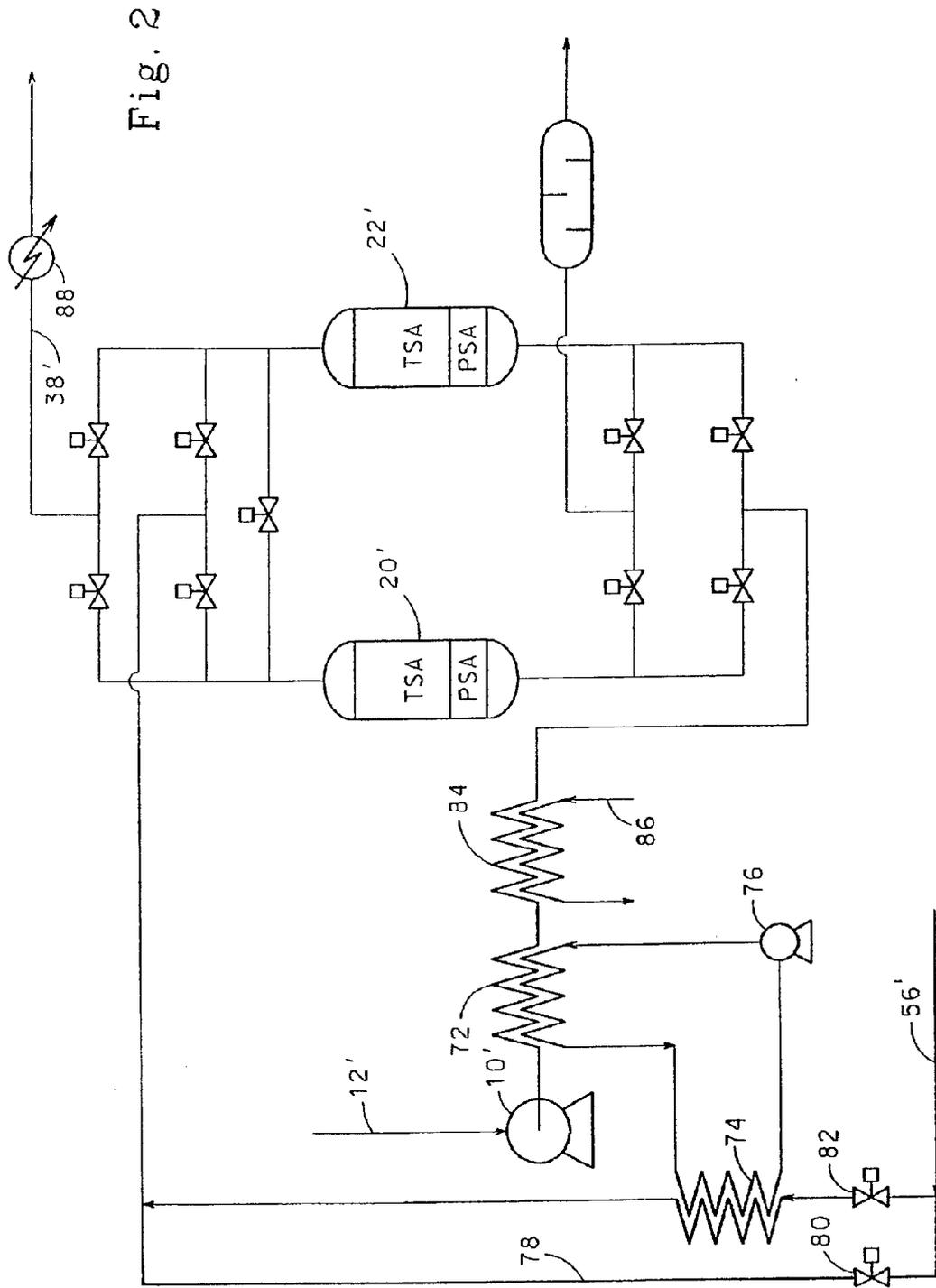


Fig. 2

