

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 800 949**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/02** (2006.01)  
**B01D 53/04** (2006.01)  
**B01D 53/047** (2006.01)  
**C01B 23/00** (2006.01)  
**C01B 13/02** (2006.01)  
**B01J 20/18** (2006.01)  
**C01B 21/04** (2006.01)  
**C01B 33/26** (2006.01)  
**C01B 39/46** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2018** **E 18000851 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020** **EP 3461550**

54 Título: **Procesos para adsorber oxígeno utilizando composiciones adsorbentes RHO mejoradas**

30 Prioridad:

**28.09.2017 US 201715718620**

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

**05.01.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BHADRA, SHUBHRA JYOTI;**  
**WHITLEY, ROGER DEAN;**  
**CASTEEL, WILLIAM JACK;**  
**GOLDEN, TIMOTHY CHRISTOPHER;**  
**LAU, GARRET CHI-HO;**  
**SORENSEN, ERIN MARIE;**  
**QUINN, ROBERT;**  
**LOZINSKA, MAGDALENA M.;**  
**WRIGHT, PAULA A. y**  
**KALBASSI, MOHAMMAD ALI**

74 Agente/Representante:

**DURAN-CORRETJER, S.L.P**

**ES 2 800 949 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

Procesos para adsorber oxígeno utilizando composiciones adsorbentes RHO mejoradas

## 5 SECTOR TÉCNICO

La presente divulgación se refiere a nuevos procesos para adsorber oxígeno utilizando composiciones adsorbentes. Más específicamente, la presente divulgación se refiere a procesos de adsorción, y en particular a procesos de adsorción por oscilación de presión (PSA), que utilizan adsorbentes que son zeolitas del tipo RHO (en lo sucesivo denominadas zeolitas RHO), adecuados para separar oxígeno de corrientes que contienen oxígeno, tal como para purificar una corriente de alimentación de argón en bruto o separar el oxígeno de una corriente de alimentación de aire, pero sin limitación a los mismos. La presente divulgación también se refiere a procesos de adsorción, tales como procesos de PSA, para adsorber oxígeno y nitrógeno, tal como para separar oxígeno y nitrógeno de una corriente de alimentación tal como una corriente de alimentación de argón en bruto o corriente de alimentación de aire, pero sin limitación a las mismas. También se dan a conocer en el presente documento adsorbentes de zeolita RHO que son adsorbentes cinéticamente selectivos para el oxígeno, eficaces a temperatura ambiente o subambiente, adsorbentes de zeolita RHO útiles para separar nitrógeno del aire o para la eliminación de trazas de N<sub>2</sub> del argón, adsorbentes de zeolita RHO útiles para la eliminación de CO<sub>2</sub> de metano y procedimientos de preparación de los mismos.

## 20 ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

En la industria de producción de gas, existe la necesidad de separar, de manera eficaz, el oxígeno de corrientes que contienen oxígeno a temperatura ambiente o subambiente.

En la separación criogénica del aire, el nitrógeno (N<sub>2</sub>), el oxígeno (O<sub>2</sub>) y el argón (Ar) se separan basándose en sus puntos de ebullición y volatilidades relativas. Una primera columna criogénica proporciona una separación grosera de los tres componentes principales del aire: N<sub>2</sub> (78 %), O<sub>2</sub> (21 %) y Ar (1 %). Se elimina una corriente lateral y se envía a una segunda columna conocida como columna de brazo lateral o columna de argón en bruto. Esta corriente se llama "en bruto" porque sale de esta columna de brazo lateral con solo aproximadamente el 95 % de argón. Los procedimientos convencionales para purificar aún más este argón en bruto se limitan a: purificación "Deoxo", tecnologías de lecho captador y destilación adicional. El proceso Deoxo hace reaccionar cantidades controladas de hidrógeno con el oxígeno en la corriente de argón para eliminar el oxígeno. Debido a que la reacción de hidrógeno y oxígeno genera un calor significativo, este proceso puede ser peligroso si no se controla adecuadamente. Los lechos captadores solo funcionan a concentraciones de oxígeno más bajas al hacer reaccionar oxígeno con catalizador de cobre para formar óxido de cobre. Cuando se desea argón de alta pureza, se puede utilizar una tercera columna de destilación para concentrarlo aún más. Desafortunadamente, estas columnas de destilación requieren más de 200 etapas debido a la similitud en los puntos de ebullición de O<sub>2</sub> y Ar y son menos económicas de lo deseado.

Para lograr una separación cinética de O<sub>2</sub> de N<sub>2</sub> o Ar mediante un mecanismo de adsorción, se debe desarrollar una estructura adsorbente con dimensiones de poro muy específicas. El diámetro cinético de Lennard-Jones 6-12 del Ar (3,40 Å) es más pequeño que el del O<sub>2</sub> (3,46 Å), pero el O<sub>2</sub> no es una molécula esférica y tiene una dimensión molecular mínima que podría explotarse. El símbolo A representa el Angstrom, una unidad de longitud, que se define como 10<sup>-10</sup> metros. Los mecanismos de adsorción sugieren que la dimensión molecular mínima es el factor limitante para la exclusión cinética. Con la orientación adecuada, el O<sub>2</sub> debe difundirse en un poro con un diámetro efectivo de 2,8 Å. El argón, un átomo esférico, tendrá un diámetro constante de 3,4 Å. Esta diferencia de 0,6 Å en los diámetros es la sensibilidad clave que un adsorbente selectivo para O<sub>2</sub> debe demostrar para lograr una separación cinética entre el oxígeno y el argón. Con un adsorbente de este tipo, se podría derivar un proceso que purificara el argón en bruto a partir del proceso de separación criogénica del aire de una manera más segura y económica y eliminara el O<sub>2</sub> del argón de manera mucho más rápida y eficiente.

En comparación con los procedimientos convencionales y muy elaborados de recuperación de argón a partir de una corriente de argón en bruto, un proceso de PSA proporciona una alternativa simple y efectiva para la purificación y recuperación de argón. No se requiere hidrógeno ni etapas criogénicas adicionales. Sin embargo, la eliminación simultánea de oxígeno y nitrógeno de la corriente de argón en bruto requiere dos etapas de PSA separadas o una columna de PSA que comprende dos capas de adsorbentes con diferentes características de utilidad.

Kumar et al., en la Patente US 4,477,265, da a conocer un proceso de VSA (adsorción por oscilación de vacío) de dos etapas para la purificación de argón. Las dos capas de adsorbentes para la eliminación de oxígeno y nitrógeno están en dos etapas separadas. Las dos etapas están conectadas en serie. Esto permite que el proceso sea más flexible. Por ejemplo, permite posibles interacciones con el lecho incluso dentro de una etapa y utilizando diferentes cantidades de lechos en diferentes etapas. En una realización preferente, de hecho, se utilizan tres lechos en la primera etapa para la eliminación de nitrógeno utilizando un adsorbente de nitrógeno selectivo en el equilibrio. Dos lechos están en la segunda etapa para la eliminación de oxígeno utilizando un adsorbente selectivo de la tasa de oxígeno. Las etapas básicas del ciclo incluyen adsorción, evacuación y presurización. Además, la recuperación de argón es baja y es necesario reciclar la corriente de residuos, que aún contiene una cantidad considerable de argón,

de vuelta a la unidad criogénica para una recuperación adicional. El reciclado de la corriente de residuos de VSA de vuelta a la planta criogénica hace que la unidad de separación de aire sea más compleja y una opción de VSA menos atractiva. Es importante destacar que se utiliza un proceso de VSA en lugar de uno de PSA en la configuración del lecho de capas.

5 Los procesos de adsorción por oscilación de presión (PSA) que comprenden varias capas de adsorbentes se conocen en la bibliografía abierta. Sin embargo, la disposición de las dos capas de adsorbentes con diferentes características en la misma columna de PSA requiere una cuidadosa consideración. Por ejemplo, una capa puede estar compuesta de un adsorbente con selectividad cinética para el gas contaminante, en el que el gas producto  
10 tiene una cinética de difusión muy lenta en relación con el gas contaminante. Otra capa puede estar compuesta de un adsorbente, que separa los gases basándose en diferencias en las capacidades en el equilibrio, en el que el gas contaminante es más adsorbido que el gas producto. La solicitud WO2008072215A2 da a conocer dicho proceso de PSA para mejorar el gas natural. La novedad descrita en esta solicitud es la disposición no convencional de un adsorbente con menor capacidad y que realiza una separación cinética, seguido de un adsorbente que realiza la separación por diferencias en el equilibrio de adsorción de la especie. Cabe destacar que solo un componente es eliminado por las dos capas.

La Patente US 5,730,003 describe un proceso híbrido en el que el argón en bruto producido en una planta de destilación criogénica se procesa en una unidad de adsorción por oscilación de presión (PSA) de 2 lechos para producir argón al 99,999 %. Si el argón en bruto contiene una cantidad significativa de nitrógeno además de oxígeno, la patente describe la inclusión de un adsorbente selectivo de nitrógeno en una capa separada de la capa selectiva de oxígeno. Un tamiz molecular de carbono (CMS), una zeolita tipo A, clinoptilolita y los adsorbentes dados a conocer en la Patente US 5,294,418 se utilizan como una capa selectiva de oxígeno. Como una capa selectiva de nitrógeno, se mencionan adsorbentes, tales como CaA, zeolita de tipo X (LiX o NaX) y zeolita de tipo A y X que contiene cationes mixtos seleccionados de los grupos I y II de la tabla periódica (LiNaX). La preferencia de estratificación, la temperatura de alimentación de la PSA y las condiciones de regeneración no se describen. En la descripción del proceso de PSA, se incorpora una bomba de vacío opcional. No está claro si el proceso de adsorción opera bajo el modo de oscilación de presión o de vacío para la eliminación simultánea de oxígeno y nitrógeno de la corriente de argón utilizando el lecho estratificado.

30 Se han desarrollado tamices moleculares de carbono (CMS) que adsorben selectivamente O<sub>2</sub> respecto a N<sub>2</sub> en función del diámetro cinético más pequeño de la molécula de O<sub>2</sub>, véase por ejemplo Yang, R.T., Gas Separation by Adsorption Processes, Butterworths, Boston, 1987. Más recientemente, en S. U. Rege y R. T. Yang, Adsorption, 2000, vol. 6, 15-22; y la Patente US 7,501,009 de Graham, et al., se proponen CMS para la eliminación de O<sub>2</sub> de Ar por separación cinética.

Sin embargo, la utilización de CMS para la purificación de N<sub>2</sub> o Ar en bruto presenta varios problemas, que incluyen, pero sin limitación a los mismos, un potencial de combustión si el polvo de CMS se devuelve a la torre de destilación criogénica y una baja recuperación debido a la distribución variable del tamaño de poro. Las zeolitas son aluminosilicatos porosos, que son incombustibles, más estables a la exposición al oxígeno que los CMS, y contienen tamaños de poro bien controlados basándose en su estructura altamente cristalina. Por lo tanto, tienen el potencial de superar muchos de estos inconvenientes.

45 Un problema inherente con muchos procesos cinéticos de PSA para la purificación de N<sub>2</sub> o Ar en bruto utilizando adsorbente de zeolita o CMS es la baja recuperación del producto de N<sub>2</sub> o Ar deseado debido a la baja utilización de la capacidad total del adsorbente. Esto surge porque la etapa de alimentación debe detenerse mucho antes de la saturación del adsorbente para evitar la contaminación del producto primario con un alto nivel de la impureza. En tal caso, es necesario reciclar la corriente de residuos de PSA, que todavía contiene una cantidad significativa de argón o nitrógeno, de vuelta a la unidad de separación criogénica del aire para una recuperación adicional. Una mejora en la selectividad cinética mejoraría la utilización del lecho y, por lo tanto, la recuperación final de argón.

Una zeolita RHO tiene una estructura de poro tridimensional simétrica que contiene canales con aberturas formadas por dos anillos de oxígeno de 8 miembros. El diámetro o apertura nominal del anillo es 3,6 Å. Esto está cerca de las dimensiones de poro diana, mencionadas anteriormente, para la separación cinética de O<sub>2</sub> de Ar y N<sub>2</sub>, y N<sub>2</sub> de Ar, véase más arriba. Esta dimensión de poro también podría ser útil en la separación de CO<sub>2</sub> de metano.

Las zeolitas RHO requieren la presencia de grandes cationes extraestructurales de cesio como agente director de la estructura durante la síntesis, y no se producen de forma natural. Fueron preparados por primera vez en 1973 por Robson y colaboradores (Advances in Chemistry Series, 1973, 121, 106). Esta síntesis inicial no utilizó agentes de plantilla orgánicos adicionales y produjo materiales RHO con una relación de átomos de Si respecto a Al igual a 3,2, en lo sucesivo especificada por la abreviatura RHO(3,2). Más recientemente, las zeolitas RHO han sido sintetizadas por Chatelain y colaboradores utilizando 18-corona-6 como agente de plantilla (Microporous Materials, 1995, 4, 231). El procedimiento con plantilla proporciona RHO altamente cristalino con Si/Al = 3,9 a 4,5, es decir, RHO(3,9) a RHO(4,5). La preponderancia del trabajo estructural con RHO se ha llevado a cabo con materiales RHO(3,2) y RHO(3,9). Mitsubishi Chemical ha descrito composiciones de RHO con Si/Al > 4,7 en la Patente WO15020014A1 mediante una modificación de la mezcla del procedimiento Chatelain. Reivindican, específicamente, que el cobre y el

5 hierro intercambiaron materiales RHO a estas relaciones Si/Al más altas para aplicaciones de reducción de NO<sub>x</sub>, pero mencionan otros metales de transición, incluido el zinc, en su estado de la técnica anterior. No se menciona la utilización de ninguno de estos materiales en la separación del aire. No se enseñan composiciones de Si/Al inferior con solo cobre, hierro o zinc, y no es obvio que sean estables, basándose en la mayor basicidad de los materiales RHO de Si/Al inferior. En la Patente US5,944,876, Corbin enseña zeolitas RHO con intercambio total y parcial de cadmio (Cd), con Si/Al > 3, incluidas las composiciones de RHO, como mínimo, con 1 catión Cd<sup>2+</sup> por celda unitaria, con una variedad de otros cationes, incluido Zn<sup>2+</sup>. Debido al tamaño de los cationes Cd<sup>2+</sup>, estas composiciones requieren que, como mínimo, un catión, a saber, el catión Cd<sup>2+</sup>, resida en una posición de 8 anillos. Corbin no enseña cómo preparar materiales RHO de Cd con un equilibrio de cationes Zn<sup>2+</sup>. No es obvio que los compuestos RHO con 3 < Si/Al < 5 serían estables si se requiriera < un catión por celda unitaria para ocupar una de las posiciones de 8 anillos, debido a la mayor basicidad de las composiciones de RHO de Si/Al inferior.

10 Se han preparado materiales RHO de Si/Al superior con Si/Al > 5 mediante la utilización de agentes de plantilla excesivos (Ke Q., Sun T., Cheng H., Chen H., Liu X., Wei X., Wang S. Chem Asian J., 2017, 12, 1043).

15 Las zeolitas RHO hidratadas preparadas de este modo cristalizan con una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) centrosimétrica, pero se ha demostrado que esta estructura puede sufrir distorsiones bastante grandes para disminuir la simetría tras la deshidratación y dependiendo del tipo de sustitución de cationes extraestructurales. La distorsión, que se puede observar como una gran contracción de la celda unitaria, está impulsada en gran medida por la distorsión de los 8 anillos de RHO. Corbin y colaboradores han demostrado que los anillos esencialmente circulares no distorsionados de la RHO intercambiada por protones pueden distorsionarse a anillos altamente elípticos al intercambiar cationes pequeños de alta densidad de carga, tales como Ca<sup>2+</sup> y Li<sup>+</sup> (Journal of the American Chemical Society, 1990, 112, 4821).

20 En principio, este mecanismo de distorsión se podría utilizar para ajustar el tamaño, la forma o el diámetro del anillo para adsorber selectivamente ciertos gases respecto a otros mediante procesos de exclusión por tamaño. Este mecanismo ha sido explotado por Corma y colaboradores (Chemical Communications, 2012, 48(2), 215) y Wright y colaboradores (Journal of the American Chemical Society, 2012, 134, 17628) para lograr una gran selectividad en el equilibrio para la adsorción de CO<sub>2</sub> respecto a metano. En la Patente US 7,169,212, Corbin describe la utilización de zeolita RHO de cationes mixtos, Li<sub>7,1</sub>Na<sub>1,93</sub>Cs<sub>0,3</sub>Al<sub>11,7</sub>Si<sub>36,3</sub>O<sub>96</sub>, también especificada en el presente documento por las anotaciones abreviadas de Li<sub>7,1</sub>Na<sub>1,93</sub>Cs<sub>0,3</sub>RHO(3,1) para la separación de oxígeno de nitrógeno en un proceso de PSA. En este último caso, aunque la selectividad cinética para la adsorción de oxígeno frente a nitrógeno es extremadamente alta, el tamaño de los 8 anillos de RHO se ha hecho lo suficientemente pequeño para que la captación de incluso el gas más pequeño, el oxígeno, sea extremadamente lenta y no sea práctica para las aplicaciones de PSA estándar.

25 Varios investigadores mencionan separaciones de O<sub>2</sub> de Ar basadas en equilibrio, pero se han descrito pocas separaciones cinéticas rápidas. La mayoría de estas separaciones cinéticas utilizan tamices moleculares de carbono (CMS), que, por selectividad de tamaño, pueden adsorber O<sub>2</sub> a velocidades aproximadamente 30 veces más rápidas que Ar a temperatura ambiente (Patente US 6,500,235 y S. U. Rege y RT Yang, Adsorption, 2000, vol. 6, 15-22). La Patente US 6,500,235 también menciona la utilización de una estructura organometálica que contiene (MOF) metal de transición. Ambos materiales muestran una captación relativamente lenta y, debido a que estos materiales contienen componentes orgánicos, las corrientes de residuos del proceso de adsorción deben filtrarse si las corrientes deben reciclarse de vuelta a una planta criogénica. Los materiales CMS típicamente no son adecuados para la separación de N<sub>2</sub> de Ar, porque esencialmente no tienen selectividad en el equilibrio y tiene selectividad cinética limitada entre estos dos gases.

30 Solo se han descrito unos pocos materiales zeolíticos para la separación cinética de O<sub>2</sub> de N<sub>2</sub> o Ar a temperatura ambiente. S. Kuznicki, B. Dunn, E. Eyring y D. Hunter (Separation Science and Technology, 2009, 44: 7, págs. 1604-1620) describen la separación cinética de O<sub>2</sub> de Ar utilizando el titanosilicato con intercambio de Ba, Ba-RPZ-3. Las velocidades parecen ser lentas para este material y la selectividad cinética de O<sub>2</sub>/Ar es inferior a 10. S. Farooq (Gas Separations and Purification, vol. 9, No. 3, págs. 205-212) describe la posible utilización de un material 4A modificado, RS-10, de UOP. Este es el único material comercial a base de zeolita que, a temperatura ambiente, muestra selectividad cinética para la adsorción de O<sub>2</sub> respecto a N<sub>2</sub> y Ar comparable a los CMS, a velocidades de captación de O<sub>2</sub> similares a los materiales de CMS.

35 D.W. Breck (Zeolite Molecular Sieves, Robert E. Krieger Publishing Co., 1984) describe la utilización de zeolita 4A a temperaturas subambiente para las separaciones cinéticas de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>/Ar.

40 Kovak et al., en la Patente US5,159,816 mencionan la utilización de una lista de adsorbentes de zeolita que incluyen 5A, 4A, mordenita, 13X y chabazita para eliminar N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> de Ar en un proceso de TSA criogénica.

45 Por lo tanto, sigue siendo deseable desarrollar procesos de adsorción que sean útiles para la separación de O<sub>2</sub> de mezclas, tales como las que contienen también N<sub>2</sub> y/o Ar, que tienen, como mínimo, una recuperación comparable a los procesos existentes que utilizan materiales de CMS, pero que son capaces de operar a velocidades de adsorción y desorción mucho más altas. También sigue siendo deseable desarrollar procesos que sean útiles también para la

eliminación de bajos niveles de N<sub>2</sub> de Ar.

#### CARACTERÍSTICAS

5 En el presente documento se dan a conocer nuevos procesos de adsorción que utilizan composiciones de zeolita RHO que pretenden abordar los objetivos anteriores y/u otros. En el presente documento también se dan a conocer nuevas composiciones de zeolita RHO, útiles en los procesos anteriores y otros, tales como para la eliminación de CO<sub>2</sub> del metano. En el presente documento también se dan a conocer nuevos procedimientos de preparación de composiciones de zeolita RHO.

