

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 749 804**

51 Int. Cl.:

<b>B01D 53/02</b>	(2006.01)
<b>B01D 53/04</b>	(2006.01)
<b>B01D 53/047</b>	(2006.01)
<b>B01J 20/12</b>	(2006.01)
<b>B01J 20/18</b>	(2006.01)
<b>B01J 20/28</b>	(2006.01)
<b>B01J 20/30</b>	(2006.01)
<b>B01J 20/32</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.12.2009 PCT/EP2009/009227**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.07.2010 WO10072404**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2009 E 09796327 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 2379203**

54 Título: **Perla adsorbente de material compuesto, proceso para su producción, proceso de separación de gas y lecho de adsorción de gas**

30 Prioridad:

**22.12.2008 EP 08022287**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**23.03.2020**

73 Titular/es:

**GLATT SYSTEMTECHNIK GMBH (50.0%)  
Grunaer Weg 26  
01277 Dresden, DE y  
AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**GERDS, ALMUTH;  
REGER, NORMAN;  
HUNGERBACH, WOLFGANG;  
VAN LOOKEREN, CONSTANT JOHAN;  
WHITLEY, ROGER DEAN;  
HUFTON, JEFFREY RAYMOND y  
GOLDEN, TIMOTHY CHRISTOPHER**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 749 804 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**

Perla adsorbente de material compuesto, proceso para su producción, proceso de separación de gas y lecho de adsorción de gas

5 La presente invención se refiere a perlas adsorbentes de material compuesto para la separación de al menos un componente gaseoso de una mezcla de gases y tiene aplicación particular, aunque no exclusiva, a procesos de purificación de gases usando técnicas PSA y/o TSA. En particular, la invención proporciona perlas adsorbentes de material compuesto, un proceso para la fabricación de perlas adsorbentes de material compuesto y un proceso de separación de gas y un lecho adsorbente que usa perlas adsorbentes de material compuesto.

10 La aplicación de adsorbentes para la separación y purificación de gases es cada vez más importante para muchos procesos químicos. En un proceso de separación de gases por adsorción, se pone en contacto una mezcla de gases con un adsorbente. Un componente gaseoso es adsorbido preferiblemente de este modo produciendo una fase gaseosa enriquecida en el componente adsorbido menos fuertemente. Cuando se satura el adsorbente, la presión se reduce y/o la temperatura aumenta, tal que el componente gaseoso adsorbido preferencialmente es liberado produciendo una corriente de gas desadsorbido en el componente adsorbido preferencialmente.

15 El proceso de separación puede mejorarse aumentando la velocidad de transferencia de masa y/o la capacidad de adsorción de las partículas adsorbentes. Otros factores importantes que determinan el rendimiento del proceso de separación de gas son la resistencia física y la densidad de las partículas adsorbentes. Si las partículas adsorbentes no tienen suficiente resistencia mecánica, estas pueden romperse durante el proceso de adsorción donde las partículas están expuestas a altas velocidades de gas, cambios en la presión y cambios en la temperatura. Además, si la densidad del adsorbente es demasiado baja para la velocidad de gas específica y el diámetro de partículas del proceso de adsorción, el material adsorbente puede fluidizar y dejar el proceso de separación con el flujo de gas. Por tanto, materiales adsorbentes útiles tienen que presentar buenas características de transferencia de masa al mismo tiempo que retienen buena resistencia mecánica (aplastamiento) para evitar que estos se desmenuen y se cree una mayor pérdida de presión. Adicionalmente, estos serán resistentes a la fluidización, lo cual está soportado por una elevada densidad aparente (peso de adsorbente/volumen unitario de recipiente de adsorción) del material.

20 Para tales procesos, del documento FR-A-2794993 se conocen perlas adsorbentes de material compuesto. La desventaja de estas perlas adsorbentes de material compuesto es que estas comprenden partículas de arcilla sinterizada de 100  $\mu\text{m}$ , puesto que son producidas con un aglomerador de bandejas rotatorio que comienza con partículas de arcilla sinterizada obtenidas por desmenuzamiento y tamizado de masas grandes de arcilla sinterizada sobre un tamiz que separa partículas mayores de 0,1 mm. Por consiguiente, los núcleos no adsorbentes tienen una baja esfericidad, una baja área de la superficie y/o elevada relación de distribución de tamaño de partículas  $D_{90}/D_{50}$ , en particular si el tamaño medio de partículas de las perlas adsorbentes de material compuesto es pequeño, por ejemplo, varios centenares de micrómetros o menores. No se indica nada en relación con la resistencia al aplastamiento, área de la superficie o distribución del tamaño de partículas de los núcleos de las perlas adsorbentes de material compuesto.

35 El documento EP-A-1 080 771 describe un proceso de separación de gas que usa partículas adsorbentes de material compuesto con un núcleo interior que comprende un material no poroso y no adsorbente, por ejemplo, arcillas sinterizadas, tales como caolín, o alúmina y al menos una capa exterior que comprende un material adsorbente. Todos los núcleos del material no poroso y no adsorbente son impermeables. Estas perlas de material compuesto pueden usarse para mejorar la transferencia de masa en procesos de adsorción sin reducir el tamaño de partículas de las perlas. Perlas de material compuesto con un núcleo no poroso tienen un menor contenido de adsorbente activo en comparación con perlas adsorbentes homogéneas debido a que tienen un núcleo inactivo y típicamente contienen al menos tanto material aglutinante inactivo inorgánico en la envuelta como las perlas adsorbentes homogéneas comerciales conocidas. Sin embargo, la desventaja de la menor capacidad de adsorción se ve compensada por la velocidad de transferencia de masa mejorada. La velocidad de transferencia de masa mejorada es un resultado de reducir la longitud de difusión de gas en la partícula, es decir, la longitud de difusión a través de la envuelta de las perlas adsorbentes (adsorbente activo) es menor que la longitud de difusión en una perla homogénea (que es el radio de partícula).

40 Las perlas de material compuesto con núcleos no porosos adolecen del problema de que la capa exterior tiende a fisurarse durante el proceso de sinterización y activación a las elevadas temperaturas de entre 200°C - 600°C aplicadas. Se cree que esto se debe al hecho de que los núcleos del material no poroso, por ejemplo, de arena de cuarzo, vidrio espumado o aglomerados inorgánicos presinterizados, tienen un coeficiente de expansión térmica diferente al de la capa adsorbente porosa exterior.

55 La resistencia al aplastamiento del material adsorbente activo puede mejorarse añadiendo material aglutinante inorgánico; sin embargo esto reducirá adicionalmente la capacidad de adsorción y, por consiguiente, el rendimiento de la partícula adsorbente de material compuesto. Para perlas adsorbentes de material compuesto, que ya tienen una baja capacidad de adsorción debido a su núcleo inactivo, es deseable usar aglutinantes inorgánicos pequeños para retener la mayor capacidad de adsorción posible.

No se cita nada en relación con la esfericidad y la distribución del tamaño de partículas del adsorbente de material compuesto en el documento EP-A-1 080 771.

5 Otro problema de las perlas de material compuesto que tienen núcleos no porosos sólidos impermeables se refiere a la dificultad de producirlas en pequeño tamaño. Las perlas de material compuesto con un diámetro medio de partículas igual o menor de 1 mm son muy difíciles de producir debido al hecho de que no están fácilmente disponibles núcleos sólidos con un tamaño menor de 0,7 mm y una estrecha distribución del tamaño de partículas.

10 La importancia del rendimiento de transferencia de masa en procesos de adsorción es bien conocida. En procesos de separación de gases con adsorción con cambio de presión partículas adsorbentes con menor tamaño con un mayor rendimiento de transferencia de masa pueden colocarse en el extremo de salida (producto) de la columna de adsorción, mientras que partículas adsorbentes mayores se colocan en el extremo de alimentación (por ejemplo, véase el documento US-A-4,964,888). El inconveniente clave de este enfoque es que las partículas pequeñas causan mayor pérdida de presión en la columna durante la operación. Esta mayor pérdida de presión puede reducir el rendimiento del proceso de adsorción (mayor presión durante la regeneración perjudica al rendimiento global) y también conducir a fluidización de las partículas más pequeñas.

15 El documento US 2005/0005869 A1 describe partículas de material compuesto adsorbentes que tienen un material de núcleo y métodos de preparación de los mismos. El documento US 5,707,516 describe rellenos para columnas para cromatografía de líquidos que comprenden gránulos cerámicos porosos que tienen superficies hidrófilas. El documento WO 01/34295 A1 describe un adsorbente que tiene buena estabilidad en agua, donde el adsorbente contiene de 40 a 95% en peso de una arcilla lixiviada con ácido y un 30% en peso de un aglutinante. El documento WO 99/28013 describe un módulo rotatorio para implementar un proceso de adsorción con cambio de presión de alta frecuencia, comprendiendo el módulo un estátor y un rotor acoplado giratoriamente al estátor. El documento US 2005/0072305 A1 describe cuerpos que tienen una envuelta porosa, donde los cuerpos pueden separar un componente contenido en una mezcla de gases durante períodos prolongados de tiempo con un rendimiento constante. Karl Sommer (Processes and Process Engineering, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 15 de junio de 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KG, págs 1-40) está relacionado con el tema del aumento de tamaño de partículas finas.

20 Por lo tanto, fue un objeto de la presente invención superar las desventajas de la técnica anterior y proporcionar una perla adsorbente de material compuesto con un rendimiento de transferencia de masa aumentado, mayor densidad aparente con respecto a adsorbentes homogéneos correspondientes y/o con una resistencia al aplastamiento específica suficientemente elevada (es decir, en sección transversal) así como una menor tendencia a la fisuración durante la fabricación o el procesado de separación de gas, que podría proporcionarse en una amplia gama de tamaño de partículas.

Este problema técnico se soluciona formando una perla adsorbente de material compuesto con un núcleo poroso y no adsorbente.

35 El problema técnico se soluciona mediante una perla adsorbente de material compuesto con las características de la reivindicación 1, el proceso de producción de perlas adsorbentes de material compuesto con las características de la reivindicación 20, el proceso de separación de gas con las características de la reivindicación 21, el uso de las perlas adsorbentes de material compuesto con las características de la reivindicación 22 y el recipiente de adsorción con las características de la reivindicación 23. Las otras reivindicaciones dependientes describen formas de realización preferidas.

40 De acuerdo con un primer aspecto, la presente invención proporciona una perla adsorbente de material compuesto para la separación de al menos un componente gas de una mezcla de gases, teniendo la perla adsorbente al menos un núcleo poroso y no adsorbente que comprende al menos un material inorgánico y una envuelta porosa y adsorbente que comprende al menos una capa que comprende un material adsorbente poroso sobre la superficie del núcleo, donde el material de núcleo tiene una porosidad en el intervalo de 10 a 50%.

45 En una forma de realización preferida de este aspecto, el núcleo comprende partículas inorgánicas aglomeradas que tienen un tamaño medio de partículas igual o menor al tamaño medio de partículas de las partículas adsorbentes aglomeradas circundantes que forman dicha capa.

De acuerdo con un segundo aspecto, en la reivindicación 20, la presente invención proporciona un proceso para la producción de una perla adsorbente de material compuesto del primer aspecto que comprende:

- 50 a) producir un núcleo no adsorbente poroso secado que tiene un contenido en humedad en el intervalo de 0,1% en peso a 25% en peso, que comprende un aglutinante orgánico,
- b) aplicar una capa porosa que comprende material adsorbente, y
- c) al menos una etapa de calentamiento, mediante la cual se elimina el material aglutinante orgánico.

55 De acuerdo con un tercer aspecto, la presente invención proporciona un proceso de separación de gas para la separación de al menos un componente gaseoso de una mezcla de gases que comprende alimentar una mezcla de

gases que comprende al menos dos componentes gaseosos en un recipiente de adsorción que comprende un lecho de las perlas adsorbentes de material compuesto del primer aspecto y someter la mezcla de gases a condiciones que permiten la adsorción de al menos un componente gaseoso que tiene que ser separado de la mezcla de gases.

