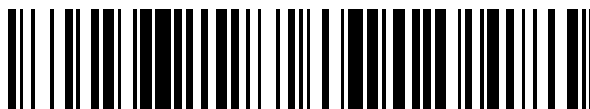


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 768 331**

51 Int. Cl.:

C01B 23/00 (2006.01)

B01D 53/04 (2006.01)

F25J 3/08 (2006.01)

F25J 3/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.02.2014** **PCT/US2014/017717**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.09.2014** **WO14133896**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.02.2014** **E 14709486 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019** **EP 2961686**

54 Título: **Purificación de argón por adsorción criogénica en fase líquida**

30 Prioridad:

01.03.2013 US 201313782636

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.06.2020

73 Titular/es:

PRAXAIR TECHNOLOGY, INC. (100.0%)
10 Riverview Drive
Danbury, CT 06810, US

72 Inventor/es:

KECHAGIA, PERSEFONI, E.;
STEPHENSON, NEIL, A.;
BARRETT, PHILIP, A.;
DU, HAI y
PONTONIO, STEVEN, J.

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 768 331 T3

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

DESCRIPCIÓN

Purificación de argón por adsorción criogénica en fase líquida

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere al uso de procesos de adsorción cíclicos para eliminar el oxígeno requerido para purificar el argón líquido. Más específicamente, la invención se refiere a las etapas, condiciones y adsorbentes del proceso para purificar una corriente de argón líquido del oxígeno. La presente invención también describe un proceso de menor consumo de energía, óptimo y económicamente atractivo, para obtener un producto de argón líquido comercialmente viable. Además, la invención también proporciona la identificación de un adsorbente óptimo para usar en este proceso de purificación. Este proceso de purificación puede integrarse en una planta o air separation unit (unidad de separación de aire - ASU), en condiciones relevantes de servicio en el campo.

15 Descripción de la técnica relacionada

El desarrollo correcto de un proceso de adsorción cíclica para lograr la eliminación de bajas concentraciones (es decir, en el intervalo de partes por millón) de oxígeno a partir de argón líquido requiere la identificación de un adsorbente adecuado así como el desarrollo y optimización de las etapas del proceso de adsorción.

La eliminación de bajas concentraciones de oxígeno a partir del argón se considera un proceso de purificación y es necesario para muchos usuarios finales de argón donde la presencia de oxígeno en el argón es no deseable. En muchos casos donde se produce la seguridad, manipulación y el uso industrial o de laboratorio del argón en estado líquido o gaseoso, la pureza del argón es importante. El argón es incoloro, no tiene olor y es no tóxico en forma de sólido, líquido y gas. El argón es químicamente inerte en la mayoría de las condiciones. Como gas noble inerte, posee propiedades especiales deseables para aplicaciones relacionadas con la industria de semiconductores, iluminación y otros tipos de tubos de descarga de gas, soldadura y otros procesos industriales de alta temperatura donde las sustancias no reactivas normales se vuelven reactivas. El oxígeno, a diferencia del argón, es una sustancia muy reactiva (en forma líquida o gaseosa) y suele ser un problema de seguridad porque alimenta la combustión. Incluso niveles bajos de oxígeno (<100 partes por millón) muchas veces no son aceptables para ciertos procesos industriales y de laboratorio. Esto también incluye la industria de procesamiento químico donde algunas reacciones se deben llevar a cabo principalmente en ausencia de oxígeno. Las consideraciones de coste en la purificación de argón han sido una influencia motriz en el desarrollo de sistemas criogénicos especiales durante al menos varias décadas y se ha deseado encontrar un proceso adecuado que sea sólido, fiable y cumpla los criterios económicos necesarios que demanda el cliente. La producción de argón líquido mediante destilación criogénica es muy conocida y es el método preferido para producir argón de alta pureza.

También se han descrito procesos de adsorción para purificar el argón, sin embargo, estos se han limitado en general a la fase gaseosa utilizando adsorbentes de 4A y que implican procesos de adsorción que requieren mucha energía. Por ejemplo, se añade un coste considerable al proceso de adsorción cuando se requiere una etapa de evacuación. La etapa de regeneración del proceso de adsorción que requiere vacío ha sido históricamente muy exigente en términos de energía, ya que el procesamiento al vacío necesita un equipo especial y otros equipos auxiliares que llevan a requerimientos de energía mucho más altos así como la adición de gastos de capital y de funcionamiento no deseables, pero necesarios.

En la técnica relacionada, la patente US-3.996.028 proporciona la purificación de argón mediante un proceso de adsorción para eliminar las impurezas de oxígeno haciendo pasar una corriente de argón contaminada a través de zeolitas sintéticas del tipo A a temperaturas criogénicas. El documento proporciona el tratamiento al vacío como una etapa necesaria para la desorción de oxígeno desde la zeolita después de una etapa de regeneración en caliente. Además, durante la etapa de adsorción, el argón alimentado está en la fase gaseosa y el producto de argón purificado proporcionado está en la fase de gas.

La patente US-4.717.406 describe la adsorción en el sitio de impurezas contenidas en los gases licuados haciendo pasar los gases licuados a través de un material adsorbente activado a temperaturas y presiones criogénicas durante un tiempo suficiente para permitir la adsorción. Sin embargo, un componente necesario de este proceso incluye filtros corriente arriba y corriente abajo del lecho adsorbente. Los ejemplos que se han proporcionado en este documento se refieren a la purificación de oxígeno gaseoso licuado a partir de dióxido de carbono a medida que entra en contacto con un lecho adsorbente que inicialmente está a temperatura ambiente.

La patente US-5.685.172 describe un proceso para purificar oxígeno y dióxido de carbono a partir de un gas o corriente líquida fríos de al menos 90 % en moles de nitrógeno, helio, neón, argón, kriptón, xenón, o una mezcla de estos gases. Para lograrlo, se requiere el uso de un óxido metálico poroso, tal como materiales de tipo hopcalita. La regeneración de estos óxidos metálicos requiere un agente reductor, tal como hidrógeno, lo que aumenta el coste de operación total de los procesos de adsorción que utilizan estos materiales. Las zeolitas descritas en la presente invención son diferentes de la hopcalita y no requieren el uso de agentes reductores para su regeneración. Más específicamente, las hopcalitas son quimiosorbentes o catalizadores mientras que las zeolitas, sin embargo, son adsorbentes físicos reversibles. Además, los

materiales de hopcalita son principalmente no cristalinos. Cualquier cristalinidad asociada con hopcalita se atribuye al componente MnO_2 , que está presente principalmente en forma amorfa. En cambio, las zeolitas son materiales cristalinos.

La patente US-6.083.301 describe un proceso PSA o AST para purificar fluidos inertes hasta como máximo 1 parte por mil millones de impurezas para usar en el campo de la electrónica. Esta patente describe el uso de un adsorbente de tipo hopcalita para capturar impurezas de oxígeno a partir de corrientes líquidas.

La patente US-5.784.898 también describe un proceso de purificación de líquidos criogénicos mediante el cual el líquido que se va a purificar se pone en contacto con un adsorbente para permitir la adsorción de al menos uno de sus contaminantes. Se describe que al menos una parte del adsorbente se mantiene fría usando el líquido criogénico purificado entre dos ciclos de purificación posteriores. Evidentemente, la regeneración del adsorbente no se describe como una etapa que se proporcione entre los ciclos de purificación. Según la patente US-5.784.898, después de completar el ciclo de purificación, el adsorbente se mantiene frío al entrar en contacto directo con una parte del líquido criogénico purificado hasta el siguiente ciclo de purificación. La regeneración del adsorbente se lleva a cabo después de varios ciclos de purificación y después de drenar el líquido criogénico del reactor.

En resumen, existen varias limitaciones asociadas con la purificación del argón comercial utilizando técnicas de adsorción que se han analizado en la técnica relacionada para ciertas aplicaciones. Estos procesos conocidos no han conseguido satisfacer todos los criterios abordados anteriormente, especialmente: suministrar argón en forma líquida con una concentración muy baja de oxígeno en un proceso económico y de bajo consumo de energía. Otra desventaja es el uso necesario de vacío, lo que aumenta más la demanda de energía, gastos de capital y mantenimiento, y también reduce aún más la naturaleza sólida de cualquiera de los procesos de purificación de argón actualmente utilizados o conocidos. Otros inconvenientes incluyen el hecho de que los sistemas adsorbentes que utilizan zeolitas comerciales del tipo 4A requieren lechos adsorbentes relativamente grandes para conseguir la purificación necesaria, y estos lechos adsorbentes deben ponerse "fuera de línea" para la regeneración frecuente antes de reiniciar la purificación. Las desventajas adicionales asociadas con la técnica relacionada también incluyen el uso de adsorbentes de tipo hopcalita que no tienen las propiedades fisicoquímicas necesarias para una regeneración del adsorbente simple y requieren el uso de hidrógeno como agente reductor, lo cual es costoso. Estos procesos de la técnica relacionada no son óptimos para una operación a gran escala en procesos ASU que produzcan hasta una par de cientos de toneladas argón líquido diarios, ya que el proceso TSA de la presente invención es un proceso cíclico continuo compatible con líquidos, que utiliza un adsorbente de zeolita modificado.

Continúan las necesidades no satisfechas relativas a la fabricación de una purificación a gran escala de argón con bajos niveles de partes por millón (de hasta o menores de 1 parte por millón es deseable) de oxígeno mediante tecnología de adsorción. Esto incluye el desarrollo de un esquema de regeneración de adsorbente óptimo, económico y eficaz, así como adsorbentes con capacidad máxima de absorción de oxígeno y absorción insignificante de argón, lo que permite el uso de lechos adsorbentes más pequeños.