10 En un aspecto de la presente invención, tal como se da a conocer en el presente documento, se da a conocer un proceso de adsorción de oxígeno a partir de una corriente de alimentación que contiene oxígeno, que comprende hacer pasar la corriente de alimentación a través de un lecho de un adsorbente selectivo para oxígeno para adsorber oxígeno a partir de la corriente de alimentación, produciendo de este modo una corriente de producto empobrecida en oxígeno, en el que el adsorbente comprende una zeolita RHO que tiene una relación Si/Al de 3,2 a 4,5 y que contiene cationes extraestructurales no protónicos, en el que el tamaño, el número y la carga de los cationes extraestructurales que están presentes en la zeolita son tales que se requieren 1,8 o menos y, más preferentemente, 1,6 o menos cationes extraestructurales no protónicos por celda unitaria para ocupar sitios de 8 anillos, y en el que la zeolita tiene una longitud de eje de celda unitaria de 14,23 Å a 14,55 Å, más preferentemente, de 14,23 Å a 14,50 Å o de 14,30 Å a 14,45 Å. En este proceso, los cationes extraestructurales no protónicos comprenden cationes Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> y/o Zn<sup>2+</sup>. Preferentemente, la zeolita contiene, como máximo, 6 protones por celda unitaria y, más preferentemente, como máximo, 5 o 4 o 3 protones por celda unitaria. En realizaciones preferentes, el proceso es un proceso de adsorción por oscilación de presión (PSA).

25 En otro aspecto de la presente invención, tal como se da a conocer en el presente documento, se da a conocer un proceso de adsorción de oxígeno y nitrógeno a partir de una corriente de alimentación que comprende oxígeno, nitrógeno y argón, que comprende hacer pasar la corriente de alimentación a través de uno o más lechos de adsorbente que comprenden un primer adsorbente selectivo para que el nitrógeno adsorba nitrógeno a partir de la corriente de alimentación y un segundo adsorbente selectivo para oxígeno para adsorber oxígeno a partir de la corriente de alimentación, produciendo, de este modo, una corriente de producto enriquecida en argón y empobrecida en oxígeno y nitrógeno. El segundo adsorbente comprende una zeolita RHO que tiene una relación Si/Al de 3,2 a 4,5 y que contiene cationes extraestructurales no protónicos, en el que el tamaño, número y carga de los cationes extraestructurales que están presentes en dicha zeolita RHO son tales que se requieren 1,8 o menos y, más preferentemente, 1,6 o menos cationes extraestructurales no protónicos por celda unitaria para ocupar sitios de 8 anillos, y en el que la zeolita tiene una longitud de eje de celda unitaria de 14,23 Å a 14,55 Å, más preferentemente, de 14,23 Å a 14,50 Å o de 14,30 Å a 14,45 Å, en el que los cationes extraestructurales no protónicos comprenden cationes Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> y/o Zn<sup>2+</sup>, y en el que la zeolita contiene preferentemente, como máximo, 6 protones por celda unitaria, y más preferentemente, como máximo, 5 o 4 o 3 protones por celda unitaria. El primer adsorbente tiene, preferentemente, una constante de la Ley de Henry para nitrógeno de 0,5 a 3,0 mmol/g/bar a 37,78 °C. En realizaciones preferentes, el proceso es un proceso de adsorción por oscilación de presión (PSA).

Por consiguiente, la presente invención incluye los siguientes aspectos (denominados aspectos 1 a 20):

45 Aspecto 1. Un proceso de adsorción de oxígeno a partir de una corriente de alimentación que contiene oxígeno, que comprende hacer pasar la corriente de alimentación a través de un lecho de un adsorbente selectivo para oxígeno para adsorber oxígeno a partir de la corriente de alimentación, produciendo así una corriente de producto empobrecida en oxígeno, en el que el adsorbente comprende una zeolita RHO que tiene una relación Si/Al de 3,2 a 4,5 y que contiene cationes extraestructurales no protónicos, en el que el tamaño, el número y la carga de los cationes extraestructurales que están presentes en la zeolita son tales que se requieren 1,8 o menos cationes extraestructurales no protónicos por celda unitaria para ocupar sitios de 8 anillos, y en el que la zeolita tiene una longitud de eje de celda unitaria de 14,23 Å a 14,55 Å. En este proceso, los cationes extraestructurales no protónicos comprenden cationes Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> y/o Zn<sup>2+</sup>.

50 Aspecto 2. El proceso del aspecto 1, en el que la corriente de alimentación comprende oxígeno y uno o ambos de nitrógeno y argón, y la corriente de producto está empobrecida en oxígeno y enriquecida en uno o ambos de nitrógeno y argón.

60 Aspecto 3. El proceso del aspecto 1 o 2, en el que el tamaño, el número y la carga de los cationes extraestructurales que están presentes en la zeolita son tales que se requieren 1,6 o menos, o 1,4 o menos, o 1,2 o menos, o 1,0 o menos cationes extraestructurales no protónicos por celda unitaria para ocupar sitios de 8 anillos.

Aspecto 4. El proceso de cualquiera de los aspectos 1 o 3, en el que la zeolita contiene, como máximo, 6 protones por celda unitaria y, más preferentemente, como máximo, 5 protones por celda unitaria.

65 Aspecto 5. El proceso de cualquiera de los aspectos 1 a 4, en el que la zeolita contiene, como máximo, 4 protones

por celda unitaria.

Aspecto 6. El proceso de cualquiera de los aspectos 1 a 5, en el que la zeolita contiene, como máximo, 3 protones por celda unitaria.

Aspecto 7. El proceso de cualquiera de los aspectos 1 a 6, en el que la zeolita tiene una longitud de eje de celda unitaria de 14,23A a 14,50A.

Aspecto 8. El proceso de cualquiera de los aspectos 1 a 7, en el que la zeolita tiene una longitud de eje de celda unitaria de 14,30A a 14,45A.

Aspecto 9. El proceso de cualquiera de los aspectos 1 a 8, en el que la zeolita tiene una relación Si/Al de 3,6 a 4,2.

Aspecto 10. El proceso de cualquiera de los aspectos 1 a 9, en el que los cationes extraestructurales no protónicos comprenden cationes  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y/o  $\text{Zn}^{2+}$ .

Aspecto 11. El proceso de cualquiera de los aspectos 1 a 10, en el que los cationes extraestructurales no protónicos comprenden cationes  $\text{Li}^+$  y/o  $\text{Zn}^{2+}$ .

Aspecto 12. El proceso del aspecto 11, en el que dichos cationes  $\text{Li}^+$  y/o  $\text{Zn}^{2+}$  constituyen la mayoría de los cationes extraestructurales no protónicos que están presentes por celda unitaria.

Aspecto 13. El proceso del aspecto 11 o 12, en el que dichos cationes  $\text{Li}^+$  y/o  $\text{Zn}^{2+}$  constituyen, como mínimo, el 60 % y, más preferentemente, como mínimo, el 70 % de los cationes extraestructurales no protónicos que están presentes por celda unitaria.

Aspecto 14. El proceso de cualquiera de los aspectos 11 a 13, en el que dichos cationes  $\text{Li}^+$  y/o  $\text{Zn}^{2+}$  constituyen, como mínimo, el 80 % o, como mínimo, el 90 % de los cationes extraestructurales no protónicos que están presentes por celda unitaria.

Aspecto 15. El proceso de cualquiera de los aspectos 1 o 14, en el que la zeolita se selecciona entre  $\text{H}_6\text{Li}_{5,4}\text{RHO}(3,2)$ ,  $\text{Li}_{9,0}\text{K}_{0,8}\text{RHO}(3,9)$ ,  $\text{Li}_{9,0}\text{Na}_{0,8}\text{RHO}(3,9)$ ,  $\text{Li}_{8,3}\text{CS}_{1,5}\text{RHO}(3,9)$ ,  $\text{Li}_{8,0}\text{Zn}_{1,7}\text{RHO}(3,2)$ ,  $\text{Zn}_{4,1}\text{Na}_{1,6}\text{RHO}(3,9)$ ,  $\text{Li}_{9,2}\text{H}_{0,6}\text{RHO}(3,9)$ ,  $\text{Li}_{9,2}\text{RHO}(4,2)$ ,  $\text{Li}_{6,0}\text{H}_{1,8}\text{Zn}_{1,0}\text{Na}_{0,6}\text{RHO}(3,6)$ ,  $\text{Li}_{7,8}\text{H}_{2,0}\text{RHO}(3,9)$ ,  $\text{Li}_{6,8}\text{H}_{3,0}\text{RHO}(3,9)$  y  $\text{Li}_{5,8}\text{H}_{4,0}\text{RHO}(3,9)$ .

Aspecto 16. El proceso de cualquiera de los aspectos 1 a 15, en el que el proceso es un proceso de PSA que comprende una etapa de adsorción realizada a presión elevada en la que la corriente de alimentación se hace pasar a través de un lecho del adsorbente que comprende la zeolita RHO para adsorber oxígeno a partir de la corriente de alimentación, y una etapa de desorción realizada a presión reducida en la que el oxígeno de la etapa de adsorción anterior se desorbe del lecho para regenerar el lecho para la siguiente etapa de adsorción.

Aspecto 17. El proceso de cualquiera de los aspectos 1 a 16, en el que el proceso es un proceso de adsorción de oxígeno y nitrógeno a partir de una corriente de alimentación que comprende oxígeno, nitrógeno y argón, que comprende hacer pasar la corriente de alimentación a través de uno o más lechos de adsorbente que comprenden un primer adsorbente selectivo para nitrógeno para adsorber nitrógeno a partir de la corriente de alimentación y un segundo adsorbente que comprende la zeolita RHO para adsorber oxígeno a partir de la corriente de alimentación, produciendo así una corriente de producto enriquecida en argón y empobrecida en oxígeno y nitrógeno.

Aspecto 18. El proceso del aspecto 17, en el que el primer adsorbente tiene una constante de la Ley de Henry para nitrógeno de 0,5 a 3,0 mmol/g/bar a 37,78 °C.

Aspecto 19. El proceso de cualquiera de los aspectos 17 o 18, en el que el proceso es un proceso de PSA que comprende una etapa de adsorción realizada a presión elevada en la que la corriente de alimentación hace pasar a través de un lecho de adsorbente que comprende los primer y segundo adsorbentes para adsorber nitrógeno y oxígeno, respectivamente, produciendo, de este modo, una corriente de producto enriquecida en argón y empobrecida en oxígeno y nitrógeno, y una etapa de desorción realizada a presión reducida en la que el oxígeno y el nitrógeno de la etapa de adsorción anterior se desorben del lecho para regenerar el lecho para la siguiente etapa de adsorción.

Aspecto 20. El proceso del aspecto 19, en el que el lecho de adsorbente comprende una primera capa que comprende el primer adsorbente y una segunda capa que comprende el segundo adsorbente, estando las primera y segunda capas dispuestas de modo que durante la etapa de adsorción la corriente de alimentación pasa a través de la primera capa y entra en contacto con el primer adsorbente para la adsorción de nitrógeno antes de pasar a través de la segunda capa y entrar en contacto con el segundo adsorbente para la adsorción de oxígeno.

## DESCRIPCIÓN BREVE DE LOS DIBUJOS

5 La figura 1 es un gráfico de la velocidad de captación de O<sub>2</sub> y la selectividad cinética de O<sub>2</sub> frente a N<sub>2</sub> representadas gráficamente contra el nivel de intercambio de protones en Li<sub>9,0</sub>Na<sub>0,8</sub>RHO(3,9). <sup>a</sup>Durante el intercambio de H<sup>+</sup> completo de RHO(3,9) se produce cierta desaluminación del armazón que da como resultado una Si/Al de 4,2, o H<sub>9,2</sub>RHO(4,2)

10 La figura 2 es un gráfico de la velocidad de captación de O<sub>2</sub> y la selectividad cinética de O<sub>2</sub> frente a Ar representadas gráficamente contra el nivel de intercambio de protones en Li<sub>9,0</sub>Na<sub>0,8</sub>RHO(3,9). <sup>a</sup>Durante el intercambio de H<sup>+</sup> completo de RHO(3,9), se produce cierta desaluminación del armazón que da como resultado una Si/Al de 4,2, o H<sub>9,2</sub>RHO(4,2).

15 La figura 3 es un gráfico que muestra la variación en D/r<sup>2</sup> de O<sub>2</sub> y selectividad cinética de O<sub>2</sub>/Ar con cambio en el eje de la celda unitaria de RHO para composiciones de RHO seleccionadas.

La figura 4a es un gráfico que muestra datos de isoterma medidos hasta 10 atm para O<sub>2</sub> y Ar en Li<sub>5,2</sub>Zn<sub>1,8</sub>H<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>RHO(3,9) a tres temperaturas.

20 La figura 4b es un gráfico que muestra datos de isoterma medidos hasta 1 atm para O<sub>2</sub> y Ar en Li<sub>5,2</sub>Zn<sub>1,8</sub>H<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>RHO(3,9) a tres temperaturas.

25 La figura 5 es un gráfico de selectividad en el equilibrio de O<sub>2</sub> frente a N<sub>2</sub> representada gráficamente contra el nivel de intercambio de protones a partir de Li<sub>9,0</sub>Na<sub>0,8</sub>RHO(3,9). <sup>a</sup>Durante el intercambio de H<sup>+</sup> completo de RHO(3,9), se produce una cierta desaluminación del armazón que da como resultado una Si/Al de 4,2, o H<sub>9,2</sub>RHO(4,2).

30 La figura 6 es un gráfico de selectividad cinética de O<sub>2</sub> frente a N<sub>2</sub> representada gráficamente contra la velocidad de captación de O<sub>2</sub> para una gama de zeolitas RHO y de la bibliografía. <sup>a</sup>S. Farooq, Gas Separations and Purification, Vol. 9, No. 3, págs. 205-212. <sup>b</sup>S. Kuznicki, B. Dunn, E Eyring y D. Hunter, Separation Science and Technology 2009, 44:7, págs. 1604-1620.

35 La figura 7 es un gráfico de selectividad cinética de O<sub>2</sub> frente a Ar representada gráficamente contra la velocidad de captación de O<sub>2</sub> para una gama de zeolitas RHO y de la bibliografía. S. Farooq, Gas Separations and Purification, vol. 9, No. 3, págs. 205-212. <sup>b</sup>S. Kuznicki, B. Dunn, E Eyring y D. Hunter, Separation Science and Technology 2009, 44: 7, págs. 1604-1620.

La figura 8 es un gráfico que muestra las isotermas de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> a 5, 23 y 45 °C en Li<sub>6,8</sub>H<sub>3,0</sub>RHO(3,9).

La figura 9 es un gráfico que muestra las isotermas de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> a 5, 23 y 45 °C en Li<sub>5,2</sub>Zn<sub>1,8</sub>H<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>RHO(3,9).

40 La figura 10 es un gráfico que muestra las isotermas de O<sub>2</sub> y Ar a 5, 23 y 45 °C en Li<sub>9,5</sub>Na<sub>1,6</sub>Cs<sub>0,3</sub>RHO(3,2).

La figura 11 es un gráfico que muestra las isotermas de N<sub>2</sub> y Ar a 23 y 45 °C en Zn<sub>4,1</sub>Na<sub>1,6</sub>RHO(3,9).

45 La figura 12 es un esquema que muestra el funcionamiento de un ciclo de PSA de Ar de múltiples etapas de 2 lechos. En este contexto F (F1, F2 y F3): alimentación, CoD: despresurización a favor de corriente, I (I1, I2 e I3): inactivo, EQD1: despresurización por igualación 1, DEQD2: despresurización por igualación doble 2, DEQD3: despresurización por igualación doble 3, CnD (CnD1 y CnD2): despresurización a contracorriente, PU (PU1 y PU2): purga del producto, RP (RP1, RP2 y RP3): represurización del producto, EQR1: represurización por igualación superior 1, DEQR2: represurización por igualación doble 2, DEQR3: represurización por igualación doble 3.

50 La figura 13 representa los resultados de una comparación de la recuperación de Ar y la productividad en el tipo de adsorbente RHO y CMS. El eje x representa la concentración de impureza de O<sub>2</sub> en el producto.

55 La figura 14 representa los resultados de un estudio de sensibilidad que utiliza una configuración de estratificación en la que la capa en equilibrio selectiva de N<sub>2</sub> se coloca en el extremo de alimentación seguida de una capa cinética selectiva de O<sub>2</sub> en el extremo del producto.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA

60 La siguiente descripción detallada da a conocer solamente realizaciones de ejemplo preferentes, y no pretende limitar el alcance, la aplicabilidad o la configuración de la presente invención. En su lugar, la siguiente descripción detallada de las realizaciones de ejemplo preferentes proporcionará a los expertos en la materia una descripción que permite implementar las realizaciones de ejemplo preferentes de la presente invención, entendiéndose que se pueden realizar diversos cambios en la función y disposición de los elementos sin apartarse del alcance de la presente invención reivindicada.

Los artículos “un” y “una”, tal como se utilizan en el presente documento, significan uno o más cuando se aplican a cualquier característica en las realizaciones de la presente invención descrita en la memoria descriptiva y las reivindicaciones. La utilización de “un” y “una” no limita el significado a una sola característica a menos que dicho límite se establezca específicamente. El artículo “el”, “la”, “los”, “las” precediendo a sustantivos singulares o plurales o frases nominales denota una característica específica particular o características específicas particulares y puede tener una connotación singular o plural dependiendo del contexto en el que se utilice.

Tal como se utilizan en el presente documento, “primera”, “segunda”, “tercera”, etc., se utilizan para distinguir entre una pluralidad de etapas y/o características, y no es indicativo del número total, o la posición relativa en el tiempo y/o el espacio a menos que se indique expresamente como tal.

Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión “que comprende” significa que consiste en o que incluye.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término “y/o” colocado entre una primera entidad y una segunda entidad incluye cualquiera de los significados de (1) solo la primera entidad, (2) solo la segunda entidad y (3) la primera entidad y la segunda entidad. El término “y/o” colocado entre las dos últimas entidades de una lista de 3 o más entidades significa, como mínimo, una de las entidades en la lista, incluida cualquier combinación específica de entidades en esta lista. Por ejemplo, “A, B y/o C” tiene el mismo significado que “A y/o B y/o C” y comprende las siguientes combinaciones de A, B y C: (1) solo A, (2) solo B, (3) solo C, (4) A y B y no C, (5) A y C y no B, (6) B y C y no A, y (7) A y B y C.

Tal como entenderán los expertos en la materia, las estructuras de zeolita a menudo se definen en términos de armazones estructurales extendidos de tetraedros enlazados a oxígeno (L. Pauling, “The Nature of the Chemical Bond”, 3ª edición, Cornell University Press, Ithaca, 1960.; D.W. Breck, “Zeolite Molecular Sieves”, Robert E. Krieger Publishing Co., 1984). En el armazón tetraédrico extendido, los denominados “cationes estructurales” del armazón estructural (es decir, cationes de silicio,  $\text{Si}^{4+}$  y aluminio,  $\text{Al}^{3+}$ ) están rodeados de aniones de oxígeno,  $\text{O}^{2-}$ , en las cuatro esquinas de un tetraedro. Cuando la carga del catión estructural es “4+”, como es el caso cuando el catión estructural es el catión de silicio, la neutralidad de carga del armazón tetraédrico extendido se mantiene compartiendo cada uno de los aniones de oxígeno entre, de promedio, dos tetraedros, siendo cada tetraedro un “ $\text{SiO}_4$ ” de carga neutra. Por el contrario, cuando la carga del catión estructural es “3+”, como es el caso en el que el catión estructural es el catión de aluminio, el reparto similar de aniones de oxígeno entre, de promedio, dos tetraedros, causa que cada tetraedro centrado en aluminio se cargue negativamente, es decir, “ $\text{AlO}_4^-$ ”. La carga negativa resultante en el armazón polianiónico  $[(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})\text{O}_2]^{x-}$  se equilibra con los llamados “cationes extraestructurales” que están ubicados en sitios intersticiales o no estructurales en la estructura extendida. Estos cationes extraestructurales de equilibrio de carga (que a menudo también se denominan “cationes no estructurales”) a menudo se pueden intercambiar con otros cationes mediante procedimientos de intercambio catiónico estándar. Los cationes extraestructurales de ejemplo incluyen cationes de metales alcalinos y alcalinotérreos, cationes de metales de transición y protones (es decir, cationes de hidrógeno).

Tal como también entenderán los expertos en la materia, aunque los cationes extraestructurales y los cationes estructurales presentes en una zeolita se denominan (como es habitual en el sector) cationes, sus interacciones con los aniones estructurales de oxígeno de la zeolita no son, en la práctica, completamente iónicas. La unión de los cationes de silicio y aluminio estructurales a los aniones de oxígeno es suficientemente covalente para que estos cationes estructurales no sean fácilmente intercambiables con otros cationes mediante procedimientos estándar de intercambio catiónico. Con respecto a los cationes extraestructurales, es probable que los cationes más pequeños y de mayor densidad de carga, tales como  $\text{Li}^+$  o  $\text{Ca}^{2+}$ , que crean distorsiones más grandes en la estructura RHO que los cationes más grandes y de menor densidad de carga, tales como  $\text{K}^+$  y  $\text{Cs}^+$ , lo hagan, en parte, como resultado de una mayor interacción covalente con iones de oxígeno estructurales. También en lo que respecta a los cationes extraestructurales, el catión de hidrógeno o el protón pueden desempeñar su papel en el equilibrio de la carga negativa de la estructura formando un enlace relativamente covalente con el anión de oxígeno estructural (y de hecho se ha planteado la hipótesis de que, en la práctica, dichos protones se asocian con dichos aniones de oxígeno en forma de grupos hidroxilo estructurales; DW Breck, Zeolite Molecular Sieves, Robert E. Krieger Publishing Co., 1984).