5 De acuerdo con un cuarto aspecto, la presente invención proporciona el uso de perlas adsorbentes de material compuesto del primer aspecto en un lecho de adsorción estratificado, preferiblemente en procesos de Adsorción con Cambio de Presión o Cambios de Temperatura y preferiblemente como la capa en el extremo de salida del lecho.

De acuerdo con un quinto aspecto, la presente invención proporciona un recipiente de adsorción que tiene un lecho de adsorción que comprende perlas adsorbentes de material compuesto del primer aspecto.

10 A no ser que otro significado sea evidente por el contexto, los términos “perla” y variaciones del mismo se usan como sinónimo de “partícula” y variaciones del mismo.

15 La porosidad en la presente invención se define como la relación (típicamente citada como porcentaje) del volumen total de huecos en el material con respecto al volumen total de material (volumen de huecos/volumen de partículas). La porosidad puede determinarse por porosimetría de inyección de mercurio de acuerdo con la norma ASTM método D4284, a la que normalmente se hace referencia como porosidad permeable. El volumen de partículas está definido como el volumen rodeado por la partícula. El volumen de huecos puede ser determinado, y en los datos experimentales expuestos aquí lo fue, por adsorción de nitrógeno a 77 K ( $\text{cm}^3$  de hueco/g de sólido). Las densidades de cristal de los materiales pueden ser, y en los datos experimentales citados aquí lo fueron, obtenidas por pignometría con agua (g de sólido/ $\text{cm}^3$  de sólido). La densidad de partículas puede calcularse entonces a partir de la densidad de cristal y el volumen de huecos. Por ejemplo, si la densidad de cristal del núcleo era 2,6 g de sólido/ $\text{cm}^3$  de sólido, el volumen de poros era 0,1  $\text{cm}^3$  de huecos/g de sólido, luego 2,6 g de sólido contenían 0,26  $\text{cm}^3$  de huecos. La densidad de partículas o envuelta viene dada entonces por 2,6 g de sólido/(1  $\text{cm}^3$  de cristal + 0,26  $\text{cm}^3$  de huecos) = 2,06 g de sólido/ $\text{cm}^3$  de partículas. La porosidad total está determinada entonces multiplicando el volumen de poros por la densidad de partículas ( $\text{cm}^3$  de huecos/g de sólido x g de sólido/ $\text{cm}^3$  de partículas =  $\text{cm}^3$  de huecos/ $\text{cm}^3$  de partículas).

25 El material de núcleo debe ser poroso, preferiblemente permeable pero no adsorbente. El material no adsorbente en la presente invención está definido respecto al material de envuelta por tener una capacidad de nitrógeno de al menos 20 veces menor que el material de envuelta a 101 kPa de presión y 30°C.

30 Las perlas adsorbentes de material compuesto de la presente invención son una solución a los problemas antes citados de la técnica anterior. Pueden usarse perlas del mismo tamaño o incluso mayor diámetro en la salida del lecho con mayores propiedades de transferencia de masa (debido a la corta longitud de difusión en la envuelta de perla adsorbente de material compuesto). Si se usan perlas del mismo tamaño, no se incurre en penalización por pérdida de presión durante el procesado. Si se usan partículas más grandes, es posible tanto una transferencia de masa más rápida como menor pérdida de presión en la salida del lecho. Adicionalmente, las perlas adsorbentes de material compuesto tienen mayor densidad que las partículas adsorbentes homogéneas. Esta mayor densidad permitirá mayores velocidades de gas en el proceso antes del inicio de la fluidización incluso si se usan menores partículas adsorbentes que el adsorbente homogéneo principal. Esto significa que las perlas de material compuesto de la presente invención pueden usarse en lechos estratificados (adsorbente de material compuesto en la salida del lecho) para mejorar procesos de adsorción en cualquiera de dos formas. Primera, las perlas de material compuesto del mismo tamaño o incluso mayor diámetro que el adsorbente homogéneo principal pueden colocarse en la salida del adsorbedor para mejorar la transferencia de masa y posiblemente reducir la pérdida de presión en el lecho. Las técnicas de la técnica anterior aumentan la pérdida de presión en el lecho mientras que esta solución mantiene la pérdida de presión sin cambio o incluso reduce la pérdida de presión. Segunda, las perlas de material compuesto de la invención no fluidizarán a pesar de la mayor pérdida de presión debido a su mayor densidad sobre la del adsorbente homogéneo.

45 Las perlas adsorbentes de material compuesto de la presente invención también se usan como material de soporte del lecho “activo”. En muchos procesos de adsorción en fase gaseosa, se colocan perlas densas de mayor diámetro en la salida (parte superior) del lecho. La función de estas perlas densas es garantizar que el adsorbente “activo” de partículas más pequeñas por debajo de ellas (más cercano al extremo de alimentación del lecho) no fluidizan o giran cuando fluye gas a través del lecho. Típicamente estas perlas de soporte inferior tienen mayor diámetro que el adsorbente activo por debajo de ellas y son no porosas para aumentar su densidad. Debido a su naturaleza no porosa estas perlas de soporte inferior de la corriente no tienen capacidad de adsorción para eliminar impurezas y por ello son “inactivas”. Las perlas adsorbentes de material compuesto de la presente invención pueden actuar tanto como soporte inferior (mayor diámetro y mayor densidad que el adsorbente activo por debajo) y como adsorbente activo para la adsorción de gas. Esto ayudará al proceso de adsorción global reemplazando perlas de soporte inertes por perlas adsorbentes de material compuesto con capacidad de adsorción para impurezas y elevada transferencia de masa.

55 Estas soluciones propuestas son especialmente importantes en el reacondicionamiento de plantas o en la reducción de cuellos de botella en plantas. Si se quiere mejorar el rendimiento de una planta de adsorción existente (aumentar la producción o aumentar la recuperación) se está limitado por el diámetro y longitud de los lechos de adsorción existentes. En muchos casos la solución de la técnica anterior de añadir partículas más pequeñas sobre la salida del

lecho no es posible debido a que los parámetros de operación existentes de la planta conducirán a fluidización de las partículas más pequeñas. La solución actual (partículas del mismo tamaño o mayores y/o partículas más densas) evita la fluidización y la mayor pérdida de presión de la solución de la técnica anterior.

5 Los ejemplos proporcionados muestran que el rendimiento de transferencia de masa de las perlas de material compuesto se mejora cuando el material de núcleo tiene una porosidad (10-50%) y volumen de poros (0,05 a 0,3 cm<sup>3</sup>/g) significativos. Se retiene una buena resistencia al aplastamiento incluso a estos altos niveles de porosidad en el núcleo. Los ejemplos también muestran que la resistencia al aplastamiento mejorada de la perla de material compuesto final se obtiene cuando los materiales de núcleo y envuelta se calcinan juntos. Esto es contrario a la técnica anterior, donde se daban a conocer núcleos "sinterizados".

10 Se encontró que el rendimiento de transferencia de masa de las perlas de la invención es más de 2 veces mayor que el de adsorbentes homogéneos comparables bien conocidos del mismo diámetro de partículas, como se muestra en la Tabla 1, y que las perlas adsorbentes de material compuesto de acuerdo con la invención pueden aplicarse en una amplia gama de tamaños en columnas de adsorción industriales sin ser aplastadas aportando su rendimiento sorprendentemente mejorado. Los ejemplos proporcionados también muestran que las perlas de material compuesto pueden usarse en procesos con cambio de presión y con cambio de temperatura. Los ejemplos proporcionados también muestran que las perlas de material compuesto bien como una capa de separación única o en sistemas de lecho estratificado con las perlas de material compuesto pueden usarse bien como una capa de separación solitaria o en un sistema de lecho estratificado con las perlas de material compuesto en el extremo de salida (producto) del recipiente de adsorción. En el enfoque de lecho estratificado, el adsorbente homogéneo y la envuelta del adsorbente de material compuesto en la salida del lecho son preferiblemente el mismo material adsorbente.

Otro aspecto clave de la presente invención es que perlas adsorbentes con suficiente resistencia mecánica pueden producirse para soportar los rigores del procesado de adsorción. Las esferas adsorbentes huecas demuestran buenas propiedades de transferencia de masa durante la adsorción; sin embargo estas adolecen de la resistencia mecánica requerida para ser usadas en procesos de adsorción con cambio de presión o de temperatura. La resistencia al aplastamiento es un parámetro estándar medido para la especificación de perlas adsorbentes. Para los propósitos de esta solicitud, la resistencia al aplastamiento específica medida es la resistencia al aplastamiento de acuerdo con el método de la norma ASTM D-4179 dividida por el área de la sección transversal de la perla adsorbente de material compuesto. La resistencia de perlas de 2 mm LiLSX disponibles comercialmente de Zeochem (Zeochem™ Z10-05-03) es 11,1 N. La resistencia al aplastamiento específica correspondiente es 3,5 N/mm<sup>2</sup> (véase la Tabla 1). En base a esta medida, puede considerarse que una resistencia al aplastamiento específica mínima deseada para procesado de adsorción es 3 N/mm<sup>2</sup>.

Fue sorprendente que, de acuerdo con la presente invención pueda proporcionarse una perla adsorbente de material compuesto, donde la envuelta comprende menos de 20% peso/peso de al menos un material aglutinante inorgánico y todavía tiene una resistencia al aplastamiento específica de más de 3 N/mm<sup>2</sup>. Aglutinantes inorgánicos reducen la capacidad de adsorción de la perla adsorbente de material compuesto, de modo que es deseable emplear cuanto menos aglutinante inorgánico sea posible en el material de envuelta.

En una forma de realización preferida, la perla adsorbente de material compuesto tiene una densidad aparente de 560 a 2000 kg/m<sup>3</sup>, más preferiblemente 600 a 1500 kg/m<sup>3</sup>, especialmente 800 a 1500 kg/m<sup>3</sup>. La densidad aparente de una perla adsorbente de material compuesto está definida como el peso de adsorbente contenido en un volumen dado que consiste en una colección de perlas que tienen la misma composición y esencialmente el mismo diámetro. La densidad aparente es preferiblemente mayor que la densidad de la envuelta. Para los propósitos de este documento la densidad aparente se mide de acuerdo con la norma ASTM D6683.

Se prefiere adicionalmente que al menos un núcleo sea sustancialmente esférico y se prefiere particularmente que el al menos un núcleo tenga una esfericidad en el intervalo de 0,7 a 1. La esfericidad de una partícula adsorbente es un factor de forma, que da la relación del área de la superficie de una esfera, con el mismo volumen que la partícula adsorbente dada respecto del área de la superficie de la partícula. Se encontró que con núcleos de pequeña esfericidad (menor de 0,7) es difícil alcanzar una elevada densidad aparente.

Se prefiere que él al menos un núcleo comprenda 50 a 100% peso de partículas de arcilla aglomeradas, en particular arcilla atapulgita, bentonita o caolín. Las perlas adsorbentes de material compuesto que tienen un núcleo de estos materiales muestran resistencia al aplastamiento y densidad aparente particularmente buenas. Los mejores resultados podrían encontrarse para núcleos porosos que comprenden partículas de arcilla aglomeradas con un diámetro en el intervalo de 0,01 a 5 µm.

En una forma de realización adicionalmente preferida, el al menos un núcleo está formado de grafito o un metal, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en Mg, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Al, Sn, Pb y sus aleaciones.

55 Preferiblemente, el al menos un núcleo tiene una conductividad térmica en el intervalo de 1 a 450 W/mK.

El al menos un material adsorbente está seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en alúmina activada, carbón activado y zeolitas, preferiblemente ZSM, Chabasita, zeolitas tipo X, A o Y e incluso más preferiblemente de tipo X con bajo contenido en sílice y las zeolitas citadas en el documento EP-A-1080771 (página 7, [0043] - página 9,

[0049]).