Para superar las desventajas de la técnica relacionada, es un objeto de la presente invención describir un nuevo proceso para purificar el argón líquido. Esto incluye el uso de un Temperature Swing Adsorption (Proceso de adsorción por cambio de temperatura - TSA). El adsorbente se regenera eficazmente eliminando la mayor parte del oxígeno adsorbido, purgando con un una corriente caliente de nitrógeno y/o argón por encima de temperaturas criogénicas.

También es un objeto de la presente invención proporcionar una combinación específica de un ciclo de proceso TSA junto con el uso de formas especiales de material de zeolita 4A para proporcionar la separación requerida más eficaz. Parte de la técnica relacionada describe el uso de materiales de hopcalita para purificar contaminantes de oxígeno a partir de argón líquido (véanse, p. ej., las patentes US-5.685.172 y 6.083.301). El uso de materiales de zeolita 4A también se describe en la técnica citada (p. ej., patente US-3.996.028), pero en aplicaciones donde el proceso de purificación tiene lugar en la fase gaseosa y requiere una etapa de pretratamiento al vacío para regenerar el adsorbente. En la presente invención no se necesita una etapa de pretratamiento al vacío. La purificación se lleva a cabo en fase líquida, y el adsorbente se ha modificado para adaptarse a los requisitos del nuevo y único proceso.

Otros objetos y aspectos de la presente descripción resultarán evidentes para el experto en la técnica tras la revisión de la memoria descriptiva, los dibujos y las reivindicaciones adjuntas a esto.

Resumen de la invención

La presente invención describe un proceso de adsorción para eliminar el oxígeno del argón líquido, que comprende las siguientes etapas cíclicas:

- a) suministrar desde la entrada de un lecho adsorbente el alimento de argón líquido que contiene oxígeno en el intervalo de concentración de aproximadamente 10 a 10.000 partes por millón, adsorbiendo al menos parte del oxígeno en el adsorbente, produciendo de este modo un producto de argón líquido purificado que sale del lecho adsorbente desde la salida con menos de o igual a 1 partes por millón de oxígeno;
- b) suministrar una purga de nitrógeno en la salida del lecho adsorbente y drenar desde la entrada del lecho adsorbente el argón líquido residual purificado y;

c) continuar con la purga de nitrógeno en la salida del lecho adsorbente y dejar que el lecho adsorbente que contiene el adsorbente se caliente hasta una temperatura de al menos 200 grados Kelvin, desorbiendo al menos parte del oxígeno adsorbido y retirar este de la entrada del lecho adsorbente y;

d) suministrar una purga de argón gaseoso de al menos 200 grados Kelvin a la salida del lecho adsorbente, de manera que el efluente gaseoso en el lado de entrada del lecho adsorbente sea predominantemente argón;

e) enfriar indirectamente el lecho adsorbente que contiene adsorbente, donde el lecho tiene una entrada y una salida, así como medios de enfriamiento directos e indirectos a una temperatura inferior a aproximadamente 150 grados Kelvin y;

f) enfriar directamente el lecho adsorbente con argón líquido purificado a una temperatura tal que el lecho adsorbente mantenga una alimentación de argón en fase líquida, para que g) las etapas del proceso (a) - (f) se repitan de manera cíclica.

Las ventajas económicas proporcionadas por la presente invención incluyen la reducción de costes de capital de tecnologías alternativas más convencionales dirigidas a purificar el argón líquido de impurezas de oxígeno mediante el uso de procesos de adsorción. Esta reducción en costes de capital es el resultado de combinar un ciclo de proceso de adsorción económicamente atractivo, especialmente respecto a la etapa de regeneración (p. ej., eliminación de cualquier etapa de regeneración al vacío), y el uso de un material de zeolita sintético que no requiere agentes reductores caros (p. ej., hidrógeno) para su regeneración.

Breve descripción de las figuras

Los objetivos y ventajas de la invención se comprenderán mejor a partir de la siguiente descripción detallada de las realizaciones preferidas de la misma en relación con la figura adjunta, en donde números semejantes denotan las mismas características en todas partes

La Figura ilustra las etapas de un proceso de TSA cíclico según se proporciona en las realizaciones ilustrativas de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a y describe una combinación de un ciclo de proceso de adsorción con adsorbentes específicos para purificar eficientemente una corriente de argón líquido en una corriente que está principalmente exenta de impurezas de oxígeno y métodos para elaborar y usar el proceso asociado y el lecho adsorbente.

Más específicamente, en la presente invención se ha desarrollado un proceso de TSA, en donde concentraciones de impurezas de oxígeno en niveles de partes por millón se eliminan de una corriente de alimentación de argón líquido. El adsorbente del proceso TSA se ha seleccionado y preparado de forma que el tiempo de conexión para cada lecho adsorbente es de aproximadamente una semana antes de cualquier necesidad de regeneración. El producto de argón líquido purificado debe contener como máximo 10 partes por millón de oxígeno, y preferiblemente menos de o igual a 1 parte por millón de oxígeno mientras que la cantidad de oxígeno en la alimentación líquida está entre 10 y 10.000 partes por millón.

El volumen de impurezas de oxígeno adsorbido en el adsorbente se elimina aumentando la temperatura y utilizando un gas de purga adecuado. El gas residual de purga (p. ej., argón, nitrógeno, aire purificado) cargado en el adsorbente, a la temperatura de regeneración, es prácticamente bajo de manera que el adsorbente, después del enfriamiento, sigue siendo capaz de eliminar cantidades significativas de oxígeno a partir de corrientes de argón líquido en ciclos de purificación posteriores.

El proceso incluye varias etapas de proceso distintas que se operan en secuencia y se repiten de manera cíclica. Inicialmente, el argón líquido impuro criogénico (que contiene oxígeno) se pone en contacto con el adsorbente durante la etapa de purificación o adsorción, después de lo cual las impurezas de oxígeno quedan prácticamente adsorbidas en el adsorbente y se obtiene un producto de argón líquido purificado. A continuación, el argón líquido contaminado con oxígeno se drena del lecho adsorbente. Después de completar el drenado de prácticamente todo el líquido criogénico residual, el lecho adsorbente se calienta a una temperatura predeterminada que permite la regeneración esencialmente completa del adsorbente. Finalmente, se proporciona el enfriamiento del adsorbente regenerado dentro del lecho para que el proceso de purificación pueda comenzar de nuevo. Estas etapas describen un único ciclo de adsorción/purificación que se repite según sea necesario.

De forma adicional, se describen en más detalle varios aspectos clave del proceso de adsorción/purificación cíclico. En primer lugar, el proceso es preferiblemente continuo y, por lo tanto, el sistema requiere al menos dos lechos adsorbentes; uno de los cuales realiza la etapa de adsorción o purificación mientras que otro lecho se regenera en preparación para una etapa adicional de adsorción o purificación. La selección del número de lechos que se requieren para mantener el sistema operativo y eficaz no está limitada y viene determinada por los requisitos de la instalación y el proceso y/o determinada por el cliente o las necesidades de aplicación. Debe entenderse que el proceso descrito anteriormente con frecuencia incluirá dos o más lechos adsorbentes, en donde el proceso para

purificar el argón líquido en cada lecho está desplazado uno del otro. Específicamente, por ejemplo, cuando un lecho adsorbente está siendo provisto de gas de alimentación, un segundo lecho adsorbente puede estar en regeneración, un tercer lecho adsorbente puede estar inactivo, y un cuarto lecho adsorbente puede estar enfriándose.

La fase de purificación tiene lugar a o por debajo de temperaturas criogénicas críticas para garantizar que el estado líquido de la alimentación de argón persiste a presiones en el intervalo de 239 to 791 kPa (20 -150 psig). Sin embargo, la purificación a presiones mayores de 791 kPa (150 psig), producida por un aumento de presión hidrostática o presurización de la alimentación mediante el uso de equipos rotatorios o una combinación de los mismos, es una forma alternativa de practicar esta invención. El nivel de oxígeno en la alimentación de argón líquido criogénico impuro puede estar comprendido desde un valor tan bajo como 10 partes por millón hasta una o más miles de partes por millón (preferiblemente no más de 10.000 partes por millón). La alimentación de argón líquido se introduce en el fondo del lecho adsorbente. El argón líquido purificado, recolectado en la parte superior del lecho se envía luego a un tanque de retención de producto. La etapa de purificación se completa una vez que el nivel de oxígeno en el producto de argón líquido alcanza el nivel de purificación deseado inferior o igual a 10 partes por millón y preferiblemente inferior o igual a 1 parte por millón de oxígeno en argón.

A continuación, el lecho se purga con un gas inerte para drenar el líquido contenido en el lecho adsorbente antes de la regeneración. El gas de purga inerte puede ser nitrógeno o argón o una mezcla de ambos o incluso aire purificado. La temperatura del gas inerte está al menos en el punto de ebullición de gas preferido y más preferiblemente cerca de la temperatura ambiente, aunque su presión es al menos 115 kPa (2 psig) y más preferiblemente al menos 205 kPa (15 psig). La etapa de drenado se completa una vez que todo el líquido contenido en el lecho adsorbente se drena.

