

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 794 937**

51 Int. Cl.:

B01J 20/04 (2006.01)
B01J 20/08 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
B01J 20/34 (2006.01)
B01D 53/02 (2006.01)
B01D 53/04 (2006.01)
B01D 53/047 (2006.01)
B01D 53/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2006 E 06015077 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020 EP 1749571**

54 Título: **Alúminas formadas conjuntamente tratadas con una base para la eliminación de agua y CO₂**

30 Prioridad:

27.07.2005 US 190547

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

19.11.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PRICHETT, DEREK ALAN;
MEIKLE, ROY ADOLPH;
GOLDEN, TIMOTHY CHRISTOPER;
KALBASSI, MOHAMMAD ALI;
TAYLOR, FRED WILLIAM;
RAISWELL, CHRISTOPHER JAMES y
MOGAN, JON LOUIS**

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 794 937 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

Alúminas formadas conjuntamente tratadas con una base para la eliminación de agua y CO₂

5 ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

La presente invención se refiere a adsorbentes de alúmina para eliminar, como mínimo, agua y dióxido de carbono de un fluido.

10 En la purificación previa del aire, es deseable eliminar el agua y el CO₂ del ambiente antes de la destilación criogénica. Dado que el agua y el CO₂ forman sólidos a la temperatura del aire líquido, estas trazas de impurezas del aire deben eliminarse para evitar la obturación del sistema de destilación.

15 La alúmina se utiliza habitualmente como desecante en sistemas de purificación previa del aire. La alúmina presenta varias ventajas en esta aplicación, que incluyen (1) un bajo coste, (2) una alta capacidad volumétrica para agua, (3) una adsorción simultánea de agua y CO₂ y (4) una fácil desorción de agua.

20 Se ha descubierto que si la alúmina se trata con sales básicas, se puede incrementar su capacidad para CO₂. Las Patentes US 5,656,064 (Golden et al.) y 6,125,655 (Millet et al.), por ejemplo, enseñan la aplicación de la sal básica a la alúmina mediante una técnica de impregnación acuosa. Aunque esta técnica mejora la capacidad para CO₂ de la alúmina, los inventores de la presente invención son conscientes de los siguientes inconvenientes asociados con la técnica. En primer lugar, la técnica de impregnación deposita sales en la estructura de poros de la alúmina. Esto reduce el área superficial de la alúmina que, a su vez, reduce su capacidad para agua. En segundo lugar, la técnica de impregnación requiere etapas de procesamiento adicionales (por ejemplo, impregnación seguida de activación), que añaden complejidad a la fabricación del material y aumentan su coste.

25 La formación de adsorbentes compuestos de alúmina/sal mediante la adición de sales básicas durante el procedimiento de granulación se ha descrito previamente. Por ejemplo, la Patente US 5,935,894 (Kanazirev) describe un procedimiento para preparar un catalizador o adsorbente a base de alúmina poniendo en contacto polvo de alúmina activada con una solución acuosa, como mínimo, de dos metales alcalinos diferentes, en el que, como mínimo, uno de los metales alcalinos deriva de una sal de metal alcalino de ácido carboxílico. Durante el procedimiento de activación, el anión orgánico se descompone, dejando un óxido metálico. Se dice que estos materiales muestran una capacidad mejorada para CO₂ sobre los materiales producidos con un solo metal alcalino.

35 Además de su utilización en los procedimientos de purificación previa del aire, es conocido que las alúminas compuestas son útiles como adsorbentes en otros procedimientos de separación.

40 Por ejemplo, la Patente US 5,427,995 de Ziebarth et al. da a conocer un adsorbente de alúmina para adsorber NO_x y SO_x de gases residuales. El adsorbente se prepara mediante la adición de un agente estabilizador de alúmina (por ejemplo, sílice, tierras raras, óxido de titanio, óxido de zirconio y alcalinotérreos) a alúmina precipitada, la formación de una suspensión, la molienda y el secado por pulverización de la suspensión para formar partículas de alúmina esférica estabilizadas, y la impregnación de las partículas con un metal alcalino o alcalinotérreo para formar el adsorbente estabilizado.

45 La Patente US 5,316,998 de Lee et al. da a conocer un adsorbente de HCl, procedimientos de fabricación y utilización del adsorbente, en el que el adsorbente comprende una alúmina activada y aproximadamente el 5 % en peso de un promotor de óxido de metal alcalino. El óxido de metal alcalino deriva de una sal de metal alcalino soluble en agua de un compuesto orgánico que se descompone a temperaturas inferiores a aproximadamente 500 °C.

50 La Patente US 5,096,871 de Lever et al. da a conocer adsorbentes ácidos que contienen alúmina para eliminar materiales ácidos de fluidos. Los adsorbentes comprenden alúmina activada y un silicato de aluminio alcalino amorfo. Los adsorbentes se preparan mediante un procedimiento que comprende tratar alúmina activada con una solución (de manera preferente acuosa) de un silicato de metal alcalino, seguido de un aluminato de metal alcalino, formar aglomerados de la alúmina tratada a una temperatura inferior a aproximadamente 90 °C, envejecer los aglomerados a una temperatura en el intervalo de 20-90 °C, y calcinar los aglomerados envejecidos a una temperatura en el intervalo de 200-500 °C.