Tal como se señaló anteriormente, las zeolitas RHO cristalizan con una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) centrosimétrica, y en su forma inicialmente sintetizada contienen cationes de sodio y cesio. Sin embargo, la deshidratación y/o el intercambio catiónico (es decir, la sustitución de los cationes de sodio y cesio inicialmente presentes con otros cationes extraestructurales) puede dar como resultado la distorsión de la estructura de celda unitaria cúbica. Tal como se utiliza en el presente documento, y a menos que se indique lo contrario, el término “zeolita RHO” sin ningún calificador adicional abarca tanto las zeolitas RHO en su forma sintetizada inicialmente como las zeolitas RHO que se han deshidratado y/o sometido a intercambio catiónico.

Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión “catión extraestructural no protónico” se refiere a cualquier catión extraestructural que no sea un protón (catión de hidrógeno). A menos que se indique lo contrario, todas las referencias a los números de cationes extraestructurales no protónicos que están presentes por celda unitaria indican el número total de cationes extraestructurales no protónicos (de todos los tipos) redondeado a un

decimal. Por tanto, el requisito de que existan “1,6 o menos cationes extraestructurales no protónicos por celda unitaria que se requieren para ocupar sitios de 8 anillos” indica que el número máximo, redondeado a un decimal, de cationes extraestructurales no protónicos por celda unitaria que pueden requerirse para ocupar sitios de 8 anillos son 1,6 cationes extraestructurales no protónicos en total.

A menos que se indique lo contrario, todas las referencias al número de protones que están presentes por celda unitaria indican el número de protones redondeado a un decimal. Por lo tanto, un requisito de que “la zeolita contenga, como máximo, 3 protones por celda unitaria” indica que la zeolita contiene, como máximo, 3,0 protones por celda unitaria (redondeado a un decimal), y por lo tanto abarca también zeolitas que no contienen protones, pero excluye las zeolitas que contienen 3,1 protones o más por celda unitaria.

El contenido de cationes extraestructurales de una zeolita, es decir, los números y tipos de cationes extraestructurales (incluyendo cualquier protón) que están presentes por celda unitaria, se puede determinar mediante técnicas experimentales estándar. Por ejemplo, el contenido de cationes extraestructurales de una zeolita puede determinarse mediante análisis elemental del sólido mediante espectroscopía por dispersión de energía (EDX) o mediante la disolución de una muestra y el análisis de la solución utilizando espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), tal como también se describe en la sección experimental, más adelante. Cuando el análisis de una zeolita por EDX o ICP-OES indica que la carga negativa por celda unitaria de la zeolita no está completamente equilibrada por los cationes extraestructurales no protónicos identificados como presentes, se supone que la carga negativa restante por celda unitaria está equilibrada por protones.

A menos que se indique lo contrario, todas las referencias en el presente documento a relaciones de silicio respecto a aluminio (Si/Al) indican relaciones Si/Al redondeadas a un decimal. La relación Si/Al de una zeolita se puede determinar, por ejemplo, utilizando RMN de  $^{29}\text{Si}$  en estado sólido. En la sección experimental, más adelante, se dan a conocer detalles adicionales de técnicas de RMN de  $^{29}\text{Si}$  en estado sólido adecuadas y procedimientos para determinar la relación Si/Al de una zeolita a partir de los datos de RMN resultantes.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término “mayoría” significa más del 50 %. Por tanto, la referencia en el presente documento a uno o más cationes que constituyen la mayoría de los cationes extraestructurales no protónicos que están presentes por celda unitaria de una zeolita RHO indica que dicho catión o cationes, en su totalidad, constituyen más del 50 % de todos los cationes extraestructurales no protónicos que están presentes por celda unitaria de la zeolita RHO.

Tal como se utilizan en el presente documento, todas las referencias a porcentajes de cationes que están o deben estar presentes por celda unitaria indican porcentaje atómico (% at.) a menos que se indique lo contrario. Por tanto, la referencia en el presente documento a uno o más cationes que constituyen, como mínimo, el “X” % de los cationes extraestructurales no protónicos que se presentan por celda unitaria de una zeolita RHO indica que dicho catión o cationes, en su totalidad, constituyen igual a o mayor que el X % at. de todos los cationes extraestructurales no protónicos que están presentes por celda unitaria de la zeolita RHO. Por ejemplo, en la zeolita  $\text{Li}_{6,0}\text{H}_{1,8}\text{Zn}_{1,0}\text{Na}_{0,6}\text{RHO}(3,6)$  hay 7,6 cationes extraestructurales no protónicos por celda unitaria, de los cuales 7,0 en total son cationes  $\text{Li}^+$  o  $\text{Zn}^{2+}$ ; por tanto, en esta composición, los cationes  $\text{Li}^+$  o  $\text{Zn}^{2+}$  constituyen el 92,1 % at. de los cationes extraestructurales no protónicos que están presentes por celda unitaria, por lo que esta composición cumpliría un requisito de que “como mínimo, el 90 % de los cationes extraestructurales no protónicos que están presentes sean cationes  $\text{Li}^+$  o  $\text{Zn}^{2+}$ ”.

Tal como se utilizan en el presente documento, todas las referencias a una zeolita utilizando la designación RHO(X,X), en la que “X,X” es un número, indican una zeolita RHO que tiene una relación de silicio respecto a aluminio que es X,X (redondeado a un decimal). Por tanto, tal como se indicó anteriormente, la zeolita RHO de cationes mixtos conocida de la técnica anterior  $\text{Li}_{7,1}\text{Na}_{1,93}\text{Cs}_{0,3}\text{Al}_{11,7}\text{Si}_{36,3}\text{O}_{96}$ , que tiene una relación de silicio respecto a aluminio (Si/Al) de  $36,3/11,7 = 3,1025641$ , también se puede denominar  $\text{Li}_{7,1}\text{Na}_{1,93}\text{Cs}_{0,3}\text{RHO}(3,1)$ .

A menos que se indique lo contrario, todas las referencias a la longitud de eje de celda unitaria de una zeolita RHO indican la longitud de eje de celda unitaria de la zeolita RHO cuando se deshidrata y medida y determinada utilizando difracción de rayos X (XRD). En la sección experimental, más adelante, se dan a conocer detalles adicionales de técnicas y procedimientos de XRD adecuados para determinar el eje de longitud de celda unitaria de una zeolita RHO a partir de los datos de XRD resultantes. Por ejemplo, la longitud de eje de celda unitaria de una muestra deshidratada de zeolita RHO se puede determinar mediante refinamiento de Rietveld contra los datos de XRD. A menos que se indique lo contrario, todas las referencias en el presente documento a las longitudes de eje de celda unitaria de una zeolita RHO indican la longitud de eje de celda unitaria redondeada a dos decimales.

Tal como es bien sabido, los procesos de adsorción por oscilación de presión (PSA) comprenden una etapa de adsorción en la que la corriente de alimentación que contiene la sustancia o sustancias a adsorber se hace pasar a través de un lecho de adsorbente a una presión elevada, y una etapa de desorción en la que las sustancias adsorbidas en la etapa de adsorción anterior se desorben del lecho a presión reducida. En este contexto, las expresiones “presión elevada” y “presión reducida” se refieren solo a las presiones relativas en el lecho durante las dos etapas, es decir, la presión durante la etapa de adsorción es elevada con respecto a la presión durante la etapa

de desorción pero, de otro modo, puede ser de cualquier presión adecuada para llevar a cabo la etapa de adsorción, y la presión durante la etapa de desorción se reduce en relación con la presión durante la etapa de adsorción pero, de otra manera, puede ser de cualquier presión adecuada para llevar a cabo las etapas de desorción. Las presiones y ciclos operativos adecuados para llevar a cabo la PSA son bien conocidos por los expertos en la materia.

En el presente documento se dan a conocer procesos y en particular procesos de PSA, de adsorción de oxígeno a partir de una corriente de alimentación que contiene oxígeno, que comprenden hacer pasar la corriente de alimentación a través de un lecho de un adsorbente selectivo para oxígeno para adsorber oxígeno a partir de la corriente de alimentación, produciendo, de este modo, una corriente de producto empobrecida en oxígeno, en los que el adsorbente comprende una zeolita RHO que tiene una relación Si/Al de 3,2 a 4,5 y que contiene cationes extraestructurales no protónicos, en los que el tamaño, número y carga de los cationes extraestructurales que están presentes en la zeolita es tal que se requieren 1,8 o menos cationes extraestructurales no protónicos por celda unitaria para ocupar sitios de 8 anillos, y en los que la zeolita tiene una longitud de eje de celda unitaria de 14,23 Å a 14,55Å.

Dichas zeolitas RHO utilizadas en estos procesos demuestran una productividad, capacidad y/o propiedades regenerativas mejoradas a temperaturas ambiente (de 0 a 50 °C) y subambiente (< 0 °C). Los inventores de la presente invención han observado que, sorprendentemente, dichas zeolitas RHO son adecuadas para la separación rápida de O<sub>2</sub> de Ar. Las composiciones son muy adecuadas para utilización en técnicas de adsorción por oscilación de presión a temperaturas ambiente (0 °C a 50 °C) y se cree que serían eficaces a temperaturas frías en el proceso descrito por la Patente US 15/049704, METHOD FOR ARGON PRODUCTION VIA COLD PRESSURE SWING ADSORPTION (Patente US 9,708,188). Además de su utilización en dichos procesos, estas y otras zeolitas RHO descritas en el presente documento pueden ser adecuadas en algunos casos para aplicaciones de PSA de Ar o N<sub>2</sub>, así como para la mejora de metano, es decir, la eliminación de CO<sub>2</sub> del metano.

Sin pretender estar limitados por la teoría, se cree que las zeolitas RHO descritas en el presente documento logran sus propiedades de adsorción deseables basándose en la naturaleza de las aberturas de 8 anillos de estas estructuras, a través de las cuales las moléculas de gas deben pasar para entrar en las jaulas de RHO. En las RHO, estos anillos son muy flexibles y pueden sufrir una distorsión significativa de circulares a altamente elípticos dependiendo del sitio y tipo de catión extraestructural. La optimización de los sitios de cationes extraestructurales, así como la generación de aberturas de 8 anillos elípticas, son probablemente factores importantes para permitir la captación muy rápida de moléculas de oxígeno alargadas frente a la captación lenta de átomos de argón esféricos.

Los cationes extraestructurales en las zeolitas RHO pueden ocupar, como mínimo, uno de los tres sitios diferentes en la jaula de celda unitaria. Se sabe que los cationes pequeños, comparables en tamaño a Li<sup>+</sup>, es decir, aquellos con un radio catiónico de 6 coordenadas, según lo definido por Shannon (R. D. Shannon, Acta Cryst. 1976, A32, 751-767.) de 0,8 Å e inferior, pueden residir en aberturas de 6 anillos dentro de la jaula de celda unitaria. Hay 8 de estos sitios por celda unitaria RHO en cualquier composición de RHO con Si/Al de 5 o inferior. Los cationes más pequeños, de 0,8 Å e inferior, también pueden ocupar uno de los 12 sitios en el centro de las aberturas individuales de 8 anillos, y se requerirá que ocupen esos sitios si los ocho sitios de 6 anillos ya están llenos. Además de Li<sup>+</sup>, los ejemplos de cationes con radios catiónicos de Shannon de 6 coordenadas menores a 0,8 Å son Mg<sup>2+</sup> y cationes divalentes de la serie de transición de la primera fila y, más específicamente, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup>.

Los cationes de tamaño intermedio, es decir, aquellos con un radio de cationes de Shannon de 6 coordenadas de 0,8 a aproximadamente 1,3 Å, pueden residir en uno de los 12 sitios en el centro de las aberturas individuales de 8 anillos y, en algunos casos, en uno de los 6 sitios en el centro de dos ventanas de 8 anillos en la celda unitaria RHO. No pueden caber en los sitios de 6 anillos en condiciones ambientales, es decir, entre 0 y 50 °C. Como ejemplo, en la Patente US5,944,876, Corbin enseña zeolitas RHO intercambiadas total y parcialmente con Cd, con Si/Al > 3, incluidas composiciones de RHO, como mínimo, con 1 catión Cd<sup>2+</sup> por celda unitaria, con una variedad de otros cationes. Debido al tamaño de los cationes Cd<sup>2+</sup>, estas composiciones requieren, como mínimo, un catión, a saber, el catión Cd<sup>2+</sup> para residir en una posición de 8 anillos.

Los cationes más grandes con un radio de cationes de Shannon de 6 coordenadas mayor que 1,3 Å, incluido Cs<sup>+</sup>, que se requiere en el proceso de cristalización de RHO, ocupan uno de los 6 sitios en el centro de dos ventanas de 8 anillos en la celda unitaria de RHO.

Los cationes monovalentes pequeños, tales como Li<sup>+</sup>, son muy electropositivos y se ha demostrado que causan grandes distorsiones elípticas en las aberturas de 8 anillos. Los cationes divalentes más grandes, tales como Ca<sup>2+</sup> y Cd<sup>2+</sup> también son muy electropositivos y se ha demostrado que causan distorsiones aún mayores de las aberturas de 8 anillos. En contraste, los protones muy pequeños, o cationes H<sup>+</sup>, no causan distorsión de los 8 anillos de RHO, supuestamente porque se unen directamente a uno de los átomos de oxígeno de la zeolita.

Se ha sugerido que, aunque los cationes Ca<sup>2+</sup> más grandes distorsionan y bloquean las aberturas de 8 anillos, inhibiendo así la captación de gas, los cationes Li<sup>+</sup> más pequeños, aunque aún distorsionan los 8 anillos, podrían dejar suficientes de los 8 anillos abiertos para permitir aún cierta captación de gas. Este concepto fue demostrado, en parte, por Corbin en la Patente US 7,169,212, quien demostró que Li<sub>7,1</sub>Na<sub>1,93</sub>Cs<sub>0,3</sub>RHO(3,1) podía adsorber O<sub>2</sub>

con la exclusión efectiva de N<sub>2</sub>. Desafortunadamente, la velocidad de captación de O<sub>2</sub> de este material es extremadamente lenta y demasiado lenta para las aplicaciones de PSA. Aunque no se presentan datos estructurales detallados con posiciones de cationes para este material, se puede deducir que, como mínimo, 2,23 de los cationes no protónicos deben ocupar posiciones de bloqueo de 8 anillos. Los cationes de sodio y cesio son demasiado grandes para caber en 6 anillos y llenan un total de 2,23 de las posiciones de 8 anillos por celda unitaria. El equilibrio catiónico completo no se describe para este material, y es posible que cationes no protónicos adicionales se vean obligados a residir en los 8 anillos. Si el equilibrio catiónico se completara con cationes monovalentes que no fueran protones, se requeriría que hasta 3,7 cationes residieran en 8 anillos. Independientemente, la velocidad de captación de O<sub>2</sub> descrita es muy lenta y es consistente con que, como mínimo, 2,2 cationes no protónicos se vean obligados a residir en los 8 anillos de esta composición, basándose en otros ejemplos comparativos.

Como ejemplo comparativo, se preparó Li<sub>9,5</sub>Na<sub>1,6</sub>Cs<sub>0,3</sub>RHO(3,2), que nominalmente contiene el mismo número de cationes/celda unitaria que el material descrito por Corbin, y su objetivo era lograr el mismo número de cationes Na<sup>+</sup> y Cs<sup>+</sup>. En esta composición, se puede deducir que, como mínimo, 3,4 de los cationes deben ocupar posiciones de bloqueo de 8 anillos. Los cationes de sodio y cesio son demasiado grandes para caber en 6 anillos y llenan un total de 1,9 de las posiciones de 8 anillos por celda unitaria. De los 9,5 cationes Li<sup>+</sup> por celda unitaria, una vez que las 8 posiciones de 6 anillos están ocupadas, 1,5 deben ir en posiciones de 8 anillos, lo que hace un total de 3,4 cationes en posiciones de 8 anillos en esta celda unitaria. Este material mostró un comportamiento de exclusión de nitrógeno como la composición de RHO anterior de Corbin, y la velocidad de captación de oxígeno observada fue extremadamente lenta.

Para un material RHO con Si/Al de 3,2, incluso cuando todos los cationes son lo suficientemente pequeños como para caber en ventanas de 6 anillos, si son monovalentes, tales como Li<sup>+</sup>, se requeriría que 3,4 de ellos residieran en ventanas de 8 anillos, basándose en el equilibrio de carga requerido para un material RHO(3,2). En un ejemplo comparativo, descrito más adelante, se ha demostrado que Li<sub>11,4</sub>RHO(3,2) con intercambio total de litio muestra una buena selectividad cinética para oxígeno respecto a nitrógeno y argón, pero la velocidad de captación de oxígeno es aún mucho más lenta que CMS y, de hecho, es comparable al material descrito por Corbin.

En otros ejemplos comparativos, descritos más adelante, se ha demostrado que H<sub>10,7</sub>RHO(3,5) y H<sub>9,2</sub>RHO(4,2) con intercambio total de protones adsorben O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y Ar muy rápidamente, pero no selectivamente, de manera consistente con una ausencia de distorsión en las ventanas de 8 anillos.

Para las composiciones de RHO con Si/Al entre 3,2 y 4,5, el grado de sustitución del aluminio y, en consecuencia, la carga negativa formal que debe equilibrarse, varía de 11,4 a 8,7. En las zeolitas RHO utilizadas, según la presente invención, los cationes extraestructurales no protónicos se eligen de modo que 1,8 o menos cationes extraestructurales no protónicos, y de la manera más preferente, 1 o menos cationes extraestructurales no protónicos se ven obligados a residir, en virtud de su tamaño, carga y/o el número total de cationes extraestructurales, en sitios de bloqueo de 8 anillos. Por ejemplo, tal como se analizó anteriormente, Li<sub>11,4</sub>RHO(3,2) se ve obligado a tener, como mínimo, 3,4 cationes Li<sup>+</sup> en posiciones de bloqueo de 8 anillos, una vez que todas las posiciones de 6 anillos están llenas, y por lo tanto no es adecuado para su utilización en la presente invención. Por el contrario, la novedosa zeolita RHO Zn<sub>5,7</sub>RHO(3,2) satisface el equilibrio de carga de RHO(3,2) potencialmente sin cationes en ventanas de 8 anillos, es decir, todos los cationes son lo suficientemente pequeños como para caber en 6 anillos (el radio catiónico de 6 coordenadas de Shannon para Zn<sup>2+</sup> es 0,74 Å), y hay suficientes 6 anillos para contener todos los cationes. En realidad, se observa que algunos de los cationes Zn<sup>2+</sup> residen en 8 anillos en la celda unitaria Zn<sub>5,7</sub>RHO(3,2) pero, en virtud de su tamaño y número, existe la posibilidad de que se muevan entre los 6 y 8 anillos. La composición Zn<sub>5,7</sub>RHO(3,2) muestra una excelente selectividad cinética para O<sub>2</sub> frente a N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> frente a Ar, y su D/r<sup>2</sup> de O<sub>2</sub> es 900 veces más rápida que la de Li<sub>11,4</sub>RHO(3,2), 915 veces más rápida que la de Li<sub>9,5</sub>Na<sub>1,6</sub>Cs<sub>0,3</sub>RHO(3,2) y 10 veces más rápida que un material CMS de ejemplo. Esta composición, así como otras nuevas composiciones de zeolita RHO descritas en el presente documento, incluyendo Zn<sub>4,1</sub>Li<sub>1,1</sub>Na<sub>0,5</sub>RHO(3,9) y Zn<sub>4,9</sub>RHO(3,9), también muestran una excelente selectividad en el equilibrio para N<sub>2</sub> respecto a argón, lo que las hace potencialmente útiles para la eliminación de trazas de N<sub>2</sub> de argón. La composición de celda unitaria más grande Zn<sub>4,1</sub>Na<sub>1,6</sub>RHO(3,9) también muestra una excelente selectividad en el equilibrio para N<sub>2</sub> respecto a argón, pero muestra una selectividad cinética más baja para O<sub>2</sub> frente a Ar que algunas de las composiciones de la presente invención.

