

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 283**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/04** (2006.01)

**F25J 3/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2014** **E 14168597 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018** **EP 2803401**

54 Título: **Purificación de aire**

30 Prioridad:

**16.05.2013 US 201313895632**

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

**10.12.2018**

73 Titular/es:

**AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. (100.0%)**  
**7201 Hamilton Boulevard**  
**Allentown, PA 18195-1501, US**

72 Inventor/es:

**KALBASSI, MOHAMMAD ALI;**  
**FINOT, ANTHONY;**  
**GOLDEN, TIMOTHY CHRISTOPHER;**  
**RAISWELL, CHRISTOPHER JAMES y**  
**BOTELHO, ANN MARIE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 693 283 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 criogénica del aire.

10 La separación criogénica del aire requiere una etapa de purificación previa para la eliminación de materiales peligrosos y de alto punto de ebullición. Los principales componentes del aire de alto punto de ebullición incluyen agua y dióxido de carbono. Si no se logra la eliminación de estas impurezas del aire ambiente de alimentación, entonces el agua y el dióxido de carbono pueden separarse por congelación en las secciones frías del proceso de separación, tales como intercambiadores de calor y el sumidero de oxígeno líquido (LOX). Esto puede causar una caída de presión, variaciones de flujo y problemas operativos. También se deben recuperar diversos materiales peligrosos, que incluyen el acetileno y otros hidrocarburos. Los hidrocarburos de alto punto de ebullición, si no se eliminan, pueden concentrarse en la sección LOX de la columna, dando como resultado un posible peligro de explosión.

20 Se sabe que los óxidos de nitrógeno también deben 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 potencial problema de operación debido a la formación de sólidos en la columna y 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 golpes. 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 se eliminan deseablemente antes de la separación criogénica de aire.

30 La purificación previa del aire usualmente se lleva a cabo mediante procesos de limpieza por adsorción. Estos pueden operar por adsorción de oscilación térmica (TSA) como se describe en los documentos US4541851 y 5137548 o en U. Gemmingen ("Designs of Adsorptive Driers in Air Separation Plants" Reports on Technology 54/1994, Linde), mediante adsorción por oscilación de presión (PSA) como se describe en los documentos US4711645, US5232474 o en C.W. Skarstrom ("Heatless Fractionation of Gases over Solid Adsorbents" vol II, 95, N.W. Li (Ed), CRC Press, Cleveland, Ohio 1972), o mediante variantes de esos procesos tales como PSA térmicamente mejora (TEPSA) como se describe en el documento US 5614000 o TPSA como se describe en el documento US5855650.

40 En general, la purificación previa del aire se lleva a cabo por adsorción de los componentes gaseosos contaminantes del aire por adsorción sobre un adsorbente sólido con regeneración periódica del adsorbente. En tales métodos, el aire se alimenta 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 gaseosos eliminados en el adsorbente no será uniforme, sino que será más alta en el extremo aguas arriba del lecho adsorbente e irá progresivamente disminuyendo a través de una zona de transferencia de materia en el adsorbente. Si el proceso se lleva a cabo de manera indefinida, la zona de transferencia de materia se moverá progresivamente aguas abajo en el lecho adsorbente hasta que el componente que se va a eliminar salga a través del extremo aguas abajo del lecho. Antes de que esto ocurra, es necesario regenerar el adsorbente.

50 En los sistemas de adsorción por oscilación de presión (PSA), esto se hace deteniendo el flujo en el adsorbente del gas que se va a tratar, despresurizando el adsorbente y, generalmente, haciendo pasar un flujo de un gas regenerante de bajo contenido del componente adsorbido en el lecho a través del lecho en contracorriente a la dirección de alimentación del producto. Cuando el componente que se está eliminando se adsorbe mientras el lecho está en operación, el proceso de adsorción generará calor de adsorción que provocará que un pulso de calor avance aguas abajo a través del adsorbente. Durante el proceso de regeneración, debe suministrarse calor para desorber el componente gaseoso que ha sido adsorbido en el lecho. En PSA, uno de los objetivos es comenzar la regeneración antes de que el pulso de calor haya alcanzado el extremo aguas abajo del lecho; la dirección de desplazamiento del pulso de calor se invierte mediante el flujo en contracorriente del gas regenerante y el calor derivado de la adsorción del componente gaseoso en cuestión se usa para desorber el componente durante la regeneración. Por lo tanto, se evita tener que suministrar calor durante la etapa de regeneración. Sin embargo, el corto tiempo del ciclo (tiempo de alimentación de típicamente 10-15 min) utilizado para evitar el pulso de calor que sale del lecho adsorbente requiere despresurización frecuente del lecho, durante la cual el gas de alimentación se ventea y se pierde ("pérdida por conmutación "). Además, es habitual utilizar dos lechos adsorbentes, uno en operación mientras el otro es regenerado. La despresurización y regeneración de un lecho tiene que ocurrir durante el corto tiempo durante el cual el otro lecho está en operación, y la represurización rápida puede conducir a variaciones transitorias en los flujos de alimentación y de producto que pueden afectar negativamente al funcionamiento de la planta.

Un procedimiento alternativo se conoce 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 deja que el pulso de calor mencionado anteriormente salga del extremo aguas abajo del lecho adsorbente durante el período de alimentación o en operación. Para lograr la regeneración, por lo tanto, es necesario suministrar calor para desorber el componente gaseoso adsorbido. Con este fin, el gas de regeneración utilizado se calienta durante un período para producir un pulso de calor que se mueve a través de la 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 pulso de calor a través del lecho hacia el extremo 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 enfriar previamente el aire a tratar para minimizar la cantidad de agua que tiene que adsorberse en el lecho, lo que aumenta aún más los costes de la planta y de la energía.

En un método típico de prepurificación de aire por TSA, 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. Dado que el agua es la más fuertemente adsorbida de las dos especies, usualmente los lechos se operan hasta que el dióxido de carbono comienza a salir a través del lecho adsorbente. En la corriente de aire de alimentación está presente más CO<sub>2</sub> que N<sub>2</sub>O, pero dado que 13X tiene una mayor capacidad para CO<sub>2</sub> que para N<sub>2</sub>O, si los lechos son operados hasta el punto de ruptura del CO<sub>2</sub>, saldrán del lecho cantidades significativas de N<sub>2</sub>O, 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 mediante 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 costes de la planta son altos debido a la duplicación de columnas y la necesidad de equipo adicional para llevar a cabo ambos sistemas de regeneración de los lechos respectivos.

Wenning ("Nitrous oxides in Air Separation Plants" U. Wenning, Proceedings from MUST 96, pp 32-36) describe cómo el dióxido de carbono puede desplazar el óxido nitroso ya adsorbido de un adsorbente tipo zeolita, causando que el punto de ruptura del óxido nitroso se produzca a una concentración mayor que la del aire ambiente.

El documento US5919286 enseña que para la eliminación de óxidos de nitrógeno en un proceso de PSA puede usarse una capa de zeolita (17% en volumen) en el extremo del producto (aguas abajo) de un lecho de alúmina.

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 usa un lecho adsorbente de tres capas, con una primera capa, por ejemplo de alúmina, que principalmente absorbe agua, una segunda capa, por ejemplo de 13X, que principalmente adsorbe dióxido de carbono, y una tercera capa, por ejemplo de CaX, que principalmente adsorbe óxido nitroso.

El documento US5846295 describe un proceso de TSA para la eliminación de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en el que se usa alúmina impregnada, en algunos casos en combinación con una zeolita tal como 13X en el extremo del producto del lecho. El proceso se opera hasta el punto de ruptura del CO<sub>2</sub> en el final del lecho, y la relación de tiempo de calentamiento a tiempo en operación requerida para desorber el CO<sub>2</sub> y el agua adsorbida en el lecho está entre 54% y 38%.

El documento US5614000 describe un proceso para eliminar agua y CO<sub>2</sub> del aire en el que un lecho adsorbente, que preferiblemente contiene sólo alúmina, puede regenerarse parcialmente por TSA y parcialmente por PSA, regenerándose la parte del adsorbente que adsorbe agua (la parte de aguas arriba) por PSA, mientras que el resto se regenera por TSA utilizando una temperatura del gas de regeneración de alrededor de 70° C. Tal proceso se conoce con el acrónimo TEP SA. Este proceso se opera hasta el punto de ruptura del CO<sub>2</sub> en el final del lecho, y la relación de tiempo de calentamiento a tiempo en operación requerida para desorber el CO<sub>2</sub> y el agua adsorbida en el lecho es típicamente de aproximadamente 33% (las tablas 2 y 3 muestran el tiempo de calentamiento/tiempo en operación) de 10/30 = 0,33).

El documento US5855650 describe un proceso para la eliminación de agua y CO<sub>2</sub> 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 sola capa enteramente de alúmina, es regenerado por TSA usando una temperatura del gas de alrededor de 100° C en la parte de aguas abajo, mientras que la parte de aguas arriba sobre la que se adsorbe el agua se regenera parcialmente por TSA y parcialmente por PSA. Tal proceso se conoce con el acrónimo TPSA. Este proceso

se opera hasta el punto de ruptura del CO<sub>2</sub> en el final del lecho, y la relación del tiempo de calentamiento al tiempo en operación requerida para desorber el CO<sub>2</sub> y el agua adsorbida en el lecho es 46% y 35% en los Ejemplos 2 y 3, respectivamente.

5 El documento WO2013/178279 describe un método de eliminación de óxido nitroso, dióxido de carbono y agua de una corriente de aire de alimentación en el que la corriente de aire de alimentación pasa a través de un primer adsorbente que tiene una selectividad según la ley de Henry para CO<sub>2</sub> respecto a N<sub>2</sub>O de al menos 12,5 y un segundo adsorbente, que ocupa del 25% al 40% en volumen del volumen total del primer y  
10 segundo adsorbente, cuya constante de la Ley de Henry para la adsorción de CO<sub>2</sub> es inferior a 1020 mmol/g/atm y cuya selectividad según la ley de Henry para CO<sub>2</sub> respecto a N<sub>2</sub>O es como máximo 5, en el cual la regeneración de los adsorbentes es por medio de un primer gas de regeneración que tiene una temperatura de entre 20° C y 80° C y 10° C a 60° C mayor que la temperatura del gas de alimentación y posteriormente un segundo gas de regeneración que tiene una temperatura menor que el primer gas de regeneración.

15 El documento WO2005/000447 describe un proceso en el que el uso de un adsorbente a través del cual se proporcionan patrones de flujo radial permite una reducción del tiempo de ciclo para un proceso de TSA para la eliminación de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O de una corriente de alimentación de aire, y también la reducción de pérdidas de calor y por lo tanto una mayor eficiencia del proceso. El uso de un lecho radial es importante para evitar la  
20 pérdida de calor en las partes externas del depósito adsorbente.

El documento CA804391 se refiere a un proceso de secar aire, y enseña que puede usarse eficientemente un lecho desecante a pesar de las fluctuaciones en el nivel de humedad en el aire de alimentación monitorizando la posición del frente de adsorción de agua dentro del lecho y regenerando el lecho una vez  
25 que el frente haya alcanzado una posición elegida dentro del lecho.

El documento EP1961477 describe un método de purificación para aire de alimentación en la separación criogénica del aire que incluye purificar el aire de alimentación usando un método TSA, donde la región completa de una capa adsorbente de dióxido de carbono empaquetada en una columna de adsorción se usa  
30 como una zona de transferencia de materia del CO<sub>2</sub>. También se describe un aparato que tiene al menos dos columnas de adsorción, y un adsorbente de humedad y un adsorbente de CO<sub>2</sub> empaquetado en las columnas, donde la cantidad empaquetada del adsorbente de CO<sub>2</sub> es la misma que la cantidad del adsorbente de CO<sub>2</sub> ocupada por la zona de transferencia de materia del CO<sub>2</sub> al final de la etapa de adsorción.

35 Se sabe que, en ciertas ubicaciones, la concentración ambiental de CO<sub>2</sub> presente en el aire ha aumentado considerablemente en comparación con las concentraciones que los procesos de la técnica anterior han tenido que abordar. Por ejemplo, cuando una planta de separación de aire está ubicada en un área donde hay industria pesada, es frecuente que se observe una concentración elevada de CO<sub>2</sub> en el aire.

40 La selectividad exhibida por un adsorbente para un gas en comparación con la de otro gas se puede expresar como la relación de las constantes de la Ley de Henry (pendientes iniciales de las isotermas) para los dos gases a 30° C.

45 La presente invención pretende proporcionar un método de eliminación de altas concentraciones de agua, dióxido de carbono y óxido nitroso, y preferiblemente también hidrocarburos tales como propano, etileno, propileno, acetileno y/o butano, presentes en el aire ambiente. En particular, un objetivo de la presente invención es proporcionar niveles más elevados de eliminación de N<sub>2</sub>O que los obtenidos en los procedimientos descritos en los documentos US5846295, US5614000, US5855650 y WO2005/000447. Sin el  
50 uso de CaX como la capa adsorbente final, si los TSA en la bibliografía se operan, como se enseñó, hasta el punto de ruptura del CO<sub>2</sub>, entonces la eliminación de N<sub>2</sub>O será menor que 30-70% dependiendo de las condiciones operativas y los esquemas de estratificación del lecho.

55 Es un objetivo adicional de la presente invención proporcionar un método mediante el cual el grado de avance del óxido nitroso y, cuando están presentes, de los hidrocarburos esté relacionado con la concentración de dióxido de carbono dentro del adsorbente, de manera que asegurando que la concentración de dióxido de carbono en el punto escogido del lecho adsorbente está por debajo de un umbral deseado, se asegure que la concentración de óxido nitroso, y, cuando están presente, de los hidrocarburos, también esté por debajo de un umbral deseado.

