

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 765**

51 Int. Cl.:

B01J 20/18 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
C01B 39/02 (2006.01)
B01D 53/02 (2006.01)
B01D 53/047 (2006.01)
C01B 23/00 (2006.01)
C01B 39/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2017 E 17156344 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019 EP 3207984**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de composiciones adsorbentes de chabasita modificada**

30 Prioridad:

22.02.2016 US 201615049659

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

20.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**COE, CHARLES GARDNER;
OCHS, GEOFFREY JOHN;
BONANNO, MARISSA ANN;
BONGO, CHRISTOPHER ROBERT;
CASTEEL, WILLIAM JACK, JR.;
LAU, GARRET CHI-HO;
ZHAO, QIAO;
WHITLEY, ROGER DEAN y
SORENSEN, ERIN MARIE**

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 743 765 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de composiciones adsorbentes de chabasita modificada

5 SECTOR TÉCNICO

La presente divulgación se refiere a procedimientos de fabricación de composiciones adsorbentes de chabasita. De manera más específica, la presente divulgación se refiere a la preparación de composiciones particularmente útiles para la separación de forma cinética de oxígeno de corrientes que contienen oxígeno, tal como para la purificación de argón crudo, o nitrógeno del aire. Los adsorbentes preparados son adsorbentes de zeolita selectivos cinéticamente para oxígeno, eficaces a temperaturas ambiente o por debajo de la misma. De manera más particular, los adsorbentes son zeolitas de tipo chabasita modificada.

15 ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

En la industria de la producción de gases, existe la necesidad de separar de manera eficaz oxígeno de corrientes que contienen oxígeno a temperatura ambiente o por debajo de la misma.

En la separación de aire criogénico, el nitrógeno (N_2), el oxígeno (O_2) y el argón (Ar) se separan basándose en sus puntos de ebullición y volatilidades relativas. Una primera columna criogénica es responsable de una separación general de los tres componentes principales del aire: nitrógeno (78 %); oxígeno (21 %) y argón (1 %). Se extrae una corriente lateral y se envía a una segunda columna conocida como la columna del brazo lateral o columna de argón crudo. Esta corriente se llama "crudo" porque sale de esta columna de brazo lateral con sólo aproximadamente el 95 % de argón. Los procedimientos convencionales de purificación adicional de este argón crudo se limitan a: purificación "Desoxo"; tecnologías de lecho depurador; y destilación adicional. El proceso Desoxo hace reaccionar cantidades controladas de hidrógeno con el oxígeno en la corriente de argón para eliminar el oxígeno. Dado que la reacción del hidrógeno y el oxígeno genera un calor significativo, este proceso puede ser peligroso si no se controla correctamente. Los lechos depuradores solamente funcionan a concentraciones más bajas de oxígeno mediante la reacción del oxígeno con un catalizador de cobre para formar óxido de cobre. Cuando se desea argón de alta pureza, se puede utilizar una tercera columna de destilación para concentrarlo. Desafortunadamente, estas columnas de destilación requieren más de 200 etapas debido a la similitud en los puntos de ebullición del oxígeno y el argón y son menos económicas que lo que se desea.

Para lograr una separación cinética de O_2 de cualquiera de N_2 o Ar mediante un mecanismo de adsorción, debe desarrollarse una estructura adsorbente con dimensiones muy específicas de los poros. Aunque el diámetro cinético de Lennard-Jones 6-12 del Ar (3,40 Å) es menor que el de O_2 (3,46 Å), el O_2 no es una molécula esférica y tiene una dimensión molecular mínima que podría ser aprovechada. Los mecanismos de adsorción sugieren que la dimensión molecular mínima es el factor limitante para la exclusión cinética. Con la orientación apropiada, el O_2 debería difundirse en un poro con un diámetro eficaz de 2,8 Å. El Ar , una molécula esférica, tendrá un diámetro constante de 3,4 Å. Esta diferencia de 0,6 Å en los diámetros es la sensibilidad que debe demostrar un adsorbente selectivo de O_2 . Con dicho adsorbente, podría idearse un proceso que purifique argón crudo del proceso de separación de aire criogénico de una manera más segura y más económica y purifique N_2 de O_2 mucho más rápidamente y de manera eficaz.

Se han desarrollado tamices moleculares de carbono que adsorben selectivamente O_2 sobre N_2 basándose en el diámetro cinético menor de la molécula de O_2 , véase, por ejemplo Yang, R.T. (Gas Separation by Adsorption Processes, Butterworths, Boston, 1987). Más recientemente, en S. U. Rege y R. T. Yang (Adsorption, 2000, volumen 6, 15-22) y en la Patente de Estados Unidos No. 7,501,009 de Graham et al., se proponen tamices moleculares de carbono para la extracción de O_2 del Ar mediante separación cinética.

Sin embargo, la utilización de tamices moleculares de carbono para la purificación de N_2 o Ar crudos presenta una serie de problemas, incluyendo, pero sin limitarse a los mismos, un potencial para la combustión si son devueltos a la torre de destilación criogénica, una distribución de tamaño de poro variable y otros inconvenientes. Las zeolitas son aluminosilicatos porosos que son no combustibles y contienen tamaños de poro bien controlados basándose en su estructura altamente cristalina. Como resultado, pueden superar muchos de estos inconvenientes.

Una zeolita de tipo chabasita tiene una estructura tridimensional de poros que contiene canales con aberturas de anillo de oxígeno de 8 elementos de 3,8 angstroms. Este diámetro del anillo está cerca de la dimensión de poro diana descrita para la separación cinética de O_2 de Ar y N_2 *vide supra*. Las zeolitas de tipo chabasita de origen natural son conocidas, tienen una variedad de composiciones y cationes para equilibrar las cargas de las unidades de AlO_2 del aluminosilicato. Las composiciones de chabasita natural habituales son $M_x(Si_{25.5}Al_{10.5}O_{72})$, donde M es una mezcla de cationes y x se elige para equilibrar la carga de los grupos de AlO_2 . Se han preparado chabasitas sintéticas mediante varios procedimientos, que incluyen la cristalización a partir de zeolita de tipo Y como materia prima en condiciones hidrotérmicas.

Las zeolitas de chabasita se describen a menudo en términos de la proporción de átomos de Si con respecto a

átomos de Al en la estructura de la composición de la zeolita. En lo sucesivo, las proporciones con respecto a los átomos de silicio y aluminio se refieren a átomos en la estructura de la zeolita. Para abreviar, a menudo se denominan zeolitas de chabasita. Por ejemplo, la chabasita se abrevia a menudo como CHA. En lo sucesivo, una composición de chabasita con una proporción atómica específica de Si/Al se definirá especificando la proporción de Si/Al entre paréntesis. Por ejemplo, una chabasita con una Si/Al de 1,6 se especificará mediante CHA (1,6).

Las chabasitas naturales tienen habitualmente proporciones de Si/Al que van de 2,2 a 3,5. En la naturaleza se han observado composiciones isoestructurales a la chabasita (CHA) con una proporción de Si/Al, como mínimo, de 1,4 y que contienen hierro en su estructura de zeolita (E. Passaglia en *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*, Pergamon Press, 1978, págs. 45-52). Grandes cantidades de chabasita natural pura no están fácilmente disponibles.

Lo que parecen ser composiciones de CHA sintética monofásica con una Si/Al de 1 a 1,5 han sido descritas por Barrer en dos publicaciones. En la primera, R.M. Barrer y J.W. Baynham (*J. of the Chemical Society*, 1956, 2.892-2.903) describen composiciones preparadas mediante síntesis directa con una Si/Al que variaba de 1,15 a 1,36 y $> 1,96$. No se incluyó ninguna ruta de síntesis específica y se describieron sólo datos analíticos limitados para estas composiciones. Se describieron composiciones de CHA aisladas con un solo tipo de catión para composiciones con Si/Al $< 1,96$. Se describieron composiciones de chabasita con sustitución catiónica mixta de Na y Ca para composiciones a base de chabasita natural con una Si/Al = 2,5.

Los datos de adsorción a baja temperatura presentados en esta publicación y recogidos a aproximadamente $-182\text{ }^{\circ}\text{C}$ mostraron que, basándose en las velocidades de captación lenta, el O_2 y el Ar son ambos excluidos de forma eficaz por las estructuras de CHA con una Si/Al de 1,36 o menos, independientemente de la sustitución de cationes. Esto sugiere que estas composiciones serían inadecuadas para la separación de O_2 del Ar.

En la segunda publicación, R.M. Barrer y D.E. Mainwaring (*J. of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1972, 1.254-1.259) describieron composiciones de CHA con una Si/Al que variaba de 1,07 a 1,5 y CHA con una Si/Al = 2,25. Las composiciones se prepararon a partir de KOH, metacaolinita y gel de sílice amorfo. A pesar de que las chabasitas descritas se prepararon a partir de composiciones de gel variables con proporciones de SiO_2 con respecto a Al_2O_3 que variaban de 2 a 10, no se observaron chabasitas con una Si/Al de 1,5 a 2,25. Esto sugiere éstas no son composiciones estables en las condiciones descritas por Barrer. Los materiales con una Si/Al = 1 y 2,25 se caracterizaron mediante difracción de rayos X, pero no se presentaron datos analíticos en composiciones con una Si/Al > 1 y $< 1,5$. De nuevo, no se describieron formas catiónicas mixtas de estas composiciones de CHA. Se presentaron datos de los estudios de adsorción en las formas de Li, Na, K, Ca e H de CHA (Si/Al = 2,25). La captación de O_2 se observó a $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$ en todas las formas de cationes con la excepción del potasio. KCHA (2,25) excluyó completamente el O_2 a esta temperatura, lo que sugiere que los poros son demasiado pequeños con cationes de potasio a esta proporción de Si/Al o por debajo de la misma.

En la Patente de Estados Unidos No. 5,026,532, Coe y Gaffney describen un proceso para la preparación de chabasitas con una proporción de Si/Al que varía de 1,8 a 2,3. La síntesis de CHA (2,1) se describe a partir de hidróxido de aluminio, sol de sílice, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio con hidróxido de tetrametilamonio como agente de plantilla. No se describieron formas catiónicas mixtas de estas composiciones de chabasita.

En la Patente de Estados Unidos No. 4,943,304, Coe y Gaffney enseñan la utilización de chabasitas intercambiadas con Ca con una Si/Al de 1,8 a 2,7 para la purificación de gases en grandes volúmenes a partir de gases de impurezas, en la que el gas en grandes volúmenes se excluye ampliamente de la zeolita. Los gases en grandes volúmenes incluyen gases que se unen menos fuertemente a la chabasita que el nitrógeno, así como aquellos que están excluidos debido a su tamaño mayor que el del nitrógeno. Entre estos se incluyen argón, hidrógeno, helio, kriptón, neón y tetrafluorometano, entre otros. En esta solicitud, se muestran los datos de capacidad del N_2 para composiciones de chabasitas de calcio con una Si/Al inferior, que incluyen las que tienen una Si/Al de 1, 1,3, 1,6 y 1,72. No se describen chabasitas de cationes mixtos en este intervalo de Si/Al. Además, la utilidad de las composiciones de chabasitas con una Si/Al inferior a 1,8 está descartada basándose en la capacidad de nitrógeno relativamente baja de las composiciones en comparación con chabasitas con una mayor proporción de Si/Al. P. Webley y colaboradores (*J. Phys. Chem. C*, 2013, 117, 12.841-12.847) describen una gama de composiciones de CHA que varían en contenido de cationes y la proporción de Si/Al e incluyen chabasitas de tipo de cationes mixtos. En este trabajo, las composiciones de Si/Al en la estructura varían de 1,04 a muy por encima de 2,0; sin embargo, para preparar composiciones de CHA con una Si/Al = 1,5 e inferior, Webley utiliza el procedimiento descrito por Kuznicki (*J. Chem. Soc., Faraday Transactions*, 1991, 87(1), 1.031-1.035). Este proceso de fabricación de CHA ricas en Al utiliza CHA (2,5) en contacto con NaOH y alúmina. Según Kuznicki, las composiciones formadas mediante su procedimiento con proporción nominal de Si/Al comprendida entre 1 y 2,5 son, de hecho, mezclas de CHA (1) y CHA (2,5). Se espera que dichos materiales proporcionen una mezcla del comportamiento de adsorción de los dos materiales en la composición. Una composición individual monofásica no deriva de este procedimiento y, de este modo, las composiciones de chabasita de cationes mixtos descritos por Webley difieren de las composiciones bajas en Si de la presente invención. Las composiciones preparadas mediante el procedimiento de la presente invención son esencialmente monofásicas y, por lo tanto, se espera que tengan una estructura y dimensión de poro individual, y propiedades de adsorción únicas. Por "monofásica" se quiere decir que la composición es,

como mínimo, el 90 % de un tipo de CHA con una proporción atómica específica de Si/Al, por ejemplo, CHA (1,6), en contraposición a mezclas de chabasitas con dos proporciones de Si/Al diferentes.

5 De este modo, en virtud de los beneficios potenciales, existe la necesidad de adsorbentes de zeolita monofásica, homogéneos, que tengan una alta selectividad cinética para la adsorción de O₂ sobre Ar y de O₂ sobre N₂ a temperatura ambiente y por debajo de la misma. En el presente documento se dan a conocer composiciones de zeolita, particularmente composiciones de chabasita que cumplen estos y otros objetivos.

10 Para la separación por adsorción de O₂ a partir de corrientes que contienen oxígeno utilizando adsorbentes zeolíticos, el grupo de Webley (Adsorption, 11,173-177 (2005)) describe la utilización de chabasitas de potasio con proporciones de Si/Al de 2,4 para demostrar la adsorción selectiva de O₂ sobre el Ar a un intervalo de temperaturas de 0 °C a 50 °C, sin embargo, se ha observado que dichos materiales basados en el equilibrio muestran una captación muy lenta de O₂.

15 Otros investigadores mencionan separaciones basadas en el equilibrio, de O₂ del Ar, pero se han descrito pocas separaciones cinéticas rápida. La mayoría de estas separaciones cinéticas utilizan tamices moleculares de carbono (CMS), que debido a la selectividad por tamaño son capaces de absorber O₂ a velocidades de aproximadamente 30 veces más rápidas que Ar a temperatura ambiente (Patente de Estados Unidos No. 6,500,235 y S. U. Rege y R. T. Yang, Adsorption, 2000, volumen 6, 15-22). La Patente de Estados Unidos No. 6,500,235 también menciona la
20 utilización de una estructura orgánica metálica (MOF) que contiene metales de transición. Ambos materiales muestran una captación relativamente lenta y, debido a que contienen componentes orgánicos, se deben filtrar si estas corrientes se reciclan de nuevo a una corriente criogénica.

25 Se han descrito sólo unos pocos materiales de zeolita para la separación cinética de O₂ del N₂ o Ar a temperatura ambiente. S. Kuznicki, B. Dunn, E. Eyring y D. Hunter (Separation Science and Technology 2009, 44: 7, págs. 1.604-1.620) describen la separación cinética de O₂ del Ar utilizando el titanosilicato intercambiado de Ba, BaRPZ-3. Las velocidades parecen ser lentas para este material y la selectividad cinética de O₂/Ar < 10. S. Farooq (Gas Separations and Purification, volumen 9, No. 3, págs. 205-212) describe la posible utilización de un material 4A modificado, RS-10 de UOP, que muestra una selectividad cinética para la adsorción de O₂ sobre N₂ y Ar comparable
30 con tamices moleculares de carbono, a velocidades de captación de O₂ similares a los materiales CMS.

A temperaturas por debajo de la temperatura ambiente, D.W. Breck (Zeolite Molecular Sieves, Robert E. Krieger Publishing Co., 1984) describe la utilización de zeolita 4A en separaciones cinéticas de O₂/N₂ y O₂/Ar.

35 Kovak et al. en la Patente de Estados Unidos No. 5,159,816 mencionan la utilización de una lista de adsorbentes de zeolita, que incluyen 5A, 4A, mordenita, 13X, y chabasita de oxígeno, y de adsorción de nitrógeno en los procesos criogénicos de TSA.

40 Gary et al. en la Patente de Estados Unidos No. 6,083,301 enseñan la utilización de adsorbentes, que incluyen zeolitas con una proporción de Si/Al < 1,15 para la eliminación de impurezas de una corriente de fluido inerte; sin embargo, el documento enseña la utilización de zeolita X como adsorbente de zeolita.