60 La patente US 4,855,276 de Osborne et al. da a conocer composiciones adsorbentes para eliminar compuestos de los gases, en las que las composiciones adsorbentes comprenden alúmina, carbono y, en algunas realizaciones, bicarbonato de sodio e impregnados, tales como hidróxidos metálicos del grupo 1A y sales del grupo 7A de metales del grupo 1A. Las composiciones se preparan mediante un procedimiento que comprende las etapas de formar una mezcla de alúmina activada, carbono y agua en una unidad cohesiva, y curar la unidad cohesiva a una temperatura elevada.

65 La Patente US 4,755,499 de Neal et al. da a conocer adsorbentes que comprenden (a) un sustrato de alúmina que

tiene un volumen de poro entre 0,4 y 0,8 cc/g, y (b) un componente alcalino o alcalinotérreo, por ejemplo, carbonato de sodio, en los que la cantidad del componente alcalino o alcalinotérreo está entre 50 y 400 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ del sustrato. Se dice que los adsorbentes son extraordinariamente eficaces para la eliminación de óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre y sulfuro de hidrógeno de las corrientes de gases residuales. La patente enseña la carga del componente alcalino o alcalinotérreo sobre el sustrato de alúmina mediante la pulverización del sustrato con una solución de una sal del componente alcalino o alcalinotérreo.

La patente US 3,865,924 da a conocer un procedimiento y un aparato para la eliminación de dióxido de carbono de una corriente gaseosa, en los que el contenido de CO_2 varía desde cantidades de trazas hasta el 50 por ciento molar, y para la posterior transferencia a otra corriente gaseosa mediante regeneración térmica. Como absorbente, se utiliza una composición especial que comprende una mezcla finamente molida de carbonato de potasio y alúmina que tiene propiedades sinérgicas. En una realización del aparato preferente, la mezcla se incorpora en una rueda regenerativa giratoria.

La Patente US 6,125,655 da a conocer un procedimiento para la purificación de un flujo de aire que contiene dióxido de carbono (CO_2) y vapor de agua, en el que, como mínimo, parte de las impurezas de CO_2 y vapor de agua se eliminan mediante la adsorción de las impurezas, como mínimo, sobre una alúmina calcinada que contiene, como máximo, el 10 % en peso, como mínimo, de un óxido de metal alcalino o alcalinotérreo, realizándose la adsorción a una temperatura entre -10°C y 80°C .

La Patente JP 02 043917 A aporta la divulgación de mejorar la eficacia de eliminación de CO_2 poniendo en contacto un gas que contiene CO_2 con un adsorbente compuesto por un cuerpo moldeado formado a partir de una composición preparada mezclando óxido de zinc, óxido de aluminio y un compuesto alcalino. El carbonato de zinc básico, el óxido de aluminio y el carbonato de potasio o el bicarbonato de sodio anhidros se mezclan, moldean, secan y cuecen para obtener un cuerpo moldeado compuesto por una composición en la que el óxido de zinc, el óxido de aluminio y un compuesto alcalino están mezclados. Este cuerpo moldeado se pone en contacto con un gas que contiene CO_2 como adsorbente para adsorber y eliminar CO_2 . El CO_2 se desorbe del adsorbente mediante calentamiento. Al utilizar este adsorbente, se mejora la eficacia de eliminación del CO_2 .

A pesar de los desarrollos anteriores, se desea dar a conocer un procedimiento mejorado para la eliminación de agua y/o CO_2 de una corriente gaseosa. Se desea, además, dar a conocer un adsorbente mejorado y un aparato mejorado para utilizar en dicho procedimiento.

CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCIÓN

Por consiguiente, la presente invención da a conocer un adsorbente que comprende alúmina activada y una sal de metales alcalinos, en el que dicho adsorbente se proporciona mediante un procedimiento que comprende las etapas de: (a) activar hidrato de aluminio para proporcionar polvo de alúmina activada; (b) granular el polvo de alúmina activada con la sal para proporcionar gránulos de alúmina activada, en el que la sal constituye del 0,5 al 10 % en peso del adsorbente, que comprende mezclar físicamente el polvo de alúmina activada y la sal, como mínimo, con 0,4 litros de agua por kg de sólidos; (c) envejecer los gránulos de alúmina activada para proporcionar gránulos envejecidos, que comprende calentar los gránulos de alúmina activada a una temperatura de hasta 100°C y una humedad relativa de hasta el 100 % durante hasta 12 horas; y (d) reactivar los gránulos envejecidos para proporcionar el adsorbente, que comprende calentar los gránulos envejecidos hasta una temperatura de 100 a 500°C , en el que el procedimiento se lleva a cabo sin añadir una mezcla acuosa de sólidos promotores a la alúmina activada y el adsorbente tiene un área superficial, como mínimo, de $250\text{ m}^2/\text{g}$.