Además de elegir cationes pequeños y divalentes, el número de cationes distorsionadores que se requiere que estén en ventanas de 8 anillos también se puede disminuir al aumentar la relación Si/Al. A medida que la relación Si/Al de RHO va de 3,2 a 3,9 a 4,2, las composiciones de LiRHO van de Li<sub>11,4</sub>RHO(3,2) a Li<sub>9,8</sub>RHO(3,9) a Li<sub>9,2</sub>RHO(4,2). En los presentes ejemplos, se descubrió que la composición Li<sub>9,8</sub>RHO(3,9) contenía bajos niveles de sodio, y en realidad tiene la composición Li<sub>9,0</sub>Na<sub>0,8</sub>RHO(3,9) por análisis de ICP. La ocupación requerida de 8 anillos en esta serie va de 3,4 a 1,8 a 1,2. La D/r<sup>2</sup> de O<sub>2</sub> aumenta de 1 a 67 a 2.400 con respecto a la de Li<sub>11,4</sub>RHO(3,2), mientras que las selectividades cinéticas de O<sub>2</sub> frente a N<sub>2</sub> y Ar siguen siendo altas para todos. Para la eliminación de oxígeno, tanto la composición Li<sub>9,0</sub>Na<sub>0,8</sub>RHO(3,9) (nominalmente Li<sub>9,8</sub>RHO(3,9)) como la composición Li<sub>9,2</sub>RHO(4,2) son potencialmente útiles. Ambas muestran una selectividad cinética muy alta para O<sub>2</sub> frente a Ar, mientras que la primera composición tiene una velocidad de captación D/r<sup>2</sup> de O<sub>2</sub> comparable a la de CMS y la segunda composición tiene una velocidad de captación D/r<sup>2</sup> de O<sub>2</sub> 27 veces más rápida que CMS.

Una tercera forma de reducir el número de cationes distorsionadores que se requiere que ocupen posiciones de bloqueo de 8 anillos implica la sustitución de cationes de bloqueo con protones, que supuestamente no distorsionan los 8 anillos. Corbin, en la Patente US7,169,212, menciona la posibilidad de que puedan prepararse materiales RHO de cationes mixtos con intercambio parcial de  $H^+$  (por ejemplo  $H,CsRHO$ ), lo que “daría, como mínimo, parte de la distorsión deseada y un tamaño de poro más pequeño”, pero no se describieron composiciones específicas. Recientemente, Paul A. Wright y colaboradores (J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 17628) describieron la preparación de  $Li_{9,8-x}H_xRHO(3,9)$  mixto, pero no se describieron datos de adsorción. En la presente solicitud, se han preparado varias composiciones de  $Li_{9,8-x}H_xRHO(3,9)$ , y se describen más adelante, en las que el número de cationes no protónicos obligados a residir en sitios de bloqueo de 8 anillos se ha reducido a 1 o menos. A menos que se indique lo contrario, todos los datos de adsorción, tanto en el equilibrio como cinéticos, se midieron a 30 °C. Tal como se muestra en las figuras 1 y 2, la sustitución de cationes  $Li^+$  en  $Li_{9,0}Na_{0,8}RHO(3,9)$  con un número variable de protones conduce a un aumento dramático en  $D/r^2$  de  $O_2$  (hasta 40 veces más alta que  $Li_{9,0}Na_{0,8}RHO(3,9)$ ). Sorprendentemente, se mantiene una buena selectividad cinética de  $O_2$  frente a  $N_2$  y  $O_2$  frente a Ar se mantiene hasta una composición de  $Li_{5,8}H_4RHO(3,9)$  y  $H_6Li_{5,4}RHO(3,2)$ . Los resultados de las simulaciones de PSA de Ar en  $Li_{6,8}H_3RHO(3,9)$  que se muestran en la tabla 4 y en el ejemplo 11, muestran una gran mejora en la recuperación de Ar y la productividad sobre los materiales CMS, aunque no tan alta como la nueva composición,  $Li_{5,2}Zn_{1,8}H_{0,5}Na_{0,5}RHO(3,9)$ .

Una comparación de los datos del eje de celda unitaria en la tabla 3 y la figura 3 con los datos de  $D/r^2$  de  $O_2$  y selectividad cinética de  $O_2/Ar$  muestra los materiales RHO óptimos para la separación rápida de  $O_2$  de Ar. Estas son composiciones de RHO, que tienen 1,8 o menos y, preferentemente, 1,6 o menos y, de la manera más preferente, 1,0 o menos cationes extraestructurales no protónicos por celda unitaria, que, en virtud de su tamaño, carga y/o número, se requiere que residan en sitios de 8 anillos; y que tienen una celda unitaria cúbica o aproximadamente cúbica definida por un eje de celda unitaria entre 14,23 y 14,55Å, más preferentemente, entre 14,23 y 14,50Å y, de la manera más preferente, entre 14,30 y 14,45Å. Aquellos con un eje de celda unitaria más pequeño, incluyendo  $Li_{11,4}RHO(3,2)$ , muestran una captación de  $O_2$  más lenta que los materiales CMS típicos, mientras que aquellos con ejes de celda unitaria más grandes, como  $H_{9,2}RHO(4,2)$ , muestran una selectividad cinética más baja para  $O_2$  respecto a Ar que los materiales CMS. En el presente documento también se describen nuevas composiciones de zeolita RHO con ejes de celda unitaria más grandes, de 14,45Å a 14,85Å, que adicionalmente, o como alternativa, muestran potencial para la rápida separación de trazas de  $N_2$  de Ar mediante un proceso de separación en el equilibrio. Una comparación de la celda unitaria y los datos de captación en la tabla 3 muestra que  $Zn_{4,9}RHO(3,9)$  (con eje de celda unitaria = 14,54 Å) y  $Zn_{4,1}Li_{1,1}Na_{0,5}RHO(3,9)$  (eje de celda unitaria = 14,49Å) adsorben rápidamente  $N_2$  con selectividad en el equilibrio de  $N_2$  frente a Ar de aproximadamente 3. La figura 11 muestra los datos de isoterma para  $Zn_{4,1}Na_{1,6}RHO(3,9)$  confirmando una alta selectividad en el equilibrio de  $N_2$  frente a Ar en un intervalo de presiones y temperaturas. Es probable que estas composiciones también sean útiles para otras separaciones rápidas, incluida la de  $CO_2$  de metano.

Varias de las composiciones de zeolita RHO descritas en el presente documento proporcionan una alta selectividad cinética para adsorción de  $O_2$  frente a Ar y  $O_2$  frente a  $N_2$  a temperatura ambiente. Tal como se muestra en la figura 4b, se observa una selectividad en el equilibrio de  $O_2$  frente a Ar cercana a 1 en  $Li_{5,2}Zn_{1,8}H_{0,5}Na_{0,5}RHO(3,9)$  a 23 °C. La selectividad en el equilibrio efectiva para  $O_2$  frente a Ar se observa a medida que la temperatura de adsorción cae por debajo de los 23 °C, lo que probablemente está asociado con la contracción dependiente de la temperatura de las ventanas de 8 anillos de RHO, así como con la vibración reducida de los anillos. Por lo tanto, estos materiales RHO parecen tener propiedades ideales para la eliminación de  $O_2$  de las corrientes que contienen argón.

La selectividad en el equilibrio de  $O_2$  frente a  $N_2$  de las zeolitas bajas en sílice es típicamente inferior a 0,5, debido a las interacciones cuadrupolares más fuertes entre  $N_2$  y los cationes extraestructurales electropositivos de la zeolita. Las zeolitas RHO también muestran este comportamiento pero, tal como se puede ver en la figura 5, la selectividad en el equilibrio de  $O_2$  frente a  $N_2$  puede mejorarse significativamente aumentando el número de protones intercambiados por  $Li^+$  en una zeolita  $Li_{9,0}Na_{0,8}RHO(3,9)$ . El intercambio completo con RHO completamente protonada aumenta la selectividad en el equilibrio de  $O_2/N_2$  a 0,76. Desafortunadamente, la falta de distorsión de 8 anillos por estos cationes causa una selectividad cinética insignificante entre  $O_2$  y  $N_2$ . Al equilibrar la selectividad en el equilibrio de  $O_2$  frente a  $N_2$  mejorada, con alta selectividad cinética y velocidad, parece que en algunos casos se puede lograr un óptimo en el intercambio de 3 a 4 protones (figuras 1 y 5).

En el presente documento también se dan a conocer procesos, y en particular procesos de PSA, de adsorción de oxígeno y nitrógeno a partir de una corriente de alimentación que comprende oxígeno, nitrógeno y argón, que comprende hacer pasar la corriente de alimentación a través de uno o más lechos de adsorbente que comprenden un primer adsorbente selectivo para nitrógeno para adsorber nitrógeno a partir de la corriente de alimentación y un segundo adsorbente selectivo para oxígeno para adsorber oxígeno a partir de la corriente de alimentación, produciendo así una corriente de producto enriquecida en argón y empobrecida en oxígeno y nitrógeno. En dichos procesos, el segundo adsorbente comprende, preferentemente, una zeolita RHO, tal como se describió anteriormente, como preferente para su utilización en procesos para adsorber oxígeno a partir de una corriente de alimentación que contiene oxígeno. El primer adsorbente tiene, preferentemente, una constante de la Ley de Henry para nitrógeno de 0,5 a 3,0 mmol/g/bar a 37,78 °C. En ciertas realizaciones, el primer adsorbente también puede

comprender una zeolita RHO del tipo descrito anteriormente como preferente en el contexto de procesos para adsorber oxígeno, excepto que en el caso del primer adsorbente dicha zeolita RHO tiene un eje de celda unitaria de 14,45 Å a 14,85 Å (en lugar de tener un eje de celda unitaria de 14,23Å a 14,55Å como es preferente para las zeolitas RHO utilizadas para la adsorción selectiva de oxígeno).

Varias de las nuevas composiciones de zeolita RHO descritas en el presente documento que tienen un eje de celda unitaria de 14,45 Å a 14,85 Å muestran potencial para la eliminación rápida de trazas de N<sub>2</sub> de Ar mediante un proceso de separación en equilibrio. Tanto Zn<sub>4,9</sub>RHO(3,9) (con eje de celda unitaria = 14,54 Å) como Zn<sub>4,1</sub>Li<sub>1,1</sub>Na<sub>0,5</sub>RHO(3,9) (eje de celda unitaria = 14,49 Å) muestran una rápida captación de N<sub>2</sub> con selectividad en el equilibrio de N<sub>2</sub> frente a Ar de ~3.

En el presente documento también se describen nuevos procedimientos de preparación de composiciones de zeolita RHO, incluyendo las nuevas composiciones de zeolita RHO descritas en el presente documento.

En particular, en el presente documento se describe un procedimiento conveniente de preparación de las composiciones de zeolita RHO utilizando niveles reducidos de agente de plantilla. Tal como se describió previamente por Chatelain en (Microporous Materials, 1995, 4, 231), RHO(3,9) se puede preparar fácilmente utilizando 18-corona-6 como agente de plantilla o director de estructura. Aunque efectivo, 18-corona-6 es caro, y la preparación de la bibliografía utiliza este reactivo en cantidades aproximadamente estequiométricas con CsOH. La presente solicitud describe un proceso mediante el cual sembrar la composición de gel de preparación de RHO con aproximadamente el 10 % en peso de Na<sub>6,8</sub>Cs<sub>3,0</sub>RHO(3,9) (en relación con la cantidad de producto RHO(3,9) producido) permite que la cantidad de 18-corona-6 utilizada se reduzca en un 80 %. La utilización de pequeñas cantidades de material de semilla de Na<sub>8,4</sub>Cs<sub>3,0</sub>RHO(3,2) también permite que RHO(3,2) se prepare de manera mucho más fiable. Aunque los Na<sub>8,4</sub>Cs<sub>3,0</sub>RHO(3,2) y Na<sub>6,8</sub>Cs<sub>3,0</sub>RHO(3,9) sintetizados se utilizan para sembrar las preparaciones de RHO diana, se cree que cualquier material RHO con la Si/Al diana sería eficaz.

Los inventores de la presente invención también han observado que, cuando se preparan zeolitas RHO de cationes mixtos, particularmente aquellas que contienen cationes Li<sup>+</sup> y Zn<sup>2+</sup>, el orden de intercambio catiónico afecta significativamente a la carga de Zn<sup>2+</sup> alcanzable en la zeolita. Esto se puede ver a partir de los datos de intercambio en la tabla 1. Cuando se comienza con Li<sub>11,4</sub>RHO(3,2), un solo intercambio de Zn con una relación molar > 100:1 de la concentración de la solución de intercambio de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 2 M respecto a la concentración de zeolita conduce a la sustitución de solo 2,4 de los 11,4 cationes Li<sup>+</sup>. Un segundo intercambio en las mismas condiciones reemplaza solo un catión Li<sup>+</sup> adicional. El reemplazo completo de Li<sup>+</sup> con Zn<sup>2+</sup> es, aparentemente, un proceso muy lento y difícil, quizás porque la mayoría de los cationes Li<sup>+</sup> deben intercambiarse desde sitios de 6 anillos muy pequeños. En contraste, el intercambio de Zn<sup>2+</sup> en RHO parece avanzar mucho más fácilmente a partir de la RHO intercambiada con sodio. Solo se requieren 3 intercambios, utilizando solo una relación molar 40:1 de la concentración de la solución de intercambio de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1,5 M respecto a concentración de zeolita, para cargar completamente la estructura RHO con cationes Zn<sup>2+</sup>. El intercambio inverso de la composición resultante de Zn<sub>5,7</sub>RHO(3,2) o Zn<sub>4,9</sub>RHO(3,9) con Li<sup>+</sup> parece avanzar sin problemas.

## EJEMPLOS

Las composiciones descritas en el presente documento en los siguientes ejemplos se caracterizaron de la siguiente manera. Además de medir sus propiedades de adsorción, las nuevas composiciones de zeolita se caracterizaron por difracción de rayos X, RMN de <sup>29</sup>Si, por análisis elemental utilizando ICP-OES y por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Los patrones de difracción de rayos X en polvo (DRX) de muestras hidratadas y deshidratadas se midieron en geometría Debye-Scherrer en un difractómetro Stoe STAD i/p con rayos X Cu Kα<sub>1</sub> monocromados (λ= 1,54056 Å). Además, la difracción de rayos X en polvo en laboratorio para el refinamiento de Rietveld se realizó en muestras en capilares de vidrio de cuarzo que se habían activado en la línea de vidrio a 623 K durante 10 horas y se sellaron con un soplete. La longitud de eje de celda unitaria y el número y la posición de los cationes extraestructurales para las muestras de Li,M-Rho se determinaron mediante el refinamiento de Rietveld contra los datos de PXRD en laboratorio, utilizando el conjunto de programas GSAS.

Los espectros de RMN de <sup>29</sup>Si en estado sólido se obtuvieron a temperatura ambiente en un espectrómetro Avance II 300 FT-NMR de Bruker, equipado con una sonda MAS de 7 mm. La adquisición se llevó a cabo utilizando un pulso empleando un retraso de reciclado de 8 segundos mientras el rotor giraba a 5.000 Hz en ángulo mágico. La deconvolución de picos se realizó utilizando el software GRAMS/32 Al (versión 6.00). Se emplearon formas mixtas de líneas gaussianas/lorentzianas. A partir de las áreas de pico relativas, la relación Si/Al se calculó utilizando la ecuación 1.

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

en la que: Si/Al = relación silicio respecto a aluminio, I = área relativa del pico de RMN.

5 Si<sub>(nAl)</sub> = Silicio con n átomos de aluminio como el vecino más cercano unido a través del oxígeno.

n = Número de átomos de aluminio más cercanos representados por el pico de RMN.

10 El nivel de intercambio catiónico se determinó mediante análisis elemental utilizando procedimientos establecidos, que implicaban el análisis directo sobre la zeolita sólida mediante espectroscopía por dispersión de energía (EDX) o la disolución del sólido y el posterior análisis de la solución utilizando espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

15 Se utilizó un espectrómetro de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente 3000DV de Perkin Elmer para el análisis de la muestra.

Los análisis de SEM se realizaron utilizando un SEM de emisión de campo S-4800 de Hitachi que funcionaba a un voltaje de aceleración de 2 kV.

20 El análisis de EDX en todas las muestras se realizó en un SEM JSM 5600 de JEOL, con un analizador EDX Energy 200 de Oxford INCA.

#### **Ejemplo 1: síntesis de Na<sub>8,4</sub>Cs<sub>3,0</sub>RHO(3,2):**

25 El procedimiento de síntesis de RHO modificada descrito por Corbin et al., en la Patente US 7,169,212, se utilizó para preparar Na<sub>8,4</sub>Cs<sub>3,0</sub>Al<sub>11,4</sub>Si<sub>36,6</sub>O<sub>96</sub>, o Na<sub>8,4</sub>Cs<sub>3,0</sub>RHO(3,2), una composición de zeolita RHO con Si/Al nominal = 3,2. La pureza del material cristalino se determinó por XRD y Si/Al por RMN de <sup>29</sup>Si. Ambos coincidieron con los datos notificados para la forma hidratada de zeolitas RHO (3,2). Las imágenes de SEM muestran un tamaño de partícula promedio de ~2,5 μm.

30

#### **Ejemplo 2: síntesis de Na<sub>6,8</sub>Cs<sub>3,0</sub>RHO(3,9):**

35 Se preparó RHO(3,9) mediante el procedimiento de Chatelain et al., (Microporous Materials, 1995, 4, 231). La cristalización y el aislamiento seguidos de calcinación en aire a 550 °C proporciona Na<sub>6,8</sub>Cs<sub>3,0</sub>Al<sub>0,8</sub>Si<sub>38,2</sub>O<sub>96</sub> o Na<sub>6,8</sub>Cs<sub>3,0</sub>RHO(3,9). La pureza del material cristalino se determinó por XRD y la relación Si/Al por RMN de <sup>29</sup>Si. Los resultados de ambos procedimientos coincidieron con los datos notificados para la forma hidratada de zeolitas RHO(3,9). Las imágenes de SEM muestran un tamaño de partícula promedio de ~1 μm.

#### **Ejemplo 3: síntesis de zeolitas RHO con niveles reducidos de agente de plantilla Na<sub>8,4</sub>Cs<sub>3,0</sub>RHO(3,2)**

40 Se disolvió isopropóxido de aluminio (3,67 g) en una solución acuosa de NaOH (50 % en peso, 4,5 g) a 100 °C y se dejó enfriar a 25 °C. A continuación, se añadió con agitación una solución acuosa de CsOH (50 % en peso, 2,7 g), seguido de 18-corona-6 (0,27 g). A continuación, se añadió Na<sub>8,4</sub>Cs<sub>3,0</sub>RHO(3,2) como material de semilla (0,6 g), seguido de sílice coloidal (Ludox 30, 20 g) y, posteriormente, agua destilada (0,35 g). Una vez homogéneo, el gel se envejeció a 25 °C durante 4 días antes de cristalizar en un frasco de polipropileno a 90 °C durante 5 días en condiciones estáticas. El sólido blanco resultante se filtró y se lavó antes de secarlo a 90 °C durante la noche. El producto se colocó en un plato de cerámica y se calentó lentamente en un horno de mufla Fisher Scientific bajo una purga de aire ambiente de 10 l/min a 300 °C a 0,4 °C/min y, a continuación, se calentó a 550 °C a 1 °C/min. La calcinación del producto continuó bajo una purga de aire ambiente de 10 l/min a 550 °C durante 24 horas. Se obtuvieron aproximadamente 6 g de producto RHO(3,2) puro.

50

#### **Na<sub>6,8</sub>Cs<sub>3,0</sub>RHO(3,9):**

55 Se disolvieron NaOH (0,59 g) y 18-corona-6 (0,27 g) en una solución de CsOH (50 % en peso, 1,8 g) y agua destilada (0,78 g) antes de añadir aluminato de sodio (1,82 g) y agitar hasta homogeneidad. Se añadió Na<sub>6,8</sub>Cs<sub>3,0</sub>RHO(3,9) como material de semilla (0,6 g), seguido de sílice coloidal (Ludox 40, 15 g), y la mezcla se agitó hasta homogeneidad. El gel se envejeció a 25 °C durante 4 días antes de cristalizar en un frasco de polipropileno a 90 °C durante 5 días en condiciones estáticas. El sólido blanco resultante se filtró y se lavó antes de secar a 90 °C durante la noche. El producto se colocó en un plato de cerámica y se calentó lentamente en un horno de mufla Fisher Scientific bajo una purga de aire ambiente de 10 l/min a 300 °C a 0,4 °C/min y, a continuación, se calentó a 550 °C a 1 °C/min. La calcinación del producto continuó bajo una purga de aire ambiente de 10 l/min a 550 °C durante 24 horas. Se obtuvieron aproximadamente 6 g de RHO(3,9) pura.