60 Es un objetivo adicional de la presente invención proporcionar un método más económico para tratar grandes volúmenes de aire por unidad de volumen de lecho que el proporcionado en el documento WO2013/178279.

Es un objetivo adicional de ciertas realizaciones de la presente invención reducir la relación de tiempo de calentamiento a tiempo en operación en comparación con los procesos de la técnica anterior que usan regeneración térmica de al menos parte del lecho adsorbente.

5 Es un objetivo adicional de la presente invención evitar el uso de adsorbentes muy sensibles al agua tales como CaX. Como 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 la operación para garantizar que no entre en  
10 contacto con el agua, particularmente cuando se usa un calentador de vapor de agua para suministrar el gas de regeneración calentado. Además, cuando se utilizan temperaturas superiores a 220° C para regenerar CaX con el fin de eliminar cualquier agua adsorbida, evitar este adsorbente permite evitar el uso de un calentador eléctrico además del calentador de vapor de agua.

Es un objetivo de la presente invención permitir que una instalación de planta existente para TSA que use un lecho de tres capas para la eliminación de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O se actualice para proporcionar la eliminación de  
15 N<sub>2</sub>O sin el uso de CaX y sin necesidad de aumentar el tamaño del lecho adsorbente.

Es un objetivo adicional de ciertas realizaciones de la presente invención reducir la relación molar de purga a aire utilizada, es decir, reducir para el lecho adsorbente la cantidad de gas de regeneración requerida en comparación con la cantidad de gas de alimentación suministrada durante el tiempo en operación, en  
20 comparación con las típicas de los procesos de PSA o TEPESA.

Otro objetivo más de ciertas realizaciones de la invención es proporcionar un método para determinar las condiciones bajo las cuales la eliminación de N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y agua puede realizarse con un conjunto dado de adsorbentes para asegurar un grado deseado de eliminación de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O y H<sub>2</sub>O.  
25

Es un objetivo adicional de ciertas realizaciones de la presente invención proporcionar un intervalo de condiciones operativas que permita extender el tiempo en operación del lecho adsorbente, reduciendo así las pérdidas por conmutación, y/o reduciendo el caudal de regeneración requerido.

30 Es un objetivo adicional de ciertas realizaciones de la presente invención proporcionar una mejora a un aparato existente para que pueda proporcionar una mejor eliminación de óxido nitroso.

Es un objetivo adicional de la presente invención proporcionar un aparato y condiciones bajo las cuales se puedan eliminar concentraciones elevadas de CO<sub>2</sub> y/o N<sub>2</sub>O presentes en una corriente de aire de alimentación.  
35

#### BREVE SUMARIO

Los presentes inventores han buscado proporcionar condiciones bajo las cuales la eliminación de CO<sub>2</sub> y agua de una corriente de aire de alimentación, más la reducción en un grado deseado de la concentración de N<sub>2</sub>O en esa corriente de aire de alimentación, se pueden lograr sin el uso de adsorbentes muy sensibles al agua y costosos y sin incurrir en grandes pérdidas por conmutación o que requieran temperaturas de regeneración excesivamente altas. Con este objetivo en mente, los inventores se propusieron determinar si se podían lograr condiciones eficientes para la reducción de las concentraciones de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O y agua en un lecho que tiene un primer adsorbente tal como alúmina y un segundo adsorbente tal como 13X. Hacer esto es contrario a las enseñanzas de, por ejemplo, el documento EP0992274, que enseña que se requiere una tercera capa de un adsorbente que tenga una alta selectividad N<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>, tal como CaX, además de los dos primeros adsorbentes, para que los óxidos de nitrógeno se puedan eliminar.  
45

Con referencia a la Figura 1, los presentes inventores han determinado las curvas de ruptura para el óxido nitroso y el dióxido de carbono sobre un lecho adsorbente que comprende 320 mm de alúmina y 705 mm de 13X, usando una concentración de alimentación de 500 ppm de CO<sub>2</sub> y 320 ppm de N<sub>2</sub>O. Los analizadores que miden la concentración de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O se colocaron en la salida (es decir, el extremo aguas abajo) del lecho 13X. Se puede ver que, si este adsorbente permanece en operación hasta el punto de ruptura del dióxido de carbono (1 ppm) a aproximadamente 390 min, como se enseña en la técnica anterior, cabría esperar una concentración de N<sub>2</sub>O que salga del lecho de al menos 475 ppb, que es una mayor concentración de ruptura que la concentración de alimentación, ya que se sabe que el dióxido de carbono, cuando se adsorbe conjuntamente con el óxido nitroso, desplaza al N<sub>2</sub>O ya adsorbido, causando que un pulso de alta concentración de N<sub>2</sub>O abandone el lecho inmediatamente antes de la ruptura del CO<sub>2</sub>.  
50

Los presentes inventores se han dado cuenta de que, si se proporciona espacio en el lecho de 13X para la adsorción de N<sub>2</sub>O solo, este desplazamiento por CO<sub>2</sub> no ocurre, por lo que pueden eliminarse eficazmente con 13X tanto CO<sub>2</sub> como N<sub>2</sub>O, y las características de transferencia de materia de los dos adsorbatos pueden modelarse como si los dos fueran adsorbidos de forma independiente. Cuando la cantidad de 13X que se requeriría para adsorber el 95% del N<sub>2</sub>O esperado en una corriente de aire de alimentación típica se calculó a partir de las capacidades y parámetros conocidos del adsorbente y se comparó con la cantidad de CaX requerida para el mismo propósito, se encontró que para este conjunto particular de condiciones de  
65

proceso, el volumen de 13X proporcionado para la adsorción de N<sub>2</sub>O solo debería ser aproximadamente el doble del CaX proporcionado en el aparato de la técnica anterior según el documento EP0992274. Por lo tanto, se pueden calcular las proporciones requeridas de alúmina y 13X (o adsorbentes adecuados alternativos como se define a continuación) para eliminar el grado deseado de agua, dióxido de carbono y

5 óxido nitroso, en función de las concentraciones de alimentación esperadas de esos componentes y el tiempo en operación pretendido para el aparato, calculando la cantidad de alúmina más 13X necesaria para eliminar todo el agua (en el alúmina solamente) y 99% del CO<sub>2</sub> (en alúmina y 13X), y luego agregar la cantidad de 13X calculada que se requiere calculada para eliminar la cantidad deseada de N<sub>2</sub>O.

10 Los presentes inventores se enfrentaron entonces al problema de determinar cuándo necesitaría regenerarse el lecho adsorbente, es decir, el punto en el que se rebasaría la concentración máxima deseada de ruptura de N<sub>2</sub>O a través del lecho. Típicamente, los métodos de la técnica anterior se operan hasta la ruptura del CO<sub>2</sub> del lecho, lo cual no es práctico aquí como se explicó anteriormente. La medición de la ruptura del N<sub>2</sub>O sería posible, pero poco práctica de realizar con precisión, dada la concentración mucho

15 menor de N<sub>2</sub>O presente en la corriente de aire de alimentación (concentración de ppb en lugar de ppm). En el grado deseado de eliminación de N<sub>2</sub>O, la concentración de CO<sub>2</sub> que atraviesa el lecho sería cero o muy pequeña (véase, por ejemplo, la Figura 1 a 240 min), y por lo tanto tampoco es práctico determinar el tiempo en operación en base a una concentración de salida de CO<sub>2</sub>. Por lo tanto, los presentes inventores decidieron monitorizar la concentración de CO<sub>2</sub> en una posición elegida dentro del lecho adsorbente, correlacionando la concentración de N<sub>2</sub>O máxima deseada a la salida del lecho con la concentración de CO<sub>2</sub> en la posición elegida dentro de ese lecho. El tiempo en operación puede determinarse mediante la

20 detección de la concentración de CO<sub>2</sub> correlacionada por el analizador dentro del lecho adsorbente. La correlación de la concentración de CO<sub>2</sub> y la concentración de N<sub>2</sub>O puede determinarse colocando un analizador de CO<sub>2</sub> dentro del lecho adsorbente y un analizador de N<sub>2</sub>O a la salida del lecho adsorbente, y relacionando la concentración medida por cada analizador en un tiempo en operación dado. Alternativamente, el tiempo en operación para un lecho adsorbente dado puede seleccionarse basándose en la concentración de N<sub>2</sub>O en el punto de ruptura dada en un estudio como el representado en la Figura 1, y puede colocarse un analizador de CO<sub>2</sub> dentro del lecho y determinarse la concentración detectada por ese analizador al final del tiempo en operación. Se puede deducir una posición adecuada del analizador de CO<sub>2</sub> a partir de las cantidades relativas esperadas de los adsorbentes que es probable que estén ocupadas por CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O, en función de las curvas de ruptura para el sistema dado, tal como en la Figura 1.

En un primer aspecto, la presente invención proporciona un método para determinar las condiciones para la reducción, antes de la destilación criogénica, de la concentración de agua, dióxido de carbono y óxido

35 nitroso en una corriente de aire de alimentación en un procedimiento que comprende:

(a) pasar dicha corriente de aire de alimentación a una presión de alimentación en una dirección de alimentación a través de un primer adsorbente que tiene una selectividad según la ley de Henry para el dióxido de carbono respecto al óxido nitroso medida a 30° C de al menos 12,5, y posteriormente a

40 través de un segundo adsorbente cuya constante de la ley de Henry para la adsorción de N<sub>2</sub>O medida a 30° C es menor que 500 mmol/g/atm y cuya selectividad según la Ley de Henry para el CO<sub>2</sub> respecto al N<sub>2</sub>O es como máximo 5;

(b) dejar de pasar dicha corriente de alimentación a dicho primer y segundo adsorbente después de un primer período de tiempo;

45 (c) despresurizar el gas en contacto con el primer y segundo adsorbente a una segunda presión menor que la presión de alimentación;

(d) pasar gas de regeneración a la segunda presión y a una primera temperatura que está en el intervalo de 140 a 220° 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 el gas de

50 regeneración a la segunda presión y a una segunda temperatura menor que la primera temperatura por el segundo y primer adsorbente en una dirección opuesta a la dirección de alimentación durante un tercer período de tiempo;

(e) dejar de pasar el gas de regeneración por el primer y segundo adsorbente;

(f) represurizar el gas en contacto con el primer y segundo adsorbente a la presión de alimentación;

55 (g) repetir los pasos (a) a (f);

donde el primer adsorbente ocupa del 25% al 40% en volumen del volumen total ocupado por el primer y segundo adsorbente; y

60 donde la relación molar del gas de regeneración al aire de alimentación suministrado durante cada iteración de las etapas (a) a (f) es de 0,08 a 0,5;

método que comprende:

(i) colocar un analizador para la medición de la concentración de CO<sub>2</sub> en una posición elegida dentro de la longitud del segundo adsorbente;

(ii) determinar la concentración umbral medida por el analizador de CO<sub>2</sub> cuando se obtiene simultáneamente una concentración máxima deseada de N<sub>2</sub>O en el extremo aguas abajo del segundo adsorbente en la dirección de alimentación;

5 (iii) usar el resultado de la etapa (ii) para determinar la duración máxima del primer período de tiempo, de manera que la duración máxima del primer período de tiempo es el tiempo que transcurre desde que comienza a pasar la corriente de aire de alimentación por el primer y segundo adsorbente hasta la medida por el analizador de la concentración umbral determinada de CO<sub>2</sub>.

10 En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la reducción, antes de la destilación criogénica, de la concentración de agua, dióxido de carbono y óxido nitroso en una corriente de aire de alimentación, que comprende:

15 (a) pasar dicha corriente de aire de alimentación a una presión de alimentación en una dirección de alimentación a través de un primer adsorbente que tiene una selectividad según la ley de Henry para el dióxido de carbono respecto al óxido nitroso medida a 30° C de al menos 12,5, y posteriormente a través de un segundo adsorbente cuya constante de la ley de Henry para la adsorción de N<sub>2</sub>O medida a 30° C es menor que 500 mmol/g/atm y cuya selectividad según la Ley de Henry para el CO<sub>2</sub> respecto al N<sub>2</sub>O es como máximo 5;

20 (b) dejar de pasar dicha corriente de alimentación a dicho primer y segundo adsorbente después de un primer período de tiempo;

(c) despresurizar el gas en contacto con el primer y segundo adsorbente a una segunda presión menor que la presión de alimentación;

25 (d) pasar gas de regeneración a la segunda presión y a una primera temperatura que está en el intervalo de 140 a 220° 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 el gas de regeneración a la segunda presión y a una segunda temperatura menor que la primera temperatura por el segundo y primer adsorbente en una dirección opuesta a la dirección de alimentación durante un tercer período de tiempo;

30 (e) dejar de pasar el gas de regeneración por el primer y segundo adsorbente;

(f) represurizar el gas en contacto con el primer y segundo adsorbente a la presión de alimentación;

(g) repetir los pasos (a) a (f);

donde el primer adsorbente ocupa del 25% al 40% en volumen del volumen total ocupado por el primer y segundo adsorbente;

35 donde el método además comprende:

(i) colocar un analizador para la medición de la concentración de CO<sub>2</sub> en una posición elegida dentro de la longitud del segundo adsorbente; y

40 (ii) determinar la concentración umbral medida por el analizador de CO<sub>2</sub> cuando se obtiene simultáneamente una concentración máxima deseada de N<sub>2</sub>O en el extremo aguas abajo del segundo adsorbente en la dirección de alimentación;

45 donde la duración máxima del primer período de tiempo es el tiempo que transcurre desde que comienza a pasar la corriente de aire de alimentación por el primer y segundo adsorbente hasta la medida por el analizador de la concentración umbral determinada de CO<sub>2</sub>; y

donde la relación molar del gas de regeneración al aire de alimentación suministrado durante una iteración de las etapas (a) a (f) es de 0,08 a 0,5.