45 J. Shang y colaboradores (Journal of the American Chemical Society, 2012, volumen 134 (46), págs. 19.246-19.253) describen la preparación de las chabasitas a partir de zeolitas HY o a partir de otras chabasitas con una proporción atómica de Si/Al más elevada.

50 De este modo, es deseable desarrollar procedimientos de preparación de adsorbentes de zeolita de chabasita que sean útiles en la separación de O₂, N₂ y Ar. Dichos adsorbentes por sí mismos pueden tener cualquiera de las siguientes propiedades: mayor selectividad, adsorción y desorción más rápidas, mayor capacidad de O₂, mayor productividad y regeneración más fácil (por ejemplo, libre de calor o sin vacío), y otras cualidades.

CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

55 En el presente documento se dan a conocer procedimientos para la preparación de adsorbentes de chabasita que satisfacen una o más de estas propiedades deseables.

60 Se da a conocer un procedimiento para preparar un adsorbente, en el que el procedimiento comprende las etapas de (a) mezclar zeolita NaY, solución acuosa de Al(OH)₃ y solución acuosa de KOH; y (b) calentar la mezcla resultante de la etapa (a) durante una cantidad de tiempo asignada para lograr una composición que comprende, como mínimo, el 90 % de chabasita monofásica que tiene una proporción atómica de Si/Al de 1,0 a 2,2.

La chabasita monofásica puede comprender un catión de potasio con una proporción molar de K:Al, como mínimo, de 0,90.

65 Además, el calentamiento de la etapa (b) es de hasta aproximadamente 70 °C a 120 °C y comprende, además, mantener la temperatura entre 70 °C y 120 °C durante 1-8 días. El calentamiento de la etapa (b) puede ser hasta

aproximadamente 90 °C-100 °C y comprende, además, mantener la temperatura entre 90 °C y 100 °C durante 1-8 días.

El procedimiento puede comprender también realizar un intercambio iónico de la chabasita monofásica para producir una composición de NaCHA monofásica que tiene una proporción de Si/Al de 1,0 a 2,2, en la que la proporción molar de Na/Al es mayor que 0,95. La realización del intercambio iónico puede comprender mezclar la composición que comprende, como mínimo, el 90 % de chabasita monofásica que tiene una proporción de Si/Al de 1,0 a 2,2 con una solución acuosa 1 M de NaCl que tiene un exceso de 10 veces, en % molar, de NaCl con respecto a los moles de cationes de potasio en la composición monofásica hasta que el K está completamente intercambiado por Na para producir una composición de NaCHA monofásica.

La composición de NaCHA monofásica puede someterse adicionalmente a un intercambio iónico para producir una CHA de cationes mixtos monofásica, que incluye, como mínimo, dos tipos de cationes, en la que, en una realización, cada uno de los, como mínimo, dos tipos de cationes están en una proporción molar con respecto al Al, como mínimo, de 0,05.

El procedimiento puede incluir también realizar un intercambio iónico posterior de la composición de NaCHA con una solución acuosa de uno o más de los cationes de Li, Ag, K, Ca, Mg, Zn, Cu, Ba y Sr.

El procedimiento puede comprender realizar un intercambio iónico posterior de la composición de NaCHA con una solución acuosa de cationes de Li, cationes de K o combinaciones de los mismos. El procedimiento puede comprender realizar un intercambio iónico posterior de la composición de NaCHA con una solución acuosa de cationes de Li para producir una composición de Li, NaCHA, en la que, en una realización, cada uno de los dos tipos de cationes de la composición de Li, NaCHA están en una proporción molar con respecto al Al, como mínimo, de 0,05.

El procedimiento puede comprender realizar un intercambio iónico posterior de la composición de NaCHA con una solución acuosa de cationes de K para producir una composición de K, NaCHA, en la que, en una realización, cada uno de los dos tipos de cationes de la composición de K, NaCHA están en una proporción molar con respecto al Al, como mínimo, de 0,05.

El procedimiento, tal como se ha descrito anteriormente, puede referirse a un equivalente de la composición de NaCHA sometido a un intercambio iónico con a equivalentes de cationes de K en solución acuosa para producir una a K, NaCHA que tiene una proporción de K:Na de $a:(b-a)$, en la que a es el número deseado de cationes de potasio y b es el número total de cationes por unidad de CHA, en la que el intervalo de b es de 11,25 a 18.

En una realización, b es de 12 a 18 y a es de 1 a 7.

En otra realización, b es de aproximadamente 12,8 a 15,3 y a es de 1 a 7.

En aún otra realización, la chabasita intercambiada de cationes mixtos es 1K, NaCHA; 2K, NaCHA; 3K, NaCHA; 4K, NaCHA; o 6K, NaCHA.

En otra realización, la chabasita tiene una proporción de Si/Al de 1,35 a 1,6.

En aún otra realización, la chabasita tiene una proporción de Si/Al de 1,0 a 2,0.

DESCRIPCIÓN BREVE DE LOS DIBUJOS

La figura 1 es un patrón de difracción de rayos X para el ejemplo 1a: chabasita con una Si/Al = 2 (KCHA (2,0));

la figura 2 es un espectro de RMN de ^{29}Si para el ejemplo 1a (KCHA (2,0));

la figura 3 es un patrón de difracción de rayos X para el ejemplo 1b: chabasita con una Si/Al = 1,85: (KCHA (1,85));

la figura 4 es un espectro de RMN de ^{29}Si para el ejemplo 1b (KCHA (1,85));

la figura 5 es un patrón de difracción de rayos X para el ejemplo 1c: chabasita con una Si/Al = 1,6 (KCHA (1,6));

la figura 6 es un espectro de RMN de ^{29}Si para el ejemplo 1c (KCHA (1,6));

la figura 7 es un patrón de difracción de rayos X para el ejemplo 1d: chabasita con una Si/Al = 1,35 (KCHA (1,35));

la figura 8 es un espectro de RMN de ^{29}Si para el ejemplo 1d (KCHA (1,35));

la figura 9 es un espectro de RMN de ^{29}Si para el ejemplo comparativo 1: una mezcla de chabasitas con una Si/Al = 1 y 2 para proporcionar una Si/Al promedio = 1,5 (NaCHA mixta (1,5));

la figura 10 es un gráfico de la selectividad cinética de O_2 frente a N_2 representada frente a la velocidad de captación de O_2 en una gama de chabasitas y zeolitas de la bibliografía;

la figura 11 es un gráfico de la selectividad cinética de O_2 frente a Ar representada frente a la velocidad de captación de O_2 en una gama de chabasitas y zeolitas de la bibliografía;

la figura 12 es un gráfico de selectividades cinéticas de O_2 frente a N_2 y O_2 frente a Ar representadas frente al nivel de intercambio de iones de potasio en NaCHA (1,6);

la figura 13 es un gráfico de la velocidad de captación de oxígeno representada frente al nivel de intercambio de iones de potasio en NaCHA (1,6);

la figura 14 es un gráfico que representa las capacidades de O_2 , N_2 y Ar para composiciones de NaCHA que tienen

proporciones de Si/Al variadas a $-98\text{ }^{\circ}\text{C}$;
 la figura 15 es un diagrama de flujo que representa un ciclo de PSA utilizado, según algunas realizaciones; y
 la figura 16 es un gráfico que representa la recuperación simulada y el rendimiento de productividad de una
 chabasita de sodio a temperaturas frías.

5

DESCRIPCIÓN DETALLADA

La presente divulgación se centra en la preparación de chabasita que puede extraer el oxígeno de corrientes de
 argón crudo o nitrógeno crudo mediante una separación cinética, pero reconoce que se puede utilizar cualquier
 corriente que contiene oxígeno de cualquier fuente. Las corrientes de fluido que contienen oxígeno comprenden del
 0,5 % molar de oxígeno al 49,5 % molar de oxígeno, o del 2,5 % molar de oxígeno al 29,5 % molar de oxígeno.

10

La solicitud de Patente de Estados Unidos de No. de serie 15/049704, titulada Method for Argon Production Via Cold
 Pressure Swing Adsorption, presentada simultáneamente con la presente, detalla un aparato y procedimientos para
 la purificación de argón a través de la adsorción por oscilación de presión (PSA) con vapor frío. Además, las
 solicitudes de Patente de Estados Unidos de Nos. de serie 15/049610 y 15/049634, tituladas Modified Chabazite
 Adsorbent Compositions, Methods of Making and Using Them, presentadas simultáneamente con la presente
 describen adicionalmente chabasitas modificadas que están adaptadas para utilizar en los sistemas y
 procedimientos descritos en el presente documento. Tal como se indica en esta solicitud, los adsorbentes actúan de
 forma diferente en condiciones de funcionamiento diferentes.

15

20

La presente divulgación se refiere a composiciones de zeolita de chabasita monofásica con una proporción atómica
 de Si/Al de 1,0 a 2,2. Estas composiciones de chabasita muestran una productividad, capacidad y/o propiedades
 regenerativas mejoradas a temperatura ambiente (de 0 a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$) y por debajo de la misma ($< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$) que las hacen
 adecuadas para aplicaciones de PSA con Ar o N_2 .

25

Las composiciones preparadas, según el procedimiento de la presente invención, dan a conocer una alta
 selectividad cinética para la adsorción de O_2 frente a Ar y de O_2 frente a N_2 a temperatura ambiente y por debajo de
 la misma. La selectividad en equilibrio eficaz para O_2 frente a N_2 y para O_2 frente a Ar se observa a temperaturas por
 debajo de la temperatura ambiente porque la captación de N_2 y Ar resulta ser extremadamente lenta para las
 composiciones de la presente invención. De este modo, el O_2 se separa fácilmente.

30

Las composiciones incluyen composiciones de zeolita de chabasita monofásica con una proporción atómica de Si/Al
 de 1,0 a 2,2, que contienen una mezcla de dos o más tipos de cationes. Por "monofásica" se quiere decir que la
 composición es, como mínimo, el 90 % de un tipo de CHA con una proporción atómica específica de Si/Al (por
 ejemplo, CHA (1,6) es, como mínimo, el 90 % de CHA que tiene una proporción de Si/Al de 1,6). Las chabasitas con
 más del 10 % de impurezas se pueden encontrar en la naturaleza; limitar las impurezas a menos del 10 % mejora el
 rendimiento de la chabasita. Al requerir que la composición sea, como mínimo, el 90 % de un tipo de chabasita con
 una proporción de Si/Al específica dentro de los intervalos de proporción de Si/Al indicados, se evitan mezclas de
 chabasitas de proporción superior e inferior, y se observan características beneficiosas de una dimensión de poro
 muy regular para la separación de gases. Por ejemplo, Webley utiliza procedimientos descritos por Kuznicki, que
 admiten que composiciones formadas con proporciones nominales de Si/Al entre 1 y 1,8 son, de hecho, mezclas de
 CHA (1) y CHA (2,5), en lugar de las composiciones monofásicas descritas en el presente documento. Barrer *et*
al. describen composiciones de CHA puras con una Si/Al = 1 y presentan datos de adsorción que muestra la
 exclusión de O_2 , Ar y N_2 a baja temperatura, independientemente del catión. En un trabajo separado, Webley
 presenta datos de adsorción para CHA natural (2,4) y muestra que la chabasita de potasio con una proporción de
 Si/Al de 2,4 demuestra una adsorción selectiva de O_2 sobre Ar en un intervalo de temperaturas de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$; sin
 embargo, se ha observado que dichos materiales basados en el equilibrio muestran una captación muy lenta de O_2 a
 temperatura ambiente, es decir, $\sim 23\text{ }^{\circ}\text{C}$. Barrer ha demostrado la adsorción de O_2 , N_2 y Ar para CHA (2,4) cuando
 está sustituida con cationes más pequeños que el potasio. De este modo, la proporción de Si/Al y el tipo de
 intercambio de cationes afectan a la dimensión nominal de poro de la chabasita de $3,8\text{ \AA}$ de manera suficiente que
 las zeolitas de CHA pueden ir desde excluir el N_2 , Ar y O_2 a adsorberlos después de aumentar su proporción de Si/Al
 de 1 a 2,4. Tal como se entenderá a partir de la lectura del presente documento, la acción de una CHA en una
 proporción atómica de Si/Al de 1,6 (CHA (1,6)) es preferente sobre cualquier CHA (1) o CHA (2,5). Una mezcla de
 CHA (1) y CHA (2,5) con un promedio de CHA (1,6) no es lo mismo que una composición de CHA (1,6)
 monofásica. Basándose en estudios de adsorción anteriores, una mezcla de CHA (1) y CHA (2,5) tendrá una mezcla
 de dos dimensiones de poro que excluyen o adsorben lentamente O_2 , Ar y N_2 o adsorben todos estos gases. De
 hecho, se ha observado este comportamiento de adsorción mixta en un ejemplo comparativo que contiene una
 mezcla de CHA (1,0) y CHA (2,0). (Véase el ejemplo comparativo 1, a continuación, y las figuras 9-11). Las
 composiciones descritas en el presente documento aprovechan completamente las propiedades mejoradas de las
 composiciones monofásicas para conseguir dimensiones de poro uniformes, que son de tamaño intermedio entre
 CHA (1) y CHA (2,5) y, por consiguiente, tienen una alta selectividad cinética entre O_2 y N_2 o Ar.

35

40

45

50

55

60

Un experto en la materia de la síntesis de zeolitas debe darse cuenta de que se puede utilizar una amplia gama de
 reactivos que contienen sílice y alúmina en las proporciones molares adecuadas con la estructura apropiada que
 dirigen a los agentes para lograr las chabasitas de la presente invención. La presente invención también describe un

65

procedimiento conveniente de preparación de las composiciones de la presente invención utilizando la zeolita NaY como una fuente fácilmente disponible de sílice y alúmina, en particular, cuando se combina con hidróxido de aluminio hidratado e hidróxido de potasio.

5 Además, las composiciones de zeolita de chabasita de un solo catión y cationes mixtos descritas en el presente documento y dentro del intervalo de Si/Al de la presente invención presentan propiedades de adsorción de gases inesperadas, lo que las hace útiles para aplicaciones de separación de gases.

10 Las zeolitas de chabasita de cationes mixtos incluyen, como mínimo, dos tipos de cationes en diversas proporciones molares y tienen, como mínimo, un catión de cada tipo en la estructura de celda unitaria. Por ejemplo, se pueden fabricar chabasitas de cationes mixtos de potasio y sodio en proporciones molares de K:Na de $a:(b-a)$, en particular, $1:(b-1)$, $2:(b-2)$, y $3:(b-3)$, $4:(b-4)$ o $6:(b-6)$, donde b es el número de cationes de Na por celda unitaria de la estructura de CHA original; es decir, b es el número total de cationes por celda unitaria, algunos de los cuales están sustituidos por iones de potasio. El intervalo de b está dictado por las proporciones de Si/Al de las composiciones de la presente invención y, de este modo, b varía de 11,25 a 18 y, en algunas realizaciones, de 12,8 a 15,3 para las composiciones de la presente invención. El número de cationes de potasio, a , varía de 1 a 7. La proporción de $a:(b-a)$ (K:Na) puede ser de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1,25. La tabla 1, a continuación, muestra diversos valores de a , b y $(b-a)$ para una proporción de Si/Al determinada y un contenido de K deseado desde equivalentes de Na intercambiados completamente ($a = 0$) a siete equivalentes de potasio ($a = 7$). El valor de b se calcula basándose en la proporción deseada de Si/Al. De forma destacada, estos son valores calculados que difieren ligeramente de los números presentados en otros puntos, por ejemplo, las "Composiciones nominales" del ejemplo 1 a continuación.