60

**Ejemplo 4: intercambio catiónico de zeolitas RHO**

Se preparó una variedad de materiales RHO(3,2 a 4,2) intercambiados a través del intercambio iónico de las  $\text{Na}_{8,4}\text{Cs}_{3,0}\text{RHO}(3,2)$  y  $\text{Na}_{6,8}\text{Cs}_{3,0}\text{RHO}(3,9)$  de partida de los ejemplos 1 a 3, así como  $\text{H}_{9,2}\text{RHO}(4,2)$  del ejemplo 6. Las muestras de RHO con intercambio de amonio se prepararon mediante intercambio repetido (8 veces) con un exceso de 40 veces (en % molar) de solución de cloruro de amonio 1 M a 90 °C, como mínimo, durante 4 horas. Los materiales RHO con intercambio de sodio se prepararon a partir de zeolitas RHO de amonio a través de un intercambio repetido (8 veces) con un exceso de 40 veces (en % molar) de solución de cloruro de sodio 1 M a 90 °C durante, como mínimo, 4 horas. La RHO de sodio resultante podría intercambiarse fácilmente con  $\text{Zn}^{2+}$  o  $\text{Cu}^{2+}$  utilizando un exceso de soluciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  1,5 M o de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  1,5 M a 90 °C. Habitualmente, se llevaron a cabo dos etapas de intercambio para garantizar un intercambio completo. El intercambio de NaRHO a las formas de LiRHO fue más difícil y requirió, como mínimo, 6 intercambios con cloruro de litio 1 M a 90 °C, como mínimo, durante 4 horas. El intercambio de materiales LiRHO con  $\text{Zn}^{2+}$  utilizando soluciones de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  fue muy difícil de llevar a término y, típicamente, solo se intercambiaron de 1 a 1,5 cationes  $\text{Zn}^{2+}$  por celda unitaria en la composición de LiRHO. Las composiciones de intercambio final se determinaron por ICP-OES o EDX. Cuando el análisis proporciona un equilibrio de carga catiónica que es inferior al necesario para el número de átomos de aluminio/celda unitaria en una composición de RHO dada, se supone que la diferencia se compone de protones, por ejemplo,  $\text{Li}_{5,2}\text{Zn}_{1,8}\text{Na}_{0,5}\text{RHO}(3,9)$  se ajusta a  $\text{Li}_{5,2}\text{Zn}_{1,8}\text{H}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{RHO}(3,9)$  para equilibrar completamente la carga de los 9,8 centros de alúmina/celda unitaria. En la tabla 1 se muestran varias composiciones y condiciones de intercambio.

Tabla 1. Condiciones de intercambio para muestras de RHO de cationes puros y mixtos

RHO de partida	Solución de sal	Sal/zeolita (relación molar)	Tiempo de contacto (h)	Temperatura de intercambio °C	Repeticiones de intercambio	Composición del producto
$\text{Na}_{8,4}\text{Cs}_{3,0}\text{RHO}(3,2)$	$\text{NH}_4\text{Cl}$ 1 M	40	>4	90	8	$(\text{NH}_4)_{11,4}\text{RHO}(3,2)$
$(\text{NH}_4)_{11,4}\text{RHO}(3,2)$	$\text{NaCl}$ 1 M	40	>6	90	8	$\text{Na}_{11,4}\text{RHO}(3,2)$
$\text{Na}_{11,4}\text{RHO}(3,2)$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 2 M	40	>4	90	4	$\text{Zn}_{5,7}\text{RHO}(3,2)$
$\text{Na}_{11,4}\text{RHO}(3,2)$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1,5 M	30	>4	90	4	$\text{Cu}_{5,7}\text{RHO}(3,2)$
$\text{Na}_{11,4}\text{RHO}(3,2)$	$\text{LiCl}$ 1 M	40	>4	90	8	$\text{Li}_{11,4}\text{RHO}(3,2)$
$\text{Na}_{6,8}\text{Cs}_{3,0}\text{RHO}(3,9)$	$\text{NH}_4\text{Cl}$ 1 M	40	>4	90	8	$(\text{NH}_4)_{9,8}\text{RHO}(3,9)$
$(\text{NH}_4)_{9,8}\text{RHO}(3,9)$	$\text{NaCl}$ 1 M	40	>6	90	8	$\text{Na}_{9,8}\text{RHO}(3,9)$
$(\text{NH}_4)_{9,8}\text{RHO}(3,9)$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 2 M	>100	>4	60	4	$\text{Zn}_{4,9}\text{RHO}(3,9)$
$\text{Na}_{9,8}\text{RHO}(3,9)$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 2 M	40	>4	90	3	$\text{Zn}_{4,1}\text{Na}_{1,6}\text{RHO}(3,9)$
$\text{Na}_{9,8}\text{RHO}(3,9)$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1,5 M	30	>4	90	4	$\text{Cu}_{4,9}\text{RHO}(3,9)$
$\text{Na}_{9,8}\text{RHO}(3,9)$	$\text{LiCl}$ 1 M	40	>4	90	8	$\text{Li}_{9,0}\text{Na}_{0,8}\text{RHO}(3,9)$
$\text{Li}_{9,0}\text{Na}_{0,8}\text{RHO}(3,9)$	$\text{NH}_4\text{Cl}$ 0,07 M	2	>4	90	1	$\text{Li}_{7,8}(\text{NH}_4)_2\text{RHO}(3,9)$
$\text{Li}_{9,0}\text{Na}_{0,8}\text{RHO}(3,9)$	$\text{NH}_4\text{Cl}$ 0,1 M	3	12	90	1	$\text{Li}_{6,8}(\text{NH}_4)_3\text{RHO}(3,9)$
$\text{Li}_{9,0}\text{Na}_{0,8}\text{RHO}(3,9)$	$\text{NH}_4\text{Cl}$ 0,1 M	4	12	90	1	$\text{Li}_{5,8}(\text{NH}_4)_4\text{RHO}(3,9)$
$\text{Li}_{11,4}\text{RHO}(3,2)$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 2 M	>100	>4	60	1	$\text{Li}_{9,0}\text{Zn}_{1,2}\text{RHO}(3,2)$
$\text{Li}_{9,0}\text{Zn}_{1,2}\text{RHO}(3,2)$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 2 M	>100	>4	60	1	$\text{Li}_{8,0}\text{Zn}_{1,7}\text{RHO}(3,2)$
$\text{Li}_{9,2}\text{H}_{0,6}\text{RHO}(3,9)$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 2 M	>100	0,5	60	1	$\text{Li}_{7,4}\text{Zn}_{1,2}\text{RHO}(3,9)$
$\text{Zn}_{4,1}\text{Na}_{1,6}\text{RHO}(3,9)$	$\text{LiCl}$ 1 M	30	12	90	1	$\text{Zn}_{4,1}\text{Li}_{1,1}\text{Na}_{0,5}\text{RHO}(3,9)$
$\text{Zn}_{4,1}\text{Li}_{1,1}\text{Na}_{0,5}\text{RHO}(3,9)$	$\text{LiCl}$ 1 M	30	12	90	1	$\text{Li}_{5,2}\text{Zn}_{1,8}\text{H}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{RHO}(3,9)$

**Ejemplo 5: síntesis de  $\text{H}_{10,7}\text{RHO}(3,5)$ :**

Se mezcló  $\text{Na}_{8,4}\text{Cs}_{3,0}\text{RHO}(3,2)$ , del ejemplo 1 con un exceso de 10 veces (en % molar) de solución de cloruro de amonio 1 M a 90 °C, como mínimo, durante 4 horas. Después de mezclar, el material se filtró. La mezcla (intercambio) de cloruro de amonio se repitió 8 veces para convertir completamente el material en la RHO(3,2) intercambiada con amonio. Después de filtrar, el material se enjuagó 3 veces con un exceso de 3 veces (en % en peso) de agua DI y se secó durante la noche a 90 °C. Típicamente, se colocaron 75 g de la RHO(3,2) intercambiada con amonio en un plato de cerámica y se calcinó en un horno de mufla de Fisher Scientific purgado. Mientras el horno se purgaba con aire ambiente a 5 l/min, el material se calentó a una velocidad de 0,8 °C/min en aire a 550 °C y se calcinó a esta temperatura durante 24 horas para preparar la composición de RHO intercambiada con protones. La RMN de  $^{29}\text{Si}$  de estado sólido demostró que se había producido cierta desaluminación durante la calcinación, lo que condujo a una Si/Al de 3,5. Las condiciones de calcinación y los productos a partir de materiales RHO sustituidos con amonio se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Calcinación de materiales RHO sustituidos con NH<sub>4</sub>

RHO de partida	Tiempo de calcinación (h)	Temperatura de calcinación °C	Composición del producto
(NH <sub>4</sub> ) <sub>11,4</sub> RHO(3,2)	24	550	H <sub>10,7</sub> RHO(3,5)
(NH <sub>4</sub> ) <sub>9,8</sub> RHO(3,9)	24	550	H <sub>9,2</sub> RHO(4,1)
Li <sub>7,8</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> RHO(3,9)	24	550	Li <sub>7,8</sub> H <sub>2</sub> RHO(3,9)
Li <sub>6,8</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> RHO(3,9)	24	550	Li <sub>6,8</sub> H <sub>3</sub> RHO(3,9)
Li <sub>5,8</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> RHO(3,9)	24	550	Li <sub>5,8</sub> H <sub>4</sub> RHO(3,9)

**Ejemplo 6: síntesis de H<sub>9,2</sub>RHO(4,2):**

5 Se mezcló RHO(3,9), Na<sub>6,8</sub>Cs<sub>3,0</sub>RHO(3,9), del ejemplo 2 se mezcló con un exceso de 10 veces (en % molar) de solución de cloruro de amonio 1 M a 90 °C, como mínimo, durante 4 horas. Después de mezclar, el material se filtró. La mezcla (intercambio) de cloruro de amonio se repitió 8 veces para convertir completamente el material en la RHO(3,9) intercambiada con amonio. Después de filtrar, el material se enjuagó 3 veces con un exceso de 3 veces (en % en peso) de agua DI y se secó durante la noche a 90 °C. Típicamente, se colocaron 75 g de la RHO(3,9) intercambiada con amonio en un plato de cerámica y se calcinó en un horno de mufla de Fisher Scientific purgado. Mientras el horno se purgaba con aire ambiente a 5 l/min, el material se calentó a una velocidad de 0,8 °C/min en aire a 550 °C y se calcinó a esta temperatura durante 24 horas para preparar la composición de RHO intercambiada con protones, tal como se muestra en la tabla 2. La RMN de <sup>29</sup>Si en estado sólido demostró que se había producido cierta desaluminación durante la calcinación, lo que condujo a una Si/Al de 4,2.

**Ejemplo 7: síntesis de zeolitas LiHRHO(3,9) y Li<sub>2</sub>HRHO(3,2) mixtas:**

20 Se mezcló Li<sub>9,0</sub>Na<sub>0,8</sub>RHO(3,9), del ejemplo 4, con relaciones estequiométricas 2:1, 3:1 y 4:1 de solución de cloruro de amonio 1 M a 90 °C, como mínimo, durante 4 horas. Después de mezclar, el material se filtró. Después de filtrar, el material se enjuagó 3 veces con un exceso de 3 veces (en % en peso) de agua DI y se secó durante la noche a 90 °C. Típicamente, se colocaron 5-10 g de las muestras de RHO(3,9) parcialmente intercambiada con amonio en un plato de cerámica y se calcinaron en un horno de mufla Fisher Scientific purgado. Mientras el horno se purgaba con aire ambiente a 5 l/min, el material se calentó a una velocidad de 0,8 °C/min en aire a 550 °C y se calcinó a esta temperatura durante 24 horas para preparar las composiciones de Li<sub>7,8</sub>H<sub>2</sub>RHO(3,9), Li<sub>6,8</sub>H<sub>3</sub>RHO(3,9) y Li<sub>5,8</sub>H<sub>4</sub>RHO(3,9) mixtas, como se muestra en la tabla 2. El grado del intercambio iónico se confirmó mediante espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Se llevó a cabo un proceso análogo para preparar zeolitas Li<sub>2</sub>HRHO(3,2) mixtas, incluyendo H<sub>6</sub>Li<sub>5,4</sub>RHO(3,2), después de intercambiar Li<sub>11,4</sub>RHO(3,2) del ejemplo 4 con una relación estequiométrica 6:1 de solución de cloruro de amonio 1 M a 90 °C durante 4 horas. Mientras que la composición de LiHRHO(3,2) resultante se denomina en esta solicitud H<sub>6</sub>Li<sub>5,4</sub>RHO(3,2), basándose en la RHO(3,2) parcialmente intercambiada con amonio de partida; es probable que se haya producido una cierta desaluminación a una relación Si/Al del armazón ligeramente superior. Los resultados de ICP-OES sugieren que la Si/Al real puede estar más cerca de 3,5.

**Ejemplo 8: mediciones de captación de la velocidad de adsorción**

35 Las propiedades de transferencia de masa de los adsorbentes se evaluaron utilizando un aparato de adsorción volumétrica estándar. El experimento consistió en exponer una muestra de adsorbente, que inicialmente está al vacío y a 30 °C, a una cantidad medida de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> o Ar a 760 Torr (101 kPa). A continuación, se siguió el cambio en la presión en función del tiempo. A continuación, los datos de tiempo de presión se sustraen de un historial de presión similar utilizando el mismo peso de perlas de cuarzo en el lugar de la muestra adsorbente para obtener un gráfico de la cantidad de gas adsorbido en función del tiempo, también conocida como curva de captación. A partir de la pendiente inicial de la curva de captación, se puede obtener un parámetro de difusión para el gas de prueba en unidades de tiempo inverso (s<sup>-1</sup>). Se entiende que la disipación de calor desde el adsorbente debida a este cambio de etapa en la carga de adsorbato durante la medición cinética puede afectar al parámetro de difusión cuando se utiliza el modelo isotérmico en el cálculo de los parámetros. Es importante tener en cuenta que el calor de las adsorciones para oxígeno, nitrógeno y argón en los adsorbentes de RHO considerados en el presente documento es significativamente menor que la mayoría de los adsorbentes de zeolita conocidos. Por lo tanto, el parámetro de difusión calculado bajo el supuesto de comportamiento isotérmico debe ser una estimación razonable del parámetro de difusión.

50 Se puede definir una capacidad de pseudoequilibrio para una muestra de adsorbente dada durante el período de tiempo del experimento de la siguiente manera. La reducción de presión de un gas sobre una muestra de adsorbente que pesa 2,2 g se mide comenzando a 760 Torr (101 kPa) hasta que la velocidad de reducción de presión es < 1 Torr/min. Un término P<sub>max</sub> se define como la reducción de la presión total o la captación de gas sobre una muestra de adsorbente de 2,2 g después de la sustracción de la reducción de presión del blanco de perlas de vidrio de 2,2 g. La P<sub>max</sub> junto con el volumen del sistema definen, de este modo, una capacidad de pseudoequilibrio. Estos valores de P<sub>max</sub> se dan para diversos adsorbentes en la tabla 3.

Tabla 3. Datos estructurales y de adsorción para adsorbentes de la invención y materiales de la técnica anterior

Adsorbente	Eje de celda unitaria de RHO (Å)	Ocupación de 8 anillos mínima requerida de cationes no protónicos	D/r <sup>2</sup> de O <sub>2</sub>	Tamaño de partícula (µm)	Selectividad cinética O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Selectividad cinética O <sub>2</sub> /Ar	Pmax de O <sub>2</sub> (torr)	Pmax de N <sub>2</sub> (torr)	Pmax de Ar (torr)	Pmax* de O <sub>2</sub> /Pmax* de N <sub>2</sub>	Pmax* de O <sub>2</sub> /Pmax* de Ar
Li <sub>9.5</sub> Na <sub>1.6</sub> Cs <sub>0.9</sub> RHO(3,2) <sup>a</sup>	14,219	3,4	9,84E-05	2,5	ND	100	36	ND	ND	>10	>10
Li <sub>11.4</sub> RHO(3,2)	14,167	3,4	1,00E-04	2,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
H <sub>6</sub> Li <sub>5.4</sub> RHO(3,2) <sup>c</sup>	ND	0	1,01E-01	2,5	3,70E+01	>50	50	75	42	0,67	1,2
Li <sub>9.4</sub> Ca <sub>2.0</sub> RHO(3,2)	14,155	2,4	ND	2,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Li <sub>9.0</sub> Zn <sub>1.2</sub> RHO(3,2) <sup>e</sup>	14,219	2,2	1,97E-03	2,5	17,2	17,8	43	37	5	1,15	8,2
Li <sub>9.0</sub> K <sub>0.8</sub> RHO(3,9) <sup>c</sup>	14,255	1,8	6,79E-03	1,0	37	41	47	53	14	0,89	3,3
Li <sub>9.0</sub> K <sub>0.8</sub> RHO(3,9) <sup>e</sup>	ND	1,8	6,70E-03	1,0	30	100	53	65	5	0,82	11,6
Li <sub>8.3</sub> Cs <sub>1.5</sub> RHO(3,9)	14,362	1,8	5,49E-02	1,0	39	301	46	81	38	0,57	1,2
Li <sub>8.0</sub> Zn <sub>1.7</sub> RHO(3,2) <sup>e</sup>	ND	1,7	3,14E-03	1,0	22,4	23	43	43	3	1	12,3
Zn <sub>4.1</sub> Na <sub>1.6</sub> RHO(3,9)	ND	1,6	3,10E-01	1,0	13,5	35	56	160	56	0,35	1,0
Li <sub>9.2</sub> H <sub>0.6</sub> RHO(3,9)	ND	1,2	1,77E-02	1,0	65	117	46	79	14	0,58	3,2
Li <sub>9.2</sub> RHO(4,2)	ND	1,2	2,40E-01	1,0	51	323	52	0,11	0,18	0,08	1,4
Li <sub>7.8</sub> Ca <sub>1.0</sub> RHO(3,9)	14,211	0,8	ND	2,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Li <sub>7.4</sub> Zn <sub>1.2</sub> RHO(3,9)	14,300	0,6	3,52E-02	1,0	40,3	207	48	80	21	0,6	2,3
Li <sub>6.0</sub> H <sub>1.8</sub> H <sub>0.5</sub> Zn <sub>1.0</sub> Na <sub>0.6</sub> RHO(3,6)	ND	0,6	2,04E-01	1,0	58	485	51	0,11	0,21	0,10	1,1
Li <sub>5.2</sub> Zn <sub>1.8</sub> H <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> RHO(3,9)	14,330	0,5	3,70E-01	1,0	53	525	52	118	47	0,44	1,1
Zn <sub>4.1</sub> Li <sub>1.1</sub> Na <sub>0.5</sub> RHO(3,9)	14,489	0,5	9,73E-01	1,0	23	45	52	144	52	0,36	1,0
Cu <sub>3.4</sub> Li <sub>2.8</sub> Na <sub>0.2</sub> RHO(3,9)	14,867	0,2	7,60E-01	1,0	2,1	0,83	60	92	62	0,65	1,0
Li <sub>7.2</sub> H <sub>2.0</sub> RHO(3,9)	ND	0	3,60E-02	1,0	51	171	53	85	29	0,62	1,8
Zn <sub>5.7</sub> RHO(3,2)	14,437	0	9,00E-02	2,5	43	282	39	91	30	0,43	1,3
Li <sub>6.8</sub> H <sub>3.0</sub> RHO(3,9)	ND	0	1,10E-01	1,0	43	224	51	81	39	0,63	1,3
Zn <sub>4.6</sub> RHO(3,9)	14,541	0	3,70E-01	1,0	10	45	50	141	48	0,35	1,0
Li <sub>5.6</sub> H <sub>4.0</sub> RHO(3,9)	ND	0	3,73E-01	1,0	31	120	52	80	47	0,65	1,1
H <sub>10.7</sub> RHO(3,5)	ND	0	5,80E-01	1,0	4,1	3,7	39	50	39	0,78	1,0
Cu <sub>5.7</sub> RHO(3,2)	14,915	0	6,10E-01	2,5	1,4	0,7	52	72	53	0,72	1,0
H <sub>9.2</sub> RHO(4,2)	15,035	0	7,10E-01	1,0	1,3	0,8	69	91	76	0,76	0,9
Cu <sub>4.8</sub> RHO(3,9)	14,938	0	7,20E-01	1,0	1,6	0,94	66	92	68	0,72	1,0
4A	NA	NA	4,80E-01	5	25	16	41,8	113	39	0,37	1,1
CMS	NA	NA	8,83E-03	4,5	36,5	64,7	107,3	107	107	1,0	1,0
RS10 <sup>a</sup>	NA	NA	9,94E-03	ND	35,0	35	ND	ND	ND	ND	ND
Ba-RPZ-3 <sup>a</sup>	NA	NA	2,43E-03	ND	1,0	6	ND	ND	ND	ND	ND

<sup>a</sup>S. Farooq, Gas Separations and Purification, Vol. 9, No. 3, págs. 205-212.

<sup>b</sup>S. Kuznicki, B. Dunn, E Eyring y D. Hunter, Separation Science and Technology 2009, 44:7, págs. 1604-1620

5 <sup>c</sup>N<sub>2</sub> y Ar no completamente equilibrados y sus tasas se sobreestiman. La Pmax notificada refleja la caída de presión durante 30 minutos de medición.

<sup>e</sup>O<sub>2</sub> no completamente equilibrado y su tasa se sobreestima. La Pmax notificada refleja la caída de presión durante 30 minutos de medición.

NA = No aplicable

10 ND = No determinado

La teoría detrás de la derivación del parámetro de difusión está dada por el modelo de difusión de Fickian en el que se utiliza un caso especial de un modelo de fuerza impulsora de potencial químico más riguroso para el transporte de adsorbato dentro de la partícula adsorbente. También se considera el efecto del volumen del sistema finito sobre la cinética general. La forma analítica del modelo viene dada por la ecuación 2:

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

20 En la que f(t) es la captación fraccional, D es la difusividad intracristalina, r es el radio de cristal (escala de longitud de difusión), t es el tiempo, y es la fracción de adsorbato finalmente adsorbido por el adsorbente y P<sub>n</sub> son las raíces no nulas de la ecuación 3:

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

25 tal como se expone en el capítulo 6 de Ruthven, DM Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley and Sons, Nueva York, 1984.