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

55 De manera adecuada, el primer período de tiempo es igual al tiempo que transcurre desde que comienza el paso de la corriente de aire de alimentación por el primer y segundo adsorbente hasta la medición por el analizador de la concentración umbral determinada de CO<sub>2</sub>.

60 El método y el procedimiento comprenden medir la concentración de CO<sub>2</sub> en un punto elegido dentro del lecho adsorbente, punto elegido que está aguas arriba de la salida del lecho. Esto garantiza que se obtenga un grado deseado de eliminación de N<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> monitorizando solo la concentración de CO<sub>2</sub> en lugar de la concentración (significativamente menor) de N<sub>2</sub>O. El punto de monitorización se elige para garantizar que, en el umbral de CO<sub>2</sub> detectado, hay suficiente capacidad en la zeolita restante aguas abajo del punto de monitorización para absorber la cantidad de N<sub>2</sub>O requerida para obtener el grado deseado de eliminación de N<sub>2</sub>O. Esto permite la eliminación eficiente de N<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> sin el uso de un mayor volumen de adsorbente (permitiendo una mejora de la planta sin aumentar el tamaño del lecho) en comparación con los sistemas TSA convencionales de lechos de tres capas destinados a la eliminación de N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y agua de una

corriente de aire de alimentación y sin el uso de adsorbentes caros y muy sensibles al agua, tales como CaX, para eliminar el N<sub>2</sub>O.

5 Las condiciones bajo las cuales se realiza el método se seleccionan de modo que se obtenga el grado deseado de eliminación de agua, CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O mientras se hace el uso más eficiente posible del adsorbente. Estas condiciones varían dependiendo de la concentración de alimentación de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O. En general, se considera típica una concentración de alimentación de CO<sub>2</sub> de 100-600 ppm, tal como 300-500 ppm, acompañada de una concentración de alimentación de N<sub>2</sub>O de aproximadamente 0,3 ppm.

10 Sin embargo, recientemente se ha observado que en algunas ubicaciones son típicas concentraciones de alimentación de CO<sub>2</sub> de 400-1000 ppm, tales como 400-600 ppm, acompañadas de concentraciones de alimentación de N<sub>2</sub>O de 300-800 ppb, tales como 300-600 ppb. Las condiciones bajo las cuales se realiza el método de la presente invención se pueden adaptar para permitir estos intervalos de concentración de alimentación diferentes de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O de manera que se puede obtener un bajo contenido deseado de estos dos componentes aguas abajo de los adsorbentes.

15 Se puede determinar una posición adecuada para el analizador, como se explicó anteriormente, mediante referencia a las curvas de ruptura de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O en los adsorbentes y en las condiciones de interés. Por ejemplo, usando la Figura 1, se puede ver que si el lecho se opera hasta el punto de ruptura del CO<sub>2</sub> (aprox. 390 min), todo el lecho se usa para la adsorción de CO<sub>2</sub>; si el lecho está en operación durante solo 180 m, entonces alrededor del 45% del lecho se utiliza para la eliminación de CO<sub>2</sub> y el 55% restante está disponible para eliminar el 95% del N<sub>2</sub>O de la alimentación. Por lo tanto, el analizador puede colocarse en o cerca del límite esperado entre el volumen del lecho destinado a la adsorción de CO<sub>2</sub> y el de la adsorción de N<sub>2</sub>O, aunque esto también dependerá en cierta medida de la concentración de CO<sub>2</sub> que detecte utilizando el analizador; se detectará una concentración más alta aguas arriba del punto límite. Convenientemente, la posición elegida para el analizador de CO<sub>2</sub> dentro de la longitud del segundo adsorbente está a una distancia de hasta 50%, preferiblemente hasta 45%, tal como 41% del recorrido a lo largo de la longitud del segundo adsorbente en dirección aguas abajo cuando el lecho está en operación.

20 Convenientemente, una vez que se alcanza una concentración de CO<sub>2</sub> máxima seleccionada, se regeneran el primer y segundo adsorbente. Convenientemente, la concentración de CO<sub>2</sub> máxima seleccionada es 200 ppm, preferiblemente 100 ppm, y más preferiblemente 20 ppm, tal como 1 ppm; como una materia práctica la concentración de CO<sub>2</sub> debe ser de al menos 20 ppb para ser detectada. Estos valores son concentraciones instantáneas de CO<sub>2</sub>.

25 En una realización particular no según la invención se proporciona un procedimiento para la reducción de la concentración de agua, dióxido de carbono y óxido nitroso en una corriente de aire de alimentación antes de la destilación criogénica, que comprende:

40 (a) pasar dicha corriente de aire de alimentación a una presión de alimentación en una dirección de alimentación a través de un primer adsorbente que tiene una selectividad según la ley de Henry para el dióxido de carbono respecto al óxido nitroso medida a 30° C de al menos 12,5, y posteriormente a través de un segundo adsorbente cuya constante de la ley de Henry para la adsorción de N<sub>2</sub>O medida a 30° C es menor que 500 mmol/g/atm y cuya selectividad según la Ley de Henry para el CO<sub>2</sub> respecto al N<sub>2</sub>O es como máximo 5;

45 (b) dejar de pasar dicha corriente de alimentación a dicho primer y segundo adsorbente después de un primer período de tiempo;

(c) despresurizar el gas en contacto con el primer y segundo adsorbente a una segunda presión menor que la presión de alimentación;

50 (d) pasar gas de regeneración a la segunda presión y a una primera temperatura que está en el intervalo de 140 a 220° 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 el gas de regeneración a la segunda presión y a una segunda temperatura menor que la primera temperatura por el segundo y primer adsorbente en una dirección opuesta a la dirección de alimentación durante un tercer período de tiempo;

55 (e) dejar de pasar el gas de regeneración por el primer y segundo adsorbente;

(f) represurizar el gas en contacto con el primer y segundo adsorbente a la presión de alimentación;

(g) repetir las etapas (a) a (f);

60 donde el primer adsorbente ocupa del 25% al 40% en volumen del volumen total ocupado por el primer y segundo adsorbente;

65 donde la duración máxima del primer período de tiempo es el tiempo que transcurre desde que comienza a pasar la corriente de aire de alimentación por el primer y segundo adsorbente hasta la detección de 1 ppm de CO<sub>2</sub> en un punto hasta el 45% del recorrido a lo largo de la longitud del segundo adsorbente en la dirección de alimentación; y

donde la relación molar del gas de regeneración al aire de alimentación suministrado durante una iteración de las etapas (a) a (f) es de 0,08 a 0,5.

En la realización particular anterior, usando un analizador que detecta 1 ppm de CO<sub>2</sub>, es posible eliminar el 95% del N<sub>2</sub>O de la corriente de alimentación de aire cuando el analizador está presente en el 43% del recorrido a lo largo del segundo adsorbente; eliminar el 96% cuando el analizador es el 41% del recorrido a lo largo del segundo adsorbente, eliminar el 97% cuando el analizador está en el 38% del recorrido a lo largo del segundo adsorbente, eliminar el 98% cuando el analizador está en el 35% del recorrido a lo largo del adsorbente y 99% cuando el analizador está hasta el 27% del recorrido a lo largo del adsorbente.

El experto es capaz de deducir la posición requerida del analizador para obtener el grado deseado de eliminación de óxido nitroso cuando un analizador detecta una concentración diferente de dióxido de carbono. Alternativamente, la posición del analizador puede mantenerse en una posición elegida dentro del lecho, y la concentración de N<sub>2</sub>O en el punto de ruptura controlarse por la alteración de la concentración umbral de CO<sub>2</sub> detectada por el analizador que desencadena la regeneración del lecho; para una determinada posición del analizador, cuanto mayor sea la concentración umbral de CO<sub>2</sub> que el analizador tiene que detectar para activar la regeneración del lecho, mayor será la concentración de N<sub>2</sub>O en el punto de ruptura del lecho. Esto se puede adaptar para dar un contenido de N<sub>2</sub>O aceptable del aire aguas abajo del adsorbente para un propósito dado del aire tratado.

Alternativamente, la medición de la concentración de CO<sub>2</sub> puede monitorizarse sólo de vez en cuando, en lugar de por cada período de tiempo para el cual la corriente de aire de alimentación se hace pasar por los adsorbentes, para establecer un tiempo fijo durante el cual la corriente de aire de alimentación se hace pasar por el primer y segundo adsorbente antes de la regeneración, cuyo tiempo fijo se revisa y modifica si es necesario en respuesta a una medición posterior de la concentración de CO<sub>2</sub>.

Para garantizar que las concentraciones de N<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> a la salida del segundo adsorbente permanezcan por debajo de las concentraciones requeridas en base a una medición de la concentración de CO<sub>2</sub> en un punto elegido dentro del lecho adsorbente, las propiedades del primer y segundo adsorbente con respecto a los tres los componentes H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O se deben equilibrar para garantizar que no se produzca la ruptura del N<sub>2</sub>O antes de que la concentración de CO<sub>2</sub> medida exceda el valor de umbral elegido. 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. Del agua, el CO<sub>2</sub> y el N<sub>2</sub>O, el agua es la más fuertemente adsorbida en alúmina o zeolitas, y por lo tanto se mueve muy lentamente a través del lecho adsorbente. El CO<sub>2</sub> se adsorbe menos fuertemente que el agua, pero, en los adsorbentes usados en la presente invención, se adsorbe más fuertemente que el N<sub>2</sub>O. Se desea que al menos parte del CO<sub>2</sub>, así como todo el H<sub>2</sub>O, presente en la corriente de aire de alimentación se adsorba en el primer adsorbente, y que el segundo adsorbente se use para la adsorción de N<sub>2</sub>O y el CO<sub>2</sub> restante, así como cualquier hidrocarburo presente en la corriente de aire de alimentación. Preferiblemente, el primer adsorbente es capaz de adsorber al menos 99% del agua presente en la corriente de aire de alimentación, así como 10-60% del CO<sub>2</sub>, y más preferiblemente 20-40% del CO<sub>2</sub>, presente en la corriente de aire de alimentación. Siendo así, se usa preferiblemente un primer adsorbente que tiene una alta capacidad para CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, y una selectividad según la Ley de Henry para CO<sub>2</sub> respecto a N<sub>2</sub>O medida a 30° C de al menos 12,5. Esto permite que el N<sub>2</sub>O se desplace rápidamente a través del primer adsorbente ya que no se adsorbe fuertemente sobre el mismo, y se cree que impide que el CO<sub>2</sub> desplace un pulso de N<sub>2</sub>O en el punto de ruptura del primer adsorbente ya que se adsorbe insuficiente N<sub>2</sub>O sobre el mismo para que cualquier pulso cause una concentración de salida problemáticamente alta después del segundo adsorbente. Además, el primer adsorbente debe ser capaz de desorber H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> en las condiciones de PSA.

Preferiblemente, dicho primer adsorbente comprende alúmina activada, ya que este adsorbente tiene una gran capacidad de adsorber agua, impidiendo así que el agua entre en contacto con el segundo adsorbente generalmente más sensible al agua y adsorba simultáneamente agua y dióxido de carbono mediante la formación de bicarbonatos en la superficie de la alúmina. Más preferiblemente, dicho primer adsorbente comprende alúmina activada impregnada con carbonatos, bicarbonatos, hidróxidos y/o fosfatos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos. Preferiblemente, la alúmina activada está impregnada con carbonato de potasio. La alúmina impregnada puede ser como se describe en el documento US5656064 en el que una alúmina de partida se trata con una disolución básica que tiene un pH de al menos 9, por ejemplo, una disolución de KHCO<sub>3</sub>, y se seca a una temperatura que es suficientemente baja (por ej., inferior a 200° C) para evitar la descomposición del compuesto impregnante en una forma que adsorba CO<sub>2</sub> de tal manera que el compuesto no se regenera en las condiciones de regeneración previstas. Preferiblemente, el pH de la disolución 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:  $\text{ZPC} + 2 \geq \text{pH} \geq \text{ZPC} - 1,4$ . Alternativamente, la alúmina impregnada puede ser como se describe en el documento US7759288, que se prepara mezclando físicamente la alúmina y el compuesto impregnante más que por un proceso de impregnación acuosa. El impregnante es preferiblemente una sal de hidróxido, carbonato, bicarbonato, fosfato o ácido orgánico de metal alcalino o amonio. 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 encuentra que tales alúminas impregnadas tienen una capacidad de adsorción de  $CO_2$  mejorada pero que su capacidad con respecto al óxido nitroso es similar a la de las alúminas no impregnadas.

- 5 Preferiblemente, el primer adsorbente tiene un área específica BET de  $400 \text{ m}^2/\text{g}$  o menos. Se prefiere que el primer adsorbente tenga un área específica relativamente baja para que el agua y el  $CO_2$  se puedan desorber en condiciones de PSA.

10 Dicha primera capa adsorbente comprende de 25% a 40% en volumen, tal como de 25% a menos que 40% en volumen, y preferiblemente 28% a 37% del volumen total del primer y segundo adsorbente, tales como 31 ó 32%.