TABLA 1

Proporción de Si/Al	b	Ka	$Na(b-a)$	Alb	$Si(36-b)$	K:Na	Na/Al
1	18,00	0	18,00	18,00	18,00	0,00	1,00
1	18,00	1	17,00	18,00	18,00	0,06	0,94
1	18,00	2	16,00	18,00	18,00	0,13	0,89
1	18,00	3	15,00	18,00	18,00	0,20	0,83
1	18,00	4	14,00	18,00	18,00	0,29	0,78
1	18,00	5	13,00	18,00	18,00	0,38	0,72
1	18,00	6	12,00	18,00	18,00	0,50	0,67
1	18,00	7	11,00	18,00	18,00	0,64	0,61
Proporción de Si/Al	b	Ka	$Na(b-a)$	Alb	$Si(36-b)$	K:Na	Na/Al
1,1	17,14	1	16,14	17,14	18,86	0,06	0,94
1,1	17,14	2	15,14	17,14	18,86	0,13	0,88
1,1	17,14	3	14,14	17,14	18,86	0,21	0,83
1,1	17,14	4	13,14	17,14	18,86	0,30	0,77
1,1	17,14	5	12,14	17,14	18,86	0,41	0,71
1,1	17,14	6	11,14	17,14	18,86	0,54	0,65
1,1	17,14	7	10,14	17,14	18,86	0,69	0,59
Proporción de Si/Al	b	Ka	$Na(b-a)$	Alb	$Si(36-b)$	K:Na	Na/Al
1,2	16,36	0	16,36	16,36	19,64	0,00	1,00
1,2	16,36	1	15,36	16,36	19,64	0,07	0,94
1,2	16,36	2	14,36	16,36	19,64	0,14	0,88
1,2	16,36	3	13,36	16,36	19,64	0,22	0,82
1,2	16,36	4	12,36	16,36	19,64	0,32	0,76
1,2	16,36	5	11,36	16,36	19,64	0,44	0,69
1,2	16,36	6	10,36	16,36	19,64	0,58	0,63
1,2	16,36	7	9,36	16,36	19,64	0,75	0,57
Proporción de Si/Al	b	Ka	$Na(b-a)$	Alb	$Si(36-b)$	K:Na	Na/Al
1,3	15,65	0	15,65	15,65	20,35	0,00	1,00
1,3	15,65	1	14,65	15,65	20,35	0,07	0,94
1,3	15,65	2	13,65	15,65	20,35	0,15	0,87

ES 2 743 765 T3

Proporción de Si/Al	b	Ka	Na(b-a)	Alb	Si(36-b)	K:Na	Na/Al
1,3	15,65	3	12,65	15,65	20,35	0,24	0,81
1,3	15,65	4	11,65	15,65	20,35	0,34	0,74
1,3	15,65	5	10,65	15,65	20,35	0,47	0,68
1,3	15,65	6	9,65	15,65	20,35	0,62	0,62
1,3	15,65	7	8,65	15,65	20,35	0,81	0,55
Proporción de Si/Al	b	Ka	Na(b-a)	Alb	Si(36-b)	K:Na	Na/Al
1,4	15,00	0	15,00	15,00	21,00	0,00	1,00
1,4	15,00	1	14,00	15,00	21,00	0,07	0,93
1,4	15,00	2	13,00	15,00	21,00	0,15	0,87
1,4	15,00	3	12,00	15,00	21,00	0,25	0,80
1,4	15,00	4	11,00	15,00	21,00	0,36	0,73
1,4	15,00	5	10,00	15,00	21,00	0,50	0,67
1,4	15,00	6	9,00	15,00	21,00	0,67	0,60
1,4	15,00	7	8,00	15,00	21,00	0,88	0,53
Proporción de Si/Al	b	Ka	Na(b-a)	Alb	Si(36-b)	K:Na	Na/Al
1,5	14,40	0	14,40	14,40	21,60	0,00	1,00
1,5	14,40	1	13,40	14,40	21,60	0,07	0,93
1,5	14,40	2	12,40	14,40	21,60	0,16	0,86
1,5	14,40	3	11,40	14,40	21,60	0,26	0,79
1,5	14,40	4	10,40	14,40	21,60	0,38	0,72
1,5	14,40	5	9,40	14,40	21,60	0,53	0,65
1,5	14,40	6	8,40	14,40	21,60	0,71	0,58
1,5	14,40	7	7,40	14,40	21,60	0,95	0,51
Proporción de Si/Al	b	Ka	Na(b-a)	Alb	Si(36-b)	K:Na	Na/Al
1,6	13,85	0	13,85	13,85	22,15	0,00	1,00
1,6	13,85	1	12,85	13,85	22,15	0,08	0,93
1,6	13,85	2	11,85	13,85	22,15	0,17	0,86
1,6	13,85	3	10,85	13,85	22,15	0,28	0,78
1,6	13,85	4	9,85	13,85	22,15	0,41	0,71
1,6	13,85	5	8,85	13,85	22,15	0,57	0,64
1,6	13,85	6	7,85	13,85	22,15	0,76	0,57
1,6	13,85	7	6,85	13,85	22,15	1,02	0,49
Proporción de Si/Al	b	Ka	Na(b-a)	Alb	Si(36-b)	K:Na	Na/Al
1,7	13,33	0	13,33	13,33	22,67	0,00	1,00
1,7	13,33	1	12,33	13,33	22,67	0,08	0,93
1,7	13,33	2	11,33	13,33	22,67	0,18	0,85
1,7	13,33	3	10,33	13,33	22,67	0,29	0,78
1,7	13,33	4	9,33	13,33	22,67	0,43	0,70
1,7	13,33	5	8,33	13,33	22,67	0,60	0,63
1,7	13,33	6	7,33	13,33	22,67	0,82	0,55
1,7	13,33	7	6,33	13,33	22,67	1,11	0,48
Proporción de Si/Al	b	Ka	Na(b-a)	Alb	Si(36-b)	K:Na	Na/Al
1,8	12,86	0	12,86	12,86	23,14	0,00	1,00
1,8	12,86	1	11,86	12,86	23,14	0,08	0,92
1,8	12,86	2	10,86	12,86	23,14	0,18	0,84
1,8	12,86	3	9,86	12,86	23,14	0,30	0,77
1,8	12,86	4	8,86	12,86	23,14	0,45	0,69
1,8	12,86	5	7,86	12,86	23,14	0,64	0,61

Proporción de Si/Al	<i>b</i>	<i>Ka</i>	<i>Na(b-a)</i>	<i>Alb</i>	<i>Si(36-b)</i>	<i>K:Na</i>	<i>Na/Al</i>
1,8	12,86	6	6,86	12,86	23,14	0,88	0,53
1,8	12,86	7	5,86	12,86	23,14	1,20	0,46
Proporción de Si/Al	<i>b</i>	<i>Ka</i>	<i>Na(b-a)</i>	<i>Alb</i>	<i>Si(36-b)</i>	<i>K:Na</i>	<i>Na/Al</i>
1,85	12,63	0	12,63	12,63	23,37	0,00	1,00
1,85	12,63	1	11,63	12,63	23,37	0,09	0,92
1,85	12,63	2	10,63	12,63	23,37	0,19	0,84
1,85	12,63	3	9,63	12,63	23,37	0,31	0,76
1,85	12,63	4	8,63	12,63	23,37	0,46	0,68
1,85	12,63	5	7,63	12,63	23,37	0,66	0,60
1,85	12,63	6	6,63	12,63	23,37	0,90	0,53
1,85	12,63	7	5,63	12,63	23,37	1,24	0,45

Las formas mixtas intercambiadas con sodio, potasio de chabasita que tienen proporciones atómicas de Si/Al de 1,2 a 1,8 con proporciones de Na/Al de 0,4 a 1,0 presentan la capacidad de adsorber cantidades significativas de O₂ de corrientes que contienen oxígeno en un rango de condiciones de presión y temperatura. Se han conseguido selectividades en equilibrio de O₂ sobre Ar para componentes de gases puros mayores de 10 a presión ambiente y 175 K (-98 °C).

Mediante la elección cuidadosa de la composición de cationes y el intervalo de Si/Al de la CHA de 1,2 a 1,8, las composiciones de CHA de la presente invención se pueden ajustar para proporcionar una selectividad cinética muy elevada para la adsorción de O₂ en comparación con N₂ o Ar, incluso a temperatura ambiente. A temperatura ambiente, se observó que la CHA (1,6) totalmente intercambiada con Na mostraba una selectividad cinética de O₂ moderada sobre Ar y N₂ a una velocidad de captación de O₂ relativamente baja. El intercambio total de la CHA (1,6) con cationes de potasio más grandes condujo a que el O₂, el Ar y el N₂ se excluyeran esencialmente de la zeolita, presumiblemente debido a la dimensión de poro más pequeña en comparación con NaCHA (1,6). Sorprendentemente, las composiciones de K, NaCHA (1,6) mixtas, en particular K₃Na₁₁Al₁₄Si₂₂O₇₂ (3K, NaCHA (1,6)), K₄Na₁₀Al₁₄Si₂₂O₇₂ (4K, NaCHA (1,6)) o K₆Na₈Al₁₄Si₂₂O₇₂ (6K, NaCHA (1,6)), mostraron no sólo una mejor selectividad cinética de O₂ frente a Ar y N₂ que la NaCHA (1,6) completa, presumiblemente debido a una dimensión de poro mejor ajustada, sino también una velocidad de captación de O₂ mucho más rápida en condiciones de temperatura ambiente. No está claro por qué una dimensión de poro más pequeña de forma eficaz conduciría a una mejor selectividad y una mayor velocidad de captación de O₂, pero las composiciones de K, NaCHA (1,6) mixtas homogéneas de la presente invención muestran esta propiedad beneficiosa, en algunas realizaciones para proporciones de K:Na de 0,05 a 1,25 y para proporciones de K con respecto a Na de 0,3 a 0,75. A proporciones de Si/Al inferiores a 1,5, por ejemplo 1,4, se observó que, a temperatura ambiente, la velocidad de captación de O₂ disminuye significativamente en comparación con materiales de CHA con una Si/Al > 1,5. La NaCHA (1,4) mostró una velocidad de captación de O₂ muy lenta con una captación de N₂ similar, a la vez que se excluye de manera eficaz el Ar. La incorporación de 2 cationes de potasio en la celda unitaria de la NaCHA (1,4) para preparar 2K, NaCHA (1,4) (K₂Na₁₃Al₁₅Si₂₁O₇₂) condujo de nuevo a un comportamiento inesperado de captación de los gases. Las velocidades de captación globales de O₂ y N₂ aumentaron, pero, mientras que el N₂ mostró una velocidad de captación uniforme de 0,001 s⁻¹, el O₂ mostró dos regiones de captación, una mucho más rápida que la del N₂ y una segunda mucho más lenta. La captación total de O₂ fue aproximadamente equivalente a la captación de N₂. En cambio, los materiales de CHA con una Si/Al más elevada habitualmente adsorben el doble de N₂ que de O₂. Aunque no se pretende estar ligado por la teoría, las mediciones de captación sugieren que la adición de dos cationes potasio a la celda unitaria conduce a nuevos sitios en la estructura de la CHA que resultan accesibles al O₂ y no al N₂, lo cual puede ayudar a explicar por qué la capacidad de O₂ de 3K, NaCHA (1,6) es también aproximadamente el 30 % más elevada que la de NaCHA (1,6).

De manera sorprendente, a 175 K la capacidad de O₂ de los adsorbentes de NaCHA sigue siendo elevada incluso por debajo de una proporción de Si/Al de 1,5, mientras que el Ar se excluye de manera eficaz.

Cada una de las composiciones de chabasita descritas en el presente documento es una composición de adsorbente particularmente adecuada para extraer el oxígeno de corrientes ricas en oxígeno, tal como para la separación de oxígeno en la purificación de argón o nitrógeno. Las composiciones son adecuadas para utilizar en técnicas de adsorción por oscilación de presión a temperatura ambiente (de -20 °C a 40 °C) y temperaturas por debajo de la misma de hasta -186 °C. En algunas realizaciones, se utilizan temperaturas de -150 °C a -50 °C. Las composiciones de adsorbentes de la presente invención son, en particular, adecuadas para PSA a una temperatura de aproximadamente -130 °C a -80 °C. La separación del oxígeno implica poner en contacto la corriente de fluido que contiene oxígeno con una composición específica que tiene una proporción atómica de Si/Al de 1,2 a 1,8 a temperatura ambiente o temperaturas por debajo de la misma, en la que dicha composición comprende una composición de CHA de cationes intercambiados monofásica.

Preparación de KCHA monofásica

Estas composiciones se preparan fácilmente a partir de zeolita NaY, hidróxido de aluminio hidratado e hidróxido de potasio. Una composición adsorbente de chabasita, tal como se describe en el presente documento, se puede preparar de forma relativamente sencilla mediante la mezcla de zeolita NaY, $\text{Al}(\text{OH})_3$ acuoso y KOH acuoso; y calentamiento durante una cantidad de tiempo asignada para lograr una composición de KCHA monofásica que tiene la proporción de Si/Al deseada de 1 a 2,2. Para conseguir la proporción de Si/Al deseada, la proporción de hidróxido de aluminio hidratado con respecto a NaY se ajusta en presencia de hidróxido de potasio. El calentamiento se lleva a cabo habitualmente a una temperatura de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 120 °C durante 1-8 días, tal como se establece en el ejemplo 1. En algunas realizaciones, el calentamiento se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 90 °C a aproximadamente 100 °C y se mantuvo a una temperatura de aproximadamente 90 °C a aproximadamente 100 °C durante 1-8 días. La composición resultante es una chabasita intercambiada con potasio monofásica (KCHA) que tiene una proporción de Si/Al de 1 a 2,2 y en la que la proporción molar de K/Al es mayor que 0,90 (por ejemplo, > 90 % de los cationes de la celda unitaria de CHA son potasio, siendo sodio el resto de cationes de la celda unitaria). En algunas realizaciones, la proporción molar de K/Al es > 0,90, > 0,95, > 0,97, > 0,99 o cualquier valor o intervalo de valores entre dos cualesquiera de estos números.

Preparación de composiciones de NaCHA monofásica

Se pueden fabricar variantes de la composición de chabasita. Por ejemplo, se puede fabricar una composición de chabasita intercambiada con sodio, según la presente divulgación, a través de un intercambio de iones de la chabasita de potasio monofásica para producir una composición de NaCHA monofásica que tiene una proporción atómica de Si/Al de 1 a 2,2, en la que la proporción molar de Na/Al es mayor que 0,95. Por ejemplo, el intercambio iónico puede incluir la mezcla de KCHA monofásica que tiene una proporción atómica de Si/Al de 1 a 2,2 con un exceso de iones de sodio acuosos para intercambiar completamente los iones de potasio por los iones de sodio para producir una NaCHA monofásica que tiene una proporción atómica de Si/Al de 1 a 2,2. El intercambio se puede repetir varias veces para asegurar un intercambio completo de iones. En algunos casos, el intercambio iónico comprende mezclar chabasita de potasio monofásica que tiene una proporción atómica de Si/Al de 1 a 2,2 con una solución acuosa 1 M de NaCl que tiene un exceso de 10 veces, en % molar de NaCl con respecto a los moles de cationes de la composición de chabasita de potasio monofásica, hasta que el K está totalmente intercambiado por Na para producir una composición de NaCHA monofásica. (Véase el ejemplo 2a).

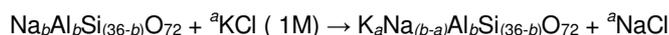
Preparación de composiciones de CHA de cationes mixtos monofásica

Se pueden fabricar composiciones de chabasita intercambiada con cationes mixtos monofásica con una proporción de Si/Al, como mínimo, de 1, pero de menos de 2,2 a partir de una composición de NaCHA monofásica que tiene una proporción de Si/Al, como mínimo, de 1, pero de menos de 2,2, a través de un intercambio iónico para producir una CHA de cationes mixtos monofásica, que incluye, como mínimo, dos tipos de cationes. En algunas realizaciones, se mezcla una composición de NaCHA monofásica con una proporción de Si/Al, como mínimo, de 1, pero de menos de 2,2, con una solución acuosa de uno o más de los cationes deseados para producir la chabasita de cationes mixtos deseada. En algunas realizaciones, la CHA de cationes mixtos comprende, como mínimo, dos tipos de cationes, donde cada uno está presente en una proporción molar con respecto al Al, como mínimo, de 0,05. Entre los tipos adecuados de cationes se incluyen cationes de Li, Ag, Na, K, Ca, Mg, Zn, Cu, Ba y Sr. En algunas realizaciones, los tipos de cationes se seleccionan entre cationes de Li, cationes de K y combinaciones de los mismos. Cada uno de los, como mínimo, dos tipos de cationes están en una proporción molar con respecto al Al, como mínimo, de 0,05.

En algunos casos, un equivalente de la composición de NaCHA es sometido a intercambio iónico con un exceso de equivalentes de los tipos deseados de cationes (M) en solución acuosa para producir una M, NaCHA *mixta*.