También se da a conocer un procedimiento para la preparación del adsorbente de la presente invención. El procedimiento comprende las etapas de: (a) activar hidrato de aluminio para proporcionar polvo de alúmina activada; (b) granular el polvo de alúmina activada con la sal para proporcionar gránulos de alúmina activada, en el que la sal constituye del 0,5 al 10 % en peso del adsorbente, que comprende mezclar físicamente el polvo de alúmina activada y la sal, como mínimo, con 0,4 litros de agua por kg de sólidos; (c) envejecer los gránulos de alúmina activada para proporcionar gránulos envejecidos que comprende calentar los gránulos de alúmina activada a una temperatura de hasta 100°C y una humedad relativa de hasta el 100 % durante hasta 12 horas; y (d) reactivar los gránulos envejecidos para proporcionar el adsorbente, que comprende calentar los gránulos envejecidos hasta una temperatura de 100 a 500°C , en el que el procedimiento se lleva a cabo sin añadir una mezcla acuosa de sólidos promotores a la alúmina activada.

También se da a conocer un procedimiento para la eliminación, como mínimo, de CO_2 y agua de una corriente gaseosa, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto la corriente gaseosa con el adsorbente, según la presente invención, durante un tiempo eficaz para eliminar, como mínimo, el CO_2 y el agua de la corriente gaseosa, en el que la corriente gaseosa se pone en contacto con el adsorbente a una temperatura de adsorción de 0 a 50°C y una presión de adsorbente de 1,5 a 50 bar absolutos.

Adicionalmente, se da a conocer un aparato para la realización del procedimiento de eliminación, como mínimo, de

CO₂ y agua de una corriente gaseosa, comprendiendo dicho aparato: (a) una fuente de corriente gaseosa que contiene una mezcla gaseosa que comprende CO₂ y agua; (b) una cámara que contiene el adsorbente; (c) un conducto de alimentación para transportar la corriente gaseosa desde la fuente de corriente gaseosa a la cámara; y (d) un conducto para producto adaptado para transportar una corriente gaseosa purificada fuera de la cámara después de que el CO₂ y el agua se hayan adsorbido de la corriente gaseosa por el adsorbente compuesto.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se basa en el descubrimiento de los inventores de la presente invención de que el procedimiento de formación de un adsorbente compuesto de alúmina activada/sal de metal alcalino tiene un efecto significativo en el desarrollo de la eliminación de CO₂ y agua de corrientes gaseosas.

Los procedimientos convencionales para la formación de adsorbentes de alúmina activada, en general, han consistido en las cuatro etapas siguientes.

Etapas 1. Activación: se convierte hidrato de aluminio en óxido de aluminio mediante la activación a temperaturas de hasta 1.000 °C. Este procedimiento produce polvo de óxido de aluminio poroso en partículas finas (habitualmente de 1 a 100 micras), que se deben formar en tamaños de partícula más grandes para hacer que las partículas de alúmina activadas sean útiles para aplicaciones en lecho fijo.

Etapas 2. Granulación: el polvo de alúmina activada formado en la etapa 1 se añade con agua en una máquina de granulación para producir partículas de alúmina activada formadas (o gránulos), habitualmente esferas, de 0,5 a 5 mm de diámetro.

Etapas 3. Envejecimiento: los gránulos formados se envejecen a una temperatura hasta 100 °C y el 100 % de HR durante hasta 12 horas para proporcionar resistencia al producto acabado.

Etapas 4. Reactivación: a continuación, los gránulos formados se calientan a temperaturas de 100 a 500 °C para producir un producto final con un contenido bajo de agua residual y una alta capacidad de adsorción.

En los procedimientos convencionales para la adición de promotores (o aditivos) de CO₂/H₂O a la alúmina activada, los promotores se han añadido mediante impregnación por pulverización del producto final de alúmina activada formada con soluciones acuosas del promotor deseado. Dichas técnicas de impregnación acuosa requieren etapas de producción adicionales de impregnación por pulverización y una reactivación final.

El procedimiento de preparación de adsorbente preferente de la presente invención (a veces, descrito en el presente documento como "formación conjunta") comprende la adición de sales sólidas de metales alcalinos al polvo de alúmina activada durante la etapa de granulación. Las sales sólidas y el polvo de alúmina activada se mezclan físicamente en la etapa de granulación para formar gránulos compuestos. La producción mediante mezcla física (que, tal como se define en el presente documento, significa combinar y mezclar, como mínimo, dos sólidos diferentes, de manera opcional, en presencia de un líquido) presenta varias ventajas sobre el enfoque de impregnación acuosa. En primer lugar, la producción del adsorbente implica menos etapas de síntesis, lo que da lugar a un adsorbente de menor coste. En segundo lugar, el adsorbente tiene una mayor área superficial y capacidad para agua que un material producido mediante impregnación por pulverización de perlas de alúmina formada.