Se prefiere adicionalmente que la al menos una capa de material de envuelta comprenda menos de un 20% en peso, más preferiblemente 2 a 10% en peso, de al menos un material aglutinante inorgánico, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en sílice, arcilla, óxido de aluminio, aluminofosfato, polisiloxano y mezclas de los mismos. En comparación con perlas adsorbentes homogéneas, todas las perlas adsorbentes de material compuesto muestran una capacidad de adsorción reducida por peso unitario, puesto que el núcleo inerte de material no adsorbente no tiene capacidad de adsorción significativa. Es por lo tanto importante que el material de envuelta poroso y adsorbente comprenda solo un mínimo de material aglutinante inerte y no adsorbente, tal que la perla adsorbente de material compuesto tenga aún una resistencia al aplastamiento suficientemente elevada, pero tenga solo una limitada reducción en la capacidad de adsorción. La resistencia al aplastamiento específica sería al menos 3 N/mm<sup>2</sup>, de otro modo las perlas adsorbentes de material compuesto podrían desmenuzarse si se aplican en lechos de adsorción industriales.

Se prefiere adicionalmente que las perlas adsorbentes de material compuesto de acuerdo con la invención tengan un diámetro de 0,1 a 5 mm, más preferiblemente 0,25 a 4 mm, especialmente 0,25 a 3 mm. Los mejores resultados podrían conseguirse con un diámetro exterior en el intervalo de 0,5 mm a 3 mm.

Puede conseguirse un rendimiento de adsorción mejorado con perlas adsorbentes de material compuesto que tengan una relación del diámetro del núcleo al diámetro de la perla de material compuesto en el intervalo de 0,5 a 0,98, preferiblemente en el intervalo de 0,6 a 0,8.

Se prefiere que el material tenga una porosidad total en el intervalo de 20 a 40%. El volumen de poros preferido del material de núcleo varía de 0,02 a 0,3 cm<sup>3</sup>/g, más preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 0,2 cm<sup>3</sup>/g. La superficie específica por BET del material de núcleo varía de 20 a 400 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente de 40 a 200 m<sup>2</sup>/g y especialmente de 40 a 150 m<sup>2</sup>/g.

Se prefiere que las perlas adsorbentes de material compuesto tengan una porosidad total mayor de 40%.

Se prefiere adicionalmente que el interior de las perlas adsorbentes de material compuesto esté formado de varios núcleos que están todos juntos revestidos por la capa exterior. Típicamente, pueden incorporarse de 3 hasta 100 núcleos en una perla adsorbente.

Las perlas adsorbentes de material compuesto tienen una ventaja sobre las perlas adsorbentes homogéneas por que estas dan lugar a una productividad volumétrica mejorada en procesos de adsorción con cambio de presión sin aumentar la pérdida de presión. Sin embargo, la pérdida de presión aumentará si el tamaño de partículas de las partículas adsorbentes es menor y/o la relación de distribución de tamaño de partículas  $D_{90}/D_{50}$  es mayor. Por lo tanto es importante poder proporcionar una colección de perlas adsorbentes de material compuesto que tengan tanto un tamaño de partículas adecuado como una pequeña distribución de tamaño de partículas. Cuando se clasifica una determinada colección de partículas con tamices, la colección de partículas con una alta esfericidad conducirá a una colección con una menor relación de distribución de tamaño de partículas. Para alcanzar una alta eficiencia en la producción de una colección de perlas adsorbentes de material compuesto es por tanto importante que la esfericidad del adsorbente de material compuesto sea alta.

Para superar el problema de la alta relación de distribución de tamaño de partículas, se ha desarrollado un proceso que conduce a una estrecha relación de distribución de tamaño de partículas. El proceso es un proceso de aglomeración en lecho eruptivo tal como, por ejemplo, se define en la publicación de solicitud de patente internacional número WO-A-2004/101132 de Michael Jacob *et al.* Este lecho eruptivo proporciona aglomerados con una alta esfericidad y un bajo valor de la distribución de tamaño de partículas  $D_{90}/D_{50}$ . Sin embargo, pueden usarse otros procesos que puede producir aglomerados que tienen una esfericidad y distribución de tamaño de partículas adecuados.

Otra característica importante de la presente invención es la formación de la perla de material compuesto con un material de núcleo que no se ha tratado térmicamente antes de la adición del material de envuelta. De este modo, el material de envuelta (típicamente una zeolita) y el material de núcleo (típicamente una arcilla) se calientan o calcinan juntos. La temperatura de calcinación típica usada en la producción de las presentes perlas de material compuesto es 200 a 600°C. Se cree que el proceso de calcinación conjunta permite una mejor adhesión de los materiales de núcleo y envuelta. La unión formada entre los materiales de núcleo y envuelta durante la calcinación es una unión de oxígeno formada por reacción de grupos hidróxido presentes en el material de núcleo y envuelta. Los tipos de reacciones esperadas son como sigue:  $\text{Al-OH} + \text{Si-OH} + \text{calor} = \text{Al-O-Si} + \text{H}_2\text{O}$ . Por ejemplo, un hidroxilo de superficie en una zeolita en forma de Al-OH puede reaccionar con un hidroxilo de superficie en un material de núcleo en forma de Si-OH durante la calcinación para formar  $\text{Al-O-Si} + \text{H}_2\text{O}$ . Esto puede también explicar mejor la unión entre los materiales de núcleo y envuelta, y por ello la mejor resistencia al aplastamiento de las partículas de material compuesto, puesto que el número de grupos hidroxilo sobre la superficie del material de núcleo aumenta. El número total de hidroxilos de superficie aumentará a medida que aumente la superficie específica, y la porosidad, del núcleo. Así, tener cierto grado de porosidad en el núcleo y calcinar conjuntamente los núcleos y el material de envuelta en bruto son aspectos importantes para la producción de perlas adsorbentes de material compuesto útiles con propiedades de transferencia

- de masa y de resistencia al aplastamiento requeridas. La calcinación o sinterización del material de núcleo a alta temperatura (mayor de 600°C) permitirá que los grupos hidroxilo sobre la superficie del núcleo reaccionen entre sí y de este modo eliminen sitios de superficie requeridos para unirse con el material de envuelta. También es importante que los materiales de núcleo y envuelta estén sometidos a uno y al mismo tratamiento térmico, tal que el núcleo aún comprenda el material aglutinante orgánico antes de que la perla de material compuesto sea sometida al tratamiento térmico, con el fin de obtener una resistencia al aplastamiento suficientemente buena.
- Se encontró que, las perlas adsorbentes de material compuesto preparadas a partir de núcleos que tienen una estrecha relación de distribución de tamaño de partículas conducen a perlas adsorbentes de material compuesto que también tienen distribución de tamaño de partículas igual o muy similar y una alta esfericidad. El efecto es que pueden proporcionarse perlas adsorbentes de material compuesto que tienen las propiedades antes citadas.
- El núcleo poroso y no adsorbente comprende preferiblemente partículas de arcilla aglomeradas con un tamaño de partículas en el intervalo de 0,01  $\mu\text{m}$  a 5  $\mu\text{m}$  y un aglutinante orgánico y/o inorgánico. El tamaño de partículas está preferiblemente en el intervalo de 0,05  $\mu\text{m}$  a 2  $\mu\text{m}$ . El material de arcilla está seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en caolín, atapulgita y bentonita.
- El material aglutinante orgánico es preferiblemente un polímero soluble en agua que consiste en poli(alcohol vinílico) almidón modificado o celulosa modificada.
- Para los propósitos de esta solicitud, se usa la definición general de arcilla por los sedimentólogos, que es que la arcilla consiste en partículas de suelo de grano fino que tienen un tamaño de partículas menor de 4-5 $\mu\text{m}$ . Esto implica, que el núcleo elaborado con KM 242 (Keramische Masse) consiste en igual o más de un 50% en peso de arcilla, puesto que su  $D_{50}$  es 4 $\mu\text{m}$ .
- Debido a que el tamaño medio de partículas de las partículas no adsorbentes en el núcleo deberá ser preferiblemente similares a las de la envuelta adsorbente, el tamaño medio de partículas máximo de las partículas de arcilla no adsorbentes tampoco deberá ser mayor de  $D_{50} = 5\mu\text{m}$ , para evitar falta de homogeneidad, que podría reducir la resistencia al aplastamiento. Un tamaño medio de partículas inferior a 0,01  $\mu\text{m}$  no es deseable, debido a que no conduce a una mejora de la esfericidad y es difícil de formular, puesto que bloquea los filtros del equipo de aglomeración.
- El adsorbente será formulado siguiendo un método conocido por los expertos en la técnica de formulación de adsorbentes. No se aplicarán elevados niveles de aglutinantes orgánicos, tales como polisiloxano, que dejan un elevado residuo inorgánico. El residuo fino puede bloquear los poros de adsorbentes tales como zeolitas.
- Es evidente, que las perlas adsorbentes de material compuesto, que tienen un núcleo que comprende 100% de partículas de arcilla aglomeradas que tienen  $D_{50}$  y distribuciones de tamaño de partículas muy similares a la de la capa de zeolita circundante tienen una porosidad y permeabilidad similares o mayores que la capa adsorbente exterior porosa.
- La presente invención comprende preferiblemente, entre otros, una o cualquier combinación de los siguientes aspectos:
- el material de núcleo tiene una porosidad en el intervalo de 20 a 40%
  - el material de núcleo es permeable
  - el material de núcleo tiene un volumen de poros en el intervalo de 0,02 a 0,3  $\text{cm}^3/\text{g}$ , preferiblemente 0,05 a 0,2  $\text{cm}^3/\text{g}$
  - el material de núcleo tiene una superficie por BET de 20 a 400  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferiblemente de 40 a 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , especialmente 40 a 150  $\text{m}^2/\text{g}$
  - el núcleo tiene una relación de distribución de tamaño de partículas  $D_{90}/D_{50}$  de menos de 1,6, preferiblemente menos de 1,4 y más preferiblemente menos de 1,1
  - el material de núcleo tiene una conductividad térmica en el intervalo de 1 a 450  $\text{W}/\text{mK}$
  - la relación del diámetro del núcleo al diámetro de perla adsorbente de material compuesto está en el intervalo de 0,5 a 0,98, preferiblemente en el intervalo de 0,6 a 0,8
  - el núcleo tiene una esfericidad de 0,7 a 1
  - la perla adsorbente tiene una densidad aparente en el intervalo de 560 a 2000  $\text{kg}/\text{m}^3$
  - la perla adsorbente tiene una resistencia al aplastamiento específica en el intervalo de 1 a 7  $\text{N}/\text{mm}^2$

- la perla adsorbente tiene un diámetro de 0,1 a 5 mm, preferiblemente 0,25 a 3 mm
- la perla adsorbente tiene una porosidad total mayor de 40%
- la perla adsorbente tiene una esfericidad de 0,7 a 1
- 5 • la perla adsorbente tiene una relación de distribución de tamaño de partículas  $D_{90}/D_{50}$  de menos de 1,6, preferiblemente menos de 1,4 y más preferiblemente menos de 1,1
- la perla adsorbente tiene una superficie específica en el intervalo de 350 a 800 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente en el intervalo de 600 a 800 m<sup>2</sup>/g
- el al menos un núcleo comprende de 50 a 100% en peso de partículas de arcilla aglomeradas, preferiblemente seleccionadas del grupo que consiste en caolín, atapulgita y bentonita
- 10 • el núcleo formado de partículas que tienen un tamaño de diámetro de 0,01 a 5  $\mu\text{m}$
- el al menos un material adsorbente está seleccionado del grupo que consiste en zeolitas, preferiblemente ZSM, Chabasita, zeolitas tipo X, Y o A, incluso más preferiblemente x con bajo contenido en sílice
- la al menos una capa comprende 2 a 20% en peso de al menos un material aglutinante inorgánico, seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en sílice, arcilla, óxido de aluminio, aluminofosfato, polisiloxano o mezclas de los mismos.
- 15

En particular, aunque la invención tiene aplicación particular a la purificación de gases usando técnicas PSA y/o TSA, la invención tiene aplicación a otros procesos, tales como cromatografía, en los que se separan uno o más gases de una mezcla para su purificación, análisis o similar.

20 La presente invención se describirá ahora en detalle con referencia a las siguientes figuras y ejemplos, que en modo alguno limitarán el ámbito de la invención.

Figura 1 muestra una gráfica de la difusividad de nitrógeno de varios adsorbentes como una función de la porosidad total en el material de núcleo en la perla de material compuesto.

Figura 2 muestra una gráfica de la resistencia al aplastamiento de las partículas como una función de la porosidad en el material de núcleo.