En algunos casos, un equivalente de la composición de NaCHA es sometido a intercambio iónico con *a* equivalentes de cationes de K en solución acuosa para producir un $a\text{K}$, NaCHA que tiene una proporción de K:Na de $a:(b-a)$, donde *a* es el número deseado de cationes de potasio y *b* es el número total de cationes por unidad de CHA, donde el intervalo de *b* está dictado por las proporciones de Si/Al de 1,0 a 2,2. En algunos casos, *b* es de 11,25 a 18 y *a* es de 1 a 7. En algunas realizaciones, *b* es de aproximadamente 12,8 a 15,3 y *a* es de 1 a 7. En algunas realizaciones, cada uno de los dos tipos de cationes de la composición de K, NaCHA, están en una proporción molar con respecto al Al, como mínimo, de 0,05.

Por ejemplo, en algunas realizaciones, la chabasita intercambiada con cationes mixtos es una chabasita intercambiada con potasio, sodio (por ejemplo, $\text{K}_a\text{Na}_{(b-a)}\text{Al}_b\text{Si}_{(36-b)}\text{O}_{72}$) que tiene una proporción de K:Na de $a:(b-a)$, donde *b* es el número total de cationes por celda unitaria de la estructura de CHA, *a* es el número de cationes de potasio por celda unitaria de la estructura de CHA y (*b-a*) es el número de cationes de sodio por celda unitaria de la estructura de CHA después del intercambio iónico y en la que la mezcla comprende, además, mezclar $\text{Na}_b\text{Al}_b\text{Si}_{(36-b)}\text{O}_{72}$ con KCl 1 M según la ecuación de reacción:



En algunas realizaciones, la chabasita intercambiada con cationes mixtos es $\text{KNa}_{(b-1)}\text{Al}_b\text{Si}_{(36-b)}\text{O}_{72}$ (1K, NaCHA), $\text{K}_2\text{Na}_{(b-2)}\text{Al}_b\text{Si}_{(36-b)}\text{O}_{72}$ (2K, NaCHA), $\text{K}_3\text{Na}_{(b-3)}\text{Al}_b\text{Si}_{(36-b)}\text{O}_{72}$ (3K, NaCHA), $\text{K}_4\text{Na}_{(b-4)}\text{Al}_b\text{Si}_{(36-b)}\text{O}_{72}$ (4K, NaCHA) o $\text{K}_6\text{Na}_{(b-6)}\text{Al}_b\text{Si}_{(36-b)}\text{O}_{72}$ (6K, NaCHA). El intervalo de b está dictado por las proporciones de Si/Al de las composiciones de la presente invención. Por lo tanto, b varía de 11,25 a 18 y, de manera preferente, de 12,8 a 15,3 para las composiciones de la presente invención. El número de cationes de potasio, a , varía de 1 a 7. La tabla 1 anterior establece algunos valores relevantes para a y b . Véase el ejemplo 2b para procedimientos de fabricación de composiciones de chabasita mixtas de potasio y sodio.

Preparación alternativa de composiciones de CHA de cationes mixtos

En algunos casos, una chabasita de cationes mixtos se puede fabricar mediante la mezcla de una composición de NaCHA monofásica que tiene una proporción atómica de Si/Al de 1 a 2,2, tal como se ha descrito anteriormente, con una solución acuosa que tiene un exceso de 10 veces en porcentaje molar del tipo de catión deseado con respecto a los moles de cationes de sodio para producir una chabasita de cationes mixtos. Los tipos de cationes son los descritos anteriormente. La cantidad de intercambio se puede ajustar mediante la repetición de la reacción. Por ejemplo, cuando la chabasita cationes mixtos deseada es Li, NaCHA, se mezcla una composición de NaCHA monofásica que tiene una proporción atómica de Si/Al de 1 a 2,2, tal como se ha descrito anteriormente, con un solo exceso de 10 veces, en porcentaje molar, de una solución acuosa 1 M de LiCl para producir una composición Li, NaCHA. (Véase el ejemplo 2c).

EJEMPLOS

Las composiciones de ejemplo descritas en el presente documento se han caracterizado de la siguiente manera. Además de la medición de sus propiedades de adsorción, las composiciones de zeolita nuevas se caracterizaron mediante difracción de rayos X, RMN de ^{29}Si y mediante análisis elemental utilizando ICP-OES.

Los patrones de difracción de rayos X en polvo (XRD) se generaron para los ejemplos utilizando un difractómetro de rayos X Rigaku Miniflex. El instrumento está equipado con un tubo de rayos X de Cu A-20 de Toshiba.

La resonancia magnética nuclear de silicio (RMN de ^{29}Si) se llevó a cabo por Spectral Data Services, Inc. El espectrómetro utilizado fue un sistema 270 NMR, que funcionaba a una frecuencia H-1 Larmor de 270,620 MHz utilizando una sonda de 7 mm CPMAS Doty. Los espectros se obtuvieron utilizando un pulso de 45° con un retardo de 85 segundos entre pulsos. La deconvolución de los picos en los espectros también fue realizada por Spectral Data Services, Inc. A partir de las áreas relativas de los picos, se calculó la proporción de Si/Al utilizando la ecuación 1.

$$\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{\sum_{n=0}^4 0,25 n I_{\text{Si}(n\text{Al})}}$$

donde: Si/Al = proporción de silicio con respecto a aluminio, I = área relativa del pico de RMN.
 $\text{Si}_{(n\text{Al})}$ = silicio con n átomos de aluminio como enlace vecino más próximo a través de oxígeno.
 n = número de átomos de aluminio más próximos representados por el pico de RMN.

El nivel de intercambio catiónico se determinó mediante análisis elemental utilizando los procedimientos establecidos, que implicaban la disolución del sólido y el posterior análisis de la solución utilizando espectroscopia de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

Ejemplo 1: síntesis directa de KCHA:

Tabla 2

	Si/Al	NaY (g)	Al(OH) ₃ (g)	KOH 4,25 M (ml)	H ₂ O (ml)	Tiempo (días)	Composición nominal	Abreviatura
1a	2,0	30,4	0,231	50	175	8	$\text{K}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}$	KCHA (2,0)
1b	1,85	4,99	0,360	18	17	8	$\text{K}_{12,6}\text{Al}_{12,6}\text{Si}_{23,4}\text{O}_{72}$	KCHA (1,85)
1c	1,6	30,0	3,24	325	150	2	$\text{K}_{14}\text{Al}_{14}\text{Si}_{22}\text{O}_{72}$	KCHA (1,6)
1d	1,35	5,00	0,720	72	34	8	$\text{K}_{15,3}\text{Al}_{15,3}\text{Si}_{20,7}\text{O}_{72}$	KCHA (1,35)

Las composiciones de ejemplo 1a a 1d que tienen la proporción de Si/Al mostrada se fabricaron según la tabla 2, según el siguiente procedimiento:

5 Se añadieron $\text{Al}(\text{OH})_3$ y H_2O a un vaso de precipitados con una barra de agitación magnética y se cubrió con un plato de cristalización; la solución de $\text{Al}(\text{OH})_3$ se calentó hasta $66\text{ }^\circ\text{C}$ y se agitó durante 15 minutos sobre una placa caliente;

10 Se añadió NaY a un recipiente de polipropileno de 250 ml. Se añadió la solución de $\text{Al}(\text{OH})_3$ al recipiente. El exceso de solución se lavó en el recipiente con una pequeña cantidad ($\sim 10\text{ ml}$) de agua DI.

Se añadió KOH al recipiente.

15 En el recipiente se agitó vigorosamente durante un minuto y se selló.

El recipiente se colocó en el horno a $95\text{ }^\circ\text{C}$ durante la cantidad de tiempo asignada.

20 Las muestras resultantes caracterizadas mediante XRD en polvo, RMN de ^{29}Si y análisis ICP-OES son chabasitas monofásicas esencialmente puras, predominantemente en forma de potasio, tal como se muestra en las figura 1-8.

25 La tabla 3 a continuación muestra la curva de cristalización para la composición en gel que se muestra más arriba en 1c, diseñada para proporcionar una CHA con una $\text{Si}/\text{Al} = 1,6$. Los datos de la curva de cristalización muestran que la composición nominalmente de CHA 1,6 empieza a cristalizar tan pronto como a los 0,3 días y permanece en la fase predominante durante más de 2 semanas en condiciones de cristalización.

Tabla 3

Curva de cristalización	
Días	Proporción de Si/Al de CHA
0,3	CHA y NaY
1	1,6
2	1,71
4	1,59
6	1,63
9	1,67
13	1,69
15	1,71
17	1,14

Ejemplo comparativo 1: síntesis de CHA nominal (1,5) mediante la modificación de CHA (2,0)

30 En este ejemplo comparativo, se intentó la síntesis de CHA (1,5) partiendo de CHA (2,0) y cristalizando a $75\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 días con hidróxido de aluminio e hidróxido de sodio. Esta preparación es análoga a la descrita por Kuznicki et al. para CHA (1,5). Después de la filtración y el lavado con agua, el producto aislado se secó y se analizó mediante RMN de ^{29}Si . El espectro de RMN se muestra en la figura 9 y muestra claramente evidencias de una mezcla de CHA (2,0) y CHA (1,0). El espectro no muestra la distribución estadística esperada de Si coordinado a 4, 3, 2 y 1 átomos de Al observada para la CHA (1,6) pura en la figura 6. En cambio, la representación muestra un pico anómalamente grande para el Si coordinado a 4 átomos de Al, que es indicativo de CHA (1,0) y una distribución estadística más pequeña de los picos de alrededor del Si coordinado a 2 átomos de Al, lo que es indicativo de CHA (2,0). Los resultados son similares a los mostrados por Kuznicki. Los datos de captación de gases para esta muestra se incluyen *vide infra* en las tablas 4 y 5 y las figuras 10 y 11. El adsorbente de chabasita mixto que tiene dos proporciones de Si/Al diferentes muestra una captación de O_2 relativamente elevada y una selectividad moderada, pero para todas las captaciones de O_2 , N_2 y Ar, esta muestra muestra una región no selectiva muy rápida de captación de gases y una región más selectiva más lenta de captación, lo que es indicativo de las 2 dimensiones de poro separadas para el material mixto.

Ejemplo 2: intercambio catiónico de materiales de chabasita de potasio

50 Tal como cristalizaron a partir de su preparación, tal como se describe en el ejemplo 1, las fases de chabasita de las chabasitas están predominantemente en su forma de cationes potasio. Se pueden preparar otras formas de cationes, que incluyen formas de cationes mixtos, tal como se ejemplifica en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 2a: NaCHA:

La forma KCHA de la chabasita, tal como se preparó en el ejemplo 1, se mezcló con un exceso de 10 veces (base de % molar) de solución de cloruro de sodio 1 M a 90 °C, como mínimo, durante 4 horas. Después de la mezcla, se filtró el material. La mezcla (intercambio) de NaCl se repitió 9 veces para convertir completamente el material en una NaCHA. Después de filtrar, el material se enjuagó 3 veces con un exceso de 3 veces (base de % en peso) de agua DI y se secó durante una noche a 90 °C. El grado de intercambio iónico se confirmó mediante espectroscopia de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

Ejemplo 2b: K, NaCHA mixto:

El intercambio de NaCHA de nuevo a KCHA es muy favorable termodinámicamente. Para cada sustitución de cationes de K deseada, se intercambia un solo equivalente de cloruro de potasio 1 M por material de NaCHA ($\text{Na}_b\text{Al}_b\text{Si}_{(36-b)}\text{O}_{72}$), tal como se preparó en el ejemplo 2a, a 90 °C, como mínimo, durante 4 horas. (Es decir, la proporción de K con respecto a Na es $a:(b-a)$, donde a representa los moles de K y b representa los moles iniciales de NaCHA multiplicado por el número de cationes de sodio por célula unitaria de la composición de CHA). A continuación, el producto se filtra y se enjuaga 3 veces con un exceso de 3 veces (% en peso) de agua DI, antes de secar durante una noche a 90 °C. El grado de intercambio iónico se determina mediante la estequiometría de intercambio y se confirma mediante espectroscopia de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) para 3K, NaCHA. De este modo, para un $\text{KNa}_{(b-1)}\text{Al}_b\text{Si}_{(36-b)}\text{O}_{72}$, 1 equivalente de NaCHA se mezcla con 1 equivalente de cloruro de potasio 1 M (KCl), 1 equivalente de Na es sustituido por 1 equivalente de K para producir 1 equivalente de $\text{KNa}_{(b-1)}\text{Al}_b\text{Si}_{(36-b)}\text{O}_{72}$ (K, NaCHA). Para $\text{K}_2\text{Na}_{(b-2)}\text{Al}_b\text{Si}_{(36-b)}\text{O}_{72}$ (2K, NaCHA), 1 equivalente de NaCHA se mezcla con 2 equivalentes de KCl para producir $\text{K}_2\text{Na}_{(b-2)}\text{Al}_b\text{Si}_{(36-b)}\text{O}_{72}$. Para $\text{K}_3\text{Na}_{(b-3)}\text{Al}_b\text{Si}_{(36-b)}\text{O}_{72}$ (3K, NaCHA), 1 equivalente de NaCHA se mezcla con 3 equivalentes de KCl para producir $\text{K}_3\text{Na}_{(b-3)}\text{Al}_b\text{Si}_{(36-b)}\text{O}_{72}$. Se pueden obtener niveles adicionales de potasio de manera similar. El intervalo de b está dictado por las proporciones de Si/Al de las composiciones de la presente invención y, de este modo, b varía de 11,25 a 18 y, de manera preferente, de 12,8 a 15,3 para las composiciones de la presente invención.

Ejemplo 2c: Li, NaCHA mixto:

La forma NaCHA de la chabasita se intercambió una vez con un exceso de 10 veces (base de % molar) de solución de cloruro de litio 1 M a 90 °C, como mínimo, durante 6 horas. Después del intercambio, se filtró el material. El intercambio de LiCl se repitió 2 veces para convertir parcialmente el material a una Li, NaCHA mixta. Después de filtrar, el material se enjuagó 3 veces con un exceso de 3 veces (% en peso) de agua DI y se secó durante una noche a 90 °C.

Ejemplo 3: mediciones de captación de la velocidad de adsorción

Las propiedades de transferencia de masa de los adsorbentes se evaluaron utilizando un aparato de adsorción volumétrica estándar. El experimento consistió en exponer una muestra de adsorbente, que está inicialmente en vacío y a 30 °C, a una cantidad medida de O_2 , N_2 o Ar a 760 Torr (101 kPa). A continuación, se siguió el cambio de la presión con el tiempo. A continuación, un historial de presiones similares utilizando el mismo peso de perlas de cuarzo en lugar de la muestra de adsorbente se sustrae de los datos de presión y tiempo para obtener un gráfico de la cantidad de gas adsorbido en función del tiempo. A partir de la pendiente inicial de la curva de captación, se puede obtener un parámetro de difusión para el gas de ensayo en unidades de tiempo inverso (s^{-1}).

Se puede definir una capacidad de pseudo-equilibrio para una muestra de adsorbente determinada durante un intervalo de tiempo del experimento de la siguiente manera. La caída de presión de un gas sobre una muestra de adsorbente que pesa 2,2 g se mide partiendo de 760 Torr (101 kPa) hasta que la velocidad de caída de presión es de < 1 Torr/min. Una $P_{\text{máx}}$ define la caída de presión total o la captación de gas sobre una muestra de 2,2 g de adsorbente después de la sustracción de la caída de presión del blanco de perlas de vidrio. La $P_{\text{máx}}$ junto con el volumen del sistema, por lo tanto, definen una capacidad de pseudo-equilibrio y estos valores se proporcionan para diversos adsorbentes en la tabla 5.

La teoría detrás de la derivación del parámetro de difusión se proporciona mediante el modelo de difusión de Fick, que es un caso especial de un modelo de fuerza impulsora del potencial químico más riguroso para el transporte de adsorbato dentro de la partícula de adsorbente utilizada. También se considera el efecto del volumen del sistema finito en la cinética global. La forma analítica del modelo se proporciona mediante:

$$f(t) = 1 - 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{D_c P_n^2 t}{r_c^2}\right)}{1 - \gamma + (1 - \gamma) P_n^2}$$

Donde $f(t)$ es la captación fraccional, D_c es la difusividad intracristalina, r_c es el radio del cristal (escala de longitud

difusional), t es el tiempo, γ es la fracción de adsorbato adsorbida finalmente por el adsorbente y P_n son las raíces no nulas de:

$$\tan P_n = \frac{3 P_n}{3 + \left(\frac{1}{\gamma} - 1\right) P_n^2}$$

5 tal como se establece en Ruthven, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley and Sons, Nueva York, 1984.