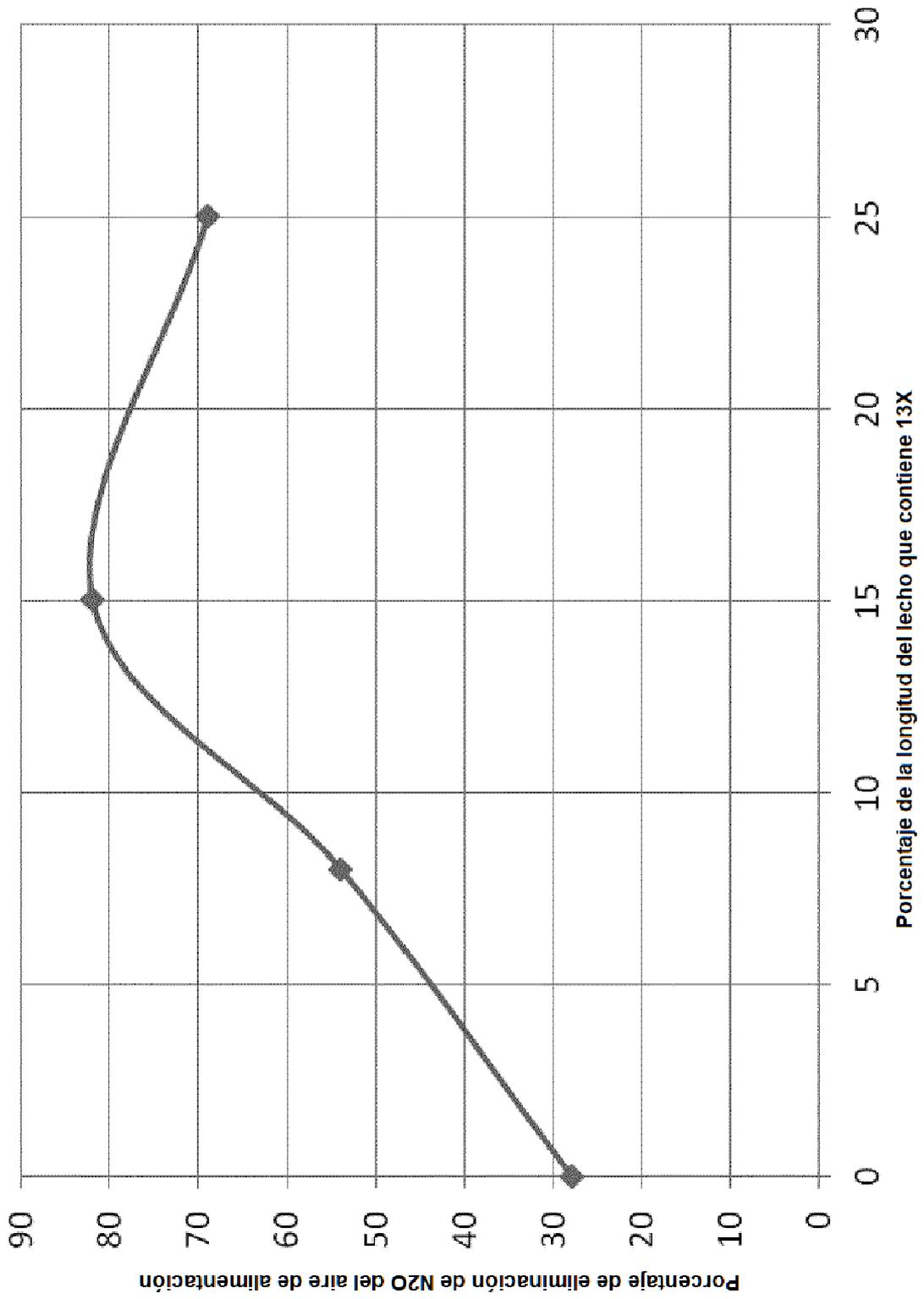


FIG. 3