Una vez completada la etapa de drenaje, se inicia la etapa de regeneración. Durante esta etapa, la temperatura del lecho adsorbente aumenta a medida que se pone en contacto con el gas de purga hasta que la temperatura del lecho alcanza al menos 200 grados Kelvin y más preferiblemente aproximadamente la temperatura ambiente. El gas de purga en la etapa de regeneración es, preferiblemente, nitrógeno o argón o una mezcla de ambos. En los casos donde el nitrógeno y/o argón están menos fácilmente disponibles, pueden usarse otros gases para purgar el lecho adsorbente y regenerar el adsorbente incluyendo mezclas de dióxido de carbono seco y aire exento de hidrocarburos o una mezcla de nitrógeno y oxígeno. Alternativamente, el lecho puede purgarse inicialmente con nitrógeno seguido por una purga de argón. La temperatura del gas de purga es al menos 120 grados Kelvin y más preferiblemente cerca de la temperatura ambiente, aunque la presión es al menos 115 kPa (2 psig) y más preferiblemente al menos 205 kPa (15 psig). La temperatura del gas de purga podría ser mayor que la temperatura ambiente, con la condición de que el adsorbente poroso tenga suficiente estabilidad térmica para soportar una purga a temperatura más alta. En la realización más preferida, el gas de purga se introduce desde la parte superior hacia la parte inferior del lecho, en una dirección de flujo a contracorriente a la corriente de alimentación de líquido. Purgar el lecho de la parte inferior a la parte superior, en la misma dirección que el flujo del líquido que se va a purificar son realizaciones alternativas que pueden lograr resultados similares, con la condición de que el lecho esté por debajo del límite de fluidificación o que el adsorbente y el lecho queden completamente contenidos.

Al final de la etapa de regeneración, el lecho adsorbente alcanza una temperatura de al menos 200 grados Kelvin, y más preferiblemente aproximadamente la temperatura ambiente. Para continuar con el siguiente ciclo de purificación, el lecho deberá enfriarse hasta una temperatura por debajo del punto de ebullición de argón. Una forma de conseguirlo es mediante enfriamiento indirecto, es decir haciendo fluir nitrógeno líquido (a una presión que varía de aproximadamente 225 a 308 kPa (18 - 30 psig)) o nitrógeno gaseoso frío o argón líquido a través de una camisa que rodea el recipiente adsorbente hasta que la temperatura del lecho, medida en el centro del lecho, ha alcanzado la temperatura preferida. En una realización, esta temperatura es de aproximadamente 90 grados Kelvin cuando la presión del suministro de líquido es de aproximadamente 515 kPa (60 psig). Una forma más preferida de lograr esto es mediante una combinación de dos etapas de enfriamiento. Durante la primera etapa, se proporciona enfriamiento indirecto al lecho adsorbente, es decir, haciendo fluir nitrógeno líquido a través de una camisa que rodea el recipiente adsorbente hasta que la temperatura del lecho, medida en el centro del lecho, alcanza aproximadamente 120 grados Kelvin. Posteriormente, durante la segunda etapa de enfriamiento, el lecho se enfría a aproximadamente 90 grados Kelvin al hacer fluir el argón directamente a través del lecho. Esta corriente de argón líquido podría obtenerse a partir del suministro de argón líquido impuro o de una porción del producto de argón líquido purificado, dependiendo de la elección del diseño del proceso. La etapa de purificación posterior puede iniciarse una vez que el lecho ha alcanzado una temperatura de 90 grados Kelvin.

El desarrollo de un proceso de adsorción criogénico cíclico preferido depende de un alto grado de capacidad para calentar y enfriar el lecho adsorbente dentro de un período de tiempo específico y óptimo. Los expertos en la técnica entenderán que, para un proceso de dos lechos, el tiempo para drenar el lecho adsorbente y periodo de tiempo de calentamiento (para la regeneración adsorbente) y de enfriamiento proporciona también una variable de proceso clave y el marco temporal del “tiempo de conexión” de cada lecho de adsorbente. Además, se prefiere desde un punto de vista de proceso y económico para no ciclar cada lecho con mucha frecuencia. El requisito de tiempo de conexión preferible de cada lecho es al menos una semana.

Existen metodologías de proceso alternativas que podrían usarse para practicar la presente descripción de la invención, sin embargo, la realización más preferida se considera más adelante, con referencia a la figura.

Para facilitar la explicación y sencillez, se describe el uso de un único lecho adsorbente que se muestra en la figura. Sin embargo, los expertos en la técnica entenderán que el proceso descrito se proporcionará para dos o más lechos para mejorar la continuidad del proceso.

Con referencia a la realización ilustrativa de la figura, se muestran las etapas consecutivas individuales de un proceso de TSA cíclico empleado en la presente invención. En la etapa inicial de la configuración, el lecho adsorbente (100) está fuertemente empaquetado con material adsorbente (200). El enfriamiento externo con nitrógeno líquido se proporciona por medio de una camisa (300) de refrigeración que rodea el lecho. La etapa (A) representa la disposición de configuración inicial antes del inicio de la purificación, donde el lecho adsorbente está a aproximadamente 90 grados Kelvin. La etapa (B) ilustra la etapa de purificación del proceso de adsorción. Durante la etapa (B), la corriente de argón líquido que contiene oxígeno se alimenta al lecho adsorbente como se representa por medio de la flecha (1). La alimentación se proporciona en la parte inferior del lecho. Esta corriente de alimentación (1) es argón en fase líquida que contiene impurezas de oxígeno en el intervalo de 10 a 10.000 partes por millón de oxígeno. La presión dentro del lecho durante la introducción del suministro de argón líquido es de aproximadamente 515 kPa (60 psig) y la temperatura correspondiente para esta realización ilustrativa asegura que la alimentación de argón permanece en la fase líquida en las respectivas condiciones de presión del proceso, especialmente, una temperatura de aproximadamente 90 grados Kelvin. El adsorbente se selecciona de modo que en las condiciones de purificación, el adsorbente sea selectivo para el oxígeno. La corriente (2) de producto de argón líquido se recoge en el extremo superior del lecho. La etapa de purificación se completa una vez que el nivel de oxígeno en el producto de argón líquido alcanza una concentración de 1 parte por millón. En este caso, el lecho conectado debe prepararse para la regeneración y el segundo lecho se conecta para realizar la purificación.

Antes de la regeneración del adsorbente, el volumen de argón líquido en el lecho se drena como se muestra en la etapa (C). Para asegurar que el lecho se haya drenado correctamente y en forma oportuna, se proporciona una etapa de purga usando un gas inerte (normalmente argón o nitrógeno) denotada como corriente (3). La temperatura del gas inerte es de aproximadamente 300 grados Kelvin, mientras que su presión es, preferiblemente, de aproximadamente 205 kPa (15 psig). La etapa de drenado se completa una vez que todo el líquido contenido en el lecho adsorbente se drena. La corriente (4) de drenaje de líquido, como se proporciona y muestra, es rica en argón líquido que sigue contaminada con oxígeno y recogida en el fondo del lecho. El nitrógeno líquido también se drena de la camisa de refrigeración y se ventea a la atmósfera.

Después de drenar el lecho (100), el adsorbente se regenera utilizando un gas de purga caliente mientras el adsorbente sigue dentro del mismo lecho (100). Como se ilustra en las etapas (D) y (E), una purga de nitrógeno a través del lecho se inicia en contracorriente con relación a la alimentación (es decir, de la parte superior a la parte inferior del lecho). La temperatura y la presión del gas de purga de nitrógeno, la corriente (5) y (7), es de aproximadamente 300 grados Kelvin y 205 kPa (15 psig), respectivamente. El efluente durante la etapa de purga (D), indicada como corriente (6), está compuesto predominantemente por contaminante de oxígeno no deseable, y algo de argón en el gas de purga de nitrógeno. Durante esta etapa, el oxígeno se desorbe del adsorbente de zeolita y cierta cantidad de argón se desorbe a medida que aumenta la temperatura dentro del lecho adsorbente. A medida que la purga continúa, y la temperatura del lecho se aproxima a la temperatura del gas de purga (mostrada como nitrógeno en la corriente (7)), el efluente gaseoso, la corriente (8) se convierte predominantemente en nitrógeno (etapa (E)). La purga de nitrógeno se completa cuando la temperatura del lecho alcanza aproximadamente 300 grados Kelvin. En ese punto, la zeolita queda cargada con nitrógeno. Para obtener un rendimiento óptimo para el proceso de purificación del argón líquido de esta invención, fue necesario dejar libres la mayoría de los sitios disponibles del adsorbente y poder capturar una mayoría de impurezas de oxígeno. Por consiguiente, después de la purga de gas nitrógeno, se implementa una purga de gas argón, indicada por la corriente (9) mostrada, (etapa (F)). La temperatura del argón gaseoso para la purga es de aproximadamente 300 grados Kelvin, mientras la presión es de aproximadamente 205 kPa (15 psig). Esta es una etapa muy importante en la regeneración del esquema de adsorción. Durante la última parte de la etapa de regeneración, (etapa (F)), un efluente gaseoso de nitrógeno y argón sale del lecho (100), indicado por la corriente (10). La purga de gas argón se completa cuando el efluente, corriente (10) es, predominantemente, gas argón. En este caso, el gas argón ocupa el espacio de macroporos de las partículas de adsorbente, así como el espacio vacío entre las partículas internas del lecho adsorbente.