Además, se ha encontrado, de manera inesperada, las siguientes ventajas sorprendentes asociadas con el adsorbente de la presente invención: 1) la capacidad para CO₂ del adsorbente de la presente invención fue mayor que la del material impregnado en la misma carga de sal; y 2) el adsorbente de la presente invención tenía una mayor estabilidad hidrotérmica en comparación con el material impregnado.

De este modo, un primer aspecto de la presente invención comprende un procedimiento para proporcionar el adsorbente de la presente invención. El procedimiento que proporciona el adsorbente incluye, de manera preferente, versiones modificadas de las cuatro etapas, descritas anteriormente, que se utilizan para producir adsorbentes de alúmina activada convencionales.

La primera etapa es la etapa de activación. Los medios convencionales para proporcionar partículas de alúmina activada son adecuados para utilizar en el procedimiento de la presente invención, pero la presente invención no está limitada a los mismos. De este modo, por ejemplo, el hidrato de aluminio se puede convertir en óxido de aluminio mediante activación a temperaturas de hasta 1.000 °C. De manera preferente, las partículas de alúmina activada (o sólidos) tienen un diámetro que varía de 0,5 a 100 micras.

La segunda etapa es la etapa de granulación. Esta etapa se modifica de la granulación convencional en que incluye la adición de sólidos promotores a la alúmina activada de la primera etapa. Los sólidos promotores son sales de metales alcalinos. Las sales son, de manera preferente, carbonatos, bicarbonatos o fosfatos, de manera más preferente, carbonatos, bicarbonatos o fosfatos de litio, sodio o potasio y, de manera incluso más preferente,

comprenden, como mínimo, un elemento seleccionado del grupo que comprende carbonatos de metales alcalinos, bicarbonatos de metales alcalinos y fosfatos de metales alcalinos. De la manera más preferente, la sal es carbonato de potasio. Los sólidos promotores se cargan sobre la alúmina activada en una cantidad del 0,5 al 10 % en peso basándose en el peso del material compuesto de sal metálica/alúmina.

Contrariamente a las enseñanzas de la patente US 6,125,655, no es preferente tratar posteriormente el producto activado final con compuestos y condiciones que promuevan la formación de óxidos de metales alcalinos. Por consiguiente, las realizaciones preferentes de la presente invención excluyen del adsorbente óxidos de metales alcalinos, óxidos de metales alcalinotérreos y/u óxidos de iones amonio. En algunas de estas realizaciones, la alúmina es el único óxido metálico en el adsorbente.

Se pueden añadir uno o más promotores a la alúmina activada para formar el adsorbente de la presente invención; sin embargo, en algunas realizaciones, se considera ventajoso mezclar solo una sal (por ejemplo, sal de metal alcalino) con el sólido de alúmina activada. En algunas de estas realizaciones, solo se añade un sólido de sal de metal alcalino al sólido de alúmina activada, de manera que el adsorbente comprende solo una sal de metal alcalino.

Los sólidos combinados se mezclan físicamente durante la etapa de granulación. La granulación se realiza, de manera preferente, en una máquina de granulación para producir gránulos compuestos, habitualmente esferas, de 0,5 a 5 mm de diámetro.

Se encuentra dentro del alcance de la presente invención añadir agua a la mezcla de sólidos con el fin de unir partículas de alúmina pequeñas entre sí para formar partículas de alúmina más grandes, siempre que no se consiga la impregnación acuosa de los sólidos de alúmina activada. Sin embargo, el agua está sustancialmente libre de sólidos promotores. Se considera que el agua está sustancialmente libre de sólidos promotores siempre que el agua aplicada a las partículas de alúmina contenga menos del 0,1 % en peso de sólidos promotores. De este modo, en realizaciones preferentes de la presente invención, el procedimiento completo se lleva a cabo sin añadir una mezcla acuosa (es decir, solución, dispersión, etc.) de sólidos promotores a la alúmina activada.

La cantidad de agua añadida en la etapa de granulación es también una característica distintiva de algunas realizaciones de la presente invención. Las realizaciones de la presente invención incluyen la utilización, como mínimo, de 0,4 litros de agua por kg de sólidos.

La tercera etapa es la etapa de envejecimiento. La etapa de envejecimiento no está particularmente limitada y puede realizarse, por ejemplo, en condiciones convencionales. De este modo, los gránulos compuestos de la segunda etapa se envejecen a una temperatura de hasta 100 °C y el 100 % de HR durante hasta 12 horas para proporcionar resistencia al producto acabado.

La cuarta etapa es la etapa de reactivación. La etapa de reactivación no está particularmente limitada y puede realizarse, por ejemplo, en condiciones convencionales. De este modo, los gránulos envejecidos de la tercera etapa se calientan a temperaturas de 100 a 500 °C para producir el adsorbente de la presente invención. El adsorbente comprende, de manera preferente, perlas con un diámetro que varía de 0,3 a 5 mm. Sin embargo, también está dentro del alcance de la presente invención, dar a conocer un adsorbente compuesto en forma de un extrusado o esfera.