25 Figura 3 muestra una gráfica del volumen de poros con nitrógeno en el núcleo frente a la difusividad de nitrógeno.

Figura 4 muestra una gráfica de la tasa de producción de oxígeno frente a la velocidad en un lecho estratificado.

Figura 5 muestra una gráfica de la producción de oxígeno frente a la recuperación de oxígeno.

### Ejemplo 1

30 Se granuló polvo de arcilla obtenido de Fa. Goerg and Schneider tipo Masse Nr. 242 con un intervalo de tamaño de partículas de 3  $\mu\text{m}$  a 7  $\mu\text{m}$  en una unidad de revestimiento con rotor tipo Glatt SR. El polvo de arcilla se fluidizó en la unidad de revestimiento con rotor y se pulverizó solución de poli(alcohol vinílico) (Mowiol™ 4/88; Ter Hell & Co. GmbH) con un contenido en sólidos del 20% en peso en el lecho fluidizado en una cantidad de 4,3 g de poli(alcohol vinílico)/100 g de polvo de arcilla. Después de alcanzar un determinado nivel de humedad, las fuerzas de aceleración que se producen en este proceso dan lugar a la formación de aglomerados, que se redondean entonces en pellas uniformes y densas que se secaron en el lecho fluido.

35

Los núcleos de arcilla seca resultantes se clasificaron en una segunda etapa con un tamiz para reducir la desviación típica del diámetro medio de las pellas de +/- 22% a +/- 10%. Son producibles diámetros medios de, por ejemplo, 2500  $\mu\text{m}$ , 1400  $\mu\text{m}$ , 350  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$  y 150  $\mu\text{m}$ .

40 A continuación, la fracción de núcleo necesaria se cargó en una unidad de revestimiento con rotor Glatt SR y se pulverizó con una suspensión de zeolita que comprendía 2% en peso de aglutinante inorgánico (Evonik Aerosil 380) y 6,5% de PVA (Mowiol™ 4/88) por kg de zeolita y 2% en peso de glicerina por kg de zeolita. El revestimiento continuó hasta que se alcanzó el tamaño de partículas de adsorbente promedio objetivo. El polvo de zeolita tipo 5A se obtuvo de UOP y el polvo de zeolita tipo LiLSX se obtuvo de Chemie Werk Bad Köstritz.

Las dimensiones de los núcleos de los diversos lotes fueron como se indica en la Tabla 1 siguiente.

45 A continuación, las perlas de material compuesto se sometieron a un tratamiento térmico en línea con el siguiente procedimiento:

Colocar 9 ml de perlas en un tubo de acero inoxidable que tiene un diámetro interno de 8 mm

Colocar el tubo en un horno y hacer pasar un flujo de aire de 390 ml por minuto que contiene menos de 50 ppmV de CO<sub>2</sub> y menos de 10 ppmV H<sub>2</sub>O a través del tubo.

Aumentar la temperatura en el interior del horno desde temperatura ambiente hasta 500°C a una velocidad de 1°C/min y mantener durante 4 horas a 500°C.

5 Los números de referencia de muestras 317-13 y 317-20 se produjeron de este modo. En el caso del número de referencia de muestra 321-20, antes del tratamiento térmico descrito antes, la muestra se secó en un horno en el que había una corriente de aire seco que contenía menos de 50 ppmV de CO<sub>2</sub> y menos de 10 ppmV de H<sub>2</sub>O. Este secado se llevó a cabo calentando hasta una serie de temperaturas (50, 90, 110, 130, 150, 170, 190, 210 y 230°C) y manteniendo a cada temperatura durante al menos 45 minutos. La muestra no se expuso a aire ambiente antes de sufrir el tratamiento térmico.

10 La resistencia al aplastamiento se midió según el método de la norma ASTM D4179 mientras que la densidad aparente se determinó según la norma ASTM D6683. Las resistencias al aplastamiento se midieron en productos después del tratamiento térmico final. Los resultados de las pruebas de las perlas de material compuesto y las correspondientes perlas homogéneas se muestran en la Tabla 1.

15 La Tabla 1 incluye la capacidad de N<sub>2</sub> de cada adsorbente así como el coeficiente de transferencia de masa de N<sub>2</sub>. La capacidad de N<sub>2</sub> a 40°C y 101 kPa N<sub>2</sub> se determinó por captación de peso en un analizador termogravimétrico. Las propiedades de transferencia de masa de los adsorbentes se evaluaron usando un aparato de adsorción volumétrico convencional. El experimento consistía en exponer una muestra de adsorbente, que inicialmente está a vacío y a 30°C a una cantidad medida de N<sub>2</sub> a 101 kPa (760 Torr). El cambio en la presión se siguió entonces como una función del tiempo. Una historia de presión similar usando el mismo peso de perlas de cuarzo en lugar de muestra de adsorbente se resta de los datos de presión-tiempo para obtener una representación de la cantidad de N<sub>2</sub> adsorbida como una función del tiempo. A partir de la pendiente inicial de la curva de captación, puede obtenerse un parámetro de difusión de N<sub>2</sub> en unidades inversas de tiempo (s<sup>-1</sup>).

20 La teoría que apoya la derivación del parámetro de difusión se da en el Capítulo 6, sección 6.2 de Ruthven (Ruthven, D. M., Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons, Nueva York (1984)).

25 Los resultados de la Tabla 1 muestran que la resistencia al aplastamiento específica de todas las muestras de perlas de material compuesto fue mayor de 3 N/mm<sup>2</sup>. Además, las perlas adsorbentes de material compuesto de acuerdo con la invención tienen un rendimiento de transferencia de masa considerablemente mejorado con respecto a perlas homogéneas del mismo diámetro. En el caso de materiales 5A, una perla de material compuesto de 2,1 mm tiene un coeficiente de transferencia de masa de nitrógeno 6 veces mayor (1,28/0,50) que una perla homogénea de 2,0 mm (Grace Davison calidad 522). Una perla de material compuesto de 2 mm con una envuelta de LiLSX mostró un coeficiente de transferencia de masa de nitrógeno 2,6 veces mayor que una de LiLSX homogénea de 2 mm (Muestra 305-22, Zeochem™ Z10-05-03).

30 Los resultados de la Tabla 1 muestran además que también pueden producirse pequeñas partículas con núcleos porosos. La muestra 317-20, una perla de material compuesto de 0,5 mm con envuelta 5A, mostró un coeficiente de transferencia de masa de nitrógeno de 2,03 s<sup>-1</sup>. En todos los casos, la densidad de las muestras de perlas de material compuesto producidas de acuerdo con la invención tiene densidades aparentes mayores que sus correspondientes adsorbentes homogéneos. Para las muestras 5A de 2 mm, la mejora en la densidad es aproximadamente un 14%, mientras que para LiLSX, la mejora en la densidad es aproximadamente 24%.

40 Tabla 1

Muestra	317-13	321-20	317-20	Grace 522, homogéneo 5A	305-22 Zeochem™ Z10-05-03, homogéneo LiLSX
Diámetro del núcleo (mm)	1,4	1,4	0,3	N/D	N/D
Diámetro de perla (mm)	2,1	2,0	0,5	2,0	2,0
Relación de diámetro	0,67	0,70	0,60	N/D	N/D
Coeficiente de transferencia de masa de N <sub>2</sub> (s <sup>-1</sup> )	1,28	0,76	2,03	0,50	0,29
Capacidad de adsorción (101 kPa N <sub>2</sub> a 40°C)	0,18 mmol/g	0,28 mmol/g	0,21 mmol/g	0,48 mmol/g	0,84 mmol/g

Muestra	317-13	321-20	317-20	Grace 522, homogéneo 5A	305-22 Zeochem™ Z10-05-03, homogéneo LiLSX
Material de núcleo	Arcilla porosa	Arcilla porosa	Arcilla porosa	N/D	N/D
Material de envuelta de zeolita	5A	LiLSX	5A	N/D	N/D
Densidad aparente de perlas de material compuesto (kg/m <sup>3</sup> )	807	755	622	711	610
Resistencia al aplastamiento específica (N/mm <sup>2</sup> )	4,0	4,4	3,6	5,7	3,5

### Ejemplo 2

5 Se suspendió polvo de caolín (Omya Kaolin N.º 86) con tamaño medio de partículas de 0,35 µm en agua a temperatura ambiente y se mezcló con una mezcladora Ultra Thorax en una suspensión de 38% en peso. Se añadieron 5 g de poli(alcohol vinílico) (Mowiol™ 4/88)/100 g de polvo de caolín y 10 g de glicerina/100 g de polvo de caolín.

Esta suspensión se pulverizó en una unidad de lecho eruptivo, tipo GF3, para producir núcleos de caolín secos con un diámetro medio de 1000 µm. La temperatura de aire de entrada se mantuvo a entre 100 y 140°C y a temperatura de aire de salida entre 30°C y 60°C.

10 Los núcleos tenían un contenido en humedad del 0,5% en peso, por consiguiente, los núcleos se cargaron en una unidad de revestimiento con rotor Glatt SR y se pulverizaron con una suspensión de zeolitas que comprendía 2% en peso de aglutinante inorgánico (polvo de sílice Aerosil™) y 6,5% de PVA (Mowiol™ 4/88) por kg de zeolita y 2% en peso de glicerina por kg de zeolita. Las zeolitas eran polvos de zeolita convencionales obtenidos de Chemie Werk Bad Köstritz.

15 Los tamaños medios de partículas D<sub>50</sub> y D<sub>90</sub> de los núcleos de arcilla se determinaron con un instrumento Retsch Camsizer™. El tamaño medio de partículas D<sub>50</sub> fue 1005 µm; D<sub>10</sub> fue 867 µm y D<sub>90</sub> fue 1244 µm. Se determinó que la esfericidad era 0,9. Un valor inferior de la esfericidad puede conducir a una inferior resistencia al aplastamiento, puesto que da lugar a una envuelta con una variación en el grosor de la capa. Pueden producirse núcleos con una relación de distribución de tamaño de partículas ≤ 1,6 y una esfericidad mayor de 0,7 con procesos de lecho eruptivo sin ningún tamizado significativo. Pueden obtenerse mejores distribuciones del tamaño de partículas y esfericidad reciclando continuamente las fracciones de mayor y menor tamaño. La fracción de mayor tamaño puede triturarse y reciclarse en el proceso de forma continua. Debido al alto desgaste sobre los aglomerados la esfericidad se mejora al mismo tiempo.

20 Todos los núcleos del adsorbente de material compuesto ejemplificado de acuerdo con la invención están comprendidos en el intervalo de 50%-100% en peso de partículas de arcilla aglomeradas que tienen un diámetro de entre 0,01-5 µm. Esto también conduce a una esfericidad mayor de 0,7. También pueden prepararse núcleos con una esfericidad mayor de 0,7 comenzando la aglomeración con partículas de arcilla que tienen un tamaño de partículas mayor de 5 µm y revistiendo estas con una cantidad de 50% en peso de partículas de arcilla muy finas para obtener una esfericidad mayor de 0,7.

25 Pueden prepararse perlas adsorbentes de material compuesto adecuadas de acuerdo con la invención, usando más de 90% de una arcilla que tiene un tamaño medio de partículas que es igual o menor que el tamaño medio de partículas del adsorbente. Partículas con un diámetro mayor de 5 µm estarán preferiblemente ausentes, puesto que estas pueden conducir a una menor esfericidad.

30 También se pudieron preparar perlas adsorbentes de material compuesto con buena resistencia al aplastamiento, esfericidad y distribución del tamaño de partículas aplicando arcilla con un tamaño medio de partículas D<sub>50</sub> de 4µm (KM242) y polvo de zeolita LiLSX con un D<sub>50</sub> de 4,5 µm o polvo de zeolita 5A con un D<sub>50</sub> de 3,1 µm. No es nada deseable un polvo adsorbente que tenga un tamaño medio de partículas mayor de 5 µm, puesto que este conduce a una menor transferencia de masa a través de los grandes microporos. Por lo tanto, el tamaño medio de partículas del adsorbente no será preferiblemente mayor de 5 µm.

### Ejemplo 3

40 Este ejemplo muestra la importancia de la esfericidad y tamaño de partículas de la arcilla del material de núcleo sobre la resistencia al aplastamiento del adsorbente de material compuesto producido como se describe en el Ejemplo 1 (Tabla 2).