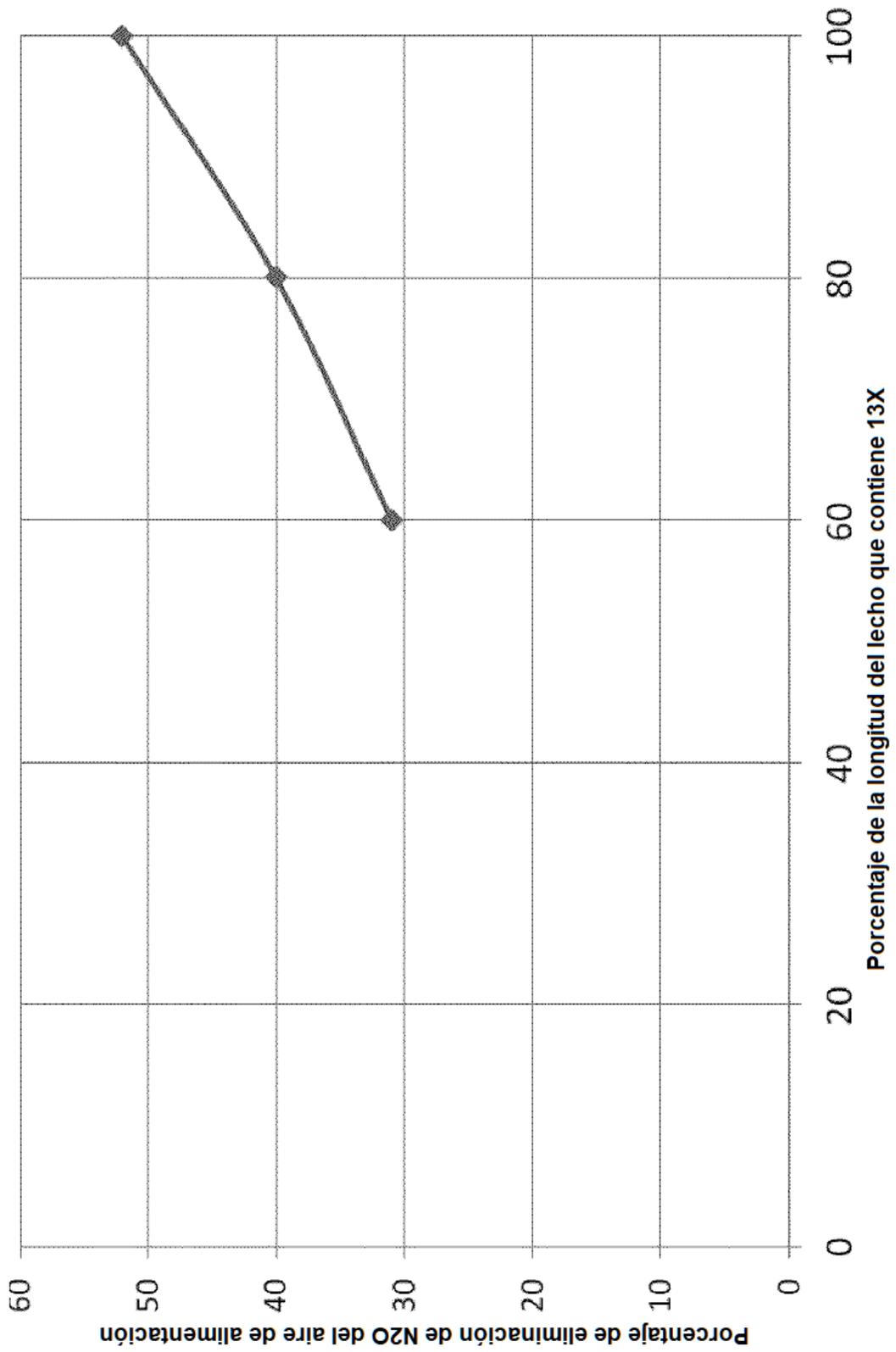


FIG. 4