Los parámetros de selectividad cinética se midieron para las composiciones de RHO de la presente invención y se compararon con otros materiales de zeolita y tamiz molecular de carbono (CMS) probados internamente y de la bibliografía. Todas las muestras de RHO descritas en el presente documento se activaron al vacío (< 10 mPa) a 400 °C, como mínimo, durante 8 horas para eliminar el agua y el CO<sub>2</sub> antes de las mediciones de adsorción. Los resultados se compilan en la tabla 3.

Los datos de temperatura ambiente en la tabla 3 y las figuras 6 y 7 representan un amplia gama de fases RHO con Si/Al entre 3,2 y 4,2, que muestran una selectividad cinética significativamente mejor para O<sub>2</sub> frente a Ar y N<sub>2</sub> que CMS o zeolitas comerciales conocidas, mientras que mantienen velocidades de captación de O<sub>2</sub> que son de 10 a 50 veces más rápidas que CMS. Sorprendentemente, las velocidades son entre 1.000 y 5.000 veces más rápidas que los materiales RHO ricos en Li notificados por Corbin en la Patente US 7,169,212.

CMS, RS10, 4A y MOF Ba-RPZ-3 muestran peores selectividades a velocidades más lentas, aparte de la zeolita 4A. Mientras que la zeolita 4A muestra una captación de O<sub>2</sub> muy rápida, su selectividad para la adsorción de O<sub>2</sub> frente a Ar es mucho más baja que la mayoría de los materiales RHO.

La selectividad en el equilibrio de O<sub>2</sub> frente a N<sub>2</sub> de las zeolitas con bajo contenido de sílice es típicamente menor que 0,5, debido a las interacciones cuadrupolares más fuertes entre N<sub>2</sub> y los cationes extraestructurales electropositivos de la zeolita. Los datos en el equilibrio en la tabla 3 demuestran que varias de las zeolitas RHO también muestran este comportamiento, pero como se puede ver en la figura 5, la selectividad en el equilibrio de O<sub>2</sub> frente a N<sub>2</sub> se puede mejorar significativamente aumentando el número de protones intercambiados por Li<sup>+</sup> en una zeolita de partida de zeolita Li<sub>9,0</sub>Na<sub>0,8</sub>RHO(3,9). El intercambio completo hasta la RHO completamente protonada da como resultado una ligera desaluminación, pero también aumenta la selectividad en el equilibrio de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a 0,76. Desafortunadamente, la falta de distorsión de 8 anillos por estos cationes conduce a una selectividad cinética insignificante entre O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. Al equilibrar la selectividad en el equilibrio de O<sub>2</sub> frente a N<sub>2</sub> mejorada con selectividad cinética y velocidad elevadas, parece que se logra un óptimo en el intercambio de 3-4 protones (figuras 1 y 5).

#### **Ejemplo 9: mediciones de isoterma**

Las isotermas a diversas temperaturas se midieron en Li<sub>5,2</sub>Zn<sub>1,8</sub>H<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>RHO(3,9), Li<sub>6,8</sub>H<sub>3,0</sub>RHO(3,9), el análogo Li<sub>9,5</sub>Na<sub>1,6</sub>Cs<sub>0,3</sub>RHO(3,2) al material de Corbin y Zn<sub>4,1</sub>Na<sub>1,6</sub>RHO(3,9) utilizando una unidad de caracterización de superficie 3FLEX de Micromeritics para presiones medidas hasta 1 atm absoluta o en una unidad de adsorción VTI HPA 300 para presiones medidas hasta 10 atm absolutas. Se recogieron isotermas para O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y Ar a 5, 23 y 45 °C para las tres primeras muestras y en N<sub>2</sub> y Ar a 23 y 45 °C para Zn<sub>4,1</sub>Na<sub>1,6</sub>RHO(3,9). Las gráficas de isoterma que comparan las capacidades de O<sub>2</sub> y Ar medidas hasta 10 atm se muestran en las figuras 4a para Li<sub>5,2</sub>Zn<sub>1,8</sub>H<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>RHO(3,9).

Las isotermas medidas hasta 1 atm para Li<sub>5,2</sub>Zn<sub>1,8</sub>H<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>RHO(3,9) se muestran en la figura 4b, y se observa una selectividad en el equilibrio de O<sub>2</sub> frente a Ar cercana a 1 a 23 °C. La selectividad en el equilibrio efectiva para O<sub>2</sub> frente a Ar se observa a medida que la temperatura de adsorción cae por debajo de los 23 °C, lo que probablemente está asociado con la contracción dependiente de la temperatura y la vibración reducida de los 8 anillos de RHO. Las isotermas de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> para Li<sub>6,8</sub>H<sub>3,0</sub>RHO(3,9) en la figura 8 y Li<sub>5,2</sub>Zn<sub>1,8</sub>H<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>RHO(3,9) en la figura 9 muestran una selectividad en el equilibrio de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mejorada para Li<sub>6,8</sub>H<sub>3,0</sub>RHO(3,9) frente a Li<sub>5,2</sub>Zn<sub>1,8</sub>H<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>RHO(3,9). Las isotermas para la Li<sub>9,5</sub>Na<sub>1,6</sub>Cs<sub>0,3</sub>RHO(3,2) se muestran en la figura 10. Una característica curiosa de los datos de isoterma para esta composición es que las capacidades de O<sub>2</sub> a 5 y 23 °C son casi idénticas. No está claro si esto es una consecuencia de la lentitud extrema de la captación de O<sub>2</sub> a 5 °C, o si la ligera contracción de las ventanas de 8 anillos que pasan de 23 a 5 °C conduce a menos sitios accesibles para el oxígeno. Las isotermas de N<sub>2</sub> y Ar para Zn<sub>4,1</sub>Na<sub>1,6</sub>RHO(3,9) se muestran en la figura 11.

#### **Ejemplo 10: producción de argón a través de PSA a temperatura ambiente con Li<sub>5,2</sub>Zn<sub>1,8</sub>H<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>RHO(3,9)**

Se utiliza un ciclo de proceso de adsorción por oscilación de presión (PSA) de etapas múltiples de 2 lechos para evaluar los indicadores de rendimiento del proceso en forma de recuperación y productividad del producto primario (Ar) utilizando adsorbente Li<sub>5,2</sub>Zn<sub>1,8</sub>H<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>RHO(3,9). Las características del adsorbente y las características del lecho adsorbente utilizadas en la simulación se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Características del lecho y adsorbente, así como las condiciones operativas utilizadas para evaluar los indicadores de rendimiento del proceso.

<b>Características del adsorbente</b>			
Tipo de adsorbente	Li <sub>5,2</sub> Zn <sub>1,8</sub> H <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> RHO(3,9)	Li <sub>6,8</sub> H <sub>3,0</sub> RHO(3,9)	Zn <sub>4,1</sub> Li <sub>1,1</sub> Na <sub>0,5</sub> RHO (3,9)
Diámetro del adsorbente (m)	0,002	0,002	0,002
Fracción de huecos total	0,65	0,65	0,65
Fracción de huecos intersticiales	0,40	0,40	0,40
Densidad aparente (kg/m <sup>3</sup> )	800,92	800,92	800,92
Constante de velocidad (D/r <sup>2</sup> ) para			
Oxígeno (1/s)	0,3700	0,1100	0,9730
Nitrógeno (1/s)	0,00698	0,00256	0,0423
Argón (1/s)	0,00070	0,00049	0,0216
<b>Características del lecho</b>			
Número de lechos	2	2	2
Longitud del lecho (m)	2,40	2,40	2,40
Diámetro interno del lecho (m)	2,0	2,0	2,0
Puerto central desde la parte inferior (m)	1,35	1,35	1,35
Grosor de la pared del lecho (m)	0,016	0,016	0,016
Espacio de cabeza del extremo de alimentación (m <sup>3</sup> )	0,096	0,096	0,096
Espacio de cabeza del extremo de salida (m <sup>3</sup> )	0,113	0,113	0,113
<b>Condiciones operativas</b>			
Temperatura (°C)	37,78	37,78	37,78
<sup>1</sup> Presión de alimentación (bar)	7,90	7,90	7,90
<sup>2</sup> Presión de purga (bar)	1,09	1,09	1,08
<sup>3</sup> Relación de purga respecto a alimentación	0,14	0,14	0,36
Fracción molar de alimentación para			
Oxígeno	0,20	0,20	0,20
Nitrógeno	0,0005	0,0005	0,001
Argón	0,7995	0,7995	0,799
Tiempo del ciclo (s)	60	64	300
<b>Rendimiento del proceso</b>			
Impureza primaria eliminada	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Impureza del producto primario (ppm)	2,0	2,0	1,0
Recuperación de argón (%)	61,44	56,01	38,67
Productividad (nm <sup>3</sup> /h/m <sup>3</sup> )	283,12	215,51	87,35

<sup>1</sup>La presión está en el medio del lecho y en el final de la etapa de alimentación, la presión está en el medio del lecho y en el final de la etapa de purga, <sup>3</sup>la relación se basa en la purga promedio y los flujos de alimentación promedio en lb-moles/h.

- 5 El ciclo de PSA se hace funcionar siguiendo la secuencia mostrada en la figura 12 a una presión de alimentación de 7,90 bar y una temperatura de 37,78 °C. Al comienzo del ciclo (F1/RP1), el lecho se presuriza al nivel de presión más alto del ciclo con la adición de producto primario y gas de alimentación desde los extremos superior e inferior del lecho, respectivamente. No se retira ningún producto durante esta fase del ciclo del proceso. La etapa de alimentación (F2 y F3) continúa hasta que la zona de transferencia de masa del componente adsorbido preferentemente (O<sub>2</sub>) alcanza el extremo de salida del lecho sin romperlo sustancialmente, y el gas no adsorbido (primer Ar purificado) se descarga del extremo de salida del lecho. El gas de alimentación consiste en el 79,95 % molar de Ar, el 20,00 % molar de O<sub>2</sub> y el resto N<sub>2</sub>. Después de la etapa de alimentación, la presión del lecho se reduce a 7,79 bar mediante la detención del flujo de alimentación y la extracción del producto desde el extremo superior del lecho (CoD). Al finalizar la etapa de CoD, hay una etapa inactiva (11). A continuación, el lecho (EQD1) se conecta con el segundo lecho sometido a la etapa de
- 10

represurización por igualación (EQR1) y una parte del vacío, así como el gas desorbido se transfiere desde el extremo del producto del primer lecho al extremo del producto del segundo lecho, bajando así la presión del primer lecho a aproximadamente 6,67 bar al final de esta etapa (EQD1). Después de esta etapa, se introduce una etapa de despresurización por igualación de doble extremo (DEQD2) para transferir más gases co-adsorbidos así como de huecos desde el primer lecho al segundo lecho desde la parte superior así como la parte media del primer lecho hacia la parte inferior del segundo lecho hasta que la presión del primer lecho baje a aproximadamente 4,54 bar. A continuación, la etapa de despresurización de doble extremo se acopla con la etapa de despresurización a contracorriente (DEQD3/CnD1) que reduce aún más la presión del lecho a aproximadamente 3,03 bar. Posteriormente, la columna se despresuriza a contracorriente (CnD2) y se purga (PU1 y PU2) a 1,09 bar, y seguidamente se vuelve a presurizar (RP2 y RP3) a contracorriente con gas de producto primario a 1,51 bar. Después de la etapa de represurización, la columna se presuriza posteriormente mediante las etapas de represurización por igualación de presión (EQR1, DEQR2 y DEQR3) para recuperar el nivel de presión para el inicio y la repetición del ciclo. Cabe destacar que tres etapas inactivas (I1, I2 e I3) se incorporan en el programa del ciclo y durante esta etapa el lecho se aísla y todas las válvulas que conducen a él se cierran.

Con todas las etapas, el ciclo completo se completa en 60 segundos. La recuperación de Ar neto libre de O<sub>2</sub> (2 ppm de O<sub>2</sub> en el producto primario) a partir del gas de alimentación es del 61,44 % y la productividad es de 283,12 Nm<sup>3</sup>/h/m<sup>3</sup> de lecho. Los beneficios de recuperación y productividad de Ar a partir del adsorbente de tipo RHO se comparan con el proceso de PSA basado en tamiz molecular de carbono (CMS) en la figura 13 para 1, 2 y 5 ppm de O<sub>2</sub> en el producto primario. Cabe destacar que las condiciones del proceso y la secuencia del ciclo se mantienen, tal como se mencionó anteriormente para la comparación. Estos beneficios de rendimiento dan como resultado las siguientes ventajas comerciales:

La recuperación de argón mejora, aproximadamente, del 40 al 45 % en CMS al 61 % en adsorbentes de RHO para un intervalo de pureza de O<sub>2</sub> del producto de 1 a 5 ppm. En el caso de la integración de procesos, esta mayor recuperación reduce el reciclado de vuelta a la columna de destilación.

La productividad de argón se mejora aproximadamente 5 veces en comparación con un proceso de PSA basado en CMS, lo que reduce el tamaño y el coste del lecho y permite la purificación de argón en bruto de flujos de alimentación más grandes.

La utilización de zeolitas RHO en lugar de CMS elimina la preocupación sobre seguridad de las partículas de carbono combustible en un entorno rico en O<sub>2</sub> si la corriente de residuos de PSA se recicla nuevamente a la columna de destilación. Por tanto, los filtros presentes en PSA de argón con CMS se eliminan, lo que da como resultado una reducción de los equipos y gastos de capital.

#### **Ejemplo 11: producción de argón a través de PSA a temperatura ambiente con Li<sub>6,8</sub>H<sub>3,0</sub>RHO(3,9)**

Este ejemplo compara el rendimiento del proceso en términos de recuperación y productividad de argón de la composición de RHO Li<sub>6,8</sub>H<sub>3,0</sub>RHO(3,9) con la composición de RHO Li<sub>5,2</sub>Zn<sub>1,8</sub>H<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>RHO(3,9). El ciclo del proceso de PSA de 2 lechos descrito anteriormente se utiliza para evaluar el rendimiento del proceso. Las características del adsorbente y del lecho, así como las condiciones operativas, se resumen en la tabla 4. Para ambos casos, el proceso de PSA se optimiza independientemente para la evaluación final. Vale la pena destacar que, tal como en el ejemplo 10, este ejemplo trata principalmente de la eliminación de oxígeno mediante el proceso de PSA. Los rendimientos del proceso se resumen en la tabla 4. Li<sub>5,2</sub>Zn<sub>1,8</sub>H<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>RHO(3,9) es capaz de mejorar la recuperación y la productividad en aproximadamente el 10 % y aproximadamente el 31 %, respectivamente, debido a su mayor tasa de oxígeno y mayor selectividad de oxígeno respecto a argón. Vale la pena destacar que los resultados de la simulación se obtienen con fines de demostración. Se puede obtener una combinación diferente de recuperación y productividad de argón cambiando diferentes parámetros. Por ejemplo, se puede lograr una ganancia de productividad reduciendo el tiempo de ciclo, lo que afectaría en cierta medida a la recuperación de argón.

#### **Ejemplo 12: simulación de la eliminación de trazas de N<sub>2</sub> de Ar con Zn<sub>4,1</sub>Li<sub>1,1</sub>Na<sub>0,5</sub>RHO(3,9)**

Este ejemplo trata de la eliminación predominantemente de trazas de nitrógeno de la corriente de argón en bruto utilizando un adsorbente RHO selectivo de nitrógeno, Zn<sub>4,1</sub>Li<sub>1,1</sub>Na<sub>0,5</sub>RHO(3,9). El ciclo de PSA de 2 lechos mencionado con el ejemplo 10 se utiliza para evaluar la eficacia de este adsorbente para eliminar trazas de nitrógeno de la corriente de argón. Las características del adsorbente y del lecho, así como las condiciones operativas, se resumen en la tabla 4. Vale la pena mencionar que el adsorbente también es cinéticamente selectivo hacia el nitrógeno, por lo tanto, la selectividad efectiva (que es una función de la selectividad en el equilibrio y cinética) es esencialmente mayor. Otra característica importante del adsorbente es que las isotermas de nitrógeno, oxígeno y argón son menos pronunciadas que las zeolitas termodinámicamente selectivas comúnmente conocidas. Esto significa que una relación de purga respecto a alimentación más pequeña es suficiente para mantener un rendimiento razonable.

Los resultados de la simulación se resumen en la tabla 4. Con 1.000 ppm de nitrógeno en la alimentación y 1,0 ppm de nitrógeno en la corriente de producto, se puede lograr una recuperación y productividad de argón del 38,67 % y 87,35 nm<sup>3</sup>/h/m<sup>3</sup> a 37,78 °C y 7,90 bar.

**Ejemplo 13: simulación de lecho estratificado para PSA de Ar con eliminación de trazas de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> de la corriente de Ar utilizando adsorbentes de la presente invención en ambas capas**

5 Este ejemplo se presenta para ilustrar el rendimiento de un lecho estratificado que comprende una capa selectiva de equilibrio y una capa selectiva cinéticamente para eliminar simultáneamente oxígeno y nitrógeno para producir una corriente de argón de muy alta pureza utilizando un proceso de adsorción por oscilación de presión a temperatura ambiente. La novedad se puede entender a través de la disposición de las dos capas en la misma columna en un proceso de adsorción por oscilación de presión a temperatura ambiente.

10 Se crean dos casos (caso 1 y caso 2) para entender mejor la presente invención. En el caso 1, los materiales adsorbentes dentro de las columnas están dispuestos en dos capas separadas: la primera capa de adsorbente con selectividad cinética para uno de los gases contaminantes (en este caso, oxígeno), preferentemente en la que el gas producto (en este caso argón) tiene una cinética de difusión muy lenta. La segunda capa está compuesta por un material adsorbente en el que la separación se habilita por diferencias en las capacidades de equilibrio, en el que el gas contaminante (principalmente nitrógeno) se adsorbe más que el gas producto. La Li<sub>5,2</sub>Zn<sub>1,8</sub>H<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>RHO(3,9) se utiliza en la primera capa y la Zn<sub>4,1</sub>Li<sub>1,1</sub>Na<sub>0,5</sub>RHO(3,9) se utiliza en la segunda capa. En el caso 2, se crea un escenario inverso, es decir, un adsorbente en equilibrio como la primera capa y un adsorbente cinético en la segunda capa. Las características del adsorbente y del lecho, la información de estratificación y las condiciones operativas se pueden encontrar en las tablas 4 y 5. Cabe destacar que la longitud total del lecho se mantiene constante en ambos casos.

Tabla 5. Resumen del proceso para la eliminación simultánea de oxígeno y nitrógeno utilizando un proceso de PSA de 2 lechos convencional de lecho estratificado.

	<b>Caso 1</b>	<b>Caso 2</b>
<b>Características del lecho</b>		
Configuración de estratificación		
Extremo de alimentación	Capa de eliminación (cinética) de O <sub>2</sub>	Eliminación (en equilibrio) de N <sub>2</sub>
Extremo de producto	Capa de eliminación (en equilibrio) de N <sub>2</sub>	Capa de eliminación (cinética) de O <sub>2</sub>
Adsorbente para eliminación de O <sub>2</sub>	Li <sub>5,2</sub> Zn <sub>1,8</sub> H <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> RHO (3,9)	Li <sub>5,2</sub> Zn <sub>1,8</sub> H <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> RHO
Adsorbente para eliminación de N <sub>2</sub>	Zn <sub>4,1</sub> Li <sub>1,1</sub> Na <sub>0,5</sub> RHO (3,9)	Zn <sub>4,1</sub> Li <sub>1,1</sub> Na <sub>0,5</sub> RHO (3,9)
Número de lechos	2	2
Longitud total del lecho (m)	3,9	3,9
Longitud de la capa de eliminación de O <sub>2</sub> (m)	1,5	2,4
Diámetro interno del lecho (m)	2,0	2,0
Puerto central desde la parte inferior (m)	0,90	1,5
<b>Condiciones operativas</b>		
Temperatura (°C)	37,78	37,78
<sup>1</sup> Presión de alimentación (bar)	7,90	7,90
<sup>2</sup> Presión de purga (bar)	1,07	1,09
<sup>3</sup> Relación de purga respecto a alimentación	0,12	0,15
Fracción molar de alimentación para		
Oxígeno	0,20	0,20
Nitrógeno	0,001	0,001
Argón	0,799	0,799
Tiempo del ciclo (s)	170	120
<b>Rendimiento del proceso</b>		
O <sub>2</sub> en el producto primario (ppm)	2,0	2,0
N <sub>2</sub> en el producto primario (ppm)	1,0	1,0
Recuperación de argón (%)	28,63	33,32
Productividad (nm <sup>3</sup> /h/m <sup>3</sup> )	42,88	61,42
<sup>1</sup> La presión está en el medio del lecho y en el final de la etapa de alimentación, <sup>2</sup> la presión está en el medio del lecho y en el final de la etapa de purga, <sup>3</sup> la relación se basa en la purga promedio y los flujos de alimentación promedio en lb-moles/h.		