Tabla 2

Material de núcleo	Mezcla cerámica	Arcilla caolín
Nombre del material de núcleo	KM 242	Burgess 86
Intervalo de tamaño de partículas del material de núcleo	3-7 $\mu\text{m}$	
Tamaño medio de partículas del material de núcleo	4 $\mu\text{m}$	0,35 $\mu\text{m}$
D <sub>50</sub> del núcleo	1,44 mm	1,39 mm
Esfericidad del núcleo	0,910	0,938
Resistencia al aplastamiento de adsorbente de material compuesto de 2 mm (Zeolita 5A)	2,7 N	4,4 N

5 Ambas perlas adsorbentes de material compuesto mostraron productividad volumétrica mejorada con respecto a productos homogéneos de la técnica del mismo tamaño y mismo material adsorbente. La esfericidad de las perlas adsorbentes de material compuesto se mejoró adicionalmente mediante la aplicación del adsorbente durante el proceso de estratificación.

#### Ejemplo 4

10 Para probar la hipótesis de que la formación de una unión entre los materiales de núcleo y envuelta durante la calcinación mejora la resistencia al aplastamiento, se preparó como se ha descrito antes en el Ejemplo 1 una prueba de resistencia al aplastamiento de perlas de material compuesto de 0,48 mm de diámetro con un diámetro de núcleo de 0,3 mm. La arcilla usada en ambos casos fue caolín y el aglutinante inorgánico fue Evonik Aerosil™ 380 al 2% en peso. En un caso, el núcleo de arcilla se trató térmicamente hasta 900°C antes de la formación de la perla de material compuesto, mientras que en el otro caso; el núcleo y la envuelta se calcinaron juntos a 500°C. Se midió la resistencia al aplastamiento de las perlas finales. La resistencia al aplastamiento medida de las perlas formadas con el núcleo sinterizado (antes de calentar hasta 900°C) fue 0,8 N/mm<sup>2</sup>, mientras que el valor para la perla de material compuesto que se había calcinado conjuntamente fue 3,6 N/mm<sup>2</sup>. La perla de material compuesto que se calcinó conjuntamente tenía una resistencia al aplastamiento sustancialmente mayor que la perla producida con un núcleo sinterizado. Este ejemplo muestra la importancia de la calcinación conjunta para producir una perla de resistencia al aplastamiento mejorada.

#### 20 Ejemplo 5

El presente ejemplo muestra que pueden formarse perlas de material compuesto de alta densidad con la presente técnica de producción. Además, pueden emplearse cantidades reducidas de aglutinante inorgánico en el material de envuelta y mantener una resistencia al aplastamiento adecuada. Este contenido en aglutinante menor en la envuelta mejora la capacidad total de las perlas de material compuesto.

25 Se compararon núcleos de arena de cuarzo revestidos en la misma unidad de revestimiento con rotor Glatt SR que tienen una capa externa de zeolita y aglutinante inorgánico en una relación de 80/20% en peso con muestras de perlas adsorbentes de material compuesto de acuerdo con la invención. Las perlas de material compuesto realizadas con el núcleo de arcilla porosa se produjeron con una capa externa de zeolita a aglutinante inorgánico de 98/2%. En ambos casos el aglutinante inorgánico usado en la envuelta externa era arcilla atapulgita. El procedimiento de revestimiento y tratamiento térmico usados son los descritos en el Ejemplo 1.

La Tabla 3 muestra una comparación de propiedades de perlas homogéneas, perlas de material compuesto con un núcleo sólido, no poroso (arena) y con un núcleo poroso (arcilla) con esencialmente el mismo diámetro de partículas. Los resultados muestran que la perla de material compuesto producida usando el núcleo de arcilla porosa tiene una resistencia al aplastamiento mayor que la perla homogénea o la perla producida con un núcleo de arena no poroso.

35 Este sorprendente efecto puede explicarse en parte por el hecho de que el núcleo de arena de cuarzo no poroso tiene una menor esfericidad y la capa adsorbente exterior tiene, consiguientemente solo una menor densidad entre los bordes del núcleo. La esfericidad de una partícula adsorbente es un factor de forma, que proporciona la relación del área de la superficie de una esfera con el mismo volumen que la partícula adsorbente dada respecto al área de la superficie de la partícula. La esfericidad del núcleo de arena de cuarzo fue menor que la esfericidad del núcleo de arcilla porosa que tenía una esfericidad mayor de 0,8. Se ha encontrado que núcleos sólidos no porosos que tienen

40

esfericidades menores de 0,7 tienen menor resistencia al aplastamiento que aquellos con una esfericidad mayor de 0,7.

Tabla 3

Muestra	Homogénea (Grace 522)	Núcleo de arena de cuarzo impermeable	Núcleo de arcilla poroso
Contenido de aglutinante inorgánico en adsorbente o envuelta	17% en peso	20% en peso	2% en peso
Diámetro de partículas/diámetro de núcleo	n.d.	0,68	0,68
Diámetro promedio de perla (mm)	2,0	2,1	2,1
Densidad aparente de perlas (kg/m <sup>3</sup> )	711	976	807
Resistencia al aplastamiento específica (N/mm <sup>2</sup> )	5,7	7,4	8,1
Volumen de poros con nitrógeno del núcleo (cm <sup>3</sup> /g)	n.d.	0,006	0,118

## 5 Ejemplo 6

La Figura 1 muestra una gráfica de difusividad de nitrógeno determinada para diversos adsorbentes como una función de la porosidad total en el material de núcleo en la perla de material compuesto. Todas las perlas de material compuesto se produjeron como se describe en el Ejemplo 1. La difusividad de nitrógeno en unidades de cm<sup>2</sup>/s se determinó multiplicando el coeficiente de transferencia de masa del nitrógeno en unidades de s<sup>-1</sup> (determinadas como se describe en el Ejemplo 1) por el grosor de la envuelta adsorbente al cuadrado (s<sup>-1</sup> x (cm)<sup>2</sup>). La difusividad es una medida de la velocidad de transferencia de masa de nitrógeno. Mayor difusividad de nitrógeno corresponde a una velocidad de transferencia de masa más rápida y al mejor rendimiento del adsorbente en el proceso de adsorción. La difusividad de nitrógeno se usó como un parámetro del rendimiento frente al coeficiente de transferencia de masa de nitrógeno puesto que se estudiaron perlas de grosor de envuelta ligeramente diferente y el valor de la difusividad de nitrógeno compensa dicha diferencia. La porosidad total se determinó como se ha indicado antes. El volumen de poros con nitrógeno (y superficie específica por BET) se determinó por adsorción de nitrógeno a 77 K a una presión relativa de 0,98. El volumen de poros total se calculó usando la regla de Gurvich. La unidad empleada fue una ASAP 2010 de Micromeritics. La densidad de cristal de los núcleos se determinó por picnometría (ASTM D 854-00). La densidad de cristal de los núcleos de arcilla porosa varió de 2,48 a 2,64 g/cm<sup>3</sup>, mientras que los núcleos de arena mostraron densidades de cristal de 2,22 g/cm<sup>3</sup>.

Los materiales de núcleo probados se extrajeron de perlas de material compuesto terminadas. Los núcleos se obtuvieron laminando el material de perla de material compuesto entre dos planchas de aluminio hasta que se fracturaron por el núcleo. Los núcleos en este punto contenían algo de material de envuelta. El núcleo se lavó entonces 3-4 veces con agua desionizada para eliminar del núcleo todo el material restante de la envuelta. Los núcleos se secaron entonces a 100°C antes de activación al aire hasta 400°C. Se obtuvo la superficie específica por BET con nitrógeno y el volumen de poros en los materiales de núcleo a 77 K en los materiales activados al aire.

Los resultados de la Figura 1 muestran que a medida que aumenta la porosidad en el núcleo, aumenta la difusividad de nitrógeno. La técnica anterior da a conocer el uso de núcleos no porosos, pero los resultados de la Figura 1 muestran claramente que los núcleos porosos muestran mayores propiedades de transferencia de masa que los núcleos no porosos. La perla con 100% de porosidad es un material de núcleo hueco que muestra excelentes características de transferencia de masa por adsorción. Desafortunadamente, como se muestra en la Figura 2, la resistencia al aplastamiento del material de núcleo hueco es demasiado baja para ser usado en aplicaciones industriales. Las dos perlas de material compuesto producidas de acuerdo con la técnica anterior (núcleos de arena no porosos con porosidad total de 1,3 y 1,9%) muestran bajo rendimiento de transferencia de masa. Los tres núcleos de arcilla porosos con porosidades que varían de 17 a 33% muestran difusividades de nitrógeno al menos 2 veces mayores que los materiales de núcleo no poroso correspondientes.

La Figura 2 muestra una gráfica de la resistencia al aplastamiento de partículas como una función de la porosidad en el material de núcleo. Los resultados muestran que con porosidades de núcleo de 1,3 y 33% la resistencia al aplastamiento específica de las perlas de material compuesto es suficiente para su aplicación industrial (3 N/mm<sup>2</sup>). Además, perlas con una porosidad de núcleo mayor de 30% tienen esencialmente la misma resistencia al aplastamiento que perlas con una porosidad de núcleo de 1,3%. Es sorprendente que una perla con semejante alta porosidad tenga tal resistencia al aplastamiento elevada. En base tanto a un ajuste polinómico y lineal de los datos,

podrían usarse núcleos de porosidades de casi 90% antes que la resistencia al aplastamiento alcanzara niveles inaceptables.

Los resultados en la Figura 1 también pueden presentarse en forma tabulada. La Tabla 4 muestra la porosidad, volumen de poros con nitrógeno y superficie específica por BET de diversos materiales de núcleo y la correspondiente difusividad de nitrógeno y resistencia al aplastamiento de las perlas de material compuesto formadas usando dicho núcleo. El material de núcleo hueco, a pesar de su buen rendimiento de transferencia de masa, tiene una resistencia mecánica inadecuada para ser usado en procesos de adsorción cíclicos. El otro punto a destacar es que a pesar de la significativa porosidad en las muestras de núcleo poroso, la resistencia al aplastamiento sigue a un alto nivel. Así, el núcleo poroso conduce a propiedades de transferencia de masa mejoradas, densidad aparente mejorada y resistencia al aplastamiento suficiente para procesos de adsorción.

La Figura 3 muestra una gráfica de volumen de poro con nitrógeno en el núcleo frente a la difusividad de nitrógeno. La representación muestra claramente que los núcleos con mayor volumen de poro con nitrógeno proporcionan perlas de material compuesto con propiedades de transferencia de masa mejoradas.

Tabla 4

Núcleo	Porosidad del núcleo	Difusividad de nitrógeno de la perla de material compuesto (cm <sup>2</sup> /s)	Volumen de poro con nitrógeno del núcleo (cm <sup>3</sup> /g)	Superficie específica por BET del núcleo (m <sup>2</sup> /g)	Resistencia al aplastamiento específica de perla de material compuesto (N/mm <sup>2</sup> )
Hueco	N/A	2,48 x 10 <sup>-3</sup>	N/D	N/D	1,3
Arena	1,3%	2,35 x 10 <sup>-4</sup>	0,006	6,5	7,5
Arena	1,9%	2,77 x 10 <sup>-4</sup>	0,008	17	8,2
Arcilla	17%	6,75 x 10 <sup>-4</sup>	0,083	27	6,6
Arcilla	24%	7,40 x 10 <sup>-4</sup>	0,119	47	7,3
Arcilla	33%	8,40 x 10 <sup>-4</sup>	0,184	96	8,9

### Ejemplo 7

La porosidad total de núcleos, envueltas y partículas de material compuesto se midió mediante el volumen de poros con nitrógeno y picnometría con agua como se ha descrito antes. La Tabla 5 muestra la porosidad total en la perla de material compuesto, el núcleo y la envuelta de dos materiales realizados según el Ejemplo 1, pero con dos materiales de núcleo diferentes. Ambos materiales de envuelta son zeolita 5A, los diámetros de partículas fueron 2,1 mm y la relación de diámetro de partículas a diámetro del núcleo fue 0,68. Los materiales de núcleo y envuelta se separaron como se indica en el Ejemplo 6.