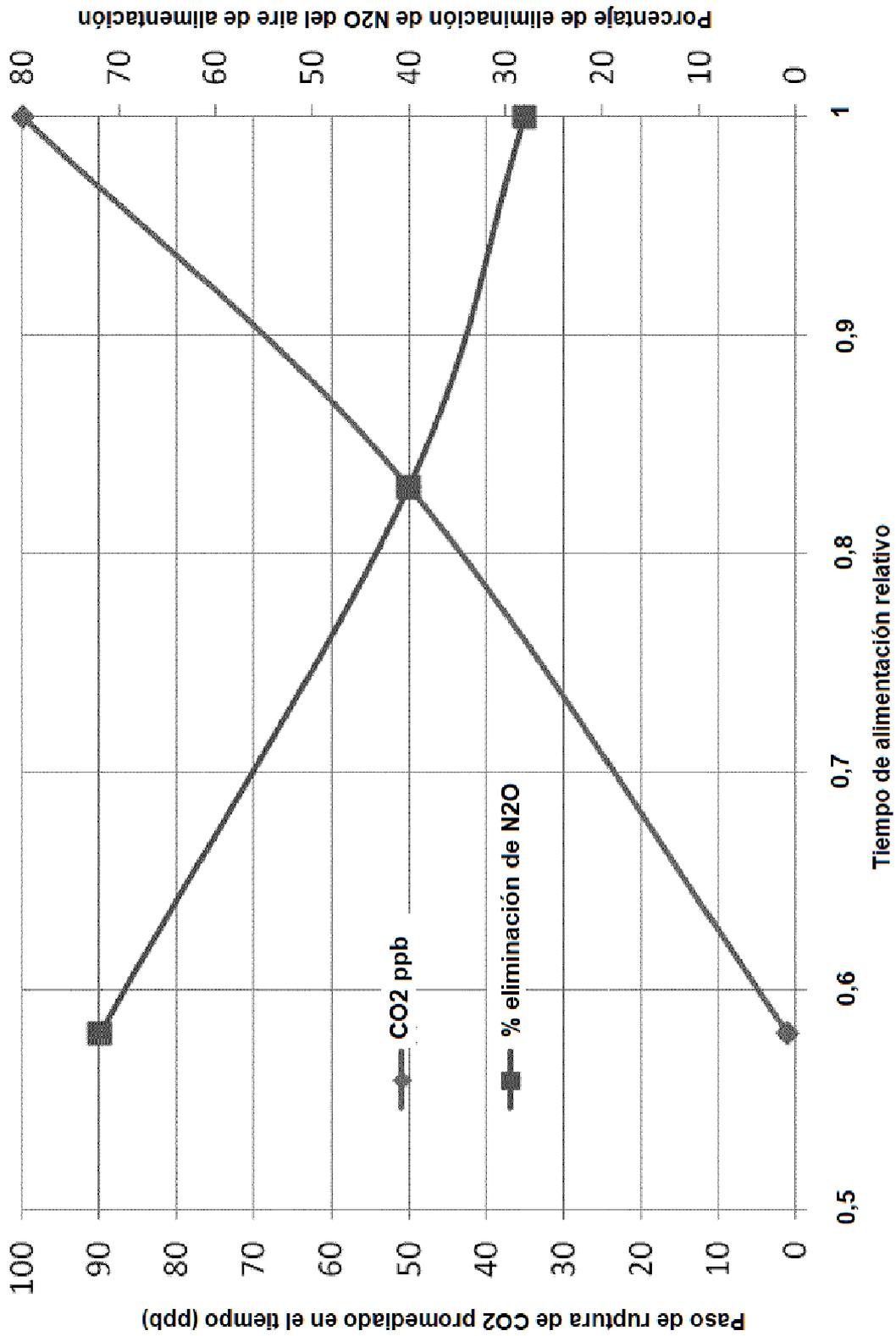


FIG. 5