15 El segundo adsorbente se proporciona en una cantidad suficiente para adsorber el  $N_2O$ , y opcionalmente también cualquier impureza tipo hidrocarburo, presente en la corriente de aire de alimentación, más dióxido de carbono suficiente para que la concentración de dióxido de carbono en un punto elegido en el lecho adsorbente alcance un umbral elegido antes de la concentración de óxido nitroso y, si están presente, las impurezas tipo hidrocarburos, que salen del lecho exceda un valor elegido. El segundo adsorbente se selecciona para tener una alta capacidad para  $N_2O$ , y opcionalmente también para las impurezas tipo hidrocarburo, para que el tamaño de la capa pueda mantenerse tan pequeño como sea posible, lo que es ventajoso por razones de costo, ya que el segundo adsorbente es generalmente significativamente más caro que el primer adsorbente. El segundo adsorbente comprende de 60% a 75% en volumen del volumen total del primer y segundo adsorbente, preferiblemente del 65% al 72% en volumen, prefiriéndose en general los valores más bajos dentro de cada intervalo por razones de costo, donde el grado de eliminación de  $N_2O$  de un intervalo dado está dentro de los límites aceptables para la aplicación prevista.

25 El segundo adsorbente tiene una mayor capacidad de adsorción tanto para  $CO_2$  como  $N_2O$  que el primer adsorbente en las condiciones de alimentación.

30 El segundo adsorbente también tiene que ser capaz de desorber el  $N_2O$  y, cuando corresponda, también las impurezas tipo hidrocarburo, efectivamente en las condiciones de regeneración elegidas. Los presentes inventores han buscado proporcionar un proceso que pueda funcionar a una temperatura de regeneración moderada con el fin de que el coste 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 el  $N_2O$  se adsorben demasiado fuertemente sobre el segundo adsorbente, el segundo adsorbente no se regenerará suficientemente en las condiciones de regeneración elegidas. Los presentes inventores han encontrado que el CaX, enseñado para la eliminación de  $N_2O$  bajo regeneración de TSA a altas temperaturas, aunque tiene una alta capacidad de  $N_2O$ , es notable para desorber el  $N_2O$  y el  $CO_2$  de manera efectiva bajo las condiciones de regeneración preferidas de la presente invención si es contaminado con agua. Los presentes inventores han encontrado que un adsorbente zeolítico agregado basado en una zeolita LSX o zeolita X, con o sin aglutinante, es adecuado para uso como el segundo adsorbente en la presente invención. Dicho segundo adsorbente tiene una constante de la Ley de Henry para la adsorción de  $N_2O$  medida a  $30^\circ \text{C}$  de menos de  $500 \text{ mmol/g/atm}$ . Los presentes inventores también han encontrado que la alúmina no es adecuada para uso como el segundo adsorbente y, por lo tanto, el segundo adsorbente tiene una selectividad máxima según la Ley de Henry para  $CO_2/N_2O$  medida a  $30^\circ \text{C}$  de 5 y, preferiblemente, una constante de la Ley de Henry para la adsorción de  $CO_2$  medida a  $30^\circ \text{C}$  de más que  $5,6 \text{ mmol/g/atm}$ . Preferiblemente, dicho segundo adsorbente se selecciona de aglutinado o no aglutinado: NaX que tiene una relación Si/Al de 1,25 a 1,0, zeolita 4A, zeolita 5A, mordenita, chabacita y clinoptilolita; más preferiblemente, dicho segundo adsorbente se selecciona de aglutinado o no aglutinado: NaX que tiene una relación Si/Al de 1,25 a 1,0, zeolita 4A y zeolita 5A; y lo más preferiblemente, dicho segundo adsorbente se selecciona de aglutinado o no aglutinado: NaX que tiene una relación Si/Al de 1,25 a 1,0, tal como zeolita 13X o NaLSX, y zeolita 5A. Los adsorbentes más preferidos son de costo relativamente bajo y tienen una buena capacidad de  $N_2O$  en las condiciones usadas en la presente invención.

55 Las constantes de la Ley de Henry se midieron a  $30^\circ \text{C}$  para varios adsorbentes de  $N_2O$  y  $CO_2$ , se calculó la selectividad según la Ley de Henry para  $CO_2$  en comparación con  $N_2O$  y se determinaron las áreas específicas BET, tal 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 $\text{CO}_2/\text{N}_2\text{O}$	Selectividad $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$	Área específica BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Alúmina Axen AA-300	5,6	0,45	12,5	0,08	320
UOP 13X	162	63	2,57	0,39	726
UOP 5AA	145	54	2,69	0,37	540
CaX no aglutinado	1031	1035	1,00	1,00	742
Na-mordenita	366	185	1,98	0,51	421
Ca-mordenita	374	113	3,31	0,30	448
CaX	1020	503	2,03	0,49	712
Alúmina impregnada con $\text{K}_2\text{CO}_3$ (Axen AA-320)	22,8	0,42	54,3	0,018	260
NaLSX	310	102	3,04	0,33	712

5 En la tabla anterior se puede ver que ambas alúminas satisfacen las restricciones de selectividad y área específica para el primer adsorbente, y que todos los adsorbentes excepto CaX, CaX no aglutinado y alúmina satisfacen las restricciones preferidas de  $K_H \text{ CO}_2$  y selectividad de  $\text{CO}_2/\text{N}_2\text{O}$  según la ley de Henry para el segundo adsorbente.

10 Como se ha explicado anteriormente, es posible determinar el tiempo en operación adecuado para obtener el grado deseado de eliminación de  $\text{N}_2\text{O}$  por referencia al comportamiento de adsorción del  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$  en las condiciones elegidas y la posición elegida del analizador dentro del segundo lecho adsorbente.

15 Convenientemente, el tiempo durante el cual la corriente de aire de alimentación pasa por el primer y segundo adsorbente antes de la regeneración es de 100 min a 350 min, tal como de 100 min a 300 min, tal como mayor que 100 min a menos que 250 min, preferiblemente de 120 min a 240 min, tal como de mayor que 120 min hasta menos que 200 min, por ejemplo 180 min. Convenientemente, la corriente de aire de alimentación se pasa por el primer y segundo adsorbente a una temperatura de alimentación de  $5^\circ \text{C}$  a  $50^\circ \text{C}$ , preferiblemente de  $10^\circ \text{C}$  a  $30^\circ \text{C}$ . Convenientemente, la presión de alimentación es de 1 bara (100 kPa) a 30 bara (2000 kPa), preferiblemente de 4 bara (400 kPa) a 7 bara (700 kPa).

20 Preferiblemente, la relación del tiempo durante el cual el gas calentado se hace pasar por el lecho adsorbente durante la regeneración (el tiempo de calentamiento, o el tiempo de purga en caliente, o el segundo período de tiempo) al tiempo en operación (primer período de tiempo) para el lecho adsorbente es menor que 35%. Cuando la concentración de  $\text{CO}_2$  de alimentación está dentro de un intervalo normal, la relación es preferiblemente 30% o menos, tal como 25%. Esto permite una relación menor de tiempo de calentamiento a tiempo en operación que la observada en los procedimientos de la técnica anterior para la eliminación de concentraciones normales de  $\text{CO}_2$  y agua, y de este modo proporciona un ahorro de energía. Sin embargo, para concentraciones de  $\text{CO}_2$  de alimentación mayores, se prefiere una relación más alta próxima al 35%.

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

35 Preferiblemente, la regeneración del primer y segundo adsorbente comprende hacer pasar gas de regeneración calentado (gas de purga) en contracorriente a través del segundo y primer adsorbente durante un período de 20 min a 100 min, preferiblemente de 25 min a 80 min. La temperatura del gas calentado es de  $140^\circ \text{C}$  a  $220^\circ \text{C}$ , tal como de más que  $140^\circ \text{C}$  a menos que  $200^\circ \text{C}$ , preferiblemente de  $140^\circ \text{C}$  a  $180^\circ \text{C}$ , tal como de más que  $140^\circ \text{C}$  a menos que  $160^\circ \text{C}$ , o de más que  $150^\circ \text{C}$  a  $200^\circ \text{C}$ . Posteriormente, la regeneración comprende hacer pasar un segundo gas de regeneración, en contracorriente a través del segundo y primer adsorbente, a una temperatura dentro del intervalo dado anteriormente para la temperatura de alimentación, pero más fría que la temperatura del gas calentado usada. Preferiblemente, el segundo gas de regeneración tiene una temperatura no superior a  $5^\circ \text{C}$  mayor que la temperatura de alimentación. Convenientemente, el segundo gas de regeneración se puede hacer pasar por los adsorbentes durante un período de 50 a 220 min, preferiblemente de 80 a 180 min. El gas de regeneración no tiene que contener agua, dióxido de carbono, óxido nitroso o, cuando se eliminan hidrocarburos de la corriente de aire de alimentación, hidrocarburos, y puede convenientemente consistir en  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ , Ar, He, aire producto agotado en agua y  $\text{CO}_2$ , y mezclas de los mismos. En una realización preferida, el gas de regeneración consistiría en el producto  $\text{N}_2$  o más preferiblemente en el efluente residual de la planta de  $\text{N}_2$  ( $\text{O}_2$  60%/  $\text{N}_2$  40%). 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 tipo TSA, y la regeneración

del primer adsorbente por purga con el gas más frío, es decir, en un proceso tipo PSA, ya que esto asegura una desorción suficiente de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O del segundo adsorbente para dar como resultado una capacidad de trabajo aceptable a la vez que se minimizan los requerimientos energéticos de la desorción, ya que la alúmina puede regenerarse efectivamente en condiciones de PSA. Sin embargo, si se desea, el primer adsorbente también puede regenerarse total o parcialmente mediante purga con el gas calentado en un proceso tipo TSA. Esto permite que el adsorbente sea totalmente "limpiado" de todos los componentes de aire adsorbidos, lo que puede ser deseable periódicamente. Esto también se puede usar como un medio para recuperar la capacidad del CO<sub>2</sub> y/o del N<sub>2</sub>O en caso de una salida prematura de impurezas del adsorbente.

La relación molar de gas de regeneración a gas de alimentación es de 0,08 a 0,5, preferiblemente de 0,1 a 0,3, preferiblemente de 0,2 a 0,25. Un tiempo de calentamiento más corto se correlaciona con el uso de una relación molar más alta de gas de regeneración a gas de alimentación, como es sabido por la persona experta.

De manera adecuada, al menos el 75% del N<sub>2</sub>O presente en el aire de alimentación se elimina mediante el método de la presente invención, preferiblemente al menos 80% o al menos 90% y más preferiblemente 95%, aún más preferiblemente 96%, 97% o 98% y lo más preferiblemente 99%. Es decir, la concentración de N<sub>2</sub>O se reduce preferiblemente a como máximo 25% de su valor original en la corriente de aire de alimentación, preferiblemente como máximo 20%, más preferiblemente 10% y aún más preferiblemente como máximo 5%, 4%, 3%, 2% y lo más preferiblemente 1%.

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, la concentración de dicho al menos un hidrocarburo se reduce por adsorción en el segundo adsorbente. Preferiblemente, al menos el 60% del o al menos un hidrocarburo se elimina mediante el 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 encontrado que el o los hidrocarburos se coadsorben en el segundo adsorbente con el CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O y que no es necesario proporcionar un segundo adsorbente adicional para acomodar el o los hidrocarburos.

Convenientemente, el proceso comprende además una etapa de conducir la destilación criogénica de la corriente de aire purificada para separar una corriente rica en nitrógeno y/o una corriente rica en oxígeno.

En un tercer aspecto, la presente invención proporciona un aparato para la reducción de la concentración de agua, dióxido de carbono y óxido nitroso de una corriente de aire de alimentación antes de la destilación criogénica, que comprende:

en un lecho adsorbente, una capa de un primer adsorbente que tiene una selectividad según la ley de Henry para el dióxido de carbono respecto al óxido nitroso medida a 30° C de al menos 12,5 y un segundo adsorbente cuya constante de la ley de Henry para la adsorción de N<sub>2</sub>O medida a 30° C es inferior a 500 mmol/g/atm y cuya selectividad según la Ley Henry para el CO<sub>2</sub> respecto al N<sub>2</sub>O es como máximo 5, donde el primer adsorbente ocupa del 25% al 40% en volumen del volumen total ocupado por el primer y el segundo adsorbente; un analizador del dióxido de carbono colocado dentro de la longitud del segundo adsorbente.

El aparato utilizado en el tercer aspecto de la invención puede comprender adicional y convenientemente 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, una entrada al lecho adsorbente para suministrar gas de regeneración a los adsorbentes en una dirección opuesta a la dirección de alimentación y una salida para el gas de regeneración, válvulas para controlar el flujo de gas de regeneración, un calentador para elevar 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 descrito con referencia a la figura 2 y a la figura 3.

En un cuarto aspecto, la presente invención proporciona el uso de un aparato de acuerdo con el tercer aspecto de la invención para la eliminación de agua, dióxido de carbono y óxido nitroso de una corriente de aire de alimentación antes de la destilación criogénica.