Tabla 5

Núcleo	Porosidad total en la perla de material compuesto	Porosidad total en el núcleo	Porosidad total en la envuelta
Arena	38%	1,3%	54%
Arcilla	46%	33%	52%

Los resultados del ejemplo muestran que en el caso del núcleo de arcilla poroso, la porosidad del núcleo es 63% (33%/52%) la del material de envuelta. Esto muestra claramente que el núcleo es altamente poroso. En el caso del núcleo de arena, la porosidad del núcleo es solo de 2,4% (1,3%/54%) la del material de envuelta.

### Ejemplo 8

Un aspecto clave de la presente invención es que el material de núcleo en la perla de material compuesto es poroso y no adsorbente. El Ejemplo 6 muestra claramente que la porosidad en el material de núcleo da lugar a adsorbentes

con transferencia de masa mejorada frente a núcleos no porosos. Sin embargo, se desea que el material de núcleo adsorba cuanto menos gas como sea posible. Esto se debe a que a mayor adsorción que tenga lugar en el material de núcleo, mayor es la distancia del trayecto de difusión y menor es la transferencia de masa. La porosidad en el núcleo ayuda a mejorar la resistencia al aplastamiento y la densidad de la perla de material compuesto como ya se ha mostrado, pero también puede mejorar la transferencia de masa creando una fuerza impulsora adicional para la difusión en masa al interior del núcleo poroso.

Para probar la capacidad de adsorción de los materiales de núcleo y envuelta, se midieron isoterma de adsorción de nitrógeno a 30°C y 101 kPa de presión en un aparato de adsorción volumétrica convencional (Micromeritics ASAP 2010). Antes de las medidas de adsorción, las muestras se activaron en vacío a 400°C. La Tabla 6 da las capacidades de nitrógeno de un núcleo de arcilla poroso de la muestra 317-13 en la Tabla 1, una zeolita 5A homogénea (Grace grade 522) y una LiLSX homogénea (Zeochem Z10-03-05).

Tabla 6

Muestra	Capacidad de nitrógeno a 30°C, 101 kPa (mmol/g)
Núcleo de arcilla poroso	0,0015
Grace 522	0,54
Zeochem Z10-03-05	0,93

Los resultados de la Tabla 6 muestran claramente que aunque el núcleo de arcilla es poroso (volumen de poros con nitrógeno de 0,119 cm<sup>3</sup>/g), la capacidad de adsorción de nitrógeno es más de 300 veces menor que la de 5A o LiLSX homogéneas. Este resultado muestra que aunque el núcleo poroso proporciona porosidad, no participa en el proceso de adsorción en un grado apreciable.

### Ejemplo 9

Se ha realizado una prueba en unidad piloto de PSA con hidrógeno para comparar el rendimiento de perlas adsorbentes de material compuesto de zeolita 5A de acuerdo con la invención preparadas de acuerdo con el método definido en el Ejemplo 1 (0,5 mm con núcleo de 0,3 mm) y una perla adsorbente de zeolita 5A homogénea (0,35 mm) obtenida de Shanghai Hengye Corporation. Se usó un ciclo de 4/1/1 (4 sistemas de lecho con 1 lecho en la alimentación y 1 equalización; documento US-A-3,430,418) para tratar un gas de alimentación a 1030 kPa absolutos (135 psig) que consistía en 73% de H<sub>2</sub>, 18% de CO<sub>2</sub>, 5% de CH<sub>4</sub>, 3% de CO y 1% de N<sub>2</sub>. Cada lecho tenía un diámetro interno de 2,2 cm (0,87 pulgadas), una longitud de 150 cm (5 pies) y se rellenó con 50% en volumen de 5A en el extremo del producto del lecho y 50% en volumen de carbón 0,75 mm (Kureha BAC). La pureza del producto en H<sub>2</sub> se controló a 1 ppm de CO. Las dos muestras de 5A se compararon en términos de recuperación de H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub> producido por ciclo/H<sub>2</sub> en la corriente de alimentación por ciclo) y el factor de tamaño del lecho (BSF). Las unidades del BSF son metros cúbicos de adsorbente total requeridos para producir 1000 Nm<sup>3</sup>/h de H<sub>2</sub>. Claramente, se prefiere un adsorbente que proporcione rendimientos superiores de recuperación de H<sub>2</sub> (mayor eficiencia) y menor factor de tamaño del lecho (menor lecho para producir un volumen dado de H<sub>2</sub>). Los resultados de la prueba muestran que a un tiempo de alimentación de 10 s (adsorbe), el adsorbente homogéneo muestra una recuperación de H<sub>2</sub> de 68,9% y un BSF de 0,80. Los resultados correspondientes con la perla adsorbente de material compuesto de 5A de acuerdo con la invención muestran una recuperación de H<sub>2</sub> de 70,9% y un BSF de 0,74. Estos resultados muestran que la perla adsorbente de material compuesto porosa de acuerdo con la invención exhibe mayor recuperación y menor BSF que el adsorbente homogéneo.

Este resultado se obtuvo incluso con una perla de material compuesto de mayor diámetro que la perla homogénea correspondiente. Las perlas de mayor diámetro conducen a menor pérdida de presión y un rendimiento de proceso mejorado. Este ejemplo muestra que las perlas adsorbentes de material compuesto de la invención pueden superar en rendimiento a adsorbentes homogéneos en aplicaciones de adsorción con cambio de presión cuando las perlas adsorbentes de material compuesto reemplazan todas las perlas adsorbentes homogéneas en el recipiente de adsorción.

### Ejemplo 10

El Ejemplo 9 muestra la utilidad de la perla adsorbente de material compuesto de acuerdo con la invención en aplicaciones de PSA. La importancia del rendimiento de transferencia de masa en aplicaciones de PSA está bien documentada (por ejemplo, documento US-A-4,964,888). El documento US-A-4,964,888 muestra que el adsorbente de elevada transferencia de masa necesita estar colocado solo en el extremo de producto del lecho cuando la zona de transferencia de masa de impurezas está localizada. El documento US-A-4,964,888 soluciona el problema de mejorar la velocidad de transferencia de masa en la zona de transferencia de masa usando partículas adsorbentes

más pequeñas. El problema con el uso de partículas pequeñas es 1) aumenta la pérdida de presión en el sistema, lo cual no es deseable, y 2) estas pueden fluidizar bajo las velocidades de flujo operacional en el proceso PSA. La perla adsorbente de material compuesto de acuerdo con la invención elimina estos problemas porque el tamaño de partículas es mayor y la densidad aparente es mayor que la de materiales propuestos en el documento US-A-4,964,888. Sin embargo, la transferencia de masa también es importante además en procesos de TSA (adsorción con cambio de temperatura), especialmente sistemas TSA en los que se usan grandes partículas adsorbentes (2 mm y mayores) puesto que el porcentaje del lecho que contiene la zona de transferencia de masa es mayor, mayores son las partículas adsorbentes.

Para probar la utilidad de la perla adsorbente de material compuesto de acuerdo con la invención en aplicaciones de TSA, se midieron curvas de ruptura con N<sub>2</sub> en helio como gas soporte. Antes de todos los experimentos, se regeneraron los lechos en He fluyendo a 150°C durante 8 horas a un caudal de 10 litros normales/min. En estas pruebas, se usó una columna de 2,21 cm (0,87 pulgadas) de diámetro y 189 cm (6 pies) de longitud. El gas de alimentación fue 500 ppm de N<sub>2</sub> en He con las siguientes condiciones de alimentación: 25 MPa absolutos (350 psig), 25°C y un caudal de 4718 Nm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> de área de la sección transversal/hora. Los adsorbentes probados incluyeron una perla 5A homogénea (Grace calidad 522, 2,0 mm de diámetro, 711 kg/m<sup>3</sup>), una perla de material compuesto 5A de acuerdo con la invención (muestra 317-13, 2,1 mm de diámetro, 1042 kg/m<sup>3</sup>) y un lecho con perlas 5A homogéneas en el extremo de la alimentación del lecho (77%, 140,8 cm) y perlas adsorbentes de material compuesto 5A en el extremo del producto del lecho (23%, 42,1 cm). Los resultados de la prueba de ruptura se muestran en la siguiente Tabla 7.

Tabla 7

Adsorbente	Capacidad de equilibrio (mmol/cm <sup>3</sup> de lecho)	Longitud de lecho sin usar (cm)	Tiempo hasta ruptura con N <sub>2</sub> 1 ppm (s)	Tiempo hasta ruptura con N <sub>2</sub> 250 ppm (s)	Capacidad dinámica (mmol/cm <sup>3</sup> de lecho)
Grace 522	0,0133	63,5	576	882	0,0087
Perla de material compuesto 5A	0,0059	40,8	300	386	0,0046
77% de Grace 522/23% de perla de material compuesto 5A	0,0116	41,5	606	784	0,0090

La capacidad de equilibrio se calcula por el tiempo hasta el punto medio de ruptura con N<sub>2</sub> (caudal x fracción molar de nitrógeno en el gas x tiempo hasta el punto medio/volumen de lecho) y la longitud de lecho sin usar (LUB) se calcula por la expresión  $LUB = L[1 - (t_i/t_m)]$ , donde L es la longitud del lecho, t<sub>i</sub> es el tiempo hasta ruptura con 1 ppm, y t<sub>m</sub> es el tiempo hasta ruptura con 250 ppm. La capacidad dinámica se calcula por el tiempo hasta ruptura con N<sub>2</sub> inicial (1 ppm). Los resultados en la tabla muestran que la perla 5A homogénea tiene un equilibrio y capacidad dinámica mayores que la perla 5A de material compuesto, pero la perla 5A de material compuesto tiene una LUB más corta (que es la mitad de la longitud de la zona de transferencia de masa). Cuando se usa un lecho dividido de perlas 5A homogéneas y perlas 5A de material compuesto, la capacidad dinámica es la mayor. Esto significa que un lecho dividido de perlas 5A homogéneas (para una elevada capacidad de equilibrio) y perlas 5A de material compuesto de acuerdo con la invención (para una menor longitud de la zona de transferencia de masa) puede aumentar la capacidad dinámica de un sistema TSA. La capacidad dinámica de un sistema TSA es importante puesto que el tiempo en la corriente de las perlas está limitado por la ruptura por impurezas inicial. De este modo, un lecho dividido de perlas 5A homogéneas y perlas 5A de material compuesto puede tratar 3,5% (0,0090 mmol/cm<sup>3</sup>/0,0087 mmol/cm<sup>3</sup>) más gas de alimentación antes de la ruptura inicial con 1 ppm de nitrógeno. Este ejemplo muestra la utilidad de las perlas de material compuesto de la presente invención en un proceso de adsorción con cambios térmicos y en una configuración de lecho estratificado.

**Ejemplo 11**

El siguiente ejemplo muestra que las perlas de material compuesto de la presente invención tienen aplicación en un proceso de PVSA (Adsorción con Cambio de Presión y Vacío) donde las perlas adsorbentes de material compuesto se colocan en la salida del lecho. Un sistema de PVSA sencillo (Adsorción con Cambio de Presión y Vacío) con un diámetro de lecho interior de 66,55 mm se llenó con dos capas de adsorbente. Comenzando en el extremo de la alimentación, se cargó una capa de 129 mm de alúmina Alcan AA300, 8x14 mallas. La densidad en el lecho de relleno de la alúmina Alcan fue de 846,1 g/l. A continuación, se cargó una capa de 301 mm de Köstrolith™ LiLSX de CWK (Chemiewerk Bad Köstritz), perlas de 1,6 a 2,5 mm de diámetro (en lo sucesivo LiLSX homogénea). El tamaño medio de partículas ponderado en masa para la LiLSX homogénea fue 1,86 mm y la densidad del lecho de relleno fue de 660,9 g/litro.