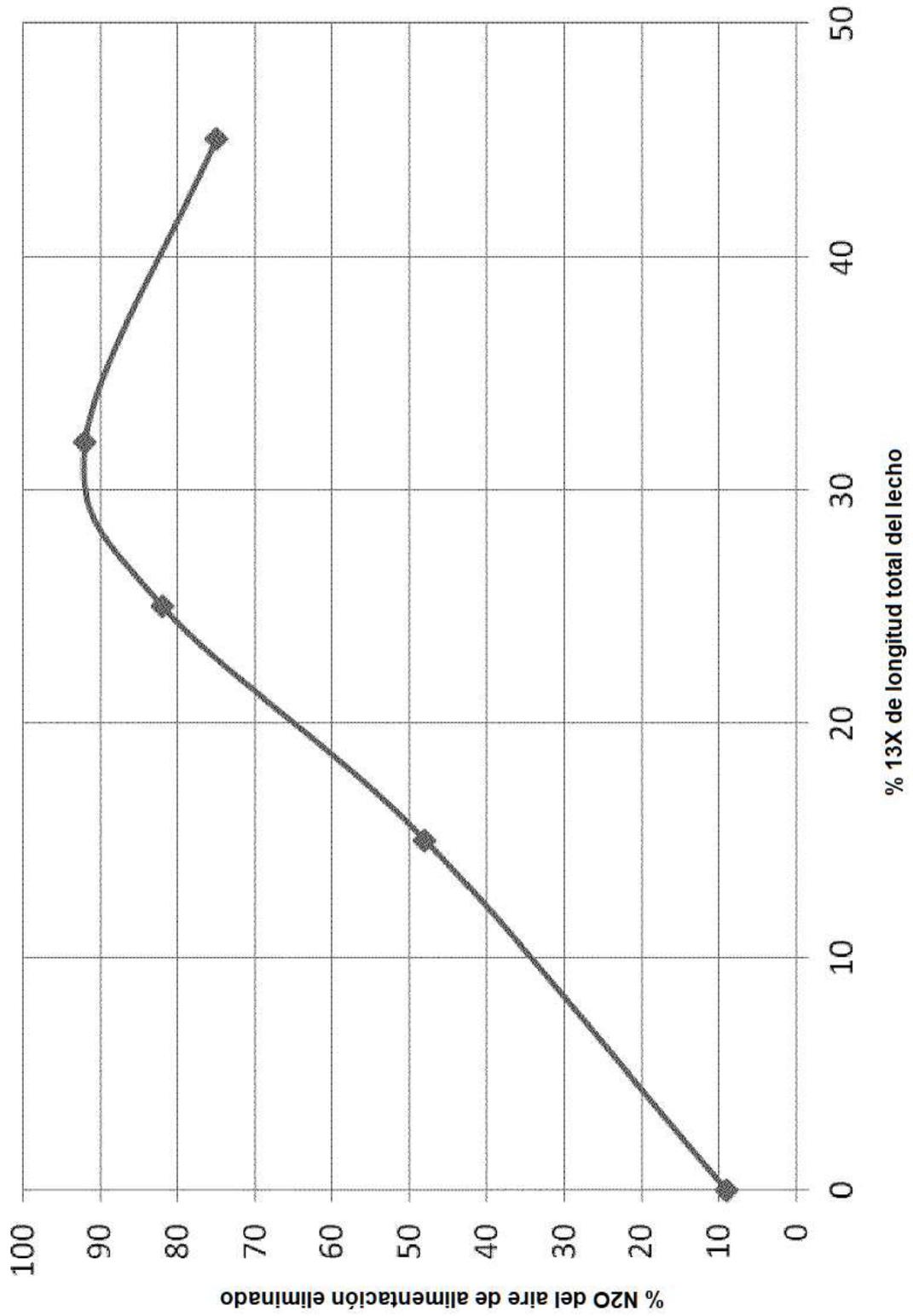


FIG. 6