Además de los aspectos de preparación de un adsorbente y de tratamiento de una corriente gaseosa de la presente invención, descritos anteriormente, la presente invención comprende adsorbentes preparados mediante el procedimiento de la presente invención y utilizados en el tratamiento de la presente invención. El adsorbente tiene un área superficial, como mínimo, de 250 m²/g, de manera preferente, como mínimo, de 280 m²/g.

En realizaciones preferentes, la capacidad para agua del adsorbente no está sustancialmente disminuida con respecto a una capacidad para agua de referencia de los sólidos de alúmina activada. Tal como se muestra en el ejemplo 2, a continuación, la capacidad para agua del adsorbente (formado conjuntamente) fue solo el 0,1 % en peso menor que la de la alúmina activada de referencia. La expresión "no sustancialmente disminuida", tal como se utiliza en el presente documento, significa que la capacidad para agua se reduce en no más del 0,5 % en peso con respecto a la alúmina de referencia. En términos absolutos, es preferente que el adsorbente tenga una capacidad para agua, como mínimo, del 14 % en peso a 25 °C y el 60 % de HR.

Es preferente, además, que el adsorbente tenga una capacidad para CO₂ mayor que una capacidad para CO₂ de referencia de un adsorbente impregnado correspondiente. Véase, por ejemplo, el ejemplo 1, a continuación.

Aún es más preferente que el adsorbente tenga una estabilidad hidrotérmica más elevada que una estabilidad hidrotérmica de referencia de un adsorbente impregnado correspondiente. Véase, por ejemplo, el ejemplo 3, a continuación.

En otro aspecto de la presente invención, el adsorbente se utiliza en un procedimiento para la eliminación, como mínimo, de CO₂ y agua de una corriente gaseosa. En algunas realizaciones, también se pueden eliminar otros

componentes de la corriente gaseosa, tales como, por ejemplo, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, sulfuro de hidrógeno, amoníaco y otros gases ácidos. Las corrientes gaseosas adecuadas para utilizar en el procedimiento de la presente invención deben contener CO_2 y agua, e incluyen, por ejemplo, aire, gas de síntesis y gas natural.

5 Las condiciones del procedimiento incluyeron una temperatura de adsorción de 0 a 50 °C y una presión de adsorción de 1,5 a 50 bar absolutos. El procedimiento se realiza, de manera preferente, en condiciones de adsorción con oscilación de temperatura o condiciones de adsorción con oscilación de presión.

10 En otro aspecto de la presente invención, se da a conocer un aparato para realizar el procedimiento, según la presente invención. El aparato incluye, de manera preferente: (a) una fuente de corriente gaseosa que contiene una mezcla gaseosa que comprende CO_2 y agua; (b) una cámara que contiene el adsorbente; (c) un conducto de alimentación para transportar la corriente gaseosa desde la fuente de corriente gaseosa a la cámara; y (d) un conducto para producto adaptado para transportar una corriente gaseosa purificada fuera de la cámara después de que el CO_2 y el agua se hayan adsorbido de la corriente gaseosa por el adsorbente.

15 El adsorbente se puede utilizar como el único adsorbente en la cámara de adsorción. La ventaja clave de utilizar un único adsorbente es que no hay capas adsorbentes para entremezclar en el caso de una alteración del lecho (fluidización). La utilización del adsorbente como único material en la cámara de adsorción es para aplicaciones que incluyen la eliminación de agua y dióxido de carbono de gas de síntesis (mezclas de monóxido de carbono e hidrógeno) y gas natural. El adsorbente también se puede utilizar junto con otros adsorbentes. Por ejemplo, en el caso de la purificación previa del aire, el adsorbente se puede colocar en el extremo de alimentación de la cámara de adsorción para eliminar el agua y el dióxido de carbono. Aguas abajo de los adsorbentes habitualmente se encuentran zeolitas, que eliminan adicionalmente otras impurezas del aire, tales como óxido nitroso, hidrocarburos y dióxido de carbono que penetran el adsorbente.

20 El adsorbente se puede utilizar como el único adsorbente en la cámara de adsorción. La ventaja clave de utilizar un único adsorbente es que no hay capas adsorbentes para entremezclar en el caso de una alteración del lecho (fluidización). La utilización del adsorbente como único material en la cámara de adsorción es para aplicaciones que incluyen la eliminación de agua y dióxido de carbono de gas de síntesis (mezclas de monóxido de carbono e hidrógeno) y gas natural. El adsorbente también se puede utilizar junto con otros adsorbentes. Por ejemplo, en el caso de la purificación previa del aire, el adsorbente se puede colocar en el extremo de alimentación de la cámara de adsorción para eliminar el agua y el dióxido de carbono. Aguas abajo de los adsorbentes habitualmente se encuentran zeolitas, que eliminan adicionalmente otras impurezas del aire, tales como óxido nitroso, hidrocarburos y dióxido de carbono que penetran el adsorbente.