El sistema realizó un ciclo básico que consistía en 3 etapas: alimentación (incluyendo represurización con la alimentación), evacuación y purga (con gas del depósito de producto). El tiempo de evacuación fue de 8,0 segundos y el tiempo de purga fue de 4,0 segundos. Se realizaron una serie de experimentos a diferentes velocidades de alimentación. La velocidad de alimentación se fijó ajustando una válvula de derivación entre el compresor y el lecho de adsorbedor. Cuando la válvula de derivación estaba cerrada, el caudal de aire de alimentación aumentaba. El extremo de la alimentación del lecho de adsorbente funciona en un intervalo de presiones de 40 a 140 kPa. El nivel de 140 kPa se mantuvo a diferentes flujos de alimentación ajustando el tiempo de alimentación. Para LiLSX homogénea, el tiempo de alimentación fue 11,4 segundos. Si era necesario, se usaba una válvula de derivación de vacío para mantener la presión mínima de 40,7 kPa. El caudal de producto se ajustó para mantener la pureza de producto en 90 +/- 0,5%

El sistema se hizo funcionar a 3 velocidades lineales diferentes desde 179,8 a 240,8 mm/segundo. La velocidad lineal se calcula como el caudal volumétrico real en el extremo de la alimentación de la columna dividido por el área de la sección transversal de la columna vacía y es un promedio sencillo en el curso de la etapa de alimentación. Los valores resultantes para caudal de producto en condiciones normales de 21°C y 101 kPa y recuperación de oxígeno en el producto se muestran en la Tabla 8 y en las Figuras 4 y 5. La pérdida de presión a través de todo el peso de lecho adsorbente relleno se midió por un transductor de presión diferencial bidireccional. Durante la etapa de evacuación, la pérdida de presión promedio a través del lecho adsorbente fue de 3,05 kPa (12,24 pulgadas de agua). El rendimiento de LiLSX homogénea representa la técnica anterior.

Se usó el mismo sistema PVSA que se ha descrito antes para probar una capa de perlas de material compuesto LiLSX de acuerdo con la presente invención en la salida del lecho. El lecho adsorbente se cargó con tres capas de adsorbente. Comenzando en el extremo de la alimentación, se cargó una capa de 129 mm de alúmina Alcan AA300, 8x14 de malla. La densidad en el lecho de relleno de la alúmina Alcan fue de 861,2 g/l. A continuación, se cargó una capa de 150 mm de LiLSX homogénea. La densidad del lecho de relleno de la capa de LiLSX homogénea fue 666,8 g/litro. Finalmente, se cargó una capa de 150 mm de perlas de LiLSX de núcleo inerte (muestra 321-22) con un diámetro medio de núcleo de 1,4 mm y un diámetro medio total de 2,0 mm. La densidad del lecho de relleno de la capa de LiLSX de núcleo inerte fue 808,9 g/litro.

La muestra 321-22 se produjo del mismo modo que la muestra 321-20 salvo por el tratamiento térmico. El tratamiento térmico se llevó a cabo en un tubo de acero inoxidable más grande (41,3 mm de diámetro interno) cargado con lotes de 350 ml, a través del cual se hacía pasar un caudal de 17 litros por minuto de aire que contenía menos de 50 ppmV de CO<sub>2</sub> y menos de 10 ppmV de H<sub>2</sub>O. El tubo se colocó en un horno y se calentó desde ambiente a una velocidad de 1°C/min hasta 250°C y se mantuvo a 250°C durante 5 horas. El calentamiento se reanudó entonces a una velocidad de 1°C/min hasta 500°C y se mantuvo a 500°C durante 5 horas. El horno se apagó entonces y se dejó enfriar la muestra, mientras que se mantenía un flujo de aire de 17 litros por minuto.

El tiempo de evacuación fue de 8,0 segundos y el tiempo de purga fue de 4,0 segundos. El extremo de la alimentación del lecho adsorbente opera en un intervalo de presiones de 40 a 140 kPa. El nivel de 140 kPa se mantuvo a diferentes flujos de alimentación ajustando el tiempo de alimentación. Para esta combinación principal de adsorbente estratificado, el tiempo de alimentación fue 9,2 segundos. El caudal de producto se ajustó para mantener la pureza de producto en 90 +/- 0,5%.

El sistema se hizo funcionar a 4 velocidades lineales diferentes desde 210,3 a 448,1 mm/segundo, como antes. Como antes, los resultados se muestran en la Tabla 8 y en las Figuras 3 y 4. Tanto en la velocidad de producción como la recuperación de oxígeno, la estratificación de LiLSX homogénea seguida de perlas de LiLSX de núcleo inerte en la salida del recipiente es muy superior a una carga de lecho únicamente de LiLSX homogénea. A una velocidad de alimentación de aproximadamente 210 mm/s, el lecho estratificado muestra una recuperación de oxígeno de aproximadamente 50% mientras que para la capa única de LiLSX homogénea es solo de aproximadamente 29%. Esta gran diferencia en la recuperación de oxígeno reduce de forma significativa la potencia requerida para producir un volumen dado de oxígeno. Además, el enfoque con un lecho estratificado aumenta la productividad de oxígeno como se muestra en la Figura 4. A una recuperación de oxígeno de aproximadamente 32%, el lecho de LiLSX homogénea puede producir aproximadamente 1,2 litros normales de oxígeno por minuto, mientras que el lecho estratificado puede producir más de 1,8 litros normales de oxígeno/minuto. Este resultado muestra que para un tamaño de lecho dado, el enfoque de adsorbente estratificado puede producir más oxígeno. Así, el enfoque de lecho estratificado en PVSA de

## ES 2 749 804 T3

oxígeno puede mejorar tanto la recuperación de oxígeno (menores costes de operación) y mejorar la producción de oxígeno/volumen unitario de lecho y, de este modo, menores costes de capital.

- 5 Esta mejora en el rendimiento de PVSA de oxígeno para el lecho estratificado se produjo aunque la LiLSX de núcleo sólido era de un diámetro de perla mayor que la LiLSX homogénea. Durante la etapa de evacuación, la pérdida de presión promedio a través del lecho adsorbente en el enfoque estratificado fue 2,64 kPa (10,61 pulgadas de agua). La pérdida de presión correspondiente para LiLSX homogénea de diámetro menor fue 3,05 kPa (12,24 pulgadas de agua). La menor pérdida de presión permitida por las perlas de núcleo inerte más grandes dará como resultado ahorros en potencia adicionales frente a las perlas de LiLSX homogéneas.

Tabla 8

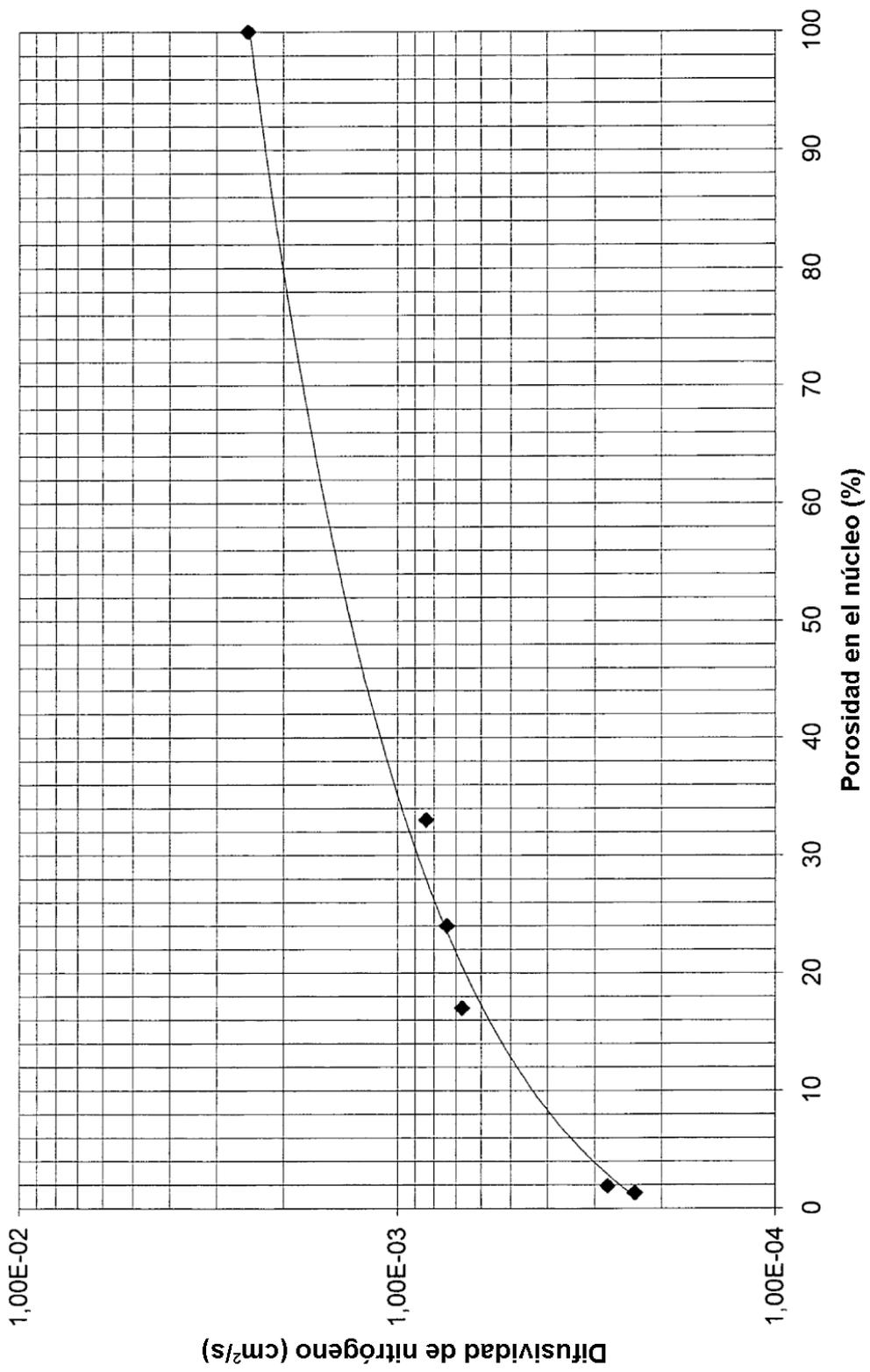
Carga del Recipiente Adsorbente Principal	Velocidad de alimentación (mm/s)	Caudal de producto (litros normales/min)	Recuperación de producto (% oxígeno)
LiLSX homogénea 100%	179,8	1,15	32,5%
	207,3	1,12	29,0%
	240,8	1,08	25,8%
LiLSX homogénea 50% vol seguida de LiLSX de material compuesto de núcleo sólido 50% vol	210,3	1,73	50,2%
	277,4	1,82	44,1%
	362,7	1,78	37,4%
	448,1	1,82	34,5%