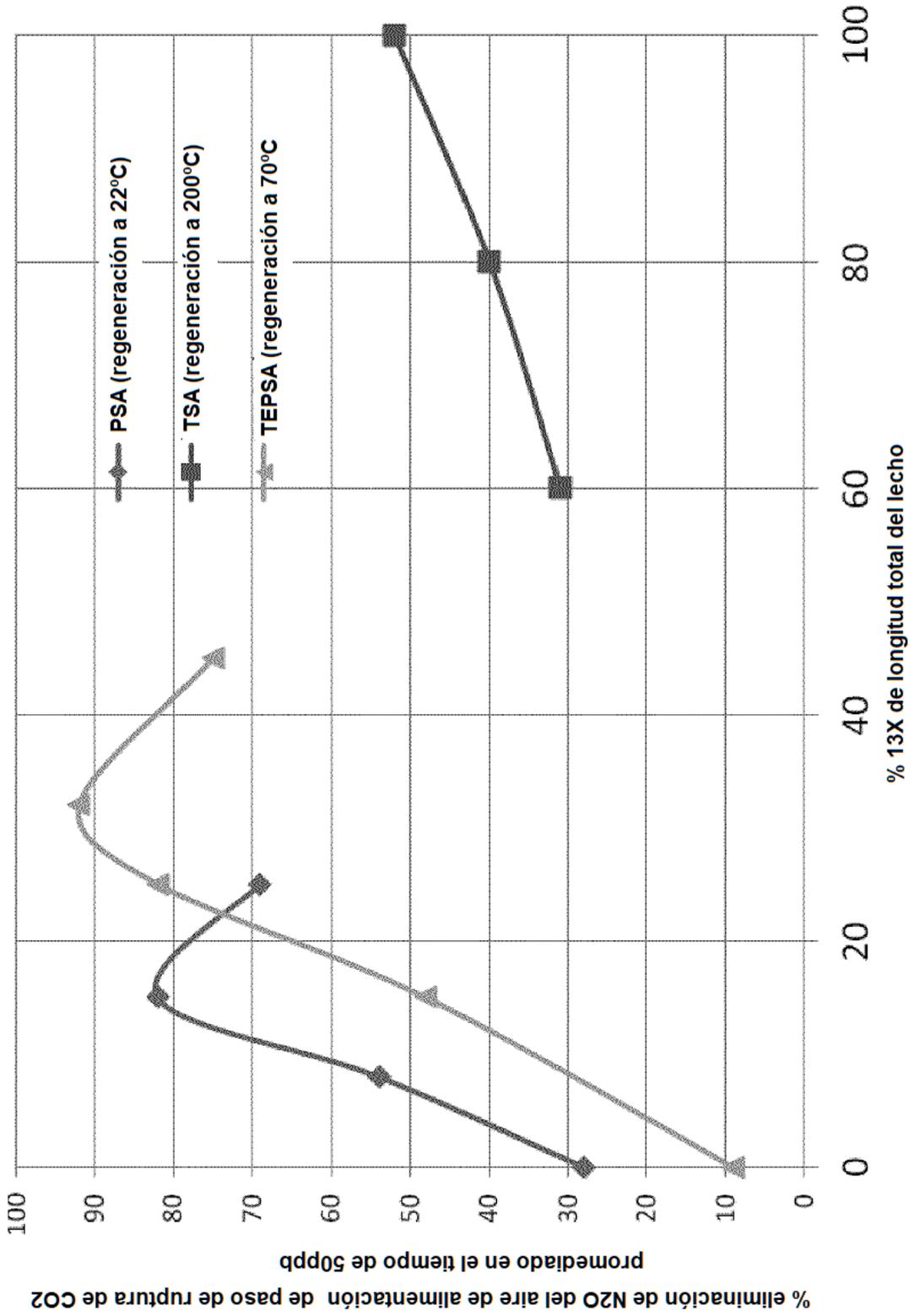


FIG. 7