El enfriamiento del adsorbente comienza en la etapa (G). Durante esta etapa, la transferencia de calor indirecta desde un medio de nitrógeno líquido que fluye por una camisa (300) que rodea el lecho (100) enfriaba el lecho adsorbente hasta aproximadamente 120 grados Kelvin. La presión del nitrógeno líquido en la camisa está regulada para que la temperatura del nitrógeno líquido esté por encima del punto de fusión del argón en las condiciones del proceso y por debajo del punto de saturación del nitrógeno. Una vez que la temperatura en el centro del lecho adsorbente es de aproximadamente 120 grados Kelvin, se inicia la etapa de enfriamiento directa, como se muestra en la etapa (H). Esta implica el contacto directo del material adsorbente (200) con una corriente de argón líquido purificada denominada corriente (11). La corriente (11) se introduce por la parte inferior del lecho adsorbente y enfría el lecho a la temperatura deseada para la purificación de aproximadamente 90 grados Kelvin. Esto también facilita la acumulación de una cabeza de líquido para llenar el lecho adsorbente con argón líquido purificado. Al final de esta etapa, la temperatura en el centro del lecho es de aproximadamente 90 grados Kelvin y la presión es de aproximadamente 515 kPa (60 psig). Esto permite que el siguiente ciclo de purificación comience de nuevo en la etapa (A).

Por lo tanto, en el contexto de la presente invención, un ciclo completo de purificación TSA incluye las siguientes etapas:

- (i) proporcionar el lecho adsorbente con adsorbente nuevo o regenerado - etapa (A)
- (ii) purificación de la alimentación de argón líquido para producir el producto de argón líquido purificado - etapa (B)
- (ii) drenaje del argón líquido contenido en el lecho al final de la etapa de purificación - etapa (C)
- (iii) regeneración del adsorbente mediante calentamiento - etapas (D), (E), y (F) y;
- 5 (iv) enfriamiento del lecho adsorbente - etapas (G) y (H) para que el ciclo se pueda repetir.

Al describir el adsorbente, es instructivo entender la necesidad de un adsorbente adecuado que adsorba, como máximo, cantidades de argón muy pequeñas. El adsorbente ideal no adsorbe nada de argón y además elimina las impurezas del argón que son, predominantemente, impurezas de oxígeno. Sin embargo, en la práctica, los adsorbentes que se han utilizado siguen teniendo cierta capacidad de absorción de argón. En la presente descripción se describen adsorbentes específicamente diseñados para minimizar la absorción de argón.

Los adsorbentes que se desarrollaron para la presente invención son principalmente perlas (con una geometría de partícula predominantemente esférica) con un tamaño de partículas promedio inferior que o igual a 2,0 mm y, más preferiblemente, inferior que o igual a 1,0 mm. De forma adicional, los adsorbentes deseados tienen una porosidad que está en un intervalo de entre 33 y 40 por ciento, medido mediante porosimetría de mercurio (Hg). Se utiliza un aglutinante para formular el adsorbente en perlas, de modo que el aglutinante esté presente a no más de 15 por ciento en peso. Este aglutinante es, preferiblemente, versiones purificadas de atapulguita, halloysita, sepiolita o mezclas de estas.

El ensayo para establecer la viabilidad de este ciclo de purificación se realizó en una planta piloto que incluía un lecho adsorbente con un sistema de enfriamiento de tipo tubo. El tubo interior, que tenía un diámetro externo de 2,54 cm (una pulgada), se empaquetó con el adsorbente. La camisa exterior se utilizó para enfriamiento pasivo. La longitud del lecho fue de 30,5 cm (un pie) o 91,4 cm (tres pies). Este lecho permite recibir un flujo de líquido criogénico a una sección de entrada y el suministro de un producto líquido criogénico a la salida. El lecho se regeneró en línea como se ha descrito anteriormente.

Descripción del ensayo de penetración de oxígeno:

Se realizaron experimentos en la planta a escala piloto para comprender varios factores asociados con la importancia del tamaño de partícula adsorbente y del tipo de aglutinante que afectan al comportamiento de la purificación de argón líquido de impurezas de oxígeno. Estos se caracterizan mediante los experimentos de "tipo penetración". La metodología general de un ensayo de penetración es muy conocida para los expertos en la técnica. Para el fin de la presente invención, la capacidad de penetración o trabajo del oxígeno (O₂) se determina usando un balance de materia global de oxígeno en la alimentación y en las corrientes efluentes a una concentración de oxígeno predeterminada en la salida. Para el fin de la presente invención, esta concentración es 1 parte por millón salvo que se indique lo contrario. La capacidad de trabajo dinámica (o capacidad dinámica) del adsorbato de oxígeno se estableció en la presente memoria para representar la capacidad del adsorbente para eliminar los contaminantes de oxígeno hasta cierto nivel. La capacidad dinámica de oxígeno se determinó a partir del ensayo de penetración de oxígeno y se usó como indicador de la capacidad del adsorbente para eliminar el oxígeno de la corriente de alimentación. Las condiciones del ensayo se seleccionaron cuidadosamente para evaluar críticamente adsorbentes para conseguir la capacidad de adsorción deseada en condiciones de proceso realistas.

La capacidad dinámica de oxígeno se calculó según la ecuación (1):

$$\Delta O_2 = \frac{m_{en}}{w_s} \int_0^{t_b} (y_{en} - y_{salida}) dt \quad (1)$$

Donde:
 m_{en} es el flujo de alimentación molar hacia el lecho
 y_{en} e y_{sal} son las fracciones molares de entrada y salida de oxígeno, respectivamente
 w_s es la masa de adsorbente;
 y ;
 t_b es el tiempo de penetración correspondiente a una concentración de penetración predeterminada (en este caso - 1 parte por millón de oxígeno a salvo que se indique lo contrario).

La capacidad dinámica captura inherentemente los efectos cinéticos resultantes de resistencia a la transferencia de materia. Para los fines de esta invención, el componente primario en la alimentación de líquido en el ensayo de penetración fue argón. Como la concentración de argón en la corriente de alimentación es muy superior en comparación con la concentración de oxígeno, el efecto de coadsorción de oxígeno en el argón fue insignificante. Por el contrario, la coadsorción de argón podría tener un efecto significativo sobre la adsorción de oxígeno. El método de penetración, como se describe, fue un método preferido para establecer la capacidad dinámica del oxígeno porque los efectos de coadsorción del argón y transferencia de materia se incorporaron automáticamente a la carga de oxígeno resultante. Por lo tanto, el adsorbente preferido es el que presenta alta capacidad dinámica de oxígeno (tiempos de penetración prolongados) en presencia de estos factores inhibidores.

Se proporciona el siguiente ejemplo para demostrar la capacidad del proceso TSA, que demuestra una realización de la presente invención, es decir, para eliminar oxígeno a concentraciones de menos de 1 parte por millón de una corriente de argón líquido que contiene 10 partes por millón de oxígeno o más.

5

Ejemplo 1. Ciclo del proceso TSA usando la muestra A

Preparación y enfriamiento del lecho adsorbente:

10 La muestra A (266,58 g), un intercambio del 42 % con litio sobre una carga base equivalente de zeolita 4A, cuyo desarrollo se describe más adelante (véase el Ejemplo 3) se cargó en un lecho de planta piloto. La longitud del lecho fue de 91,4 cm (tres pies) y el diámetro interno del lecho fue de 2,24 cm (0,88 pulgadas). El lecho se purgó con nitrógeno gaseoso a 205 kPa (15 psig) y 300 grados Kelvin durante la noche. El caudal de nitrógeno fue 5 litros estándar por minuto (slpm). El flujo de nitrógeno gaseoso se interrumpió y una purga de argón se inició a 205 kPa (15 psig) y 300 grados Kelvin con un tiempo de purga de gas argón no inferior a 20 minutos. El caudal de argón fue de 7,2 slpm.

15

Después de la purga con argón, el flujo a través del lecho se interrumpió y el enfriamiento pasivo del lecho se inició mediante el flujo de nitrógeno líquido en la camisa que rodea el lecho adsorbente. El lecho se enfrió durante al menos 1 hora, o hasta que la temperatura medida con un termopar en el centro del lecho alcanzó al menos 120 grados Kelvin. En este instante, se introdujo argón líquido purificado a 20 slpm desde la parte inferior del lecho hacia la parte superior del lecho durante al menos un período de 45 minutos o hasta que la temperatura del lecho, medida con el termopar alcanzó 90 grados Kelvin.

20

Primera etapa de purificación/penetración:

25

Cuando la temperatura del lecho alcanzó 90 grados Kelvin, el flujo de argón líquido se interrumpió y se inició la introducción de una corriente de argón líquido con 99 partes por millón de contaminante de oxígeno. El caudal continuó a 20 slpm.

30

La introducción de la alimentación de argón líquido contaminado (con 99 partes por millón de oxígeno) en el lecho adsorbente marcó el principio de la etapa de purificación (etapa (B) en la figura). La dirección del flujo de la corriente de alimentación de argón líquido fue desde la parte inferior hacia la parte superior del lecho. Después de 17,1 horas, la concentración de oxígeno en la salida del lecho alcanzó 1 parte por millón. La capacidad dinámica para este material para el oxígeno se calculó como 1,13 por ciento en peso que corresponde a la concentración de penetración de oxígeno de 1 parte por millón. Después de 17,1 horas, el adsorbente y lecho estaban listos para la regeneración.

35

Etapas de drenaje:

40

Al finalizar la etapa de purificación/penetración anterior, se empujó el argón líquido remanente en el lecho haciendo fluir nitrógeno a 5 slpm (etapa (C) en la figura). Al mismo tiempo, se dejó que fluyera nitrógeno gaseoso por la camisa alrededor del lecho adsorbente para iniciar la evaporación del nitrógeno líquido y la transición a la siguiente etapa, que es la regeneración en caliente.