25 **EJEMPLOS**

La presente invención se ilustrará con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos, pero debe entenderse que la presente invención no se considera limitada a los mismos.

30 Ejemplo 1

La capacidad para CO_2 de varios adsorbentes basados en alúmina se ensayó mediante la medición de curvas de ruptura de CO_2 a 25 °C con aire de alimentación a 100 psig (6,89 bar) que contenía 400 ppm de CO_2 . Las muestras se regeneraron en N_2 a 150 °C antes de las mediciones de adsorción. Los resultados en la tabla 1 representan la capacidad para CO_2 después de 3 ciclos de adsorción/regeneración. La alúmina base fue AA-300 de Alcan. Las muestras producidas mediante impregnación acuosa se prepararon mediante la adición de una solución suficiente justa para llenar el volumen de poros de la alúmina formada de 2,36 mm x 1,4 mm (malla de 8 x 14), siendo la concentración de la solución tal que produce varios porcentajes en peso (soluto/peso total de sólidos) de carga del soluto sobre la alúmina después de secar a 120 °C. En el caso de los productos formados conjuntamente, la sal básica sólida se añadió a alúmina activada en polvo (aproximadamente 10 micras) en las proporciones correctas para proporcionar la carga de sal metálica deseada. La mezcla de sal y polvo de alúmina se preparó en un granulador de laboratorio y se añadió agua, según fuera necesario, para formar perlas de 2,36 mm x 1,4 mm (malla de 8 x 14). Los gránulos se envejecieron durante 8 horas a 90 °C y se calcinaron a 400 °C durante 2 horas. Los resultados de las mediciones de capacidad para CO_2 se muestran en la tabla 1. En todos los casos, el soluto empleado fue K_2CO_3 .

Tabla 1

Muestra	Capacidad relativa para CO_2
Alúmina AA-300	1,0
Impregnación con K_2CO_3 al 5 % en peso	1,55
Impregnación con K_2CO_3 al 8 % en peso	2,11
Formada conjuntamente con K_2CO_3 al 8 % en peso	2,67

50 Los resultados de la tabla 1 muestran claramente que la adición de K_2CO_3 a alúmina mejora su capacidad para CO_2 . El resultado no obvio es que la capacidad para CO_2 es una función importante del procedimiento de fabricación del adsorbente. La adición de K_2CO_3 al 8 % en peso a una alúmina formada mediante impregnación acuosa produjo un material con 2,1 veces la capacidad para CO_2 de la alúmina base. Sin embargo, cuando se añadió K_2CO_3 antes de la etapa de formación, el aumento de capacidad para CO_2 fue aproximadamente de 2,7 veces. El procedimiento de producción de formación conjunta mejoró la capacidad para CO_2 en un 25 % sobre la técnica de impregnación acuosa convencional.

55 Ejemplo 2

60 Se ensayaron algunas de las muestras del ejemplo 1 para determinar el área superficial BET de N_2 y la capacidad

para agua a 25 °C y el 60 % de HR. Los resultados de estas mediciones se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

Muestra	Área superficial BET (m ² /g)	Capacidad para agua a 25 °C y el 60 % de HR (% en peso)
AA-300	311	16,0
Impregnación al 8 % en peso	242	14,7
Formada conjuntamente al 8 % en peso	286	15,9

5 Los resultados de la tabla 2 muestran que la incorporación de K₂CO₃ en un nivel del 8 % en peso reduce el área superficial de la alúmina base. Sin embargo, la adición de K₂CO₃ mediante impregnación acuosa reduce el área superficial de la alúmina más que si el K₂CO₃ se introduce mediante la técnica de formación conjunta. La impregnación da lugar a una caída del 22 % en el área superficial, mientras que el procedimiento de formación conjunto da lugar a una pérdida del 8 % en el área superficial. Otro aspecto clave de la técnica de formación conjunta es su efecto sobre la capacidad para agua de la alúmina. La impregnación acuosa de K₂CO₃ al 8 % en peso da lugar a una pérdida en la capacidad para agua de la alúmina al 60 % de HR del 8 %. La adición de K₂CO₃ al 8 % en peso utilizando la técnica de formación conjunta no da lugar a cambios en la capacidad para agua del material. Esto es particularmente importante, ya que una utilidad clave de la alúmina en este procedimiento es la eliminación de agua. La Patente US 6,125,655 muestra que la adición de óxidos de metales alcalinos a la alúmina mejora su capacidad para CO₂. Sin embargo, los resultados en la Patente '655 también muestran que la adición de los óxidos metálicos reduce la capacidad para agua del material del 5 al 16 % (figuras 3, 4 y 5). Este ejemplo muestra que el procedimiento de formación conjunta no afecta de manera sustancial la capacidad para agua del producto de alúmina formado.