10 Se midieron los parámetros de selectividad cinética para las composiciones de CHA de la presente invención y se compararon con otros materiales de zeolitas y tamices moleculares de carbono (CMS) ensayados internamente y de la bibliografía. Todas las muestras de chabasita descritas en el presente documento se activaron al vacío (< 10 MPa) a 400 °C durante 8 horas para eliminar el agua y CO₂ antes de las mediciones de adsorción. Los resultados se compilan en la tabla 4:

15

Tabla 4

Muestra	O ₂	N ₂	Ar	O ₂ /N ₂	O ₂ /Ar
Descripción	D/r ²	D/r ²	D/r ²		
	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)		
Gránulos de CMS	8,87E-03	2,43E-04	1,37E -04	36,50	64,70
Polvo de 4 ^a	4,86E-01	1,91E-02	3,03E-02	25,40	16,00
NaCHA (1,6)	3,23E-03	2,10E-04	1,60E-04	15,00	20,00
NaCHA (1,5): mezcla de CHA (1,0 y 2,0)	6,76E-02	2,64E-03	2,34E-03	26,00	29,00
KCHA (1,6)	1,00E-04	1,00E-04	1,20E-05	1,00	8,00
KNa ₁₃ Al ₁₄ Si ₂₂ O ₇₂ (K, NaCHA (1,6))	3,89E-02	1,41E-03	7,50E-04	28,00	52,00
K ₂ Na ₁₂ Al ₁₄ Si ₂₂ O ₇₂ (2K, NaCHA (1,6))	9,33E-02	4,27E-03	3,67E-03	22,00	25,00
K ₃ Na ₁₁ Al ₁₄ Si ₂₂ O ₇₂ (3K, NaCHA (1,6))	1,17E-01	2,01E-03	1,13E-03	58,00	104,00
Na, LiCHA (1,6)	6,04E-02	5,33E-03	3,88E-03	11,00	16,00
RS10	9,94E-03	1,60E-04	2,78E-04	35,00	35,00
Ba-RPZ-3	2,43E-03		4,00E-04	1,00	6,00
K ₆ Na ₈ Al ₁₄ Si ₂₂ O ₇₂ (6K, NaCHA (1,6))	1,54E-02	2,60E-04	2,10E-04	59,00	73,00
K ₄ Na ₁₀ Al ₁₄ Si ₂₂ O ₇₂ (3K, NaCHA (1,6))	4,26E-02	7,70E-04	4,00E-04	55,00	106,00
KCHA (2,0)	3,70E-04	7,20E-04	2,30E-04	0,50	1,50
NaCHA (2,0)	4,35E-01	6,62E-02	9,81E-02	6,60	4,43
K ₄ Na ₈ Al ₁₂ Si ₂₄ O ₇₂ (4K, NaCHA (2,0))	1,45E-02	1,26E-03	1,28E-03	11,50	11,30
K ₃ Na ₉ Al ₁₂ Si ₂₄ O ₇₂ (4K, NaCHA (2,0))	5,08E-02	2,34E-03	2,38E-03	21,00	21,00
NaCHA (1,4)	6,80E-04	3,90E-04	4,10E-04	1,70	1,60
K ₂ Na ₁₃ Al ₁₅ Si ₂₁ O ₇₂ (2K, NaCHA (1,4))	5,89E-03	1,46E-03		4,00	

Las composiciones entre paréntesis representan la nomenclatura abreviada para las fórmulas químicas enumeradas anteriormente.

20 Cuando están disponibles, los datos de equilibrio para estos mismos materiales se tabulan en la tabla 5:

Tabla 5

Muestra	O ₂		N ₂		Capacidad de O ₂ */		Ar		Capacidad de O ₂ */	
	Pmáx (torr)	Capacidad* (mmol/g)	Pmáx (torr)	Capacidad* (mmol/g)	Pmáx (torr)	Capacidad de N ₂ * (mmol/g)	Pmáx (torr)	Capacidad* (mmol/g)	Pmáx (torr)	Capacidad de Ar* (mmol/g)
Gránulos de CMS	107,3	0,222	107,2	0,221		1,00				
Poivo de 4A	41,8	0,086	113,1	0,234		0,37				
NaCHA (1,6)	51	0,1	81	0,16	21	0,63	21	0,041		2,40
Mezcla de NaCHA (1,5)	45	0,09	107	0,21	36	0,43	36	0,07		1,30
KCHA (1,6)	nulo	nulo	nulo	nulo	nulo	nulo	nulo	nulo		nulo
KNa ₁₃ Al _{1,4} Si ₂₂ O ₇₂ (K, NaCHA (1,6))	72	0,14	140	0,28	57	0,51	57	0,11		1,30
K ₂ Na ₁₂ Al ₁₄ Si ₂₂ O ₇₂ (2K, NaCHA (1,6))	68	0,13	136	0,26	64	0,50	64	0,12		1,10
K ₃ Na ₁₁ Al ₁₂ Si ₂₂ O ₇₂ (3K, NaCHA (1,6))	69	0,14	144	0,29	68	0,48	68	0,13		1,00
Na ₁ LiCHA (1,6)	42	0,082	109	0,22	35	0,39	35	0,069		1,20
RS10										
Ba-RPZ-3		0,17						0,15		1,10
K ₆ Na ₈ Al _{1,4} Si ₂₂ O ₇₂ (6K, NaCHA (1,6))	59	0,11	129	0,26	46	0,42	46	0,085		1,29
K ₄ Na ₁₀ Al ₁₄ Si ₂₂ O ₇₂ (4K, NaCHA (1,6))	60	0,11	120	0,24	58	0,46	58	0,11		1,00
KCHA (2,0)	7,00	0,014	12	0,024	2	0,58	2	0,004		3,50
NaCHA (2,0)	51,00	0,10	113	0,23	49	0,41	49	0,1		0,95
K ₄ Na ₈ Al _{1,2} Si ₂₄ O ₇₂ (4K, NaCHA (2,0))	71,00	0,14	137	0,28	61	0,50	61	0,12		1,17
K ₃ Na ₉ Al _{1,2} Si ₂₄ O ₇₂ (3K, NaCHA (2,0))	77,00	0,14	156	0,28	68	0,50	68	0,12		1,17
NaCHA (1,4)	44,00	0,08	32	0,06	10,00	1,30	10,00	0,02		4,0
K ₂ Na ₁₃ Al ₁₅ Si ₂₁ O ₇₂ (3K, NaCHA (1,4))	27,00	0,05	34	0,06		0,83				

P_{máx} define la caída de presión o captación de gas sobre una muestra de 2,2 g de adsorbente después de la sustracción de la caída de presión del blanco de perlas de vidrio. La P_{máx} junto con el volumen del sistema, por lo tanto, define una capacidad de pseudo-equilibrio (*) de una muestra de adsorbente determinada durante el periodo de tiempo del experimento.

Los datos a temperatura ambiente de la tabla 5 y las figuras 9 y 10 muestran que las fases homogéneas de CHA con una Si/Al ~ 1,6 y que contienen mezclas de iones de sodio e iones de potasio como cationes fuera de la estructura son únicas entre todos los materiales descritos y ensayados con respecto a su alta selectividad de O₂/N₂ y O₂/Ar. Las composiciones de 3K, NaCHA (1,6); 4K, NaCHA (1,6) y 6K, NaCHA (1,6) muestran la selectividad cinética más elevada de cualquiera de los materiales ensayados y velocidades de captación de O₂ más elevadas que todos, excepto la zeolita 4A. En cambio, la NaCHA (1,6) de un único catión muestra una selectividad mucho menor a una velocidad de captación de O₂ aproximadamente 30 veces más lenta que el material 3K, NaCHA (1,6). KCHA (1,6) es aún mucho más lenta y excluye de manera eficaz O₂, N₂ y Ar. Esta sorprendente optimización de las selectividades cinéticas y las velocidades de captación de oxígeno se observa aún más claramente en las figuras 12 y 13, donde la selectividad cinética de O₂/Ar y O₂/N₂ y la velocidad de captación de O₂ se representan frente al nivel de intercambio de potasio o el número de iones de potasio en NaCHA (1,6). Una vez más, se observan valores máximos de selectividad cinética y velocidad para composiciones mezcladas de K, NaCHA (1,6) mixtas. Sin pretender estar limitado por la teoría, se cree que estas composiciones mixtas crean dimensiones de poros regulares que se ajustan finamente para que el O₂ pueda migrar a través del poro más rápidamente, mientras se limita la velocidad de captación de N₂ y Ar.

CMS y otras zeolitas descritas y el MOF Ba-RPZ-3 muestran selectividades menores a velocidades más lentas, con la excepción de la zeolita 4A. Aunque la zeolita 4A muestra una captación de O₂ muy rápida, su selectividad para la adsorción de O₂ frente a Ar es mucho menor que la 3K, NaCHA (1,6).

Los datos de equilibrio de la tabla 5 muestran que, además de una mayor velocidad de captación de oxígeno y selectividad cinética de O₂ sobre el N₂ y el Ar, los materiales de K, NaCHA (1,6) mixtos tienen el 40 % más de capacidad de O₂ a 30 °C que otras composiciones de CHA.

A proporciones atómicas de Si/Al inferiores a 1,5, por ejemplo 1,4, se observó que, a temperatura ambiente, las velocidades de captación de O₂ se ralentiza significativamente en comparación materiales de CHA con una Si/Al > 1,5. NaCHA (1,4) mostró una velocidad de captación de O₂ muy lenta con una captación de N₂ similar, mientras que el Ar se excluye de manera eficaz. La incorporación de 2 cationes de potasio en la celda unitaria de la NaCHA (1,4) para preparar la 2K, NaCHA (1,4) o K₂Na₁₃Al₁₅Si₂₁O₇₂ de nuevo condujo a un comportamiento inesperado de la captación de los gases. Las velocidades globales de captación de O₂ y N₂ aumentaron, pero, mientras que el N₂ mostró una velocidad de captación uniforme de 0,001 s⁻¹, el O₂ mostró dos regiones de captación: una mucho más rápida que la del N₂ y una segunda mucho más lenta. La captación total de O₂ fue aproximadamente equivalente a la captación de N₂. En cambio, los materiales de CHA con una Si/Al más elevada habitualmente adsorben dos veces tanto N₂ como O₂. Aunque no se pretende estar ligado por la teoría, las mediciones de captación sugieren que la adición de dos cationes de potasio a la celda unitaria conduce a nuevos sitios en la estructura de CHA que resultan accesibles a O₂ y no a N₂, lo cual puede ayudar a explicar por qué las capacidades de O₂ de 3K, NaCHA (1,6) son también aproximadamente el 30 % más elevadas que las de NaCHA (1,6) a temperatura ambiente.

Ejemplo 4: adsorción a baja temperatura

Se midieron isotermas de baja temperatura en las muestras de CHA con proporciones de Si/Al en el intervalo de 1,3 a 2 en forma de sodio a 175 K. Se utilizó un baño mezclado de metanol y nitrógeno líquido para obtener 175 K durante un período, como mínimo, de 5 horas. Cabe indicar que se utilizaron 2 o 3 adiciones de nitrógeno líquido de forma periódica para mantener la temperatura constante. Las capacidades en pseudo-equilibrio de cada gas atmosférico a 1 atm (101 kPa) en las muestras se representan con respecto a la proporción de Si/Al en la figura 14. La selectividad de O₂/Ar también se representa en esta figura. Estas capacidades de gases se consideran en pseudo-equilibrio porque, a medida que la captación de gases se aproxima al equilibrio, la velocidad de adsorción se reduce por debajo de los límites de la duración del experimento. La unidad de adsorción registra las capacidades en pseudo-equilibrio cuando la presión de la muestra cambia menos del 0,01 % en 30 segundos. Las selectividades de la figura 14 se calcularon tomando la proporción de las capacidades en pseudo-equilibrio de gases puros a 1 atm. En CHA 2,0, las capacidades de adsorción son las más elevadas, teniendo el N₂ el valor más elevado, seguido de O₂ y, a continuación, el Ar. Cuando la proporción de Si/Al desciende a 1,85, este orden se conmuta y el N₂ ya no adsorbe tan fuertemente como el O₂, lo que sugiere la exclusión parcial del N₂. A medida que la proporción de Si/Al disminuye, la selectividad de O₂/Ar aumenta y es la más grande en una Si/Al = 1,35. Esta selectividad mejorada aparece porque el Ar se excluye de manera más completa de la muestra a bajas proporciones de Si/Al. De manera destacada, la capacidad de O₂ para estas muestras se mantiene elevada a 175 K, incluso a medida que la Si/Al disminuye. Cabe señalar que todas las muestras son chabasitas monofásicas sintetizadas directamente a partir de la conversión de la zeolita de tipo Y.

Los ejemplos anteriores son ilustrativos sólo en la naturaleza y pretenden mostrar las composiciones de chabasita modificadas descritas en el presente documento, procedimientos de fabricación de las mismas y su utilización potencial en la separación de O₂ de corrientes que contienen oxígeno.

5 **Ejemplo 5: producción de argón a través de PSA con vapor frío con NaCHA (1,6)**

El procedimiento y sistemas descritos en la solicitud de Patente de Estados Unidos de No. de serie 15/049,704, titulada Procedimiento para la producción de argón a través de la adsorción por oscilación de la presión en frío (expediente No. 07941), que utiliza un procedimiento de PSA con argón en frío de 8 etapas y con 2 lechos mostrados en la figura 15 se utiliza para calcular los indicadores de rendimiento del proceso en forma de recuperación y productividad del producto primario (Ar) utilizando adsorbente de NaCHA (1,6). Cada lecho de adsorción empaquetado con 115,4 kg de adsorbente tiene 2,44 m de largo y 0,30 m de diámetro. El ciclo de la PSA se hace funcionar siguiendo la secuencia mostrada en la figura 15 a una presión y una temperatura de 4,96 bara y -100 °C, respectivamente. Suponiendo que el lecho ha sido presurizado previamente al nivel de presión más elevado del ciclo con gas de producto primario (Ar purificado), la mezcla de gases de alimentación que contiene el 94,95 % molar de Ar, el 5 % molar de O₂ y el resto de N₂ se introduce en el extremo de entrada del lecho y el gas no adsorbido (en su mayoría Ar) se descarga desde el extremo de salida del lecho. La etapa de alimentación continúa hasta que la zona de transferencia de masa del componente adsorbido de forma preferente (O₂) alcanza el extremo de salida del lecho sin que se rompa sustancialmente a través de ella. El caudal durante la etapa de alimentación (etapa 1) se mantiene a 32,77 Nm³/h y el gas efluente que contiene 2,0 ppm de O₂ a una presión y temperatura que son casi las de alimentación se extrae del tanque de producto (tanque A) como la corriente 11 (figura 15) a una velocidad de 15,55 Nm³/h. Al terminar la etapa de alimentación, el lecho se conecta con el 2º lecho que se somete a una etapa de represurización para igualar la presión (etapa 6) y una parte del vacío, así como el gas desorbido, se transfiere desde el extremo del producto del 1º lecho al extremo del producto del 2º lecho, disminuyendo así la presión del 1º lecho a aproximadamente 4,36 bara al final de esta etapa (etapa 2). Después de la etapa 2, se introduce una etapa de despresurización para igualación de ambos extremos (etapa 3 en la figura 15) para transferir más gases coadsorbidos, así como gases de vacío, del 1º lecho al 2º lecho desde ambos extremos del lecho y, por lo tanto, la presión del 1º lecho disminuye a aproximadamente 3,12 bara. La represurización en ambos extremos se puede realizar mediante la conexión de los extremos superiores de las columnas y el extremo medio o inferior del primer lecho al extremo inferior del segundo lecho. A continuación, la columna se despresuriza en contracorriente (etapa 4) y, a continuación, se purga (etapa 5) en contracorriente con gas de producto primario a 1,32 bara (donde la presión ambiente es de 1,013 bara). Después de la etapa de purga, la columna se presuriza posteriormente a través de las etapas de igualación de la presión (etapas 6 y 7) y presurización (etapa 8) para volver al nivel de presión para el inicio y la repetición del ciclo mencionado anteriormente. Con todas las etapas, el ciclo completo se completa en 550 segundos. La recuperación neta de argón libre (en su mayoría) de O₂ del gas de alimentación es del 49,97 % y la productividad es de 43,74 Nm³/h/m³ lecho (figura 16). Esto demuestra que el proceso propuesto se puede utilizar para extraer el O₂ de un gas de alimentación a baja temperatura con una chabasita NaCHA (1,6). Se puede llevar a cabo una extracción adicional de N₂, de manera opcional, a través de destilación o una segunda capa de adsorbente en la PSA.