Etapas de regeneración:

45

Al finalizar la etapa de drenaje, se inició la etapa de regeneración (etapa (D) en la figura). La purga de nitrógeno se continuó durante la noche y la presión y la temperatura de la corriente de purga se mantuvieron a 205 kPa (15 psig) y 300 grados Kelvin respectivamente. Después de interrumpir el flujo de nitrógeno gaseoso, la purga de argón gaseoso se inició a 205 kPa (15 psig) y 300 grados Kelvin con un tiempo de purga de gas argón no inferior a 20 minutos (etapa (F) en la figura). El caudal de argón fue de 7,2 slpm.

50

Etapas de enfriamiento:

55

Después de la purga con argón, el flujo a través del lecho se interrumpió y el enfriamiento pasivo del lecho se inició mediante el flujo de nitrógeno líquido en la camisa que rodea el lecho adsorbente (etapa (G) en la figura). El lecho se enfrió durante al menos 1 hora, o hasta que la temperatura medida con un termopar en el centro del lecho alcanzó 120 grados Kelvin. En este instante, se introdujo argón líquido purificado a 20 slpm desde la parte inferior del lecho hacia la parte superior del lecho durante al menos un período de 45 minutos o hasta que la temperatura del lecho, medida con el termopar, alcanzó 90 grados Kelvin.

60

Segunda etapa de purificación/penetración:

El lecho adsorbente estaba ahora completamente preparado para seguir con la siguiente etapa de purificación. La concentración de oxígeno en la alimentación de argón líquido se mantuvo a 100 partes por millón. La concentración del oxígeno a la salida del lecho fue de 1 parte por millón después de 17,5 horas tras la

65

introducción de la alimentación líquida en el lecho. En este caso, se determinó que la capacidad dinámica para el oxígeno era de 1,21 por ciento en peso con una concentración de penetración de oxígeno de 1 parte por millón.

Al comparar los resultados de las etapas de purificación primera y segunda, es evidente que la etapa de regeneración del proceso TSA logró el objetivo de reducir y mantener el nivel de oxígeno del producto de argón líquido por debajo de 1 parte por millón de oxígeno durante esencialmente el mismo período de tiempo. Por lo tanto, se logró el mismo rendimiento de purificación en dos ciclos consecutivos. Esto indica que la capacidad del adsorbente para eliminar oxígeno de un suministro de argón contaminado con oxígeno se restablece completamente después de completar el esquema de regeneración descrito. Después de la etapa de regeneración, el adsorbente sigue mostrando prácticamente la misma capacidad de oxígeno, lo que confirma que la combinación del adsorbente adecuado con las etapas del proceso adecuadas proporciona el producto resultante deseado usando el proceso de manera reproducible.

Tabla 1: Resumen de los datos de rendimiento del proceso*

Etapas de purificación antes y después de la regeneración del adsorbente	Concentración inicial de impurezas de oxígeno (ppm)	Concentración final de impurezas de oxígeno (ppm)	Tiempo (h) de la etapa de purificación	Capacidad dinámica de O ₂ medida a 1 parte por millón (% en peso)
1ª purificación	99	1	17,1	1,13
2ª purificación después de la regeneración	100	1	17,5	1,21

* El diámetro de partícula promedio del adsorbente fue 1,0 mm y el proceso usado es como se describe y se muestra en la figura

Como se muestra mediante los datos resumidos en la Tabla 1 anterior, la presente descripción y la invención adjunta combina un ciclo de proceso de adsorción ventajoso con el adsorbente que tiene una capacidad de oxígeno y selectividad adecuadas para purificar eficazmente una corriente de argón líquida contaminada con oxígeno, de modo que los niveles de oxígeno se reducen y se minimizan a niveles por debajo de 1 parte por millón. El proceso de TSA cíclico es sólido ya que la capacidad dinámica de oxígeno del adsorbente permanece prácticamente igual después de la posterior regeneración del adsorbente. El proceso de purificación cíclico es adecuado para usar con cualquier adsorbente que tenga las características necesarias para conseguir la purificación del argón eliminando el oxígeno.

El siguiente ejemplo describe un proceso de TSA para la purificación de argón líquido a partir de oxígeno que es diferente al descrito en el Ejemplo 1, ya que la etapa de regeneración incluye una purga de nitrógeno caliente únicamente, a diferencia de una purga de nitrógeno seguida de una purga de argón (como se describe en el Ejemplo 1).

Ejemplo 2. Alternativa al ciclo de proceso TSA usando la muestra A

Preparación y enfriamiento del lecho adsorbente:

La preparación y enfriamiento del lecho adsorbente fueron idénticos a los realizados en el Ejemplo 1 anterior. La muestra A (92,24 g) se cargó en el lecho de la planta piloto. La longitud del lecho para este ejemplo fue un pie (33 cm) y el diámetro interno del lecho fue de 2,24 cm (0,88 pulgadas). El lecho se purgó con nitrógeno gaseoso y argón como se describe en el Ejemplo 1.

Después de la purga con argón, el flujo a través del lecho se interrumpió y el enfriamiento pasivo del lecho se inició como se describe en el Ejemplo 1. Después de la etapa de enfriamiento pasivo, se introdujo argón líquido purificado a 40 slpm desde la parte inferior del lecho hacia la parte superior del lecho durante al menos un período de 45 minutos o hasta que la temperatura del lecho, medida con el termopar, alcanzó 90 grados Kelvin.

Primera etapa de purificación/penetración:

Cuando la temperatura del lecho alcanzó 90 grados Kelvin, el flujo de argón líquido se interrumpió y se inició la introducción de una corriente de argón líquido con 1022 partes por millón de contaminante de oxígeno. El caudal continuó a 40 slpm. La dirección de flujo de la corriente de alimentación de argón líquido fue como se describe en el Ejemplo 1. Para el Ejemplo 2, se calculó la capacidad del lecho adsorbente a penetración total. Este cálculo se realizó usando la ecuación (1), anterior, donde t_b es ahora el tiempo que corresponde a la penetración total, lo que significa el tiempo para que la concentración de oxígeno en la salida del lecho alcance la concentración del oxígeno en la alimentación de entrada (1022 partes por millón, para el presente ejemplo). Se obtuvo la penetración completa después 20,1 horas. La capacidad total del lecho de oxígeno se calculó por lo tanto como 16 por ciento en peso. Después de la penetración completa, el adsorbente y lecho estaban listos para la regeneración.

Etapas de drenaje:

El lecho adsorbente se drenó del argón líquido remanente como se describe en el Ejemplo 1.

Etapa de regeneración:

- 5 Al finalizar la etapa de drenaje, se inició la etapa de regeneración (etapa (D) en la figura). La purga de nitrógeno a un caudal de 5 slpm continuó durante un fin de semana completo y la presión y la temperatura de la corriente de purga se mantuvieron a 205 kPa (15 psig) y 300 grados Kelvin respectivamente.

Etapa de enfriamiento:

- 10 Después de la purga con nitrógeno, el flujo a través del lecho se interrumpió y el enfriamiento pasivo del lecho se inició como se describe en el Ejemplo 1. Tras completar la etapa de enfriamiento pasivo, se introdujo argón líquido purificado a 40 slpm desde la parte inferior del lecho hacia la parte superior del lecho durante al menos un período de 45 minutos o hasta que la temperatura del lecho, medida con el termopar, alcanzó 90 grados Kelvin.

- 15 Segunda etapa de purificación/penetración:

- 20 El lecho adsorbente estaba ahora completamente preparado para seguir con la siguiente etapa de purificación/penetración. La concentración de oxígeno en la alimentación de argón líquido se mantuvo a 997 partes por millón. La concentración del oxígeno en la salida de lecho 20 horas después de la introducción de la alimentación líquida en el lecho fue la de la entrada (aproximadamente 997 partes por millón). La capacidad total del lecho de oxígeno se calculó como 10,2 por ciento en peso en las condiciones descritas.

- 25 Al comparar los resultados de la primera y segunda etapas de penetración completa, es evidente que la etapa de regeneración del proceso TSA no logró el objetivo de restaurar la capacidad inicial del lecho adsorbente para oxígeno. Los resultados informados mostraron una disminución de 36 por ciento en la capacidad del adsorbente para oxígeno después del método de regeneración descrito en este ejemplo. Esto indica que el esquema de regeneración que involucra una purga de nitrógeno caliente (como se describe en el Ejemplo 2) es inferior e insuficiente en comparación con la etapa de regeneración que combina una purga de nitrógeno caliente seguida de una purga de argón caliente (como se describe en el Ejemplo 1). El uso de solo la purga de nitrógeno caliente no restaura completamente la capacidad del lecho adsorbente para eliminar las impurezas de oxígeno en la siguiente etapa de purificación.

Ejemplo 3. Preparación de la muestra A (intercambio del 42 % de litio en un 4A comercial de 1,0 mm + 12 % Actigel^(R))

- 35 Una muestra de zeolita 4A comercialmente producida con 12 % de Actigel^(R) en forma de perlas, que tienen un tamaño de partículas promedio de 1,0 mm, se obtuvo de Zeochem LLC de Louisville, Kentucky.