25 Los procesos mencionados anteriormente (casos 1 y 2) se aplican para producir una corriente de argón de producto que contiene nitrógeno y oxígeno de 1,0 ppm y 2,0 ppm, respectivamente a 37,78 °C y 7,90 bar. Tal como se puede observar a partir de la tabla 5, el gas de alimentación consiste en el 0,1 % molar de nitrógeno, el 20 % molar de oxígeno y el resto argón. El ciclo de PSA de 2 lechos mencionado con los ejemplos anteriores se utiliza para la evaluación del rendimiento. A partir de la tabla 5, está claro que el segundo caso funciona mejor que el caso 1

30

(aproximadamente el 16 % de mejor recuperación de argón y aproximadamente el 43 % de mejor productividad).

5 La purga es más eficaz cuando se añade una capa en equilibrio en el extremo de alimentación seguida de una capa cinética en el extremo de producto. Los adsorbentes RHO mencionados en el presente documento son capaces de eliminar tanto el oxígeno como el nitrógeno en cierta medida de la corriente de argón. Por lo tanto, la zona de transferencia de masa de nitrógeno desde la capa en equilibrio se puede empujar más hacia la capa cinética. Esto implica que la utilización del lecho es mayor junto con una purga eficaz.

10 Una característica interesante con la configuración de estratificación es que la transferencia de presión del lecho central utilizada en el ciclo de PSA juega un papel importante en proporcionar un beneficio gradual cuando la capa en equilibrio se coloca en el extremo de alimentación. La ubicación óptima para el puerto del lecho central es en la interfaz entre la capa en equilibrio y la capa cinética, tal como se puede observar en la tabla 5. No se observa ningún beneficio significativo con la ubicación del puerto del lecho central cuando la capa cinética (capa de eliminación de O<sub>2</sub>) se coloca en el extremo de alimentación.

15 Con la secuencia de estratificación preferente analizada en la tabla 5, caso 2, se observa a partir de los ejemplos en la figura 14 que aumentar la proporción de capa cinética selectiva de O<sub>2</sub> puede mejorar la recuperación de argón a expensas de una productividad reducida. La configuración del ciclo de PSA, las características del adsorbente y del lecho, las condiciones operativas y los niveles de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> del producto se mantienen iguales que en el caso 2 mencionado anteriormente. La longitud total del lecho también se mantiene constante a 3,9 m.

Tabla 6. Resumen del proceso para la eliminación simultánea de oxígeno y nitrógeno utilizando una configuración de estratificación preferente, tal como se define en la tabla 5, caso 2, utilizando adsorbentes conocidos.

Estratificación				
Capa del extremo de alimentación (equilibrio)	Eliminación de N <sub>2</sub>	Eliminación de N <sub>2</sub>	Eliminación de N <sub>2</sub>	Eliminación de N <sub>2</sub>
Capa del extremo del producto (cinética)	Eliminación de O <sub>2</sub>	Eliminación de O <sub>2</sub>	Eliminación de O <sub>2</sub>	Eliminación de O <sub>2</sub>
Adsorbente para la eliminación de O <sub>2</sub>	Li <sub>6,8</sub> H <sub>3,0</sub> RHO (3,9)	Li <sub>5,2</sub> Zn <sub>1,8</sub> H <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> RHO(3,9)	Li <sub>5,2</sub> Zn <sub>1,8</sub> H <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> RHO(3,9)	Li <sub>5,2</sub> Zn <sub>1,8</sub> H <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> RHO(3,9)
Adsorbente para la eliminación de N <sub>2</sub>	Zn <sub>4,1</sub> Li <sub>1,1</sub> Na <sub>0,5</sub> RHO (3,9) (3,9)	AgLiLSX	CaX	NaX
Número de lechos	2	2	2	2
Longitud total del lecho	3,9	3,9	3,9	3,9
Eliminación de O <sub>2</sub>	2,4	2,4	2,4	2,4
Estratificación				
Lecho interno	2,0	2,0	2,0	2,0
Puerto central desde	1,5	1,5	1,5	1,5
Para la capa de N <sub>2</sub>				
<sup>1</sup> K <sub>H,N2</sub>	0,71	2,38	3,69	0,37
N <sub>2</sub> /Ar eficaz	6,55	18,77	17,33	3,32
Temperatura	37,78	37,78	37,78	37,78
<sup>2</sup> Presión de alimentación	7,90	7,90	7,90	7,90
<sup>3</sup> Presión de purga	1,07	1,10	1,12	1,08
<sup>4</sup> Purga respecto a alimentación	0,11	0,21	0,21	0,12
Moles de alimentación				
Oxígeno	0,20	0,20	0,20	0,20
Nitrógeno	0,001	0,001	0,001	0,001
Argón	0,799	0,799	0,799	0,799
Tiempo del ciclo (s)	120	100	120	260
O <sub>2</sub> en primario	2,0	2,0	2,0	2,0
N <sub>2</sub> en primario	1,0	1,0	1,0	1,23
Recuperación de argón	32,18	33,46	9,90	6,72
Productividad	58,03	78,05	15,89	4,79

<sup>1</sup>K<sub>H,N2</sub> es la constante de la Ley de Henry para N<sub>2</sub> a 37,78 °C. <sup>2</sup>La presión está en el medio del lecho y en el final de la etapa de alimentación. <sup>3</sup>La presión está en el medio del lecho y en el final de la etapa de purga. <sup>4</sup>La relación se basa en la purga promedio y los flujos de alimentación promedio en lb-moles/h.

**Ejemplo 14: simulación de un lecho estratificado para PSA de Ar con eliminación de trazas de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> de la corriente de Ar utilizando Li<sub>6,8</sub>H<sub>3,0</sub>RHO(3,9) como capa de eliminación de O<sub>2</sub> y Zn<sub>4,1</sub>Li<sub>1,1</sub>Na<sub>0,5</sub>RHO(3,9) como capa de eliminación de N<sub>2</sub>**

Este ejemplo ilustra el rendimiento de un proceso de adsorción por oscilación de presión (PSA) con lecho estratificado para la eliminación de trazas de N<sub>2</sub> y para la eliminación de O<sub>2</sub> en el que el adsorbente Zn<sub>4,1</sub>Li<sub>1,1</sub>Na<sub>0,5</sub>RHO(3,9) se utiliza como capa de eliminación de N<sub>2</sub> y el adsorbente Li<sub>6,8</sub>H<sub>3,0</sub>RHO(3,9) se utiliza como capa de eliminación de O<sub>2</sub>. Los adsorbentes dentro del lecho de PSA se disponen de la misma manera que se explica en el caso 2 en el ejemplo 13: la capa de eliminación de N<sub>2</sub> se utiliza en el extremo de alimentación (como primera capa) y la capa de eliminación de O<sub>2</sub> está en el extremo de producto (como segunda capa).

Se utiliza un simulador de proceso de adsorción para evaluar el rendimiento de PSA con lecho estratificado utilizando la configuración de capas anterior para una composición de gas de alimentación del 0,1 % molar de nitrógeno, el 20,0 % molar de oxígeno y el resto argón. La presión de alimentación es de 7,90 bar, la presión de purga es de 1,07 bar y la temperatura es de 37,78 °C. Cabe destacar que el 38,46 % de la longitud total del lecho se llena con adsorbente para la capa de eliminación de N<sub>2</sub> y el 61,54 % de la longitud se llena con la capa de eliminación de O<sub>2</sub>. Las características del adsorbente y del lecho, la información de estratificación y las condiciones operativas se pueden encontrar en la tabla 6. El ciclo de PSA de 2 lechos mencionado con los ejemplos anteriores se utiliza para la evaluación del rendimiento.

El proceso se simula para producir una corriente de argón de producto que contiene nitrógeno y oxígeno de 1,0 ppm y 2,0 ppm, respectivamente. El rendimiento del proceso se resume en la tabla 6. A partir de la tabla se desprende que el adsorbente Li<sub>6,8</sub>H<sub>3,0</sub>RHO(3,9) no es tan eficiente como el adsorbente Li<sub>5,2</sub>Zn<sub>1,8</sub>H<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>RHO(3,9). Con Li<sub>6,8</sub>H<sub>3,0</sub>RHO(3,9) la recuperación de argón es el 3,4 % peor y la productividad es el 5,5 % peor que con Li<sub>5,2</sub>Zn<sub>1,8</sub>H<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>RHO(3,9).

**Ejemplo 15: simulación de un lecho estratificado para PSA de Ar con eliminación de trazas de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> de la corriente de Ar utilizando la RHO de la presente invención, Li<sub>5,2</sub>Zn<sub>1,8</sub>H<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>RHO(3,9) como capa de eliminación de O<sub>2</sub> y adsorbentes conocidos para la capa de eliminación de N<sub>2</sub>**

Este ejemplo se presenta para ilustrar los rendimientos del lecho estratificado que comprende adsorbentes conocidos para la eliminación de trazas de nitrógeno (seleccionados entre el grupo formado por mordenita, ferrierita, clinoptilolita y el tipo A, X, Y, o mezcla de los mismos) y la RHO de la presente invención, Li<sub>5,2</sub>Zn<sub>1,8</sub>H<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>RHO(3,9) para la capa de eliminación de oxígeno para eliminar simultáneamente oxígeno y nitrógeno para producir una corriente de argón de muy alta pureza utilizando un proceso de adsorción por oscilación de presión (PSA) a temperatura ambiente. Los adsorbentes dentro del lecho de PSA están dispuestos de la misma manera que se explica con el caso 2 en el ejemplo 13: la capa de eliminación de nitrógeno está en el extremo de alimentación (como primera capa) y la capa de eliminación de oxígeno está en el extremo de producto (como segunda capa).

Los inventores de la presente invención han identificado que emplear un adsorbente convencional adecuado para la capa de eliminación de nitrógeno (seleccionado entre el grupo formado por mordenita, ferrierita, clinoptilolita, chabazita y el tipo A, X, Y o una mezcla de los mismos) puede mejorar el rendimiento general del proceso con lecho estratificado. El criterio utilizado para seleccionar un adsorbente adecuado para la eliminación de nitrógeno se basa en la constante de la Ley de Henry para nitrógeno (K<sub>H,N2</sub>). La constante de la Ley de Henry para una isoterma de adsorción se define como la pendiente de la isoterma inicial. Véase, por ejemplo, "Physical Adsorption of Gases", Young, D. M. y Crowell, A. D., pág.104 (Butterworths, Londres 1962). La unidad de la constante es la cantidad de gas adsorbido por unidad de peso de adsorbente por unidad de presión (por ejemplo, mmol de gas adsorbido/g de adsorbente/bar de presión absoluta).

Se utiliza un simulador de proceso de adsorción para evaluar el rendimiento de la PSA con lecho en capas utilizando la configuración de estratificación anterior con diferentes adsorbentes para la eliminación de nitrógeno para una composición de gas de alimentación del 0,1 % molar de nitrógeno, el 20,0 % molar de oxígeno y el resto argón. La presión de alimentación es de 7,90 bar y la temperatura es de 37,78 °C. Cabe destacar que el 38,46 % de la longitud total del lecho se llena con adsorbente para la capa de eliminación de nitrógeno y el 61,54 % de la longitud se llena con la capa de eliminación de oxígeno. Las características del adsorbente y del lecho, la información de estratificación, las condiciones operativas y el rendimiento del proceso se resumen en la tabla 6. El ciclo de PSA con 2 lechos mencionado con los ejemplos anteriores se utiliza para la evaluación del rendimiento.

A partir de la tabla 5, caso 2 y tabla 6 está claro que hay un intervalo preferente de 0,5 a 3,0 mmol/g/bar a 37,78 °C para la constante de la Ley de Henry para nitrógeno que mejora significativamente la recuperación y la productividad de argón bajo la configuración de estratificación. Por ejemplo, cuando el extremo de producto del lecho (segunda capa) consiste esencialmente en el adsorbente RHO de la presente invención (predominantemente para la eliminación de oxígeno) y el extremo de alimentación (primera capa) consiste en AgLiLSX (predominantemente para la eliminación de nitrógeno), las prestaciones son significativamente mejores que otros adsorbentes considerados en la tabla 6. Cabe destacar que la K<sub>H,N2</sub> para AgLiLSX es 2,38 mmol/g/bar y la selectividad efectiva para nitrógeno

5 respecto a argón (función de la constante de la Ley de Henry y la cinética, tal como se expone en "Pressure Swing Adsorption", Ruthven, DM; Farooq, S. y Knaebel, KS, pág.52 (VCH, Nueva York, 1994) es 17,33 a 37,78 °C. Por encima del intervalo adecuado de la constante de Henry para nitrógeno, el adsorbato (nitrógeno) se adsorbe más fuertemente y no es práctico utilizar un proceso de PSA para la eliminación de gases. Por ejemplo, el adsorbente CaX, que tiene una  $K_{H,N_2}$  de 3,69 mmol/g/bar a 37,78 °C, muestra una caída significativa del rendimiento, a pesar de que tiene una selectividad de nitrógeno respecto a argón efectiva similar a AgLiLSX, tal como se puede ver en tabla 6. Como alternativa, un nivel demasiado bajo de la constante de Henry para el nitrógeno que tiene una selectividad efectiva de nitrógeno respecto a argón deficiente daría como resultado rendimientos muy malos, tal como se puede ver en la tabla 6 con adsorbente NaX. Cabe destacar que el rendimiento de la  $Zn_{4,1}Li_{1,1}Na_{0,5}RHO(3,9)$  de la presente invención para la eliminación de nitrógeno que tiene una constante de Henry razonable funciona bastante bien bajo el modelo de estratificación para la eliminación simultánea de oxígeno y nitrógeno (tabla 5, caso 2) a pesar de que su selectividad efectiva de nitrógeno respecto a argón es relativamente baja a 6,55.

10

## REIVINDICACIONES

1. Proceso de adsorción de oxígeno a partir de una corriente de alimentación que contiene oxígeno, que comprende hacer pasar la corriente de alimentación a través de un lecho de un adsorbente selectivo para oxígeno para adsorber oxígeno a partir de la corriente de alimentación, produciendo así una corriente de producto empobrecida en oxígeno, en el que el adsorbente comprende una zeolita RHO que tiene una relación Si/Al de 3,2 a 4,5 y que contiene cationes extraestructurales no protónicos, en el que el tamaño, el número y la carga de los cationes extraestructurales que están presentes en la zeolita son tales que se requieren 1,8 o menos cationes extraestructurales no protónicos por celda unitaria para ocupar sitios de 8 anillos, en el que la zeolita tiene una longitud de eje de celda unitaria de 14,23 Å a 14,55 Å y en el que los cationes extraestructurales no protónicos comprenden cationes  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y/o  $\text{Zn}^{2+}$ .
2. Proceso, según la reivindicación 1, en el que la corriente de alimentación comprende oxígeno y uno o ambos de nitrógeno y argón, y la corriente de producto está empobrecida en oxígeno y enriquecida en uno o ambos de nitrógeno y argón.
3. Proceso, según la reivindicación 1 o 2, en el que el tamaño, el número y la carga de los cationes extraestructurales que están presentes en la zeolita son tales que se requieren 1,6 o menos cationes extraestructurales no protónicos por celda unitaria para ocupar sitios de 8 anillos.
4. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la zeolita contiene, como máximo, 6 protones por celda unitaria.
5. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la zeolita tiene una longitud de eje de celda unitaria de 14,23 Å a 14,50 Å.
6. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la zeolita tiene una relación Si/Al de 3,6 a 4,2.
7. Proceso, según la reivindicación 6, en el que los cationes extraestructurales no protónicos comprenden cationes  $\text{Li}^+$  y/o  $\text{Zn}^{2+}$ .
8. Proceso, según la reivindicación 7, en el que dichos cationes  $\text{Li}^+$  y/o  $\text{Zn}^{2+}$  constituyen, como mínimo, el 70 % de los cationes extraestructurales no protónicos que están presentes por celda unitaria.
9. Proceso, según la reivindicación 7 u 8, en el que la zeolita se selecciona de  $\text{H}_6\text{Li}_{5,4}\text{RHO}(3,2)$ ,  $\text{Li}_{9,0}\text{K}_{0,8}\text{RHO}(3,9)$ ,  $\text{Li}_{9,0}\text{Na}_{0,8}\text{RHO}(3,9)$ ,  $\text{Li}_{8,3}\text{Cs}_{1,5}\text{RHO}(3,9)$ ,  $\text{Li}_{8,0}\text{Zn}_{1,7}\text{RHO}(3,2)$ ,  $\text{Zn}_{4,1}\text{Na}_{1,6}\text{RHO}(3,9)$ ,  $\text{Li}_{9,2}\text{H}_{0,6}\text{RHO}(3,9)$ ,  $\text{Li}_{9,2}\text{RHO}(4,2)$ ,  $\text{Li}_{6,0}\text{H}_{1,8}\text{Zn}_{1,0}\text{Na}_{0,6}\text{RHO}(3,6)$ ,  $\text{Li}_{7,8}\text{H}_{2,0}\text{RHO}(3,9)$ ,  $\text{Li}_{6,8}\text{H}_{3,0}\text{RHO}(3,9)$  y  $\text{Li}_{5,8}\text{H}_{4,0}\text{RHO}(3,9)$ .
10. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el proceso es un proceso de PSA que comprende una etapa de adsorción realizada a presión elevada en la que la corriente de alimentación se hace pasar a través de un lecho del adsorbente que comprende la zeolita RHO para adsorber oxígeno a partir de la corriente de alimentación, y una etapa de desorción realizada a presión reducida en la que el oxígeno de la etapa de adsorción anterior se desorbe del lecho para regenerar el lecho para la siguiente etapa de adsorción.
11. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el proceso es un proceso de adsorción de oxígeno y nitrógeno a partir de una corriente de alimentación que comprende oxígeno, nitrógeno y argón, que comprende hacer pasar la corriente de alimentación a través de uno o más lechos de adsorbente que comprenden un primer adsorbente selectivo para nitrógeno para adsorber nitrógeno a partir de la corriente de alimentación y un segundo adsorbente que comprende la zeolita RHO para adsorber oxígeno a partir de la corriente de alimentación, produciendo, de este modo, una corriente de producto enriquecida en argón y empobrecida en oxígeno y nitrógeno.
12. Proceso, según la reivindicación 11, en el que el primer adsorbente tiene una constante de la Ley de Henry para nitrógeno de 0,5 a 3,0 mmol/g/bar a 37,78 °C.
13. Proceso, según la reivindicación 11 o 12, en el que el proceso es un proceso de PSA que comprende una etapa de adsorción realizada a presión elevada en la que la corriente de alimentación se hace pasar a través de un lecho de adsorbente que comprende los primer y segundo adsorbentes para adsorber nitrógeno y oxígeno, respectivamente, produciendo así una corriente de producto enriquecida en argón y empobrecida en oxígeno y nitrógeno, y una etapa de desorción realizada a presión reducida en la que el oxígeno y el nitrógeno de la etapa de adsorción anterior se desorben del lecho para regenerar el lecho para la siguiente etapa de adsorción.
14. Proceso, según la reivindicación 13, en el que el lecho de adsorbente comprende una primera capa que comprende el primer adsorbente y una segunda capa que comprende el segundo adsorbente, estando dispuestas las primera y segunda capas de modo que durante la etapa de adsorción la corriente de alimentación pasa a través de la primera capa y entra en contacto con el primer adsorbente para adsorción de nitrógeno antes de pasar a través de la segunda capa y entrar en contacto con el segundo adsorbente para adsorción de oxígeno.