20 Ejemplo 3

Es bien conocido en el estado de la técnica que los desecantes de alúmina pierden rendimiento de adsorción de agua con el tiempo debido al envejecimiento hidrotérmico (véase, por ejemplo, la Patente US 5,968,234 de Midgett et al.). Durante la regeneración térmica de la alúmina húmeda, se genera vapor de agua que convierte lentamente el óxido de aluminio en hidróxido de aluminio. Esta conversión química da lugar a una pérdida del área superficial de la alúmina con una pérdida concomitante en la capacidad para agua.

Los inventores de la presente invención han encontrado que la formación de alúmina modificada con base mediante el procedimiento de formación conjunta mejora la estabilidad hidrotérmica de la alúmina con respecto a la alúmina, tal como se forma, y la alúmina modificada con base producida mediante impregnación acuosa en la pieza de alúmina formada. Los resultados en la tabla 3 muestran el área superficial (SA) de la alúmina, tal como se recibe, alúmina con K₂CO₃ al 8 % en peso formada mediante impregnación acuosa y K₂CO₃ al 8 % en peso formada mediante formación conjunta después del tratamiento con vapor de agua a 250 °C durante varios períodos de tiempo. Los valores entre paréntesis representan la pérdida en el área superficial con respecto al material fresco antes de la vaporización.

Tabla 3

Muestra	SA tal como se recibió (m ² /g)	SA después de 4 horas de vapor de agua (m ² /g)	SA después de 8 horas de vapor de agua (m ² /g)
AA-300	311	225 (-28 %)	178 (-43 %)
Impregnación con K ₂ CO ₃ al 8 % en peso	246	202 (-18 %)	162 (-34 %)
Formada conjuntamente con K ₂ CO ₃ al 8 % en peso	286	262 (-8 %)	208 (-27 %)

40 Los resultados de la tabla 3 muestran claramente que la incorporación de K₂CO₃ sobre la alúmina ayuda a retardar el procedimiento de envejecimiento. Los resultados también muestran que el procedimiento de formación del material modificado con base también afecta a su capacidad para resistir el envejecimiento hidrotérmico. El material cargado con K₂CO₃ producido mediante impregnación acuosa sobre la alúmina formada perdió el 18 y el 34 % de su área superficial después de 4 y 8 horas de vaporización, respectivamente. El adsorbente producido mediante formación conjunta fue el más resistente al envejecimiento hidrotérmico, mostrando pérdidas de área superficial del 8 y el 27 % después de los tiempos de vaporización de 4 y 8 horas, respectivamente. Los resultados en la tabla 3 muestran que: (1) la incorporación de base en alúmina retarda el envejecimiento hidrotérmico; y (2) la producción de alúmina modificada con base mediante un procedimiento de formación conjunta mejora la estabilidad hidrotérmica sobre la técnica de producción por impregnación acuosa.

50 Ejemplo 4

Los cuerpos de alúmina unida se formaron mediante la adición de 55 litros de agua a 100 kg de polvo de alúmina activada (92 kg) y carbonato de potasio (8 kg). A continuación, la mezcla se formó en perlas con un tamaño que

5 variaba de malla 4 a 12. Las perlas se envejecieron durante 8 horas a 90 °C y se calcinaron a 400 °C durante 2 horas. Después de las calcinaciones, se evaluó la resistencia al aplastamiento de algunas perlas formadas de malla 6 (3,36 mm) en una unidad de ensayo de compresión Chatillon. La resistencia al aplastamiento promedio medida para 50 perlas fue de 22 libras (9,97 kg). Esto es significativamente mayor que la resistencia al aplastamiento de una composición, según la Patente US 5,935,894, que utilizó una proporción agua/sólidos de 0,27 litros de agua/kg de sólidos en el ejemplo 1 para obtener una composición que tenía una resistencia al aplastamiento de solo 14 libras (6,35 kg). El ejemplo actual utilizó una proporción de agua/sólidos de 0,55 litros/kg.