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Perla adsorbente de material compuesto para la separación de al menos un componente gaseoso de una mezcla de gases, teniendo la perla adsorbente al menos un núcleo poroso y no adsorbente que comprende al menos un material inorgánico y una envuelta porosa y adsorbente que comprende al menos una capa que comprende un material adsorbente poroso sobre la superficie del núcleo, caracterizado por que el material de núcleo tiene una porosidad en el intervalo de 10 a 50%.
2. Perla adsorbente de material compuesto según la reivindicación 1, donde el material de núcleo tiene una porosidad en el intervalo de 20 a 40% y/o un volumen de poros en el intervalo de 0,02 a 0,3 cm<sup>3</sup>/g, preferiblemente 0,05 a 0,2 cm<sup>3</sup>/g.
- 10 3. Perla adsorbente de material compuesto según la reivindicación 1, donde el núcleo comprende partículas inorgánicas aglomeradas que tienen un tamaño medio de partículas igual o menor que el tamaño medio de partículas de las partículas adsorbentes aglomeradas circundantes que forman dicha capa.
- 15 4. Perla adsorbente de material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 3, donde el núcleo tiene una relación de distribución de tamaño de partículas  $D_{90}/D_{50}$  de menos de 1,6, preferiblemente menos de 1,4 y más preferiblemente menos de 1,1 y una esfericidad de 0,7 a 1.
5. Perla adsorbente de material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 4, donde el núcleo tiene una superficie BET de 20 a 400 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente de 40 a 200 m<sup>2</sup>/g, especialmente 40 a 150 m<sup>2</sup>/g.
- 20 6. Perla adsorbente de material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 5, donde el núcleo está formado de partículas que tienen un diámetro en el intervalo de 0,01 a 5 µm.
7. Perla adsorbente de material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 6, donde la perla adsorbente de material compuesto tiene una densidad aparente en el intervalo de 560 a 2000 kg/m<sup>3</sup>, preferiblemente 600 a 1500 kg/m<sup>3</sup>, especialmente 800 a 1500 kg/m<sup>3</sup>.
8. Perla adsorbente de material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 7, donde la perla adsorbente de material compuesto tiene una resistencia al aplastamiento específica en el intervalo de 1 a 7 N/mm<sup>2</sup>.
- 25 9. Perla adsorbente de material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 8, donde la perla adsorbente de material compuesto tiene un diámetro de 0,1 a 5 mm, preferiblemente 0,25 a 4 mm, más preferiblemente 0,5 a 3 mm.
10. Perla adsorbente de material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 9, donde la perla adsorbente de material compuesto tiene una relación del diámetro del núcleo al diámetro de la perla adsorbente de material compuesto en el intervalo de 0,5 a 0,98, preferiblemente en el intervalo de 0,6 a 0,8.
- 30 11. Perla adsorbente de material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 10, donde la perla adsorbente de material compuesto tiene una porosidad total mayor de 40%.
12. Perla adsorbente de material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 11, donde la perla adsorbente de material compuesto tiene una esfericidad de 0,7 a 1.
- 35 13. Perla adsorbente de material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 12, donde la perla adsorbente de material compuesto tiene una relación de distribución de tamaño de partículas  $D_{90}/D_{50}$  de menos de 1,6, preferiblemente menos de 1,4 y más preferiblemente menos de 1,1.
14. Perla adsorbente de material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 13, donde la perla adsorbente de material compuesto tiene una superficie específica en el intervalo de 350 a 800 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, preferiblemente en el intervalo de 600 a 800 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.
- 40 15. Perla adsorbente de material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 14, donde la perla adsorbente de material compuesto tiene menos de 20% en peso, preferiblemente 2 a 20% en peso, de al menos un material aglutinante inorgánico en la capa adsorbente.
- 45 16. Perla adsorbente de material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 15, donde el al menos un núcleo comprende de 50 a 100% en peso de partículas de arcilla aglomeradas, seleccionadas preferiblemente del grupo que consiste en caolín, atapulgita y bentonita.
17. Perla adsorbente de material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 16, donde el al menos un material adsorbente está seleccionado del grupo que consiste en zeolitas, preferiblemente ZSM, Chabasita, zeolitas tipo X, Y o A, preferiblemente X con bajo contenido en sílice.
- 50 18. Perla adsorbente de material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 17, donde la al menos una capa comprende 2 a 20% en peso de al menos un material aglutinante inorgánico, seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en sílice, arcilla y óxido de aluminio.

19. Perla adsorbente de material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 18, donde los materiales de núcleo y envuelta se han calcinado juntos.
20. Proceso para la producción de una perla adsorbente de material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, que comprende:
- 5           a) producir un núcleo no adsorbente poroso secado que tiene un contenido en humedad en el intervalo de 0,1% en peso a 25% en peso, que comprende un aglutinante orgánico,
- b) aplicar una capa que comprende material adsorbente,
- c) al menos una etapa de calentamiento, mediante la cual se elimina el material aglutinante orgánico.
- 10          21. Proceso de separación de gases para la separación de al menos un componente gaseoso de una mezcla de gases que comprende alimentar una mezcla de gases que comprende al menos dos componentes gaseosos en un recipiente de adsorción que comprende un lecho de las perlas adsorbentes de material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 19 y someter la mezcla de gases a condiciones que permiten la adsorción de al menos un componente gaseoso que tiene que ser separado de la mezcla de gases.
- 15          22. Uso de una perla adsorbente de material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 19 en lechos de adsorción estratificados, preferiblemente en procesos de Adsorción con Cambio de Presión o con Cambios de Temperatura.
23. Recipiente de adsorción que tiene un lecho de adsorción que comprende una perla adsorbente de material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 19.
- 20          24. Recipiente de adsorción de la reivindicación 23, donde el lecho de adsorción comprende las perlas adsorbentes de material compuesto en el extremo de salida del recipiente de adsorción y/o perlas adsorbentes homogéneas en el extremo de entrada del recipiente.

Figura 1: Representación de la difusividad de nitrógeno frente a la porosidad en el núcleo



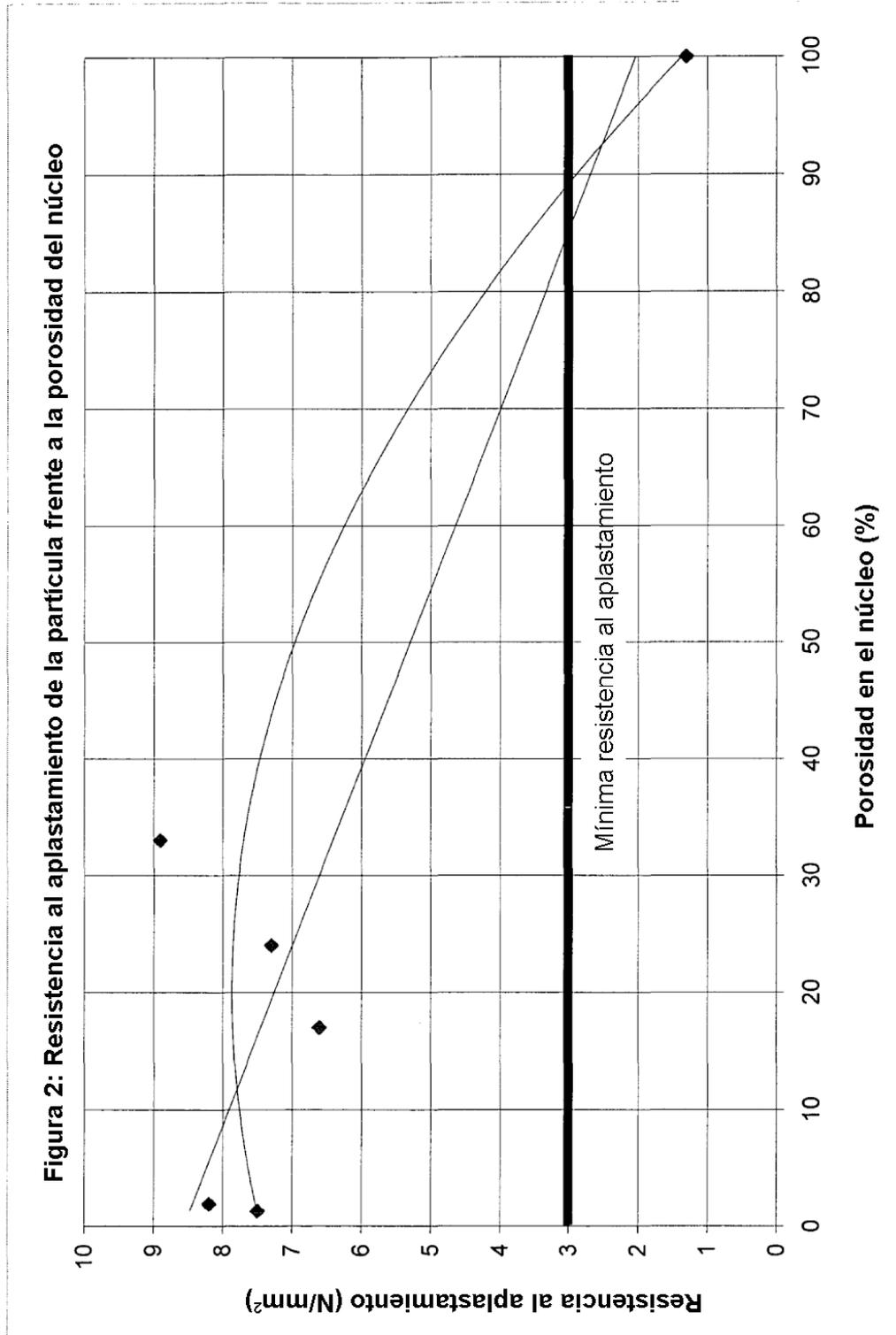


Figura 3: Difusividad de nitrógeno frente a volumen de poros con nitrógeno en el núcleo

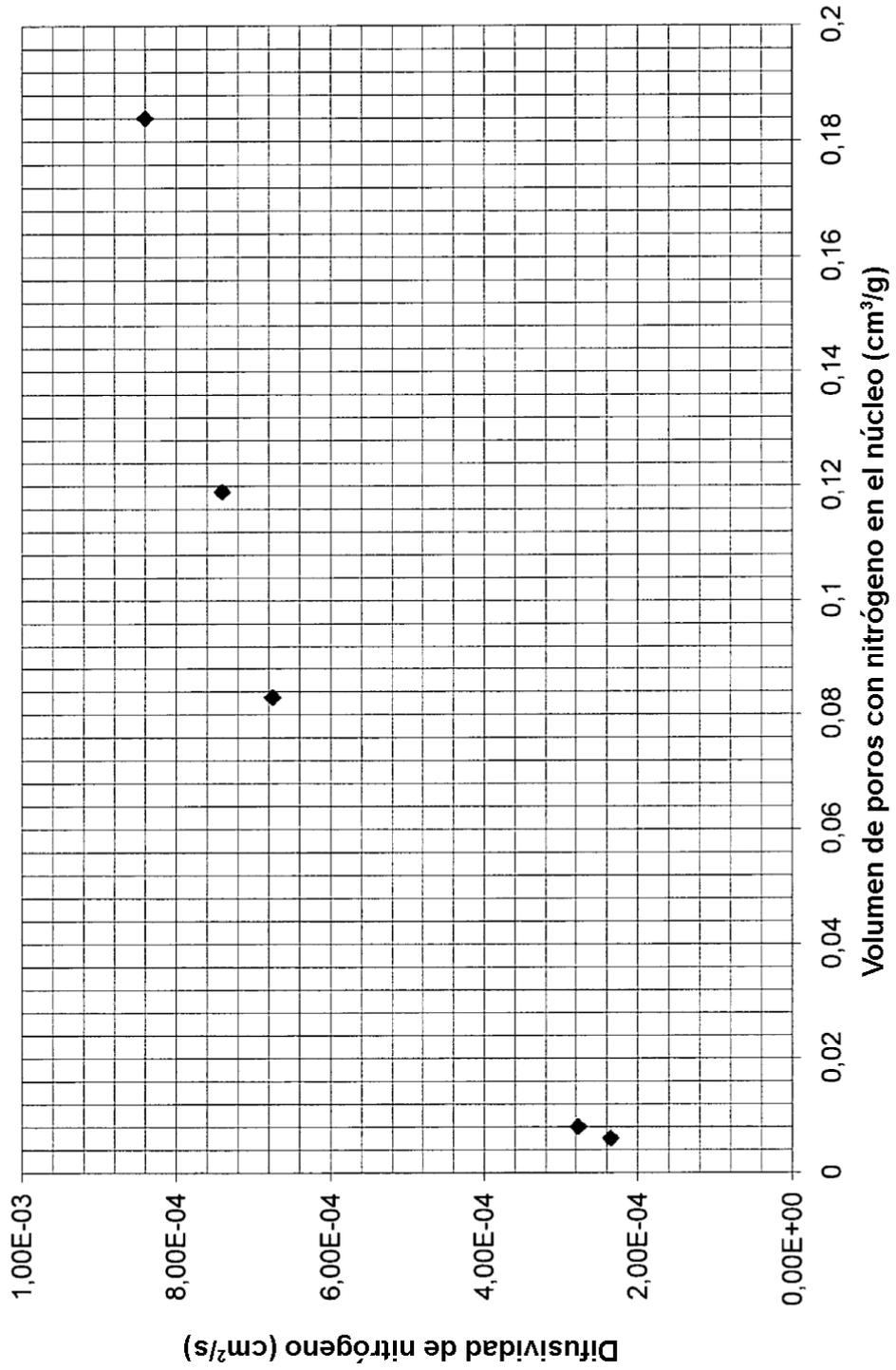


Figura 4: Tasa de producción de oxígeno frente a la velocidad de la alimentación