En un quinto aspecto, la presente invención proporciona un método de actualización de un aparato diseñado para reducir las concentraciones de dióxido de carbono, óxido nitroso y agua de una corriente de aire de alimentación mediante un proceso de adsorción por oscilación de temperatura para que pueda proporcionar una reducción de la concentración de óxido nitroso en la corriente de aire de alimentación sin el uso de un adsorbente que tenga una selectividad según la ley de Henry medida a 30° C para el óxido nitroso comparada con el dióxido de carbono de 0,5 o más, tales como CaX o CaX no aglutinado, en el que se

eliminan los adsorbentes contenidos en el aparato y se reemplazan con un volumen total idéntico de adsorbente que consiste en una capa de un primer adsorbente que tiene una selectividad según la ley de Henry para el dióxido de carbono respecto al óxido nitroso medida a 30° C de al menos 12,5 y un segundo adsorbente cuya constante de la ley de Henry para la adsorción de N<sub>2</sub>O a 30° C es menor que 500 mmol/g/atm y cuya selectividad según la Ley de Henry para CO<sub>2</sub> respecto al N<sub>2</sub>O es como máximo 5, donde el primer adsorbente ocupa del 25% al 40% en volumen del volumen total ocupado por el primer y segundo adsorbente, y en el que se coloca un analizador del dióxido de carbono dentro de la longitud del segundo adsorbente.

Todas las características descritas en conexión con cualquier aspecto de la invención se pueden usar con cualquier otro aspecto de la invención.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE VARIAS VISTAS DE LOS DIBUJOS

La invención se describirá adicionalmente con referencia a realizaciones y ejemplos preferidos, y con referencia a los dibujos en los que:

La Figura 1 muestra las curvas de ruptura obtenidas en un lecho adsorbente de alúmina 31%/13X 69% para CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O durante un período de 480 m;

La Figura 2 muestra un aparato adecuado para llevar a cabo el procedimiento de la presente invención;

La Figura 3 muestra con más detalle la disposición del aparato de la Figura 2 que rodea el lecho de adsorción;

La Figura 4 muestra la influencia del tiempo en operación sobre el grado de eliminación de N<sub>2</sub>O;

La Figura 5 muestra el efecto de la posición en el lecho de adsorción del frente de 1 ppm de CO<sub>2</sub> sobre el grado de eliminación de N<sub>2</sub>O.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA

Con referencia a la Figura 2, ésta representa esquemáticamente un aparato adecuado para usar en la presente invención. El aire por purificar se suministra a un sistema compresor de aire principal en una entrada 12 en la que se comprime mediante un compresor de múltiples etapas con enfriamiento intermedio y posterior mediante intercambio de calor con agua. El aire comprimido enfriado se alimenta a un colector 14 de entrada, que contiene las válvulas de control de entrada 16 y 18, al cual está conectado un par de lechos adsorbentes que contienen recipientes 20 y 22. El colector de entrada está puentado aguas abajo de las válvulas de control 16 y 18 mediante un colector de venteo 24 que contiene válvulas de ventilación 26, 28 que sirven para cerrar y abrir conexiones entre el extremo aguas arriba de los respectivos recipientes adsorbentes 20 y 22 y un venteo 30 a través de un silenciador 32. Cada uno de los dos lechos adsorbentes 20 y 22 contiene dos adsorbentes. El adsorbente del extremo de alimentación (es decir, el del extremo del colector aguas arriba o entrada del lecho) está designado por los números 34, 34' en lechos respectivos y el adsorbente del extremo del producto (es decir, el del extremo del lecho aguas abajo o salida) por los números 36, 36'.

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

Se proporciona una entrada para el gas de regeneración en 56 que a través de las válvulas de control 58 y 60 está conectada para hacer pasar a través de un calentador 62 o vía una línea de derivación 64 al colector 46 de gas de regeneración.

El funcionamiento de las válvulas puede controlarse mediante un temporizador programable adecuado y medios para hacer funcionar las válvulas como se conoce en la técnica, no ilustrados.

En funcionamiento, el aire se comprime en el sistema compresor de aire principal 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 pasa a través de la válvula abierta 16 al recipiente 20 con adsorbente, y a través de la válvula abierta 42 a la salida 38, la válvula 18 en el colector de entrada se habrá cerrado para parar la alimentación de aire a purificar al recipiente 22. La válvula 44 también se habrá cerrado en ese momento. En esta etapa, las válvulas 48, 50, 54 y 26 están cerradas. El lecho 20 está así en operación y el lecho 22 tiene que regenerarse.

El aire por purificar entra por el extremo de alimentación del lecho 20, y el agua y el dióxido de carbono del aire se adsorben sobre el adsorbente 34. El lecho 20 se diseña de modo que el adsorbente 36 aguas abajo no adsorbe agua, ya que este adsorbente es una zeolita sensible al agua, por lo que la longitud del adsorbente 34 aguas arriba (alúmina) se selecciona de manera que durante el funcionamiento normal la

zona de transferencia de materia del agua nunca se extienda más allá del límite entre el adsorbente 34 y el adsorbente 36. Parte del CO<sub>2</sub> debe adsorberse también en el adsorbente 34 aguas arriba, y el resto del CO<sub>2</sub> será adsorbido junto con el N<sub>2</sub>O y cualquier hidrocarburo en el adsorbente 36 aguas abajo. Se mide la concentración de CO<sub>2</sub> a una distancia elegida a lo largo del adsorbente 36 desde el límite con el adsorbente 34, ya sea en cada fase de operación del lecho 20, o de vez en cuando para asegurar que el período de tiempo durante el cual el lecho permanece en operación da como resultado una concentración de ruptura de N<sub>2</sub>O aceptable. El CO<sub>2</sub> no sale a través del lecho. Una vez que la concentración de CO<sub>2</sub> medida alcanza un umbral seleccionado, o ha transcurrido el período de tiempo establecido, la válvula 16 se cierra para evitar que pase más aire de alimentación 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 está en operación. 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 que la válvula 50 se abre para que comience el flujo de gas de regeneración. El gas de regeneración típicamente será un flujo de nitrógeno seco exento de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O obtenido de la caja fría de la unidad de separación de aire, que posiblemente contiene pequeñas cantidades de argón, oxígeno y otros gases, a los que se pasa el aire purificado en el aparato mostrado. La válvula 60 se cierra y la válvula 58 se abre de modo que el gas de regeneración se calienta a una temperatura en el intervalo de 140° C a 220° C antes de pasar al recipiente 22. Aunque el gas de regeneración entra en el recipiente 22 a la temperatura elevada seleccionada, se enfría muy levemente cediendo calor para desorber óxido nitroso y parte del dióxido de carbono de la porción adsorbente superior 36', aguas arriba, en el recipiente. Dado que el pulso de calor se retiene en el sistema, el gas de purga de salida sale de la salida del venteo en un estado refrigerado. Progresivamente, una onda de calor se mueve a través del adsorbente superior 36' como el óxido nitroso y, hasta cierto punto, se elimina el dióxido de carbono. Después de un período deseado, mientras el pulso de calor es parte del camino a través del adsorbente superior 36', la válvula 58 se cierra y la válvula 60 se abre de modo que el flujo de gas de regeneración ahora se enfría. El gas de regeneración enfriado desplaza el pulso de calor adicionalmente a través del adsorbente superior 36'.

Mientras que el adsorbente superior ha sido así regenerado por TSA, el gas de regeneración frío ha continuado fluyendo 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 PSA. Al final del período de regeneración asignado, la válvula 50 puede abrirse 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 puede cerrarse y las válvulas 18 y 44 pueden abrirse para volver a colocar el recipiente 22 en operación. El calor residual que queda en el lecho puede eliminarse mediante aire purificado como un pulso de temperatura que puede eliminarse en un intercambiador de calor aguas abajo. El recipiente 20 puede luego regenerarse de una manera similar y la secuencia completa continuarse con los recipientes en operación, despresurización, regeneración, represurización y nuevamente en operación en ciclos de operación en fases.

La Figura 3 muestra con mayor detalle la estrategia de control que asegura que la eliminación de contaminantes está en el nivel deseado. Similarmente, a la descripción de la Figura 2, el aire comprimido entra en el recipiente 22 a través de la tubería de entrada 12 y pasa a través de la primera capa de adsorbente 34 y a través de la segunda capa de adsorbente 36, 36a antes de salir del recipiente a través de la tubería de salida 40 que conecta con la parte del proceso aguas abajo.

La segunda capa de adsorbente, responsable de la eliminación de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O, se puede dividir en dos subsecciones: 36, en las que se eliminan simultáneamente el CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O de acuerdo con la selectividad del adsorbente, y 36a, en la que solo se elimina N<sub>2</sub>O ya que la corriente de aire ya está exenta de CO<sub>2</sub>. La línea de puntos 38 corresponde a la separación virtual de las dos subsecciones, y a la altura del lecho a la que el analizador 20 puede detectar hasta una concentración máxima elegida sólo de CO<sub>2</sub> en cualquier momento, mientras el lecho está en operación, asegurando un grado adecuado de eliminación de N<sub>2</sub>O.

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

Tabla 2

Condiciones de proceso	Preferidas	Más preferidas
Tiempo de operación	100 a 350 min	120 a 240 min
Relación purga/aire	0,08 a 0,5	0,1 a 0,3
Concentración de CO <sub>2</sub> de alimentación	300 a 1000 ppm	400 a 700 ppm
Temperatura de regeneración en caliente	140 a 220° C	140 a 180° C
Temperatura de alimentación	5 a 50° C	10 a 30° C
Presión de alimentación	1 a 30 bara	4 a 7 bara
Duración de la purga caliente	20 a 100 min	25 a 80 min
N <sub>2</sub> O en la alimentación (ppb)	200 a 600	300 a 400

Cuando la concentración de alimentación de CO<sub>2</sub> está dentro de un intervalo normal, las condiciones de proceso preferidas se establecen en la Tabla 3 a continuación:

5

Tabla 3

Condiciones de proceso	Preferidas	Más preferidas
Tiempo de operación	100 a 250 min	120 a 200 min
Relación purga/aire	0,1 a 0,5	0,1 a 0,3
Concentración de CO <sub>2</sub> de alimentación	300 a 600 ppm	400 a 500 ppm
Temperatura de regeneración en caliente	140 a 220° C	140 a 160° C
Temperatura de alimentación	5 a 50° C	10 a 30° C
Presión de alimentación	1 a 30 bara	4 a 7 bara
Duración de la purga caliente	20 a 70 min	25 a 50 min
N <sub>2</sub> O en la alimentación (ppb)	200 a 600	300 a 400

Cuando la concentración de la alimentación de CO<sub>2</sub> es elevada, tal como cuando una planta de separación de aire está ubicada cerca de las plantas que producen CO<sub>2</sub> y/o N<sub>2</sub>O, las condiciones de proceso preferidas se establecen en la Tabla 4 a continuación:

10

Tabla 4

Condiciones de proceso	Preferidas	Más preferidas
Tiempo de operación	100 a 300 min	120 a 20 min
Relación purga/aire	0,08 a 0,3	0,08 a 0,12
Concentración de CO <sub>2</sub> de alimentación	300 a 1000 ppm	400 a 600 ppm
Temperatura de regeneración en caliente	140 a 220° C	120 a 180° C
Temperatura de alimentación	5 a 50° C	10 a 30° C
Presión de alimentación	1 a 30 bara	4 a 7 bara
Duración de la purga caliente	20 a 100 min	25 a 80 min
N <sub>2</sub> O en la alimentación (ppb)	200 a 600	300 a 400

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

Desde luego, se entenderá que los recipientes 20, 20' y 22, 22' pueden cada uno, si se desea, separarse 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  
25 dispuestos en serie.

Ejemplos

Típicamente, estos ejemplos se operan durante 20 ciclos para llegar a condiciones de estado estacionario, con el fin de obtener los resultados que siguen.

30

Ejemplo 1: Establecimiento de las condiciones del ciclo

Este ejemplo es un estudio inicial realizado para determinar si las condiciones y los aparatos adecuados para realizar TPSA pueden adaptarse para la eliminación de N<sub>2</sub>O. Se midieron las curvas dinámicas, cíclicas, de ruptura del dióxido de carbono y del óxido nitroso en un lecho de dos capas. La primera capa en el lado de alimentación es alúmina AA330 (37% en volumen) activada con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y la segunda capa en el lado del producto es LSX intercambiada con Na Heng Ye (63% en volumen) no aglutinada. El lecho se alimentó con aire saturado de agua a 20° C (68°F) y 6 bara (290 psia) y con una concentración de alimentación típica de 400 ppmv de CO<sub>2</sub> y 350 ppbv de N<sub>2</sub>O. El flujo de gas fue de 4.924 kg/m<sup>2</sup>h. Los datos se obtuvieron en una columna de 203 mm (8 pulgadas) de diámetro por 2740 mm (9 pies) de altura. El analizador se colocó a 41% del recorrido a lo largo de la zeolita LSX. En estas condiciones, el analizador no detectó dióxido de carbono durante el tiempo en operación. Las condiciones usadas y los resultados en términos de eliminación de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O fueron como sigue:

40

Tabla 5

Tiempo de operación	120 min
Relación (molar) purga/aire	0,25
Temperatura de purga en caliente	160° C
Tiempo de purga en caliente	30 min
Tiempo de purga en frío	70 min
Tiempo en paralelo represurización/despresurización	20 min
Temperatura de alimentación	19,3° C
Presión de alimentación	6,04 bara
Relación de tiempo de purga en caliente a tiempo de operación	0,25
Tipo de ciclo	Híbrido PSA/TSA
Número de capas adsorbentes	2
Eliminación de CO <sub>2</sub> sobre alúmina	30-40%
Eliminación de N <sub>2</sub> O sobre el tamiz molecular	93-94%

5 La Tabla 5 muestra que es posible una alta eliminación de N<sub>2</sub>O sin utilizar un material de CaX. El grado de eliminación de N<sub>2</sub>O obtenido fue comparable al de un proceso de TSA con un tiempo en operación de 180 minutos como se enseña en el documento EP0992274.