10 Aunque la presente invención se ha descrito en detalle y con referencia a ejemplos específicos de la misma, será evidente para un experto en la materia que se pueden realizar varios cambios y modificaciones en la misma sin apartarse del alcance, tal como se define en las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Adsorbente que comprende alúmina activada y una sal de metales alcalinos, en el que dicho adsorbente se proporciona mediante un procedimiento que comprende las etapas de:
 - 5 activar hidrato de aluminio para proporcionar polvo de alúmina activada;
 - granular el polvo de alúmina activada con la sal para proporcionar gránulos de alúmina activada, en el que la sal constituye del 0,5 al 10 % en peso del adsorbente, que comprende mezclar físicamente el polvo de alúmina activada y la sal, como mínimo, con 0,4 litros de agua por kg de sólidos;
 - 10 envejecer los gránulos de alúmina activada para proporcionar gránulos envejecidos, que comprende calentar los gránulos de alúmina activada a una temperatura de hasta 100 °C y una humedad relativa de hasta el 100 % durante hasta 12 horas; y
 - reactivar los gránulos envejecidos para proporcionar el adsorbente, que comprende calentar los gránulos envejecidos hasta una temperatura de 100 a 500 °C,
 - 15 en el que el procedimiento se lleva a cabo sin añadir una mezcla acuosa de sólidos promotores a la alúmina activada y el adsorbente tiene un área superficial, como mínimo, de 250 m²/g.
2. Adsorbente, según la reivindicación 1, en el que la sal es un carbonato, un bicarbonato o un fosfato.
3. Adsorbente, según la reivindicación 1, en el que la sal es un carbonato, un bicarbonato o un fosfato de litio, sodio o potasio.
4. Adsorbente, según la reivindicación 1, en el que la sal es carbonato de potasio.
5. Adsorbente, según la reivindicación 1, en el que el adsorbente comprende solo una sal.
6. Adsorbente, según la reivindicación 1, en el que el adsorbente está libre de óxidos de metales alcalinos, metales alcalinotérreos e ion amonio.
7. Adsorbente, según la reivindicación 1, en forma de perlas con un diámetro que varía de 0,3 mm a 5 mm.
8. Adsorbente, según la reivindicación 1, en forma de un extrusado o una esfera.
9. Adsorbente, según la reivindicación 1, que tiene una capacidad para agua, como mínimo, del 14 % en peso a 25 °C y el 60 % de HR.
10. Adsorbente, según la reivindicación 1, en el que el procedimiento se realiza sin impregnación acuosa de la alúmina activada.
11. Procedimiento para la preparación del adsorbente, según la reivindicación 1, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
 - 40 activar hidrato de aluminio para proporcionar polvo de alúmina activada;
 - granular el polvo de alúmina activada con la sal para proporcionar gránulos de alúmina activada, en el que la sal constituye del 0,5 al 10 % en peso del adsorbente, que comprende mezclar físicamente el polvo de alúmina activada y la sal, como mínimo, con 0,4 litros de agua por kg de sólidos;
 - 45 envejecer los gránulos de alúmina activada para proporcionar gránulos envejecidos, que comprende calentar los gránulos de alúmina activada a una temperatura de hasta 100 °C y una humedad relativa de hasta el 100 % durante hasta 12 horas; y
 - reactivar los gránulos envejecidos para proporcionar el adsorbente, que comprende calentar los gránulos envejecidos hasta una temperatura de 100 a 500 °C,
 - 50 en el que el procedimiento se lleva a cabo sin añadir una mezcla acuosa de sólidos promotores a la alúmina activada.
12. Procedimiento, según la reivindicación 11, en el que la etapa de activación comprende calentar hidrato de aluminio hasta una temperatura, como máximo, de 1.000 °C.
13. Procedimiento, según la reivindicación 11, en el que las partículas del polvo de alúmina activada tienen un diámetro que varía de 0,5 a 100 micras.
14. Procedimiento, según la reivindicación 11, en el que toda el agua utilizada en el procedimiento está sustancialmente libre de sólidos promotores antes de mezclarla con el polvo de alúmina activada y la sal en la etapa de granulación.
15. Procedimiento, según la reivindicación 11, en el que el procedimiento se lleva a cabo sin impregnación acuosa de la alúmina activada.

- 5 16. Procedimiento para la eliminación, como mínimo, de CO₂ y agua de una corriente gaseosa, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto la corriente gaseosa con el adsorbente, según la reivindicación 1, durante un tiempo eficaz para eliminar, como mínimo, el CO₂ y el agua de la corriente gaseosa, en el que la corriente gaseosa se pone en contacto con el adsorbente a una temperatura de adsorción de 0 a 50 °C y una presión de adsorbente de 1,5 a 50 bar absolutos.
17. Procedimiento, según la reivindicación 16, en el que la corriente gaseosa comprende, como mínimo, un elemento seleccionado del grupo que comprende aire, gas de síntesis y gas natural.
- 10 18. Procedimiento, según la reivindicación 16, en el que el procedimiento es un procedimiento de adsorción por oscilación de temperatura.
- 15 19. Procedimiento, según la reivindicación 16, en el que el procedimiento es un procedimiento de adsorción por oscilación de presión.
- 20 20. Aparato para realizar el procedimiento, según la reivindicación 16, comprendiendo dicho aparato:
una fuente de corriente gaseosa que contiene una mezcla gaseosa que comprende CO₂ y agua;
una cámara que contiene el adsorbente, según la reivindicación 1; un conducto de alimentación para transportar la corriente gaseosa desde la fuente de corriente gaseosa a la cámara; y
un conducto para producto adaptado para transportar una corriente gaseosa purificada fuera de la cámara después de que el CO₂ y el agua se hayan adsorbido de la corriente gaseosa por el adsorbente.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

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

Documentos de patentes citados en la descripción

- US 5656064 A, Golden
 - US 6125655 A, Millet
 - US 5935894 A, Kanazirev
 - US 5427995 A, Ziebarth
 - US 5316998 A, Lee
 - US 5096871 A, Lever
 - US 4855276 A, Osborne
 - US 4755499 A, Neal
 - US 3865924 A
 - JP 2043917 A
 - US 5968234 A, Midgett
- 10