40 **Ejemplo 6: producción de argón a través de PSA a temperatura ambiente con 3K, NaCHA (1,6)**

El proceso de PSA de 8 etapas con 2 lechos descrito anteriormente se utiliza para la evaluación del rendimiento del proceso utilizando 3K, NaCHA (1,6) y CMS a 30 °C. Para 3K, NaCHA (1,6), los niveles de presión más elevados y más bajos se mantienen a aproximadamente 5,07 bara y 1,09 bara, respectivamente. Para CMS, los niveles de presión más elevados y más bajos se mantienen a aproximadamente 7,22 bara y 1,15 bara, respectivamente. Los resultados de la simulación de PSA se muestran en la tabla 4:

Adsorbente	% de recuperación de argón	Productividad Nm ³ /h/m ³ lecho
3K, NaCHA (1,6)	32,27	67,06
CMS	31,20	30,97

50 Los resultados demuestran que la 3K, NaCHA (1,6) puede proporcionar el doble de productividad de la PSA con argón en CMS a temperatura ambiente, mientras que proporciona una recuperación similar. El rendimiento simulado de la PSA con argón en 3K, NaCHA (1,6) también se consigue a una presión de alimentación de solamente 5 bara, en comparación con la presión de alimentación de 7,22 bara para CMS. Esta presión de alimentación inferior se puede lograr en las plantas de destilación criogénica a partir de la presión de descarga de líquido estático. Una presión de alimentación de 7,22 bara requiere un compresor adicional.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar un adsorbente, que comprende:
- 5 (a) mezclar una zeolita NaY, solución acuosa de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y solución acuosa de KOH; y
 (b) calentar la mezcla resultante de la etapa (a) durante una cantidad de tiempo asignada para lograr una composición que comprende, como mínimo, el 90 % de chabasita monofásica que tiene una proporción atómica de Si/Al de 1,0 a 2,2.
- 10 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la chabasita monofásica comprende un catión de potasio con una proporción molar de K:Al, como mínimo, de 0,90.
3. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el calentamiento de la etapa (b) es de hasta aproximadamente 70 °C a 120 °C y comprende, además, mantener la temperatura entre 70 °C y 120 °C
 15 durante 1-8 días.
4. Procedimiento, según la reivindicación 3, en el que el calentamiento de la etapa (b) es de hasta aproximadamente 90 °C-100 °C y comprende, además, mantener la temperatura entre 90 °C y 100 °C durante 1-8 días.
- 20 5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, además, realizar un intercambio iónico de la chabasita monofásica para producir una composición de NaCHA monofásica que tiene una proporción de Si/Al de 1,0 a 2,2, en la que la proporción molar de Na/Al es mayor que 0,95.
6. Procedimiento, según la reivindicación 5, en el que la realización del intercambio iónico comprende mezclar la
 25 composición que comprende, como mínimo, el 90 % de chabasita monofásica que tiene una proporción de Si/Al de 1,0 a 2,2 con una solución acuosa 1 M de NaCl que tiene un exceso de 10 veces, en % molar, de NaCl con respecto a los moles de cationes de potasio en la composición monofásica hasta que el K está completamente intercambiado por Na para producir una composición de NaCHA monofásica.
- 30 7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, en el que la composición de NaCHA monofásica se somete adicionalmente a un intercambio iónico para producir una CHA de cationes mixtos monofásica, que incluye, como mínimo, dos tipos de cationes,
8. Procedimiento, según la reivindicación 7, en el que cada uno de los, como mínimo, dos tipos de cationes están en
 35 una proporción molar con respecto al Al, como mínimo, de 0,05.
9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, que comprende, además, realizar un intercambio iónico posterior de la composición de NaCHA con una solución acuosa de uno o más de los cationes de Li, Ag, K, Ca, Mg, Zn, Cu, Ba y Sr.
- 40 10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, que comprende, además, realizar un intercambio iónico posterior de la composición de NaCHA con una solución acuosa de cationes de Li para producir una composición de Li, NaCHA, de cationes de K para producir una composición de K, NaCHA o combinaciones de las mismas.
- 45 11. Procedimiento, según la reivindicación 10, en el que cada uno de los dos tipos de cationes de la composición de Li, NaCHA o de la composición de K, NaCHA están en una proporción molar con respecto al Al, como mínimo, de 0,05.
- 50 12. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, en el que un equivalente de la composición de NaCHA se somete a un intercambio iónico con a equivalentes de cationes de K en solución acuosa para producir una $a\text{K}$, NaCHA que tiene una proporción de K:Na de $a:(b-a)$, en la que a es el número deseado de cationes de potasio y b es el número total de cationes por celda unitaria de CHA, en la que el intervalo de b es de 11,25 a 18.
- 55 13. Procedimiento, según la reivindicación 12, en el que b es de 12 a 18 y a es de 1 a 7.
14. Procedimiento, según la reivindicación 12, en el que b es de aproximadamente 12,8 a 15,3 y a es de 1 a 7.
- 60 15. Procedimiento, según la reivindicación 14, en el que la chabasita intercambiada con cationes mixtos es $\text{KNa}_{(b-1)}\text{Al}_b\text{Si}_{(36-b)}\text{O}_{72}$, $\text{K}_2\text{Na}_{(b-2)}\text{Al}_b\text{Si}_{(36-b)}\text{O}_{72}$, $\text{K}_3\text{Na}_{(b-3)}\text{Al}_b\text{Si}_{(36-b)}\text{O}_{72}$, $\text{K}_4\text{Na}_{(b-4)}\text{Al}_b\text{Si}_{(36-b)}\text{O}_{72}$ o $\text{K}_6\text{Na}_{(b-6)}\text{Al}_b\text{Si}_{(36-b)}\text{O}_{72}$.
16. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la chabasita tiene una proporción atómica de Si/Al de 1,0 a 2,0.