Ejemplo 2: Variación de las condiciones del ciclo

10 Se repitió el Ejemplo 1 usando un tiempo de ciclo de 130 min y un tiempo de purga en caliente de 25 min (relación de tiempo de purga caliente a tiempo en operación 0,19), y se eliminó más que 95% del N<sub>2</sub>O.

15 En esta invención, el proceso no se opera hasta el punto de ruptura del CO<sub>2</sub>, y de este modo permite que se adsorba una mayor proporción del CO<sub>2</sub> en el primer adsorbente (40% en comparación con alrededor del 10% en un proceso TSA estándar). Esto reduce la cantidad de CO<sub>2</sub> que tiene que extraerse mediante el tamiz molecular y, por lo tanto, mejora la extensión de la eliminación de N<sub>2</sub>O en el tamiz molecular.

Ejemplo 3: Efecto del tipo de zeolita

20 El material de zeolita 13X se ensayó en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que la temperatura de alimentación se redujo a 18,5° C, y las proporciones del adsorbente fueron 31,7% de alúmina y 68,3% de zeolita 13X en volumen. El grado de eliminación de N<sub>2</sub>O obtenido fue del 98%.

25 Se observa poca diferencia entre las zeolitas 13X y LSX en términos de eliminación de N<sub>2</sub>O, aunque en el documento US7935177 se enseña que LSX intercambiada con Na proporciona un mejor rendimiento tanto para la eliminación de CO<sub>2</sub> como de N<sub>2</sub>O, como se muestra en la Tabla 6:

Tabla 6

Zeolita	Adsorividad dinámica relativa de CO <sub>2</sub>	Constante relativa de adsorción de N <sub>2</sub> O según la ley de Henry
13X con un 15% de aglutinante	1,00	1,00
NaLSX con un 15% de aglutinante	2,30	1,31

30 Se supuso que, dada la alta capacidad de adsorción de NaLSX para el CO<sub>2</sub>, sólo una pequeña sección de la capa de NaLSX se habría utilizado para la adsorción de CO<sub>2</sub>, especialmente cuando la eliminación de CO<sub>2</sub> con alúmina como el primer adsorbente es alta. Sin embargo, solo una fracción del NaLSX se encuentra dentro de la zona de equilibrio en tales condiciones de ciclo corto, lo que significa que el NaLSX no se utiliza a su capacidad máxima. Esto explica por qué un material de menor rendimiento como 13X muestra resultados similares y, por lo tanto, es una opción mucho más rentable. Además, se sabe que el NaLSX es más sensible al agua y requiere una mayor temperatura de regeneración para recuperar su capacidad total.

Ejemplo 4: Regeneración mejorada

40 Otra forma de mejorar el grado de eliminación del N<sub>2</sub>O es aumentar la cantidad de energía añadida al lecho durante la regeneración. Esto se hace a expensas de una mayor potencia del calentador, pero esto también brinda la posibilidad de extender el tiempo del ciclo.

Utilizando el mismo equipo que el descrito en el Ejemplo 3, se obtuvieron los resultados que se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7

	Unidad	Ensayo 1	Ensayo 2
Concentración de alimentación de CO <sub>2</sub>	ppm	400	400
Tiempo en operación	Min	120	140
Tiempo de purga en caliente	Min	25	35
Temperatura de alimentación	° C	18,4	15
Temperatura de purga en caliente	° C	140	140
Relación (molar) purga a aire		0,23	0,17
Eliminación de N <sub>2</sub> O	%	98	99
Relación de tiempo de purga en caliente a tiempo en operación	%	20	25
Calor en exceso		0,72	0,82

5 Ésta muestra que el tiempo del ciclo se puede ampliar en 20 minutos, siempre que se agregue calefacción adicional al lecho. El calor adicional se mide en términos de calor en exceso, que es la relación entre el calor suministrado por el calentador durante la regeneración y el calor de desorción de agua, CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O.

#### Ejemplo 5: Optimización del tiempo en operación

10 En las condiciones usadas anteriormente para el Ensayo 2, dadas en la Tabla 7, el tiempo de ciclo se extendió a 180 min y luego a 200 min y el grado de eliminación de N<sub>2</sub>O se midió en 93% y 88%, respectivamente. Los resultados se muestran en la Figura 4.

15 Es deseable prolongar el tiempo de ciclo para reducir la cantidad de pérdida de gas durante la conmutación de lechos de operación a fuera de operación y viceversa, especialmente en plantas grandes en las que el volumen venteado después de cada ciclo es significativo. Además, para evitar el exceso de calentamiento de la corriente de aire producto, el pulso de calor generado por adsorción tiene que consumirse o ventearse del lecho durante la regeneración. Un tiempo de ciclo corto requiere un caudal de gas de regeneración más alta con el fin de lograr lo que en un tiempo de ciclo más largo, por lo que se prefiere extender el tiempo del ciclo para reducir las penalizaciones por la caída de presión.

#### Ejemplo 6: Estrategia de control

20 En las condiciones del ensayo 2, dadas en la Tabla 7, la posición del frente de CO<sub>2</sub> (típicamente cuando un analizador mide 1 ppmv de CO<sub>2</sub>) se determina en base a la velocidad del gas en el lecho. La segunda capa (tamiz molecular) está compuesta de material estándar 13X y ocupa una altura de columna de 820 mm. Esa posición está relacionada con la cantidad de N<sub>2</sub>O eliminada, como se muestra en la Figura 5. Por lo tanto, si el analizador se coloca en el límite entre la primera y la segunda capa (cero en el eje horizontal de la Figura 5), en el momento en que el analizador detecta 1 ppm de CO<sub>2</sub>, la eliminación de N<sub>2</sub>O al final del lecho será mayor que 99%. Si se desea obtener una eliminación de N<sub>2</sub>O del 99%, esto puede hacerse colocando el analizador a cualquier distancia entre 0 y 222 mm del límite entre la primera y la segunda capa (hasta el 27% de la distancia a lo largo de la segunda capa); se puede obtener un 98% de eliminación hasta 290 mm del límite (hasta el 35% de la distancia a lo largo de la segunda capa); 97% de eliminación hasta 315 mm del límite (hasta 38% de la distancia a lo largo de la segunda capa); 96% de eliminación hasta 335 mm del límite (hasta el 41% de la distancia a lo largo de la segunda capa); y un 95% de eliminación hasta 349 mm del límite (hasta el 43% de la distancia a lo largo de la segunda capa). Por lo tanto, es posible equilibrar el tiempo de ciclo con el grado de eliminación de N<sub>2</sub>O según se desee. Una vez que el analizador detecta el CO<sub>2</sub>, el lecho se retira de operación para su regeneración. En comparación, una TSA estándar está diseñada para que el CO<sub>2</sub> esté a punto de salir por el extremo de la segunda capa al final del tiempo en operación, haciendo que la zona de eliminación del CO<sub>2</sub> se acerque al 100% de la altura total del tamiz molecular, mientras que, para una eliminación de N<sub>2</sub>O del 95%, la zona de eliminación del CO<sub>2</sub> en la presente invención es aproximadamente el 43% de la altura del tamiz molecular (segunda capa).

#### Ejemplos 7 a 11: Eliminación del CO<sub>2</sub> y del N<sub>2</sub>O de las corrientes de alimentación de aire que contienen una alta concentración de CO<sub>2</sub>

45 Se midieron curvas de ruptura dinámicas cíclicas de dióxido de carbono y óxido nitroso en un lecho de dos capas. La primera capa en el lado de alimentación es alúmina activada por Heng Ye coformada con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 8% en peso (31% en volumen) y la segunda capa en el lado del producto es 13X HO Heng Ye (69% en volumen). El lecho se alimentó con aire saturado de agua a 7° C y 5,64 bara y con una concentración de alimentación típica de N<sub>2</sub>O de 325 ppbv. El flujo de gas fue 5224 kg/m<sup>2</sup>h. Los datos se obtuvieron en una columna de 210 mm de diámetro por 1050 mm de altura.

50

Las condiciones usadas fueron las siguientes:

Tabla 8

Relación (molar) purga/aire	0,11
Temperatura de purga en caliente	150° C
Temperatura de alimentación	7° C
Presión de alimentación	5,64 bara
Tipo de ciclo	Híbrido PSA/TSA
Número de capas adsorbentes	2
Posición del analizador a lo largo de la longitud del lecho 13X	41%

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9:

5

Tabla 9

Ejemplo	Tiempo en operación (min)	División del ciclo (tiempo de calentamiento/tiempo de refrigeración/tiempo de conmutación)	CO <sub>2</sub> promedio en	Eliminación de CO <sub>2</sub> , % por la alúmina	Eliminación de N <sub>2</sub> O total, %	Eliminación de CO <sub>2</sub> total, %	Tiempo de purga en caliente/tiempo en operación
7	240	67/147/30	500	10%	75%	100%	0,28
8	240	77/137/30	500	13%	85%	100%	0,32
9	240	77/133/30	400	24%	87%	100%	0,32
10	210	70/110/30	500	17%	90%	100%	0,33
11	180	60/90/30	500	20%	96%	100%	0,33

Para los ejemplos 7 a 10, el analizador midió una concentración mayor que 20 ppm de CO<sub>2</sub> al final del tiempo en operación, y como puede verse, esto se corresponde con un grado de eliminación de N<sub>2</sub>O de 75-90%. En el Ejemplo 11, el analizador midió una concentración de 20 ppm de CO<sub>2</sub> al final del tiempo en operación, correspondiente a un grado de eliminación de N<sub>2</sub>O del 96%. Por lo tanto, el tiempo en operación se puede extender hasta 240 minutos, con cierta disminución en el grado de eliminación de N<sub>2</sub>O, lo cual en ciertos casos puede ser aceptable.

15

Ejemplo 12: Eliminación de impurezas tipo hidrocarburos

Las condiciones establecidas en los Ejemplos 1 y 8 se compararon con las condiciones establecidas en el documento US5855650 usando configuraciones de adsorbente de alúmina/13X o alúmina/13X/CaX para determinar su capacidad relativa para eliminar varios hidrocarburos de la corriente de aire de alimentación. Todos los experimentos se realizaron con una corriente de aire de alimentación saturada con agua que contenía 400 ppm de CO<sub>2</sub> y 320 ppb de N<sub>2</sub>O, excepto para el experimento en las condiciones del Ejemplo 1 pero usando NaLSX, para el cual se usó una concentración de CO<sub>2</sub> de 500 ppm.

20

Tabla 10: Comparación de los ciclos TPSA para la separación de impurezas (expresada en % de la concentración de alimentación)

25

Impureza	US 5855650 TPSA estándar (13X)	Ejemplo 1 de la presente invención TPSA ciclo corto (NaLSX)	Ejemplo 8 de la presente invención TPSA ciclo corto (NaX)	US 5855650 con 3 capas TPSA de capas dobles (CaX)
Etano	15%	15%	11%	15%
Etileno	60%	95%	97%	100%
Acetileno	100%	100%	100%	100%
Propano	35%	80%	67%	45%
Propileno	100%	100%	100%	100%
Buteno	100%	100%	100%	100%
N <sub>2</sub> O	30%	> 85%		> 99%

Ejemplo comparativo 1 - Condiciones enseñadas en el documento US5885650

Se llevaron a cabo experimentos cíclicos de dos lechos para la eliminación de impurezas traza del aire en recipientes de 0,2 m de diámetro. La longitud total del lecho adsorbente fue de 2 m. El aire de alimentación se saturó con agua en las condiciones de alimentación y contenía 380 ppm de CO<sub>2</sub> y 0,3 ppm de N<sub>2</sub>O. En todos los casos, el extremo de alimentación del lecho adsorbente contenía alúmina activada (Alean AA-300), y el extremo del producto del lecho contenía zeolita 13X (Zeochem Z10-02, Si/Al = 1,15). Los experimentos se llevaron a cabo en las condiciones que se muestran en la Tabla 11:

35

Tabla 11

Tiempo de alimentación	145 min
Tiempo de calentamiento	32 min a 165° C
Tiempo de refrigeración	98 min a 35° C
Tiempo de conmutación (despresurización y represurización)	15 min
Temperatura de alimentación	35° C
Presión de alimentación	8,9 bara (890 kPa)
Eliminación de N <sub>2</sub> O, %, en el punto de ruptura promedio de CO <sub>2</sub> de 20 ppb	32,6%
Presión de regeneración	1,05 bara (105 kPa)
P/A (base molar)	0,3
Caudal de alimentación	4,1 kmol/h

5 El esquema de estratificación del lecho fue 75% en volumen de alúmina activada impregnada con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Alean AA-320AP) en el extremo de alimentación del lecho y 25% en volumen de zeolita 13X (Zeochem Z 10-02) en el extremo del producto del lecho.

Se puede ver que la presente invención proporciona un grado significativamente mejorado de eliminación de N<sub>2</sub>O en comparación con las condiciones usadas en el documento US5885650.

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

15 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 al operador 'exclusivo o' que requiere que sólo se cumpla una de las condiciones. La expresión "que comprende" se usa en el sentido de "incluir" en lugar de significar "que consiste en". En la presente memoria ningún reconocimiento de ningún documento publicado antes debe considerarse como una admisión o representación de que la enseñanza de los mismos fue de conocimiento general común en Australia o en otro lugar a la fecha de este documento.