- 40 En función al peso seco, 450 g de muestra producida comercialmente (562 g de peso húmedo) se agitó en una solución de cloruro de litio (LiCl) (60,71 g de cristales de LiCl disueltos en 1500 ml de agua desionizada) durante 2 horas a una temperatura de 90 grados centígrados. Este intercambio se repitió dos veces más. Después de los primeros dos intercambios, las perlas se decantaron y lavaron mediante agitación en 2000 ml de agua desionizada durante 15 minutos a 90 grados centígrados. Las etapas de decantación y lavado se repitieron dos veces más. Para la etapa de lavado final después del tercer intercambio, las perlas se introdujeron en una columna de vidrio de 2,54 cm (1,0 pulgada) de diámetro y, usando una bomba peristáltica, se bombearon 20 litros de agua desionizada a través de la columna a una velocidad de 80 ml/minuto a 80 grados centígrados. Las perlas se retiraron, se secaron al aire, se tamizaron hasta un tamaño de 45 1,0 mm (malla 16 x 20), después se activaron usando un método de calcinación de bandeja poco profunda utilizando un horno eléctrico General Signal Company Blue M equipado con una purga de aire seco. Los adsorbentes se esparcieron en bandejas de malla de acero inoxidable para proporcionar una capa delgada de menos de 1,27 cm (0,5 pulgadas) de profundidad. Se alimentó una purga de 9,44 slpm (200 scfh) de aire seco al horno durante la calcinación. La temperatura se ajustó a 90 grados centígrados seguida de un tiempo de permanencia de 360 minutos. La temperatura se incrementó luego gradualmente a 200 grados centígrados durante un período de 360 minutos (tasa de rampa aproximada = 0,31 grados centígrados/minuto), y luego se incrementó más a 300 grados centígrados durante un período de 120 minutos (tasa de rampa aproximada = 0,83 grados centígrados/minuto) y finalmente se incrementó a 593 grados centígrados durante un período de 180 minutos (tasa de rampa aproximada = 1,63 grados centígrados/minuto) y se mantuvo allí durante 45 minutos. El producto de 1,0 mm (malla 16 x 20) se caracterizó mediante porosimetría de Hg para evaluar las características de porosidad. El análisis químico del producto de intercambio de Li utilizando métodos ICP normalizados (espectroscopía de plasma acoplado inductivamente) conocidos por los expertos en la técnica mostró un nivel de intercambio de litio del 42 % para esta muestra en una base equivalente de carga.

- 60 Los siguientes ejemplos proporcionan información adicional con respecto a la evidencia experimental que a menudo conduce a la presente invención. La ventaja de los adsorbentes desarrollados y empleados en comparación con los comerciales y descritos en la técnica relacionada también se ha desarrollado más adelante.

Ejemplo 4. Muestras B y C (zeolita 4A comercial de 2,0 mm y 1,7 mm)

Las muestras B y C se obtuvieron de un fabricante comercial. La zeolita se conoce como Zeochem Z4-04 y está fabricada por Zeochem L.L.C de Louisville, KY. Se fabricaron usando más de 12 por ciento en peso de un aglutinante de arcilla, no de tipo Actigel^(R). El diámetro de partícula promedio de las Muestras B y C fue de 2,0 mm y 1,7 mm, respectivamente.

- 5 Ejemplo 5. Preparación de muestra D (zeolita 4A de laboratorio de 0,6 mm a partir de polvo 3A + 12 % de Actigel^(R) - mezclado Nauta)

10 Las muestras D era una muestra de zeolita 4 A de laboratorio que contenía 12 por ciento en peso de Actigel^(R), un aglutinante de arcilla purificada. Esta muestra se preparó mediante intercambio iónico de un producto de zeolita 3A como se describe a continuación.

15 En función al peso seco, 2100,0 g de polvo de zeolita 3A (2592,6 g de peso húmedo) se mezclaron con 286,4 g de Actigel 208 (364,9 g de peso húmedo) y 63,0 g de F4M Methocel en un mezclador Hobart durante 1 hora y 35 minutos. La mezcla intermedia de polvo del mezclador Hobart se transfirió a un mezclador Nauta que tenía un volumen interno de ~28,3 dm³ (1 pie³) y se agitó en su interior una velocidad de 9 rpm. Se continuó el mezclado con el dispositivo Nauta mientras se añadía gradualmente agua desionizada para formar perlas con una porosidad en el intervalo de 30 a 35 por ciento, medido después de la calcinación utilizando un porosímetro de Micromeritics Autopore IV Hg. Al finalizar este período de mezclado, se formaron perlas del tamaño objetivo de 0,6 mm (malla 20 x 40). Las perlas del producto se secaron al aire durante la noche antes de la calcinación utilizando el método de bandeja poco profunda a temperaturas de hasta 593

20 grados centígrados. Se usó el método de calcinación en bandeja poco profunda descrito en el Ejemplo 3. Las perlas calcinadas se sometieron a una operación de tamizado para determinar el rendimiento. Las partículas comprendidas en el intervalo de tamaños de 0,6 mm (malla 20 x 40) se recogieron para su procesamiento posterior, que incluye las etapas de hidratación, intercambio con ion sodio (Na), y activación hasta 593 grados centígrados bajo purga de aire seco.

25 El intercambio de sodio de las muestras (hasta un nivel de intercambio de sodio de al menos 99 por ciento de sodio en una base equivalente de carga) se logró utilizando el siguiente procedimiento: Se utilizó un proceso de intercambio iónico en columna donde las muestras se compactan dentro de una columna de vidrio (dimensiones: 7,6 cm (3 pulgadas) de diámetro interior en contacto con una solución de cloruro de sodio (1,0 M) a 90 grados centígrados a un caudal de agua desionizada de 15 ml/min. Una zona de precalentamiento antes de la columna empaquetada con adsorbente asegura que la temperatura de la solución haya alcanzado el valor objetivo antes de entrar en contacto con las muestras de zeolita. Un exceso de solución 5 veces mayor se puso en contacto con las muestras para obtener productos con un contenido de sodio de al menos 99 por ciento de intercambio y superiores. Después de bombear la cantidad requerida de solución a través de la columna que contiene las muestras, la alimentación se cambia a agua desionizada para eliminar el exceso de cloruro de sodio (NaCl) de las

30 muestras. Se utilizó un volumen de agua desionizada de 50 l y un caudal de 80 ml/min. Se utilizó un ensayo de nitrato de plata (AgNO₃), con el que están familiarizados los expertos en la técnica, para verificar que el efluente estaba esencialmente libre de cloruros al final de la etapa de lavado. Las muestras húmedas se secaron a continuación, se volvieron a tamizar a 0,6 mm (Muestra D), y se activaron bajo purga de aire seco (caudal 9,44 slpm (200 scfh)) usando el método de calcinación de bandeja poco profunda descrito anteriormente.

- 40 Ejemplo 6. Preparación de muestras E y F (zeolita 4 A de laboratorio de 1,0 mm y 0,6 mm a partir de polvo 4A + 12 % de Actigel^(R) - mezclado Nauta)

45 Las muestras E y F fueron muestras de zeolita 4A de laboratorio que contenían también 12 por ciento en peso del aglutinante Actigel^(R), sin embargo estas se prepararon directamente a partir de una zeolita 4A en polvo. Las muestras se prepararon usando un mezclador Nauta como se describe a continuación.

50 En función al peso seco, 2100,0 g de polvo de zeolita 4A (2592,6 g de peso húmedo) se mezclaron con 286,4 g de Actigel 208 (364,9 g de peso húmedo) y 63,0 g de F4M Methocel en un mezclador Hobart durante 1 hora y 35 minutos. La mezcla intermedia de polvo del mezclador Hobart se transfirió a un mezclador Nauta que tenía un volumen interno de ~28,3 dm³ (1 pie³) y se agitó en su interior una velocidad de 9 rpm. Se continuó el mezclado usando el dispositivo Nauta mientras se añadía gradualmente agua desionizada para formar perlas con una porosidad en el intervalo de 30 a 35 por ciento, medido después de la calcinación utilizando un porosímetro de Micromeritics Autopore IV Hg. Al finalizar este período de mezclado, se habían formado perlas, incluidas las incluidas en el intervalo de tamaño objetivo de 1,0 mm (16 x 20) y 0,6 cm (malla 20 x 40). Las perlas del producto se secaron al aire durante la noche antes de la calcinación utilizando el método de bandeja poco profunda a temperaturas de hasta 593 grados centígrados, como se describe en el Ejemplo 3. Las perlas calcinadas se sometieron a una operación de tamizado para determinar el rendimiento. Las partículas que se recogieron tenían un tamaño de 1,0 mm (malla 16 x 20) para la Muestra E, y un tamaño de 0,6 mm (malla 20 x 40) para la Muestra F. A continuación, las perlas se activaron con purga de aire seco (caudal 9,44 slpm (200 SCFH)) usando el

60 método de calcinación en bandeja poco profunda, como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 3.

Caracterización de muestras de diferente tamaño usando un ensayo de penetración de oxígeno

65 Los ensayos se realizaron con muestras de zeolitas de diferentes tamaños 4A para determinar la penetración de oxígeno en condiciones de proceso idénticas, como se ha descrito anteriormente. Para los datos de ensayo proporcionados en la Tabla 2, la presión del sistema fue 515 kPa (60 psig) y la temperatura durante el proceso de

purificación se controló a 90 grados Kelvin, el caudal de alimentación fue de 90 litros estándar por minuto (slpm) y la longitud del lecho fue de 91,4 cm de longitud (tres pies). La concentración de alimentación en el lecho adsorbente se diseñó para ser de 1000 o 100 partes por millón de oxígeno (contaminante) en la corriente de argón líquido como se especifica en la Tabla 2. No se consiguió este objetivo en todos los casos debido a un control experimental insuficiente.