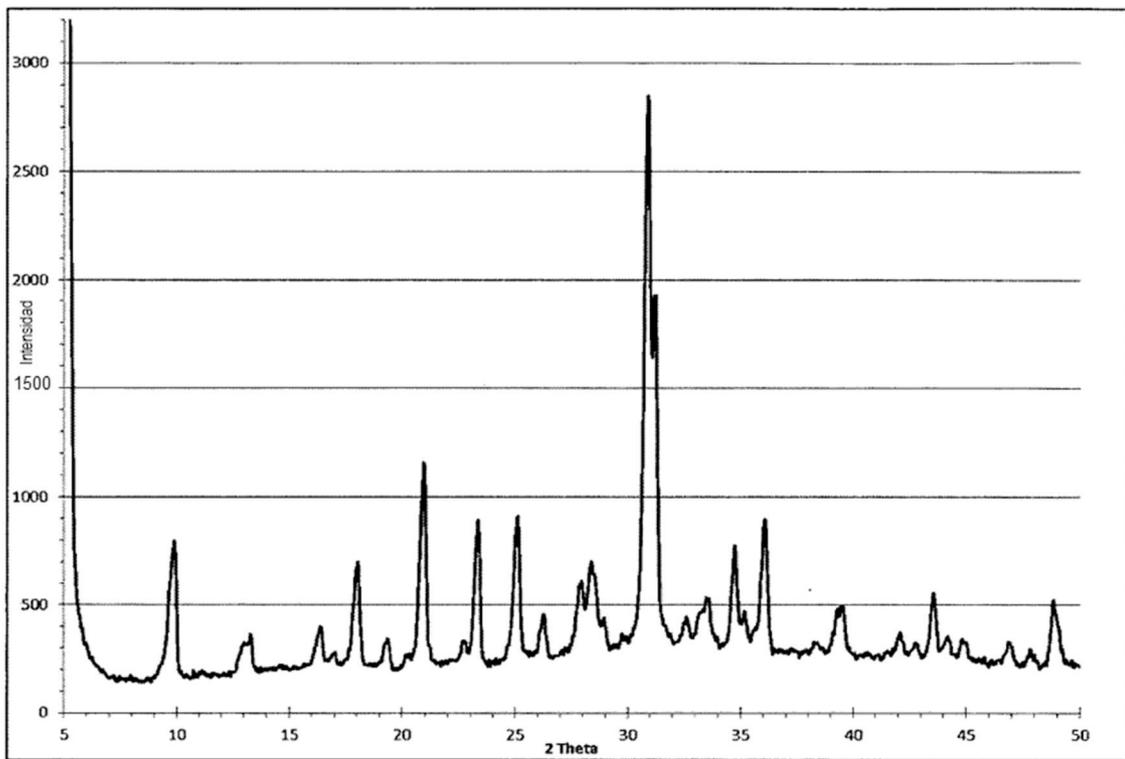


FIG 1

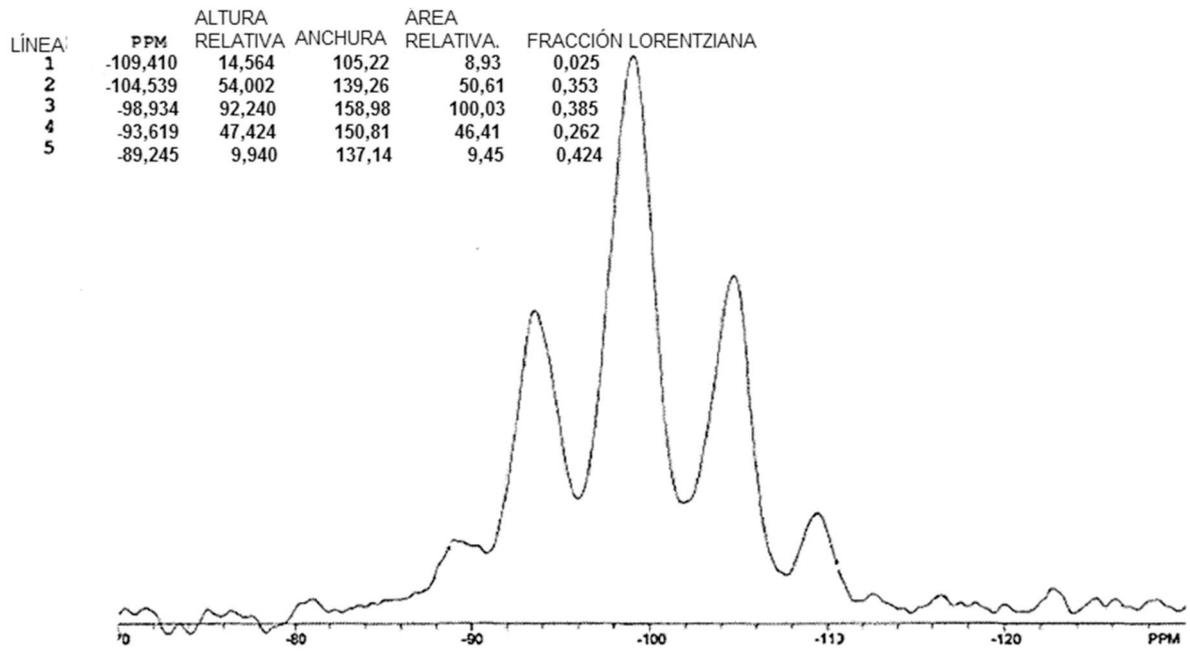


FIG. 2

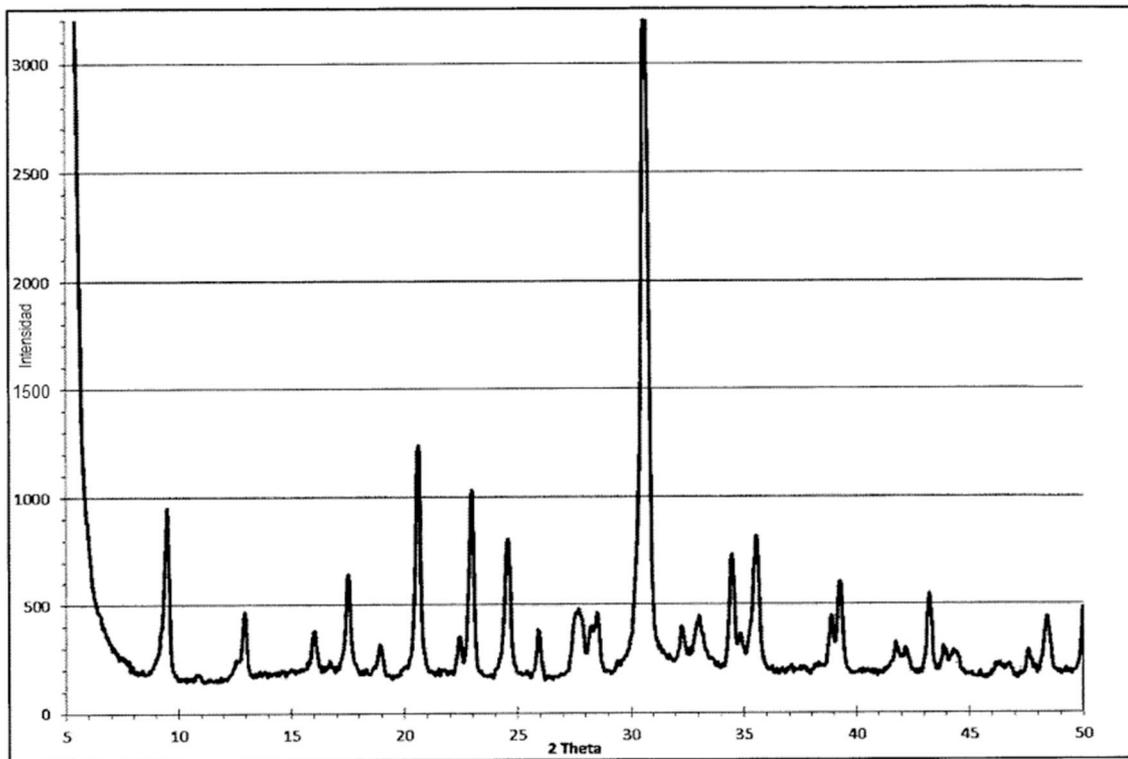


FIG. 3

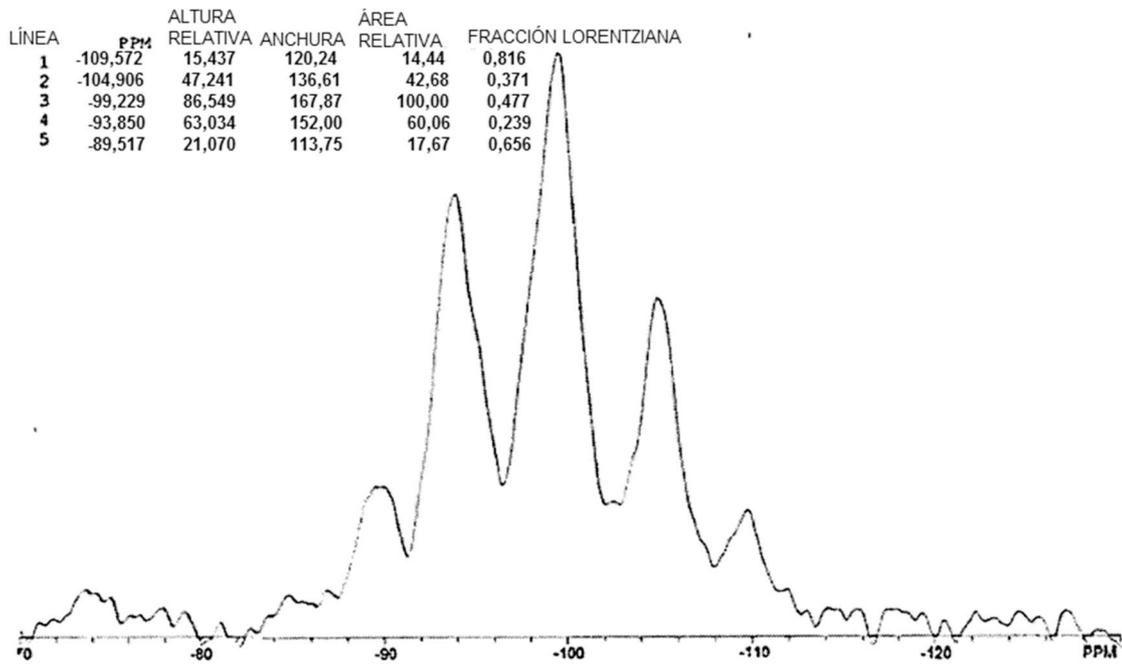


FIG 4

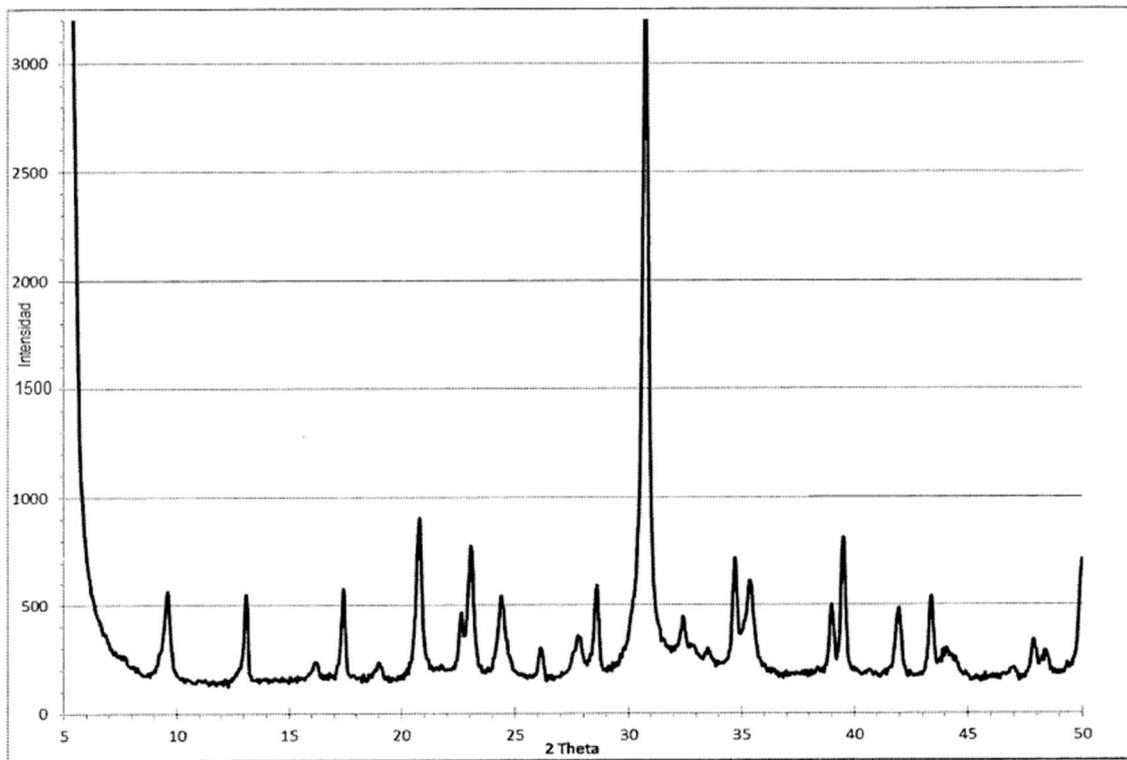


FIG. 5

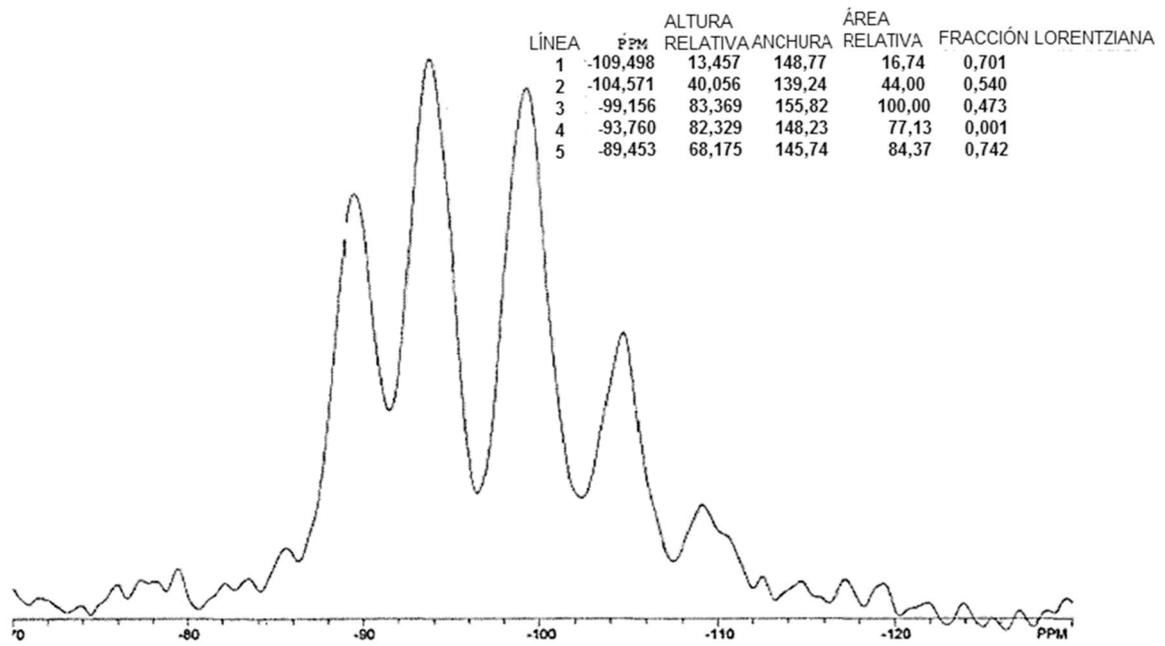


FIG. 6

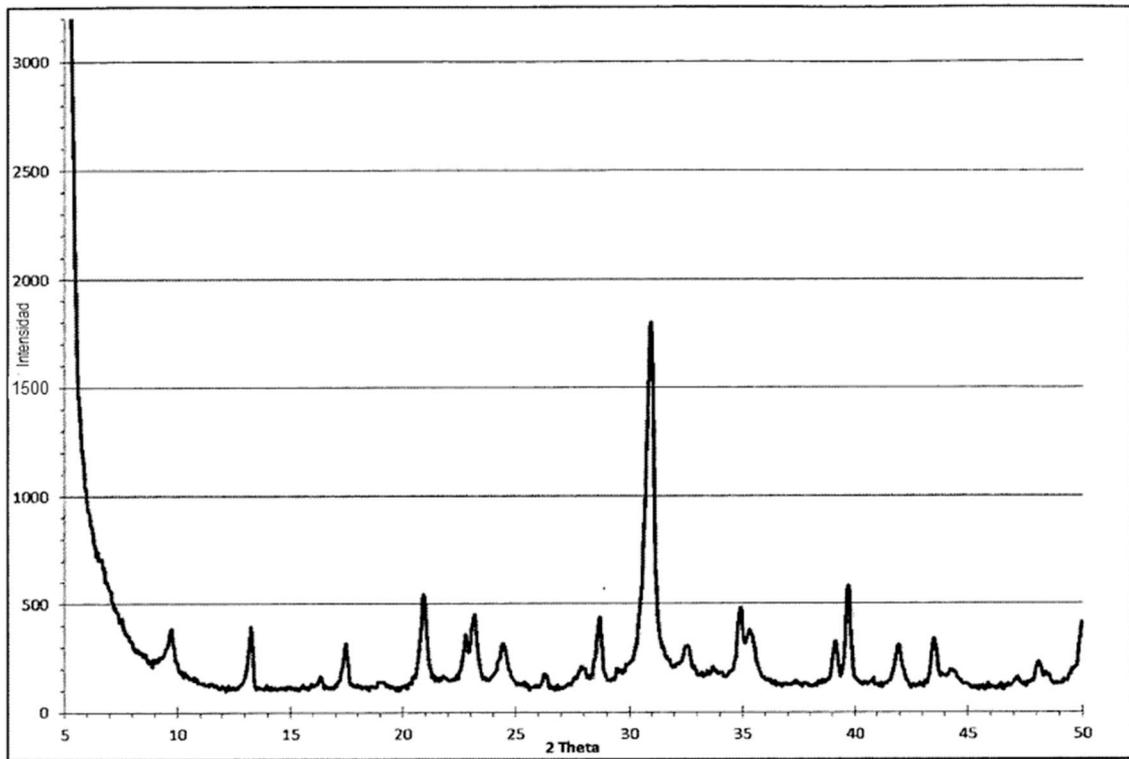


FIG. 7

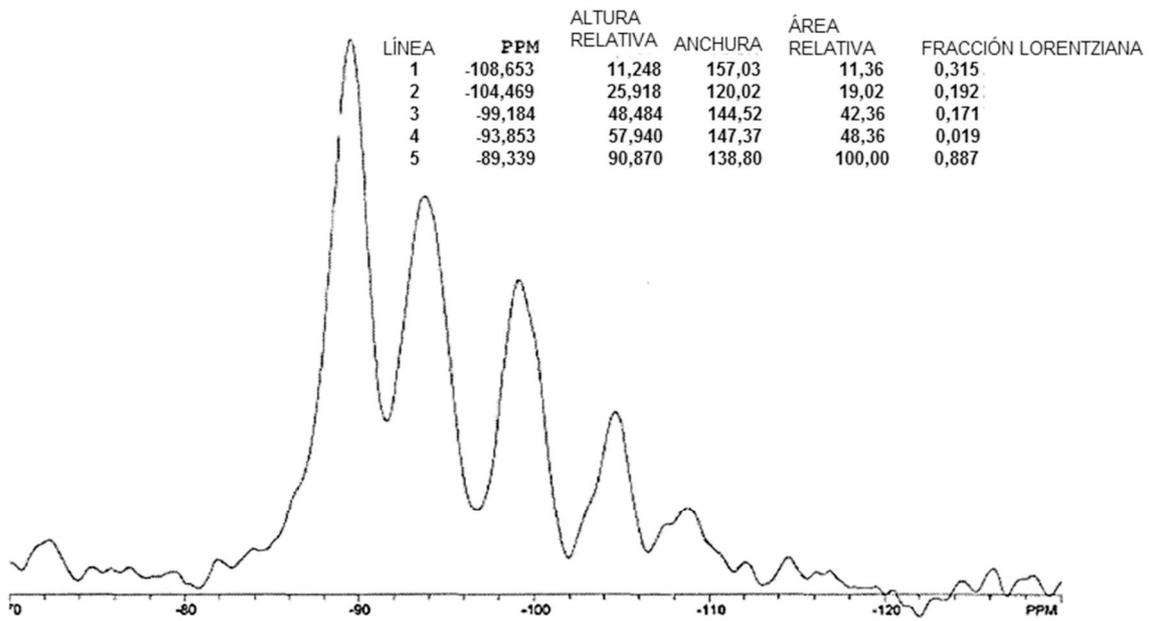


FIG. 8

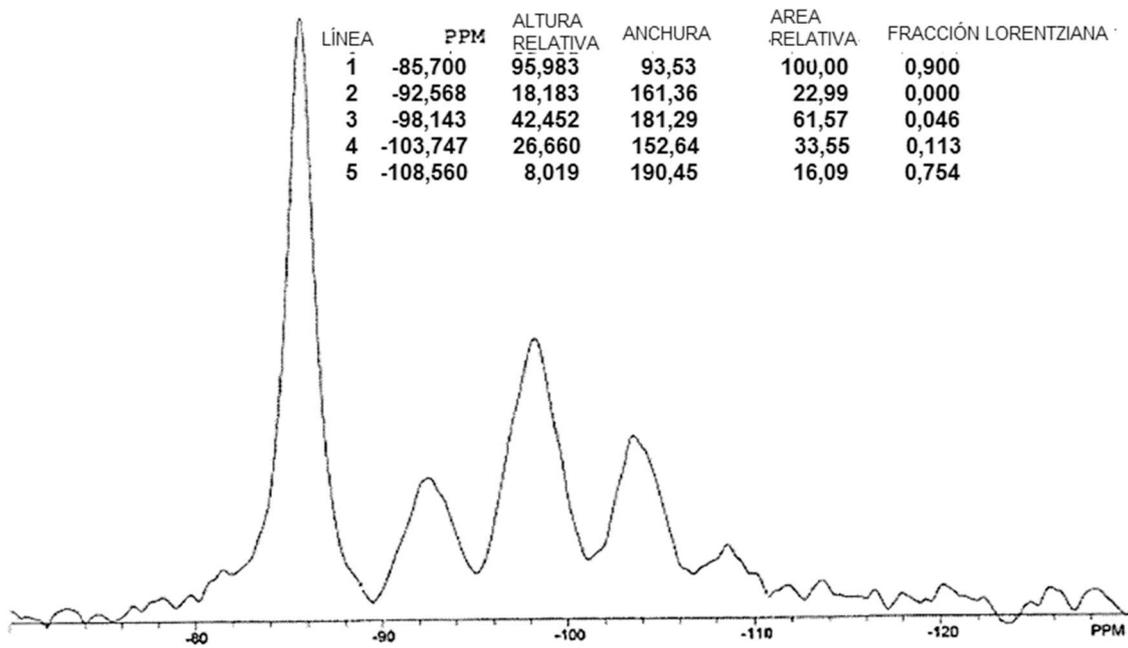


FIG. 9

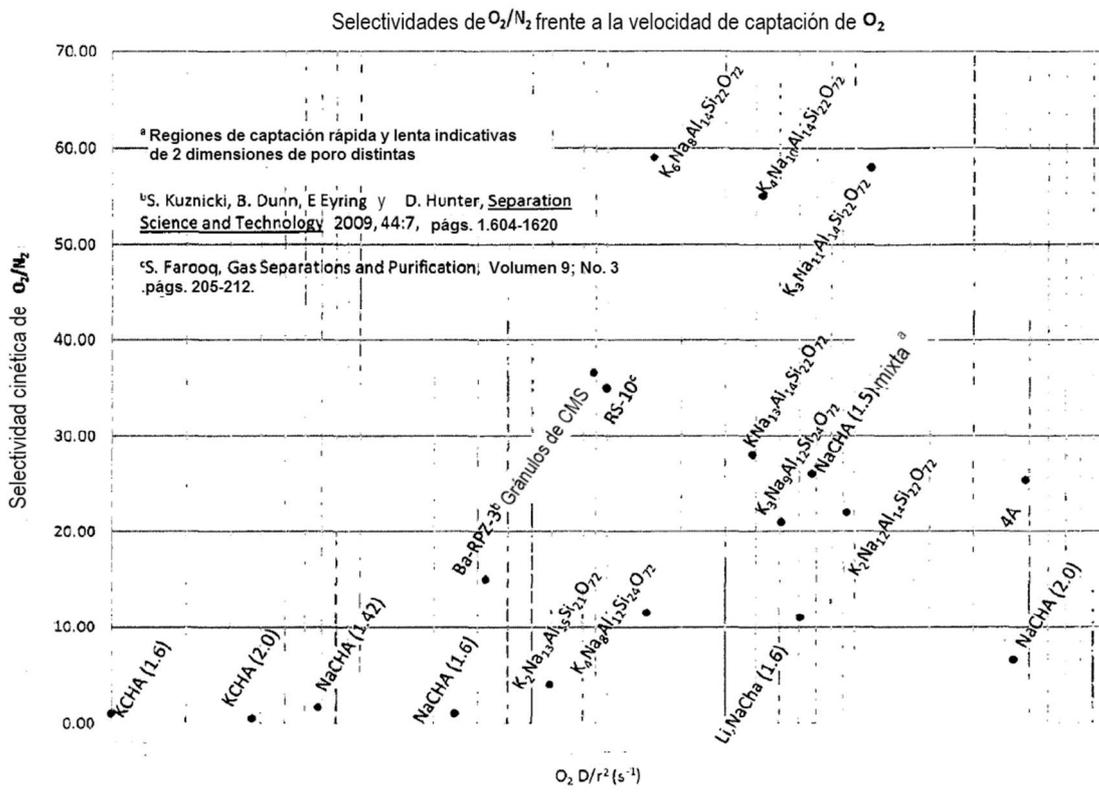


FIG 10

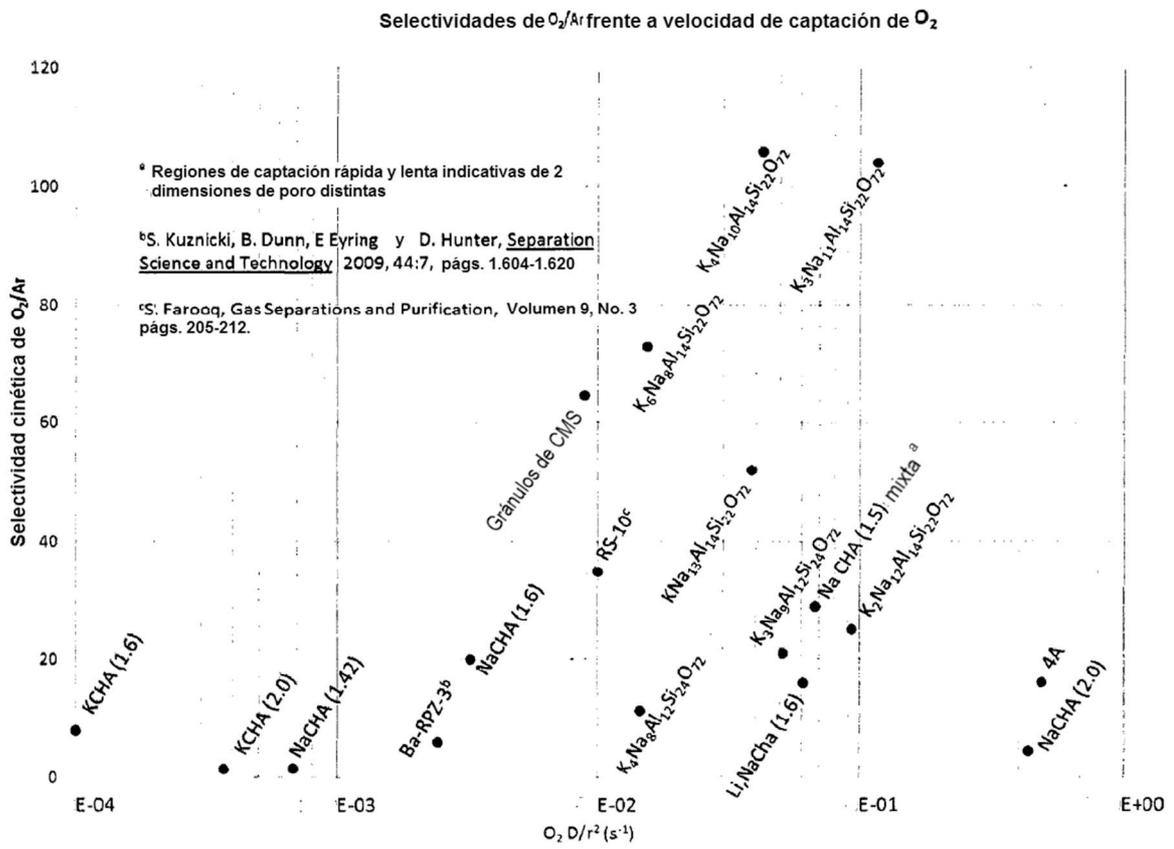


FIG. 11

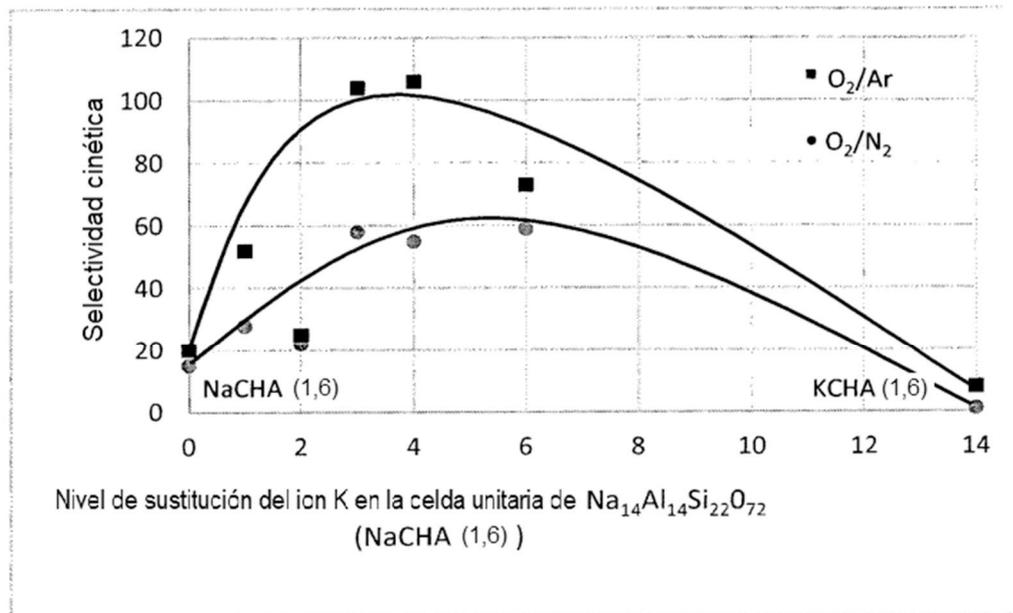


FIG 12

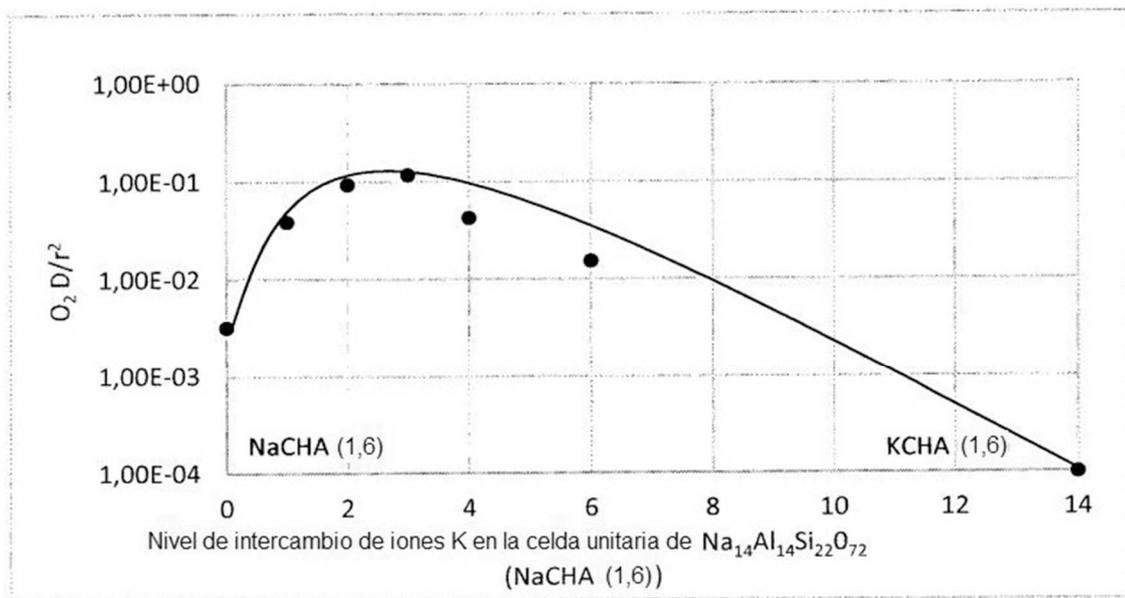


FIG 13

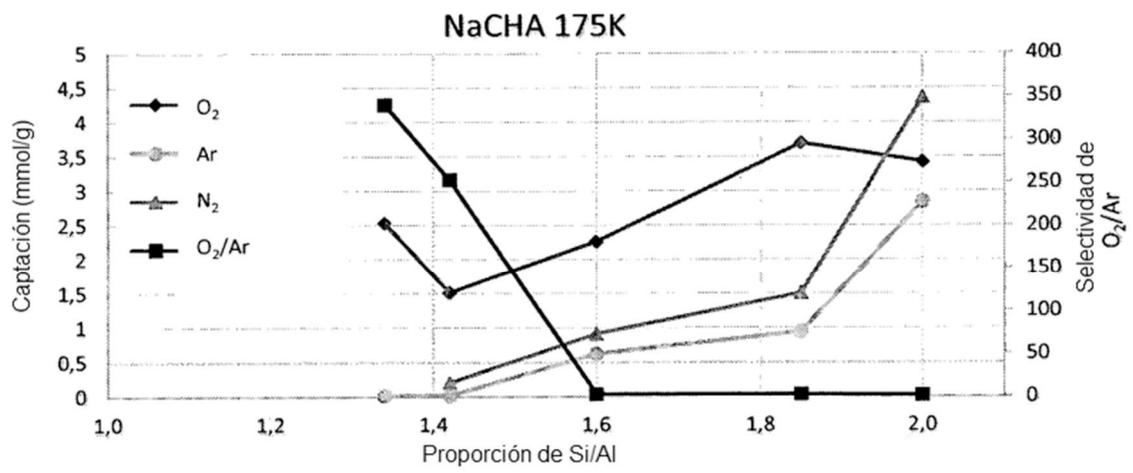


FIG 14

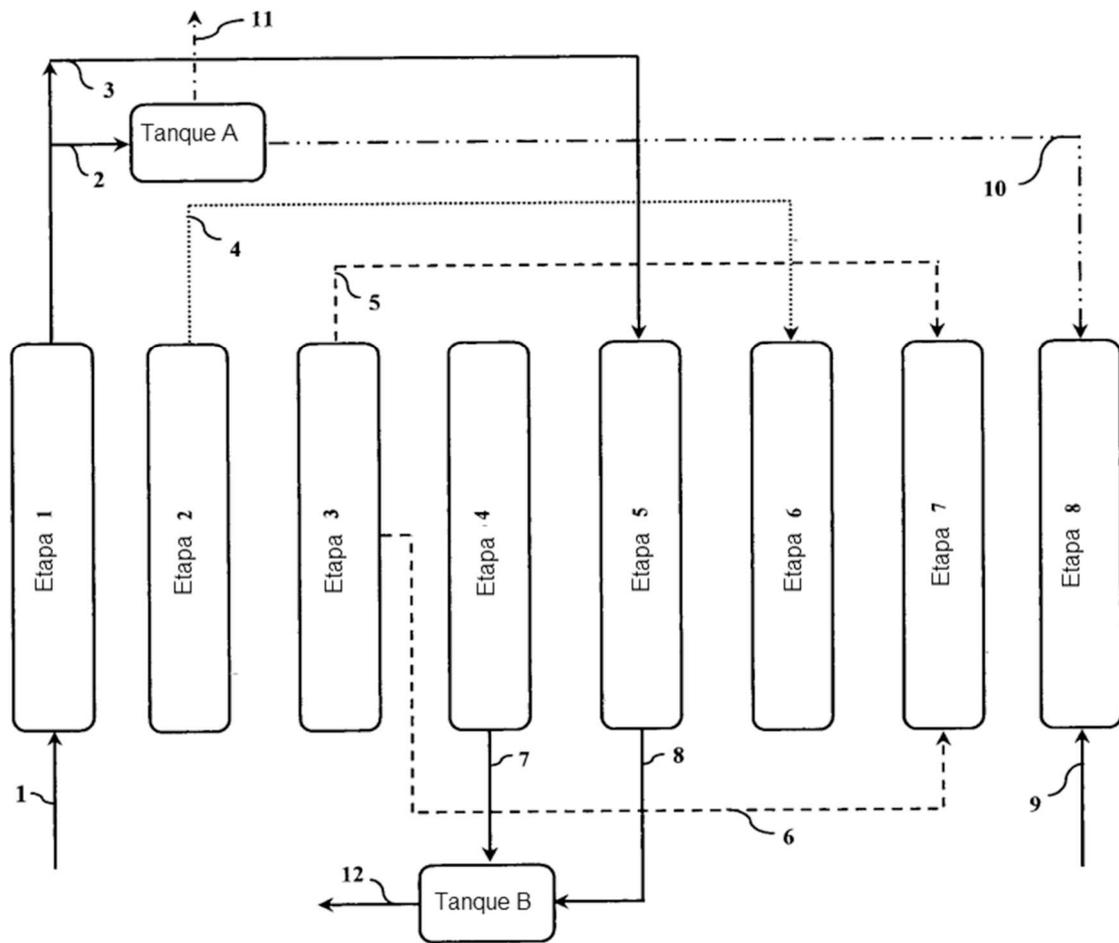


FIG 15

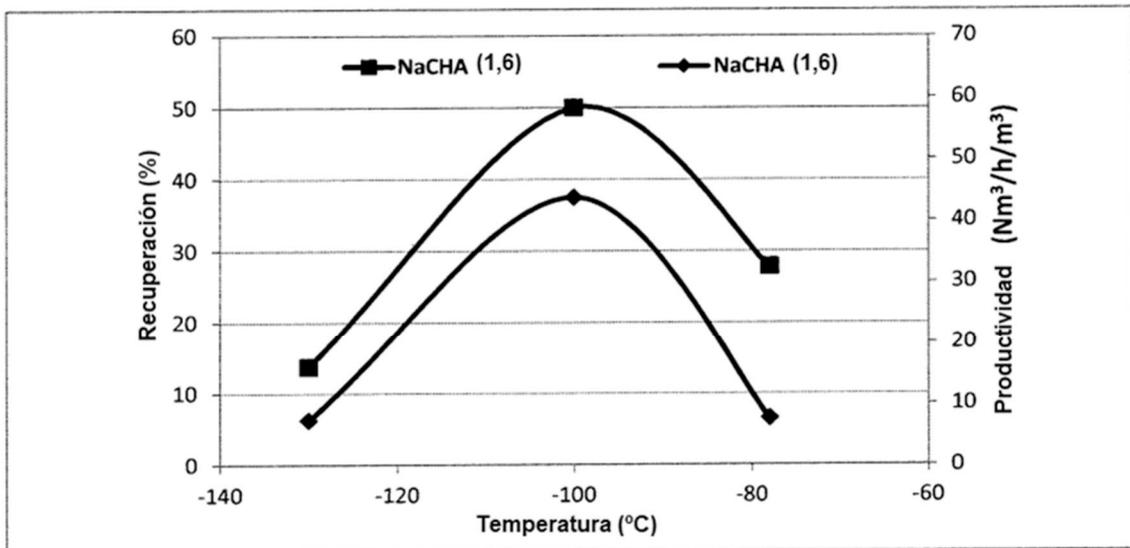


FIG 16

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 *Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.*

Documentos de patentes citados en la descripción

10

- US 7501009 B, Graham
- US 5026532 A
- US 4943304 A
- US 6500235 B
- US 5159816 A, Kovak
- US 6083301 A, Gary
- US 049704 A
- US 049610 A