20

## REIVINDICACIONES

1. Un método para determinar las condiciones para la reducción, antes de la destilación criogénica, de la concentración de agua, dióxido de carbono y óxido nitroso en una corriente de aire de alimentación, en un procedimiento que comprende:

- (a) pasar dicha corriente de aire de alimentación a una presión de alimentación en una dirección de alimentación a través de un primer adsorbente que tiene una selectividad según la ley de Henry para el dióxido de carbono respecto al óxido nitroso medida a 30° C de al menos 12,5, y posteriormente a través de un segundo adsorbente cuya constante de la ley de Henry para la adsorción de N<sub>2</sub>O medida a 30° C es menor que 500 mmol/g/atm y cuya selectividad según la Ley de Henry para el CO<sub>2</sub> respecto al N<sub>2</sub>O es como máximo 5;
- (b) dejar de pasar dicha corriente de alimentación a dicho primer y segundo adsorbente después de un primer período de tiempo;
- (c) despresurizar el gas en contacto con el primer y segundo adsorbente a una segunda presión menor que la presión de alimentación;
- (d) pasar gas de regeneración a la segunda presión y a una primera temperatura que está en el intervalo de 140 a 220° 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 el gas de regeneración a la segunda presión y a una segunda temperatura menor que la primera temperatura por el segundo y primer adsorbente en una dirección opuesta a la dirección de alimentación durante un tercer período de tiempo;
- (e) dejar de pasar el gas de regeneración por el primer y segundo adsorbente;
- (f) represurizar el gas en contacto con el primer y segundo adsorbente a la presión de alimentación;
- (g) repetir los pasos (a) a (f);

donde el primer adsorbente ocupa del 25% al 40% en volumen del volumen total ocupado por el primer y segundo adsorbente; y donde la relación molar del gas de regeneración al aire de alimentación suministrado durante cada iteración de las etapas (a) a (f) es de 0,08 a 0,5;

- (i) colocar un analizador para la medición de la concentración de CO<sub>2</sub> en una posición elegida dentro de la longitud del segundo adsorbente;
- (ii) determinar la concentración umbral medida por el analizador de CO<sub>2</sub> cuando se obtiene simultáneamente una concentración máxima deseada de N<sub>2</sub>O en el extremo aguas abajo del segundo adsorbente en la dirección de alimentación;
- (iii) usar el resultado de la etapa (ii) para determinar la duración máxima del primer período de tiempo, de manera que la duración máxima del primer período de tiempo es el tiempo que transcurre desde que comienza a pasar la corriente de aire de alimentación por el primer y segundo adsorbente hasta la medida por el analizador de la concentración umbral determinada de CO<sub>2</sub>.

2. Un procedimiento para la reducción, antes de la destilación criogénica, de la concentración de agua, dióxido de carbono y óxido nitroso en una corriente de aire de alimentación, que comprende:

- (a) pasar dicha corriente de aire de alimentación a una presión de alimentación en una dirección de alimentación a través de un primer adsorbente que tiene una selectividad según la ley de Henry para el dióxido de carbono respecto al óxido nitroso medida a 30° C de al menos 12,5, y posteriormente a través de un segundo adsorbente cuya constante de la ley de Henry para la adsorción de N<sub>2</sub>O medida a 30° C es menor que 500 mmol/g/atm y cuya selectividad según la Ley de Henry para el CO<sub>2</sub> respecto al N<sub>2</sub>O es como máximo 5;
- (b) dejar de pasar dicha corriente de alimentación a dicho primer y segundo adsorbente después de un primer período de tiempo;
- (c) despresurizar el gas en contacto con el primer y segundo adsorbente a una segunda presión menor que la presión de alimentación;
- (d) pasar gas de regeneración a la segunda presión y a una primera temperatura que está en el intervalo de 140 a 220° 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 el gas de regeneración a la segunda presión y a una segunda temperatura menor que la primera temperatura por el segundo y primer adsorbente en una dirección opuesta a la dirección de alimentación durante un tercer período de tiempo;
- (e) dejar de pasar el gas de regeneración por el primer y segundo adsorbente;
- (f) represurizar el gas en contacto con el primer y segundo adsorbente a la presión de alimentación;
- (g) repetir los pasos (a) a (f);

donde el primer adsorbente ocupa del 25% al 40% en volumen del volumen total ocupado por el primer y segundo adsorbente;

donde el método además comprende:

- (i) colocar un analizador para la medición de la concentración de CO<sub>2</sub> en una posición elegida dentro de la longitud del segundo adsorbente; y
- (ii) determinar la concentración umbral medida por el analizador de CO<sub>2</sub> cuando se obtiene simultáneamente una concentración máxima deseada de N<sub>2</sub>O en el extremo aguas abajo del segundo adsorbente en la dirección de alimentación;

donde la duración máxima del primer período de tiempo es el tiempo que transcurre desde que comienza a pasar la corriente de aire de alimentación por el primer y segundo adsorbente hasta la medida por el analizador de la concentración umbral determinada de CO<sub>2</sub>; y donde la relación molar del gas de regeneración al aire de alimentación suministrado durante una iteración de las etapas (a) a (f) es de 0,08 a 0,5.

**3.** Aparato para la reducción de la concentración de agua, dióxido de carbono y óxido nitroso de una corriente de aire de alimentación antes de la destilación criogénica, que comprende:

en un lecho adsorbente, una capa de un primer adsorbente que tiene una selectividad según la ley de Henry para el dióxido de carbono respecto al óxido nitroso medida a 30° C de al menos 12,5 y un segundo adsorbente cuya constante de la ley de Henry para la adsorción de N<sub>2</sub>O medida a 30° C es menor que 500 mmol/g/atm y cuya selectividad según la Ley Henry para el CO<sub>2</sub> respecto al N<sub>2</sub>O es como máximo 5, donde el primer adsorbente ocupa del 25% al 40% en volumen del volumen total ocupado por el primer y el segundo adsorbente; y un analizador del dióxido de carbono colocado dentro de la longitud del segundo adsorbente.

**4.** El uso de un aparato según la reivindicación 3, para la eliminación de agua, dióxido de carbono y óxido nitroso de una corriente de aire de alimentación antes de la destilación criogénica.

**5.** Un método de actualización de un aparato diseñado para reducir las concentraciones de dióxido de carbono, óxido nitroso y agua de una corriente de aire de alimentación mediante un procedimiento de adsorción por oscilación de temperatura para que pueda proporcionar una reducción de la concentración de óxido nitroso en la corriente de aire de alimentación sin el uso de un adsorbente que tenga una selectividad según la ley de Henry medida a 30° C para el óxido nitroso comparada con el dióxido de carbono de 0,5 ó más, en el que se eliminan los adsorbentes contenidos en el aparato y se reemplazan con un volumen total idéntico de adsorbente que consiste en una capa de un primer adsorbente que tiene una selectividad según la ley de Henry para el dióxido de carbono respecto al óxido nitroso medida a 30° C de al menos 12,5 y un segundo adsorbente cuya constante de la ley de Henry para la adsorción de N<sub>2</sub>O medida a 30° C es menor que 500 mmol/g/atm y cuya selectividad según la Ley de Henry para CO<sub>2</sub> respecto al N<sub>2</sub>O es como máximo 5, donde el primer adsorbente ocupa del 25% al 40% en volumen del volumen total ocupado por el primer y segundo adsorbente, y en el que se coloca un analizador del dióxido de carbono dentro de la longitud del segundo adsorbente.

**6.** El procedimiento, método, aparato o uso de cualquier reivindicación precedente, donde el segundo adsorbente se selecciona del grupo que consiste en NaX que tiene una relación Si/Al de 1,25 a 1,0, zeolita 4A, zeolita 5A, mordenita, chabacita y clinoptilolita, preferiblemente donde el segundo adsorbente se selecciona de zeolita NaX que tiene una relación Si/Al de 1,25 a 1,0 y zeolita 5A.

**7.** El procedimiento, método, aparato o uso según cualquier reivindicación precedente, donde el analizador para medir la concentración de CO<sub>2</sub> se coloca en un punto hasta el 45% del recorrido a lo largo de la longitud del segundo adsorbente en la dirección de alimentación.

**8.** El procedimiento, método, aparato o uso según cualquier reivindicación precedente, donde el primer adsorbente ocupa del 28% al 37% en volumen del volumen total ocupado por el primer y segundo adsorbente.

**9.** El procedimiento, método, aparato o uso según cualquier reivindicación precedente, donde el primer adsorbente se selecciona de alúmina o alúmina impregnada.

**10.** El procedimiento, método, aparato o uso según cualquier reivindicación precedente, donde la concentración de óxido nitroso aguas abajo del segundo adsorbente es como máximo el 20% de su valor original en la corriente de aire de alimentación.

**11.** El procedimiento para la reducción de la concentración de agua, dióxido de carbono y óxido nitroso en una corriente de aire de alimentación antes de la destilación criogénica, o el método para determinar las condiciones para la reducción, antes de la destilación criogénica, de la concentración de agua, dióxido de carbono y óxido nitroso en una corriente de aire de alimentación, según cualquier reivindicación precedente, donde la relación del segundo período de tiempo al primer período de tiempo es menor que 35%.

- 5 **12.** El procedimiento para la reducción de la concentración de agua, dióxido de carbono y óxido nitroso en una corriente de aire de alimentación antes de la destilación criogénica, o el método para determinar las condiciones para la reducción, antes de la destilación criogénica, de la concentración de agua, dióxido de carbono y óxido nitroso en una corriente de aire de alimentación, según cualquier reivindicación precedente, donde el primer período es de 100 a 300 min.
- 10 **13.** El procedimiento para la reducción de la concentración de agua, dióxido de carbono y óxido nitroso en una corriente de aire de alimentación antes de la destilación criogénica, o el método para determinar las condiciones para la reducción, antes de la destilación criogénica, de la concentración de agua, dióxido de carbono y óxido nitroso en una corriente de aire de alimentación, según cualquier reivindicación precedente, donde el segundo período es de 20 a 100 min.
- 15 **14.** El procedimiento para la reducción de la concentración de agua, dióxido de carbono y óxido nitroso en una corriente de aire de alimentación antes de la destilación criogénica, o el método para determinar las condiciones para la reducción, antes de la destilación criogénica, de la concentración de agua, dióxido de carbono y óxido nitroso en una corriente de aire de alimentación, según cualquier reivindicación precedente, donde la temperatura del gas de regeneración calentado es de 140 a 180° C.
- 20 **15.** El procedimiento para la reducción de la concentración de agua, dióxido de carbono y óxido nitroso en una corriente de aire de alimentación antes de la destilación criogénica, o el método para determinar las condiciones para la reducción, antes de la destilación criogénica, de la concentración de agua, dióxido de carbono y óxido nitroso en una corriente de aire de alimentación, según cualquier reivindicación precedente, donde el tercer período es de 50 a 220 min.
- 25