Tabla 2: Datos de comportamiento de penetración de oxígeno

Tipo de muestra adsorbente	Diámetro promedio del adsorbente (mm)	Concentración de entrada de O ₂ en la alimentación de argón líquido (ppm)	Concentración de salida de O ₂ (ppm)	Duración del tiempo de purificación para obtener la concentración de salida de O ₂ de menos de 1 parte por millón (minutos)
Muestra B ¹	2,0	925	722	No se consigue
Muestra C ¹	1,7	910	403	No se consigue
Muestra D ²	0,6	983	0,17	20
Muestra C ¹	1,7	90	31	No se consigue
Muestra E ²	1,0	100	0,03	43
Muestra F ²	0,6	100	0,02	131

1 = Adsorbente comercialmente disponible

2 = Adsorbente preparado en el laboratorio

La Tabla 2 muestra que a medida que el tamaño del material absorbente se reduce de 2,0 mm a 1,7 mm y después a 0,6 mm, la concentración de oxígeno a la salida se redujo de 722 partes por millón a 403 partes por millón y después a 0,17 partes por millón respectivamente, mientras que la concentración inicial en la alimentación fue de aproximadamente 1.000 partes por millón de oxígeno en argón líquido.

Cuando el tamaño de partículas de la zeolita 4A se redujo a 0,6 mm (Muestra D), la concentración de oxígeno a la salida fue de 170 partes por mil millones y el lecho permitió la purificación de la alimentación de argón líquido hasta menos de 1 parte por millón para un total de 20 minutos. Por lo tanto, en las condiciones del proceso proporcionadas anteriormente, salvo que el tamaño de partícula de la zeolita 4A se reduzca hasta 0,6 mm, no es posible purificar el argón líquido hasta menos de 1 parte por millón de oxígeno. Estos resultados indican que el proceso de eliminación de oxígeno de una corriente de argón líquido está limitado por el tamaño del material absorbente.

La misma conclusión con respecto a la necesidad de limitar el tamaño del adsorbente se puede lograr cuando la concentración de alimentación se estableció inicialmente en aproximadamente 100 partes por millón de oxígeno en argón líquido. En estas condiciones, cuando se usó la zeolita 4A de 1,7 mm (Muestra C) en el lecho adsorbente, la concentración de oxígeno a la salida en el argón líquido se redujo a 31 partes por millón. Cuando la zeolita 4A de 1,0 mm (Muestra E) se proporcionó al lecho, la purificación de la alimentación líquida se consiguió para una duración de 43 minutos. Finalmente, cuando el tamaño de partículas de la zeolita 4A se redujo aún más, hasta 0,6 mm (Muestra F), la purificación se extendió a una duración de 131 minutos.

Ejemplo 7. Preparación de la muestra G (Muestra de laboratorio 4A de 1,0 mm + 12 % Actigel^(R) - mezclado de tambor rotatorio inclinado)

La Muestra G era otra muestra de laboratorio desarrollada a partir de zeolita 4A que también contenía 12 por ciento en peso de Actigel^(R). Esta muestra se preparó utilizando un mezclador de tambor rotatorio inclinado como se describe a continuación.

En función al peso seco, 9000,0 g de polvo de zeolita 4A (11029 g de peso húmedo) se mezclaron con 1227,3 g de Actigel 208 (1575,7 g de peso húmedo) en un aparato Simpson mixer-muller durante 1 hora y 20 minutos. El polvo mixto de polvo intermedio mezclado se transfirió a un mezclador de tambor rotatorio inclinado que tiene un volumen de trabajo interno de ~75 l y se agitó en su interior a una velocidad de 24 rpm. Se continuó con el mezclado de la formulación mientras se añadía agua desionizada gradualmente para formar perlas. Se realizó una operación de reciclado, que implica el triturado y reformado de las perlas hasta que las perlas mostraron una porosidad, medida con un porosímetro de Micromeritics Autopore IV Hg en el producto calcinado en el intervalo de 30 a 35 por ciento. Al finalizar este período de mezclado, se habían formado perlas incluidas las incluidas en el intervalo de tamaño objetivo de 1,0 mm (malla 16 x 20). Las perlas del producto se secaron al aire durante la noche antes de la calcinación utilizando el método de bandeja poco profundo a temperaturas de hasta 593 grados centígrados, como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 3. Las perlas calcinadas se sometieron a una operación de tamizado para determinar el rendimiento y para que dichas partículas pudieran recuperarse en el intervalo de tamaño de tamaño de 1,0 mm (malla 16 x 20). Finalmente, las partículas adsorbentes se activaron bajo purga de aire seco (caudal 9,44 slpm (200 scfh)) nuevamente utilizando el método de calcinación de bandeja poco profunda como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 3.

Ejemplo 8. Preparación de la Muestra H (4A comercial de 1,0 mm + 15-20 % de aglutinantes de tipo no Actigen^(R))

La Muestra H se obtuvo de un fabricante comercial. Este era la zeolita 4A, conocida como Zeochem Z4-01 y fabricada por Zeochem L.L.C. de Louisville, KY. Se fabrica utilizando aglutinantes tradicionales de arcilla de tipo no Actigel^(R) a un contenido de 15 a 20 por ciento en peso.

Efecto del tipo y contenido de aglutinante en la capacidad de oxígeno de la zeolita 4A

La Tabla 3 proporciona datos de penetración de oxígeno adicionales. Aquí la zeolita 4A preparada en el laboratorio con un 12 por ciento en peso del aglutinante de arcilla Actigel del Ejemplo 7 (Muestra G) se compara con una zeolita comercial 4A a del Ejemplo 8 (Muestra H). El caudal de la planta piloto durante la fase de purificación era 20 slpm para estos ensayos de penetración. Ambos productos adsorbente de perlas (Muestras G y H), tienen 1,0 mm de diámetro. Los ensayos de penetración se llevaron a cabo a una temperatura de 90 grados Kelvin y una presión de 570 kPa (68 psig). La alimentación de argón líquido contenía originalmente 100 partes por millón de oxígeno.

Tabla 3: Datos de comportamiento de la planta piloto*

Tipo de adsorbente	Tipo de aglutinante	% Aglutinante en peso (base en peso seco)	Tiempo de penetración hasta 1 parte por millón de O ₂ (min)	Capacidad dinámica de O ₂ a 1 parte por millón (% peso)
Muestra H ¹	Mezcla de atapulguita, caolín, bentonita	15 – 20	267	0,33
Muestra G ²	Actigel	12	1022	1,17

* El diámetro de partícula promedio de todos los adsorbentes fue de 1,0 mm.

1 = Adsorbente comercialmente disponible

2 = Adsorbente preparado en el laboratorio

La importancia del tipo y contenido de aglutinante para el presente proceso se confirma mediante los datos de rendimiento anteriores mostrados en la Tabla 3. La comparación muestra claramente que la capacidad dinámica de oxígeno de la Muestra G es 3,5X mayor que el de la Muestra H y, por lo tanto, proporciona un mejor rendimiento de purificación del proceso. Como el contenido de aglutinante de la Muestra G es aproximadamente 6 % menor que el de la muestra H, se esperaba una mejora en la capacidad de adsorción de equilibrio. Sin embargo, la mejora de 3,5X en la capacidad dinámica que se muestra para la Muestra G no se esperaba simplemente por la diferencia en el contenido de aglutinante entre los dos materiales.

Ejemplo 9. Preparación de la muestra I (Muestra de laboratorio 4A con intercambio de litio del 42 % + 12 % Actigel^(R) - mezclado de tambor rotatorio inclinado)

La muestra I se preparó de manera similar a la del Ejemplo 7 (Muestra G) y, después, se intercambió parcialmente con litio utilizando el siguiente procedimiento.

En función al peso seco, 5,68 kg (12,53 libras) de zeolita 4A en polvo (7,28 kg (16,06 libras) de peso húmedo) se mezclaron con 0,78 kg (1,71 libras) de Actigel 208 (0,97 kg (2,14 libras) de peso húmedo) en un mezclador de vaivén Littleford LS-150 durante 10 minutos. El polvo mixto de polvo intermedio mezclado en vaivén se transfirió a un mezclador de tambor rotatorio inclinado que tiene un volumen de trabajo interno de ~75 l y se agitó en su interior a una velocidad de 24 rpm. Se continuó con el mezclado de la formulación mientras se añadía agua desionizada gradualmente para formar perlas. Se realizó una operación de reciclado, que implica el triturado y reformado de las perlas hasta que las perlas mostraron una porosidad, que se midió con un porosímetro de Micromeritics Autopore IV Hg en el producto calcinado en el intervalo de 30 a 35 por ciento. Al final de este período de tiempo de mezclado, se formaron perlas - incluidas las incluidas en el intervalo de tamaño objetivo de malla 16 x 20. Después, las perlas del producto se secaron al aire durante la noche antes de la calcinación utilizando el método de bandeja poco profunda a temperaturas de hasta 593 grados centígrados, como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 3. Las perlas calcinadas se sometieron a una operación de tamizado, tanto para determinar el rendimiento como también para recoger esas partículas en el intervalo de tamaño de malla 16 x 20. Las partículas adsorbentes se activaron bajo purga de aire seco (caudal 9,44 slpm (200 scfh)) utilizando el mismo método de calcinación en bandeja poco profunda anteriormente descrito.