- US 15049634 B

Literatura no patente citada en la descripción

15

- **YANG, R.T.** Gas Separation by Adsorption Processes. Butterworths, 1987
- **S. U. REGE ;R. T. YANG.** Adsorption, 2000, vol. 6,15-22
- **E. PASSAGLIA.** Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use. Pergamom Press, 1978, 45-52
- **R.M. BARRER ;J. W. BAYNHAM.** J. of the Chemical Society, 1956, 2892-2903
- **R.M. BARRER ;D.E. MAINWARING.** J. of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1972,1254-1259
- **P. WEBLEY.** J. Phys. Chem. C, 2013, vol. 117,12841-12847
- **KUZNICKI.** J. Chem. Soc., Faraday Transactions,1991, vol. 87 (1), 1031-1035
- Adsorption, 2005, vol. 11, 173-177
- **S. KUZNICKI ;B. DUNN ;E EYRING ;D. HUNTER.** Separation Science and Technology, 2009, vol. 44(7), 1604-1620
- **S. FAROOQ.** Gas Separations and Purification, vol.9 (3), 205-212
- **D.W. BRECK.** Zeolite Molecular Sieves. Robert E. Krieger Publishing Co, 1984
- **J. SHANG.** Journal of the American Chemical Society, 2012, vol. 134 (46), 19246-19253
- **RUTHVEN, D.M.** Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley and Sons, 1984