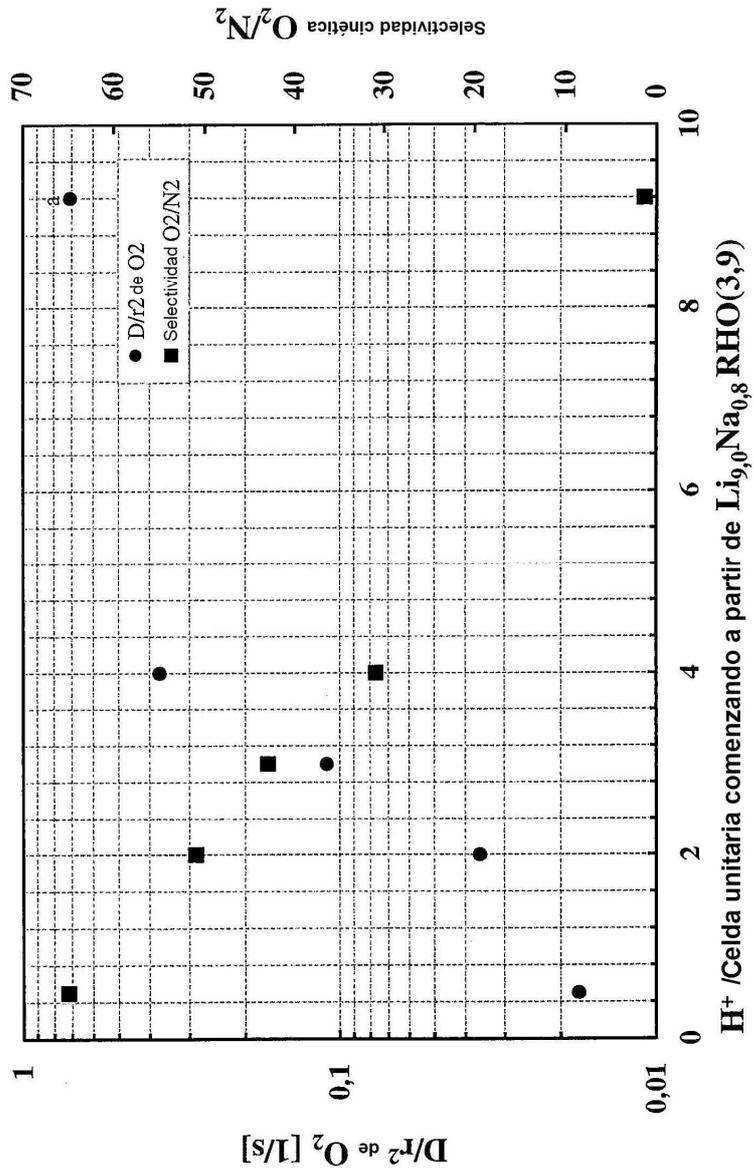


FIG. 1

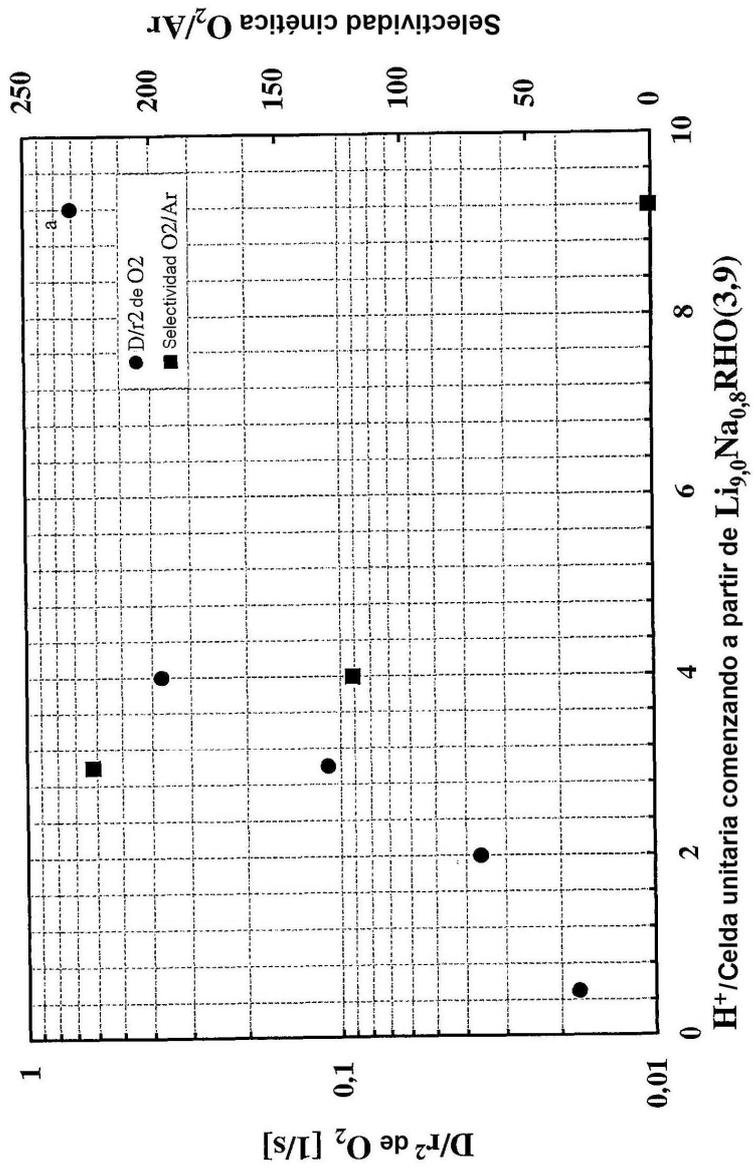


FIG. 2

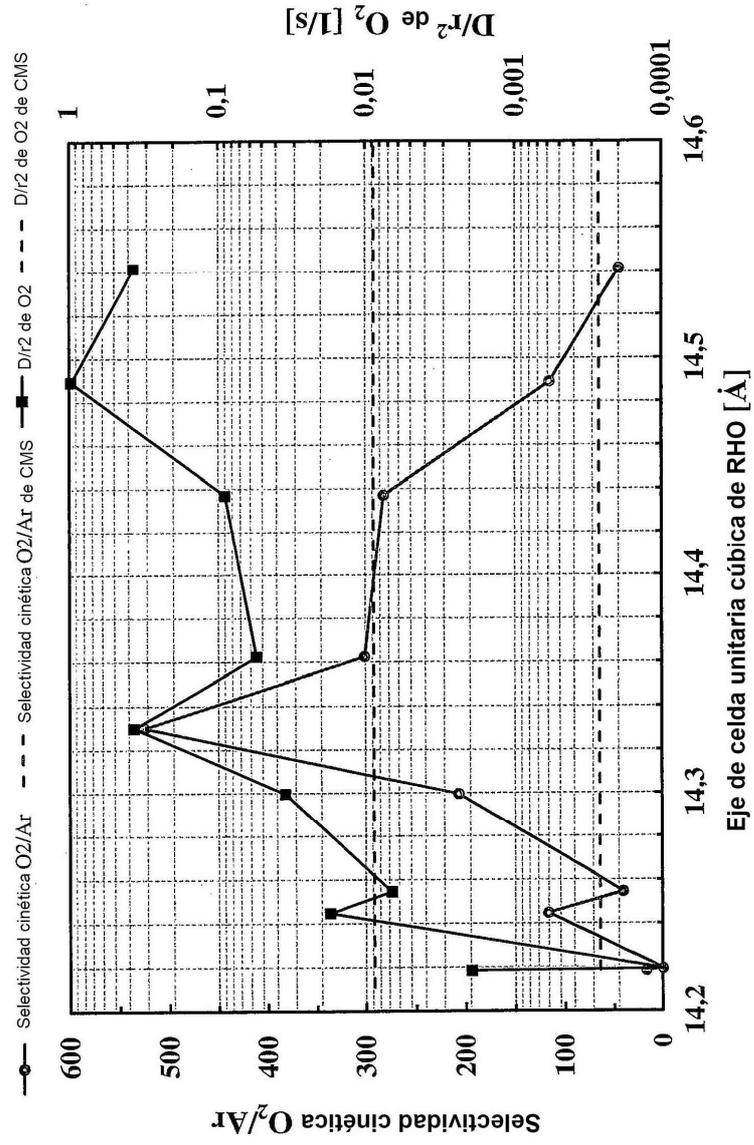


FIG. 3

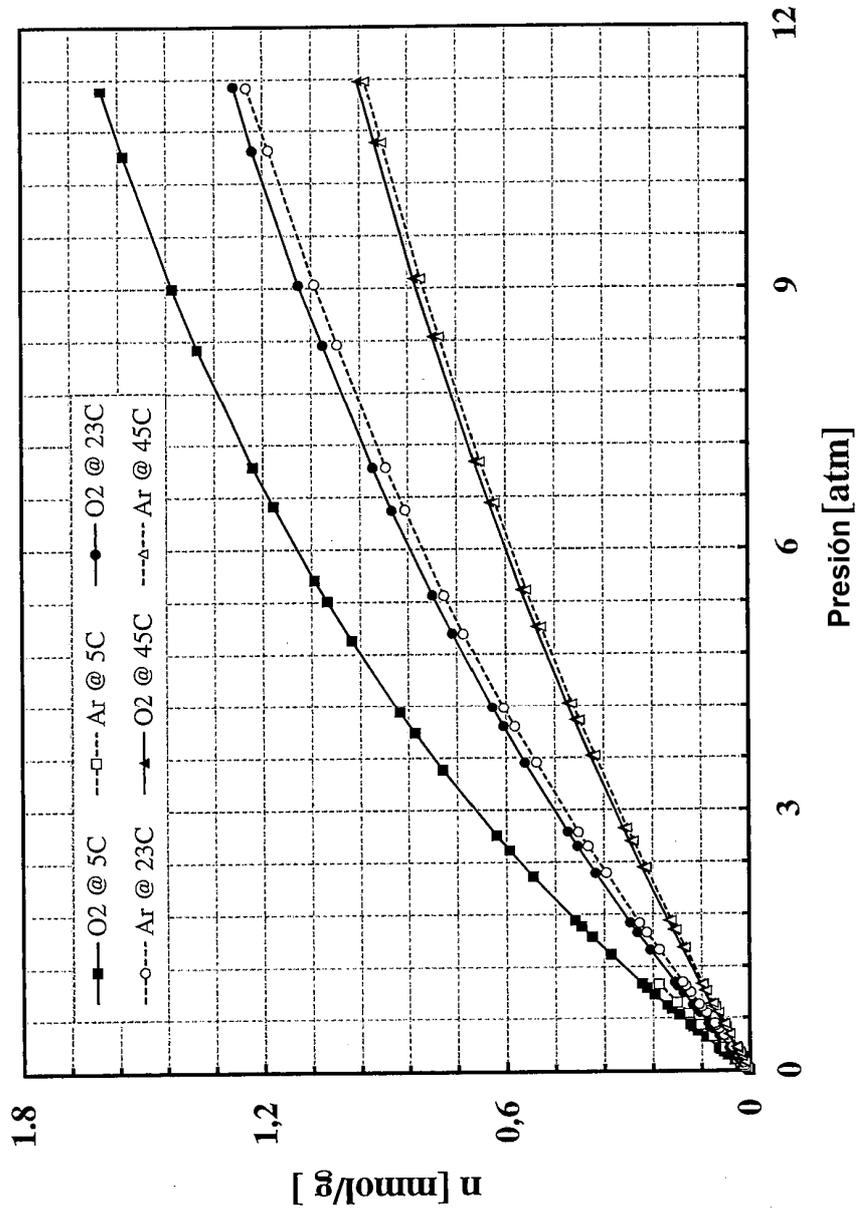


FIG. 4a

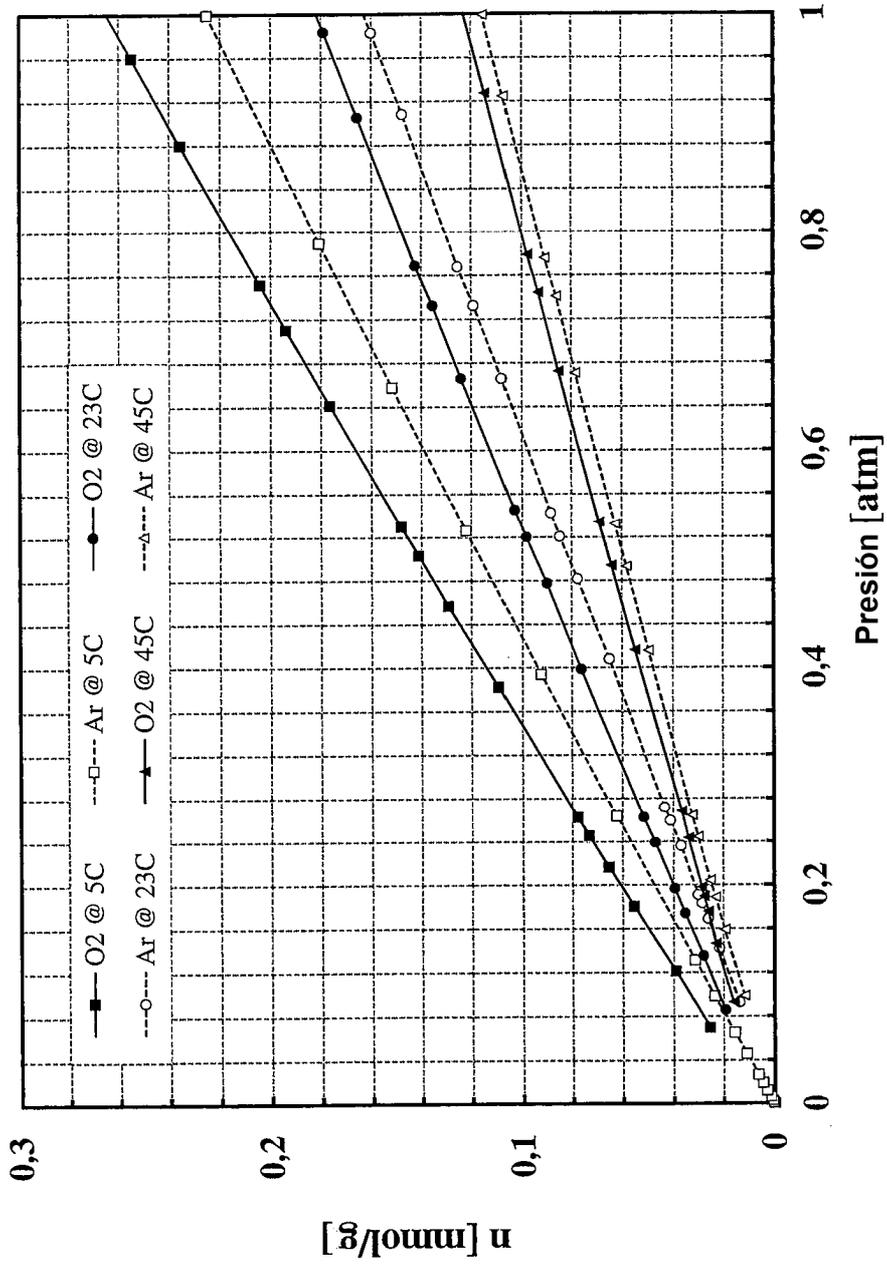


FIG. 4b

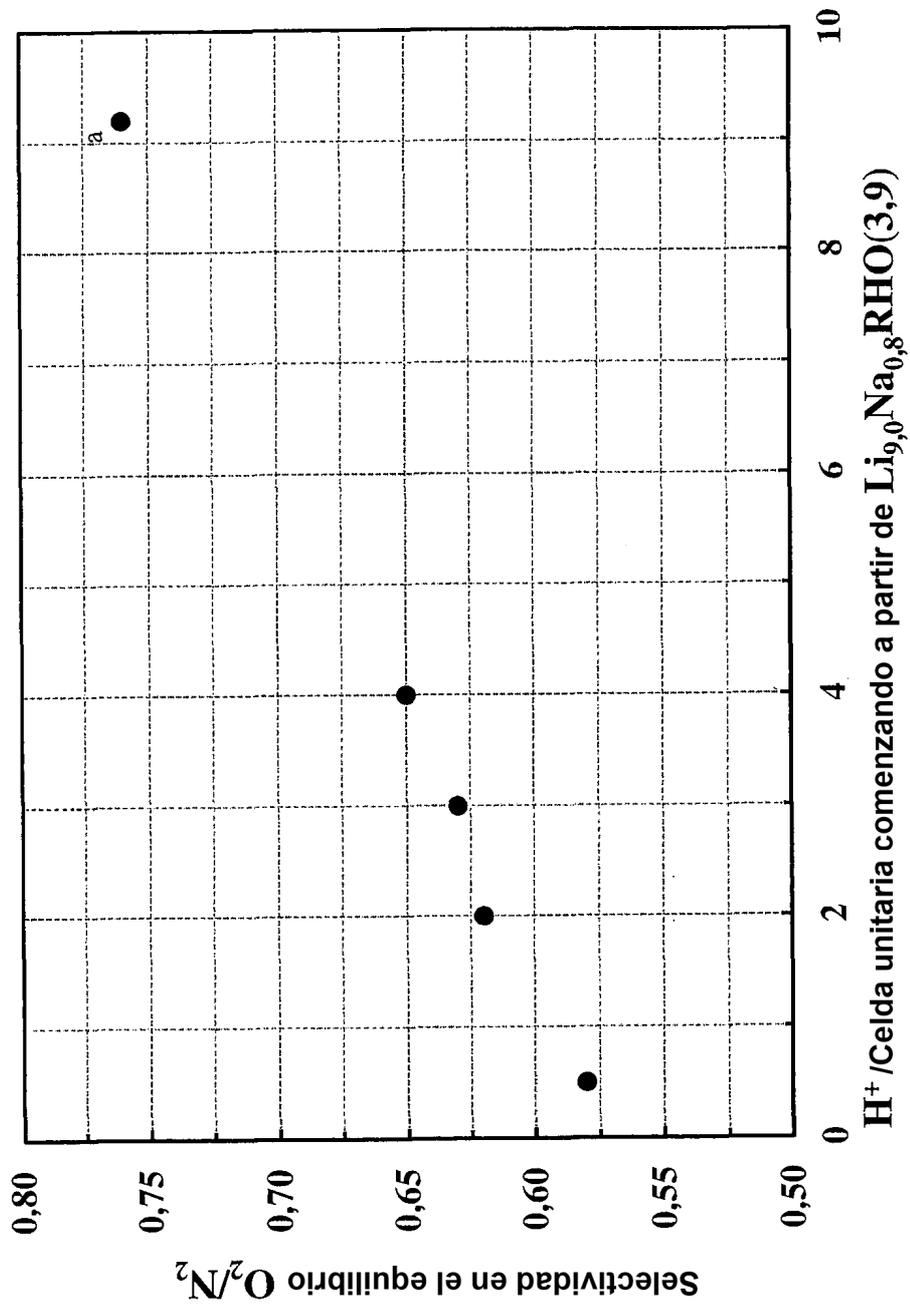


FIG. 5

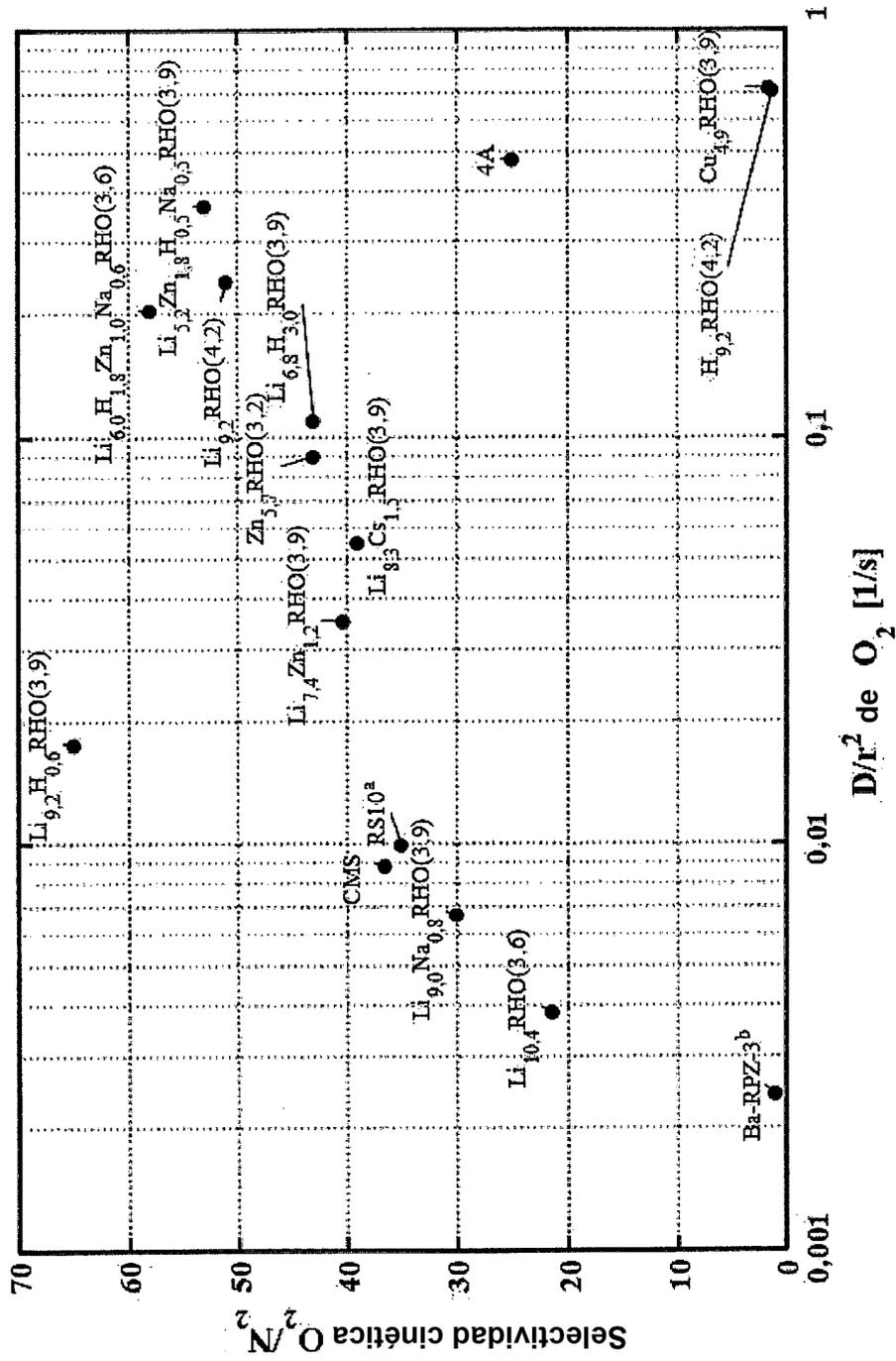