El intercambio de iones de litio de las muestras (hasta un nivel de intercambio de ion de litio del 42 por ciento en una base equivalente de carga) se logró utilizando el siguiente procedimiento; se usó un proceso de intercambio iónico discontinuo donde 450 g de la muestra en función al peso seco se introdujeron en un vaso de precipitados de vidrio y se agitaron en 1,5 l de una solución de cloruro de litio (0,95 M) a 90 grados centígrados durante 2 horas. Esto fue seguido por agitación de la muestra en 2 litros de agua desionizada a 90 grados centígrados durante 15 minutos para eliminar el exceso de cloruro de litio. El proceso de intercambio y lavado se repitió dos veces. Finalmente, la muestra se empaquetó en una columna de vidrio y se lavó con agua desionizada, similar al procedimiento descrito en el Ejemplo 3, para eliminar completamente cualquier exceso de cloruro de litio. Las muestras húmedas se

secaron, se volvieron a tamizar a malla (16 x 20), y se activaron bajo purga de aire seco (caudal 9,44 slpm (200 scfh)) de nuevo usando el método de calcinación de bandeja poco profunda descrito Ejemplo 3.

Efecto del intercambio de iones de litio sobre el comportamiento del proceso con zeolita 4A

La evidencia del ensayo indica que el argón también se adsorbe en los microporos de la zeolita 4A, pero no fácilmente, y a una velocidad observada mucho más baja que la del oxígeno. La primera indicación experimental se obtuvo de los datos del ensayo de McBain para un solo componente, que mostró un aumento continuo de la absorción de argón a 87 grados Kelvin para 480 minutos durante el ensayo de adsorción. La patente US-2014/0249023 A1 titulada "Adsorbent Composition for Argon Purification" describe adicionalmente la composición del uno o varios adsorbentes utilizados en este proceso.

Los experimentos de penetración en las condiciones relevantes para el proceso han mostrado que la capacidad de oxígeno de la zeolita 4A disminuía al exponer previamente el adsorbente recién generado e indirectamente enfriado al argón líquido. Un objetivo de estos experimentos era simular las condiciones esperadas durante un proceso industrial que utilizara un lecho adsorbente mucho más largo (por ejemplo, 6,1 m (20 pies) o más) en lugar del prototipo de lecho utilizado en el piloto. Cuando se utiliza un lecho mucho más largo para el proceso de purificación, el experto en la técnica entiende que la porción de lecho cerca de la salida del lecho está en contacto con argón líquido casi purificado por un periodo de tiempo prolongado (igual al tiempo de la etapa de purificación). Por lo tanto, aún si el argón entra en los microporos del adsorbente a una velocidad mucho menor que el oxígeno, existe la cantidad suficiente en tiempos de ciclo largos, que son preferibles para la presente invención, para que el argón se adsorba en porciones del lecho adsorbente cercanas a la salida. Esta adsorción de argón en el lecho adsorbente sacrificará a su vez el comportamiento del lecho para la adsorción de oxígeno. Por consiguiente, se prefiere un adsorbente con mínima absorción de argón. Los experimentos presentados en la Tabla 4 se realizaron en la planta piloto descrita anteriormente usando un lecho adsorbente de tres pies (91 cm). La presión y temperatura del proceso durante la etapa de purificación en todos los ensayos fueron 563 kPa (67 psig) y 90 grados Kelvin, respectivamente. El caudal de alimentación fue de 20 slpm y la concentración de oxígeno en la corriente de argón fue inicialmente 100 partes por millón.

Tabla 4: Datos de comportamiento de la planta piloto*

Adsorbente	Porcentaje de intercambio de iones de litio	Tiempo de exposición previo al Ar líquido (h)	Capacidad dinámica de O ₂ a 1 parte por millón (% peso)
Muestra G ²	0	1,0	1,07
Muestra G ²	0	48	0,35
Muestra I ²	42	1,0	2,5
Muestra I ²	42	48	2,0

* El diámetro de partícula promedio de todos los adsorbentes fue de 1,0 mm.

2 = Adsorbente preparado en el laboratorio

La Tabla 4 muestra que, bajo estas condiciones del proceso, la muestra de zeolita 4A de laboratorio (Muestra G) pierde un 67 por ciento de su capacidad de oxígeno dinámica después de 48 horas de exposición a argón líquido antes del ensayo de penetración de oxígeno. Sin embargo, la zeolita A de laboratorio intercambiada con el 42 % de litio (Muestra I) perdió solo un 20 por ciento de su capacidad de oxígeno dinámica después de 48 horas de exposición a argón líquido antes del ensayo de penetración de oxígeno. Por lo tanto, la capacidad de oxígeno disminuye en grado mucho menor después de la exposición previa de un adsorbente 4A intercambiado con el 42 % de litio regenerado y enfriado indirectamente a argón líquido que usando un adsorbente 4A. Si el adsorbente no se intercambia con iones de litio, el lecho adsorbente debe aumentar de tamaño o se necesitará una regeneración más frecuente para lograr la misma pureza de argón con las mismas restricciones del proceso. Además, se ha determinado que cuando la zeolita 4A se somete a intercambio iónico con 42 por ciento de litio en una base equivalente de carga (como para la Muestra I), el material resultante muestra un aumento en la capacidad de oxígeno.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de adsorción para eliminar el oxígeno del argón líquido, que comprende las siguientes etapas:
 - a) suministrar desde la entrada de un lecho adsorbente el alimento de argón líquido que contiene oxígeno en el intervalo de concentración de aproximadamente 10 a 10.000 partes por millón, adsorbiendo al menos parte del oxígeno en el adsorbente produciendo de este modo un producto de argón líquido purificado que sale de dicho lecho adsorbente desde la salida con menos de o igual a 1 partes por millón de oxígeno;
 - b) suministrar una purga de nitrógeno en la salida de dicho lecho adsorbente y drenar desde la entrada de dicho lecho adsorbente el argón líquido residual purificado y;
 - c) continuar con dicha purga de nitrógeno en la salida del lecho adsorbente y dejar que dicho lecho adsorbente que contiene dicho adsorbente se caliente hasta una temperatura predeterminada de al menos 200 grados Kelvin, desorbiendo al menos parte del oxígeno adsorbido y retirando este de la entrada de dicho lecho adsorbente y;
 - d) suministrar una purga de argón gaseoso de al menos 200 grados Kelvin a la salida del lecho adsorbente, de manera que el efluente gaseoso en el lado de entrada de dicho lecho adsorbente sea predominantemente argón y;
 - e) enfriar indirectamente dicho lecho adsorbente que contiene adsorbente y que tiene una entrada y una salida, así como un medio de enfriamiento directo e indirecto a una temperatura menor de aproximadamente 150 grados Kelvin usando nitrógeno líquido;
 - f) enfriar directamente dicho lecho adsorbente con argón líquido purificado a una temperatura tal que dicho lecho adsorbente mantenga una alimentación de argón en fase líquida;
 - g) en donde dichas etapas del proceso (a)-(f) se repiten de manera cíclica.
2. El proceso de la reivindicación 1, que comprende, además, un segundo lecho adsorbente en donde dicho segundo lecho adsorbente se hace funcionar de forma que se encuentra purificando una alimentación de argón líquido en la etapa (a) mientras que el primer lecho adsorbente se está regenerando en las etapas (b), (c), y (d) y enfriando en las etapas (e) y (f) y, en correspondencia, el segundo lecho adsorbente se regenera mediante las etapas (b), (c), y (d) y se enfría mediante las etapas (e) y (f) mientras que dicho primer lecho adsorbente está purificando la alimentación de argón líquido en la etapa (a), para producir de forma continua una corriente de producto de argón líquido purificado.
3. El proceso de la reivindicación 2, en donde dicho primer o dicho segundo lecho o ambos lechos adsorbentes contienen más de una capa de adsorbentes.
4. El proceso de la reivindicación 2, en donde el primer o segundo lecho adsorbente contienen adsorbentes de zeolita que comprenden zeolitas de tipo 4A.
5. El proceso de la reivindicación 4, en donde dichos adsorbentes comprenden zeolitas de tipo 4A con intercambio de iones.
6. El proceso de la reivindicación 5, en donde dicha zeolita de tipo 4A se intercambia con iones de litio.
7. El proceso de la reivindicación 4, en donde dichos adsorbentes tienen un tamaño de partículas promedio menor o igual que 2,0 mm.
8. El proceso de la reivindicación 7, en donde dicho tamaño de partículas promedio es menor o igual que 1,0 mm.
9. El proceso de la reivindicación 4, en donde la porosidad de dichos adsorbentes es menor o igual a 40 por ciento medido mediante porosimetría de mercurio.
10. El proceso de la reivindicación 4, en donde un contenido de aglutinante de dichos adsorbentes es menor o igual a 20 por ciento en peso.
11. El proceso de la reivindicación 10, en donde dicho contenido de aglutinante comprende versiones purificadas de caolín, atapulguita, halloysita, sepiolita, o mezclas de las mismas.
12. El proceso de la reivindicación 2, que comprende, además, dos o más lechos adsorbentes, en donde el proceso para purificar el argón líquido en cada lecho está desplazado uno del otro.
13. El proceso de la reivindicación 12, en donde un lecho adsorbente está en alimentación, un segundo lecho adsorbente está en regeneración, un tercer lecho adsorbente está inactivo, y un cuarto lecho adsorbente está en enfriamiento.