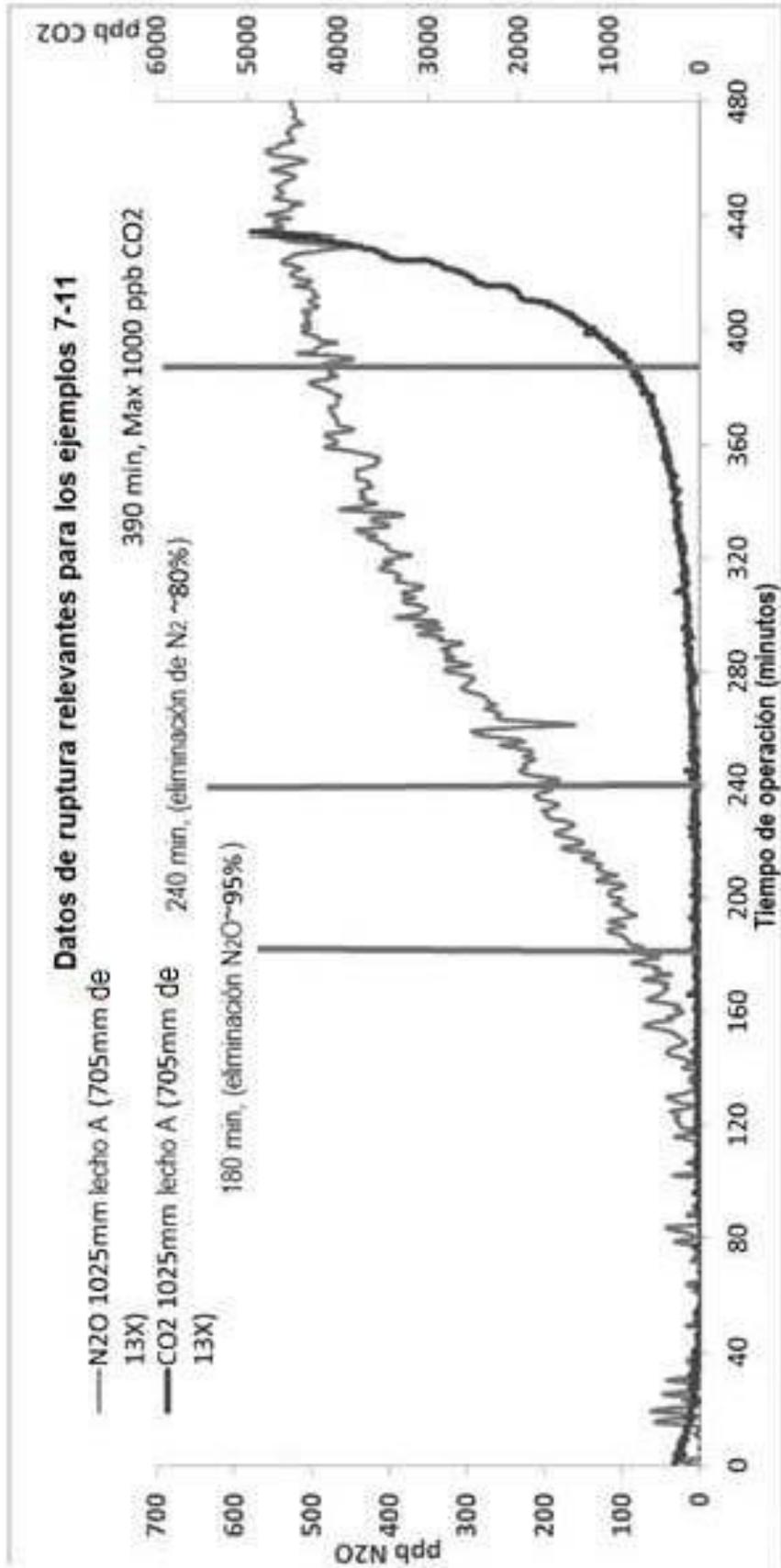


FIG. 1

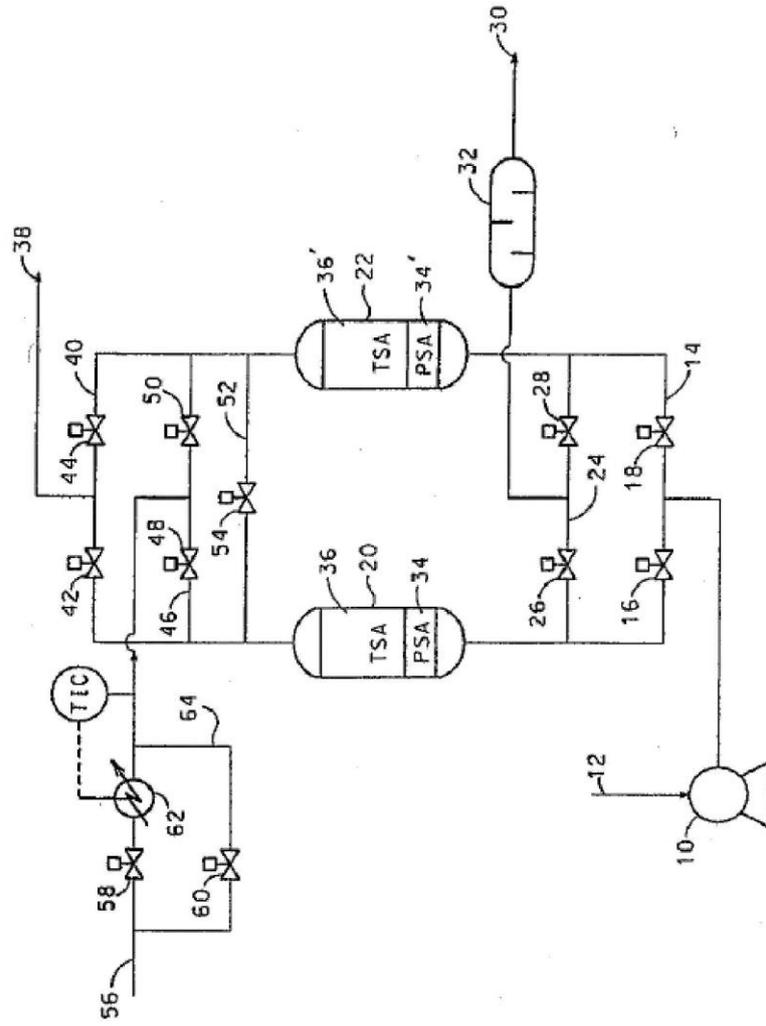


FIG. 2

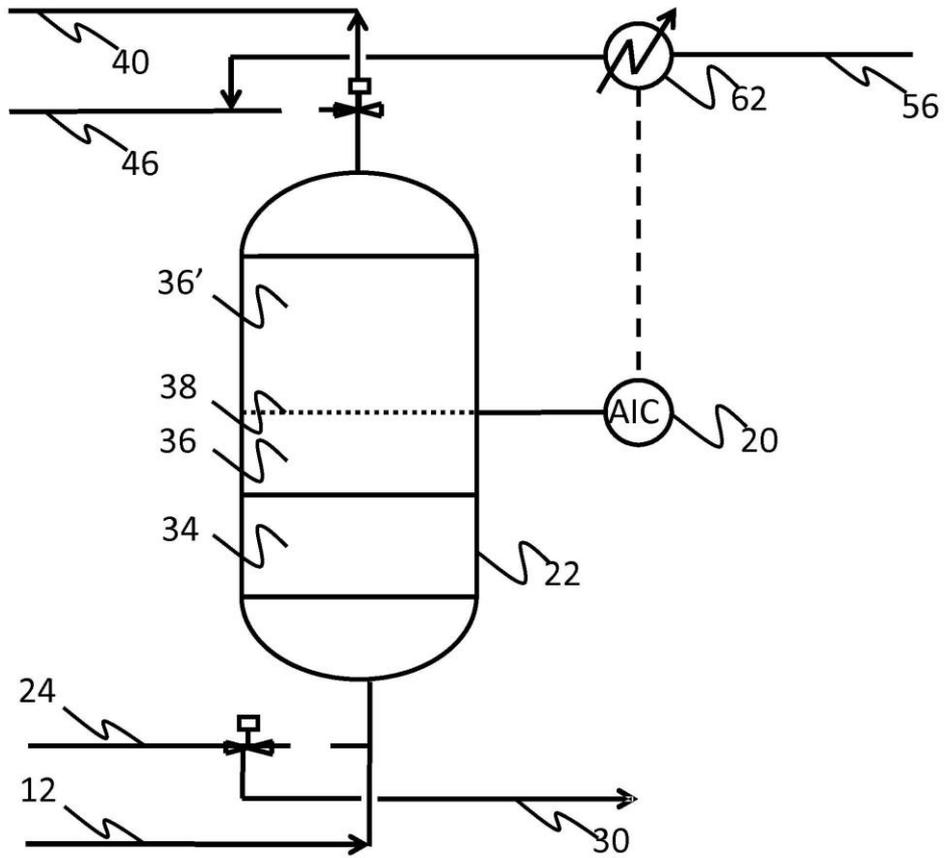
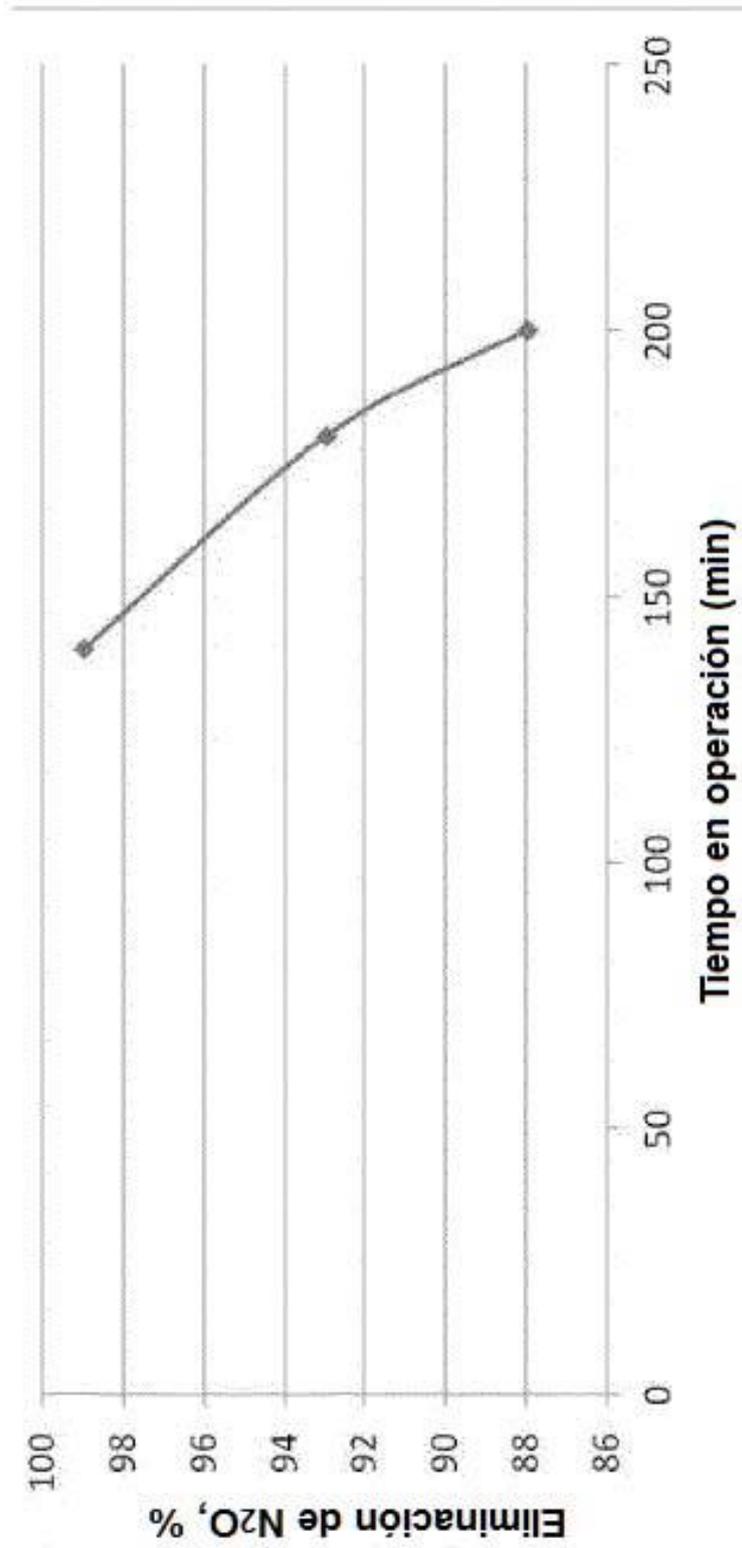
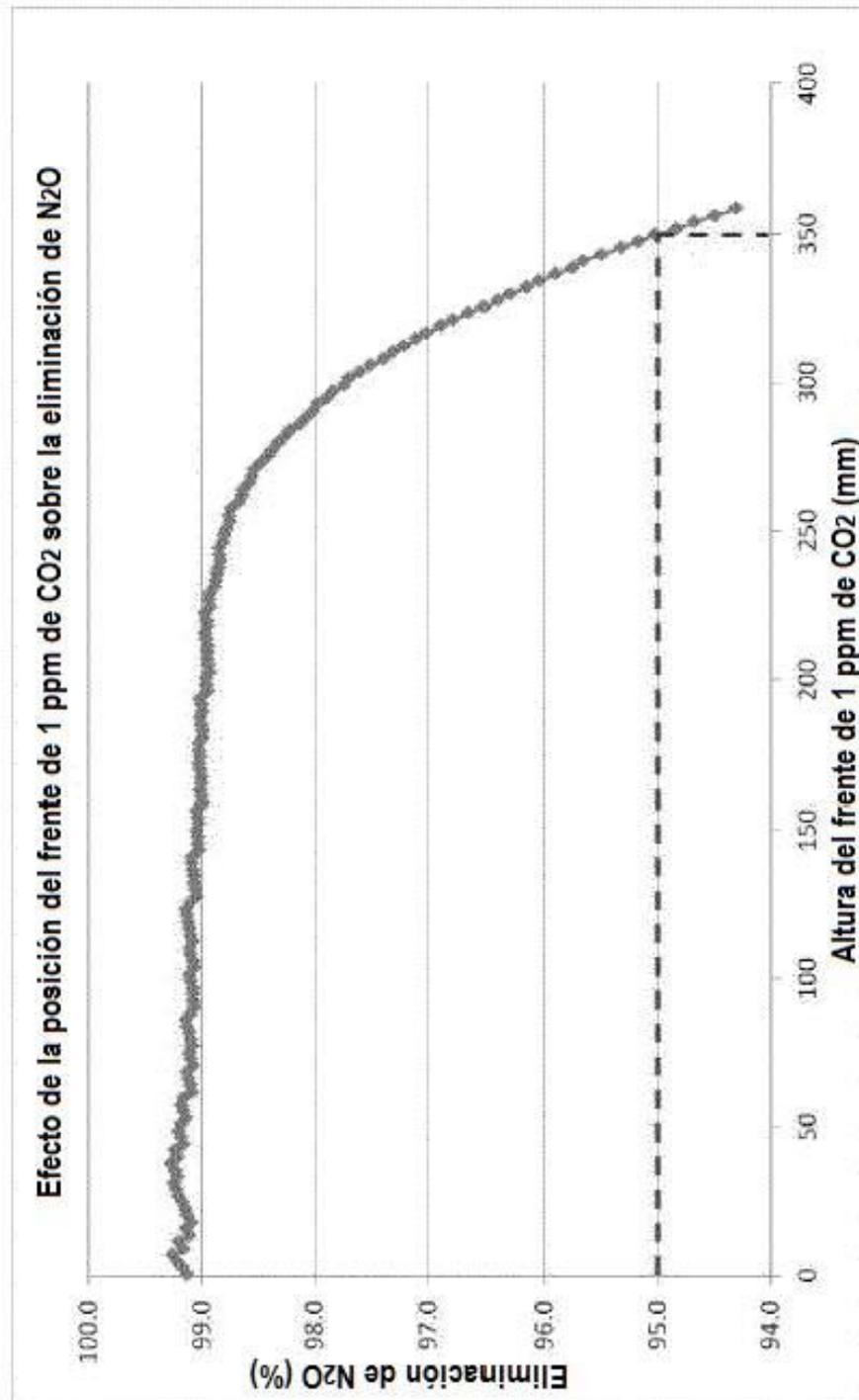


FIG. 3



**FIG. 4**



**FIG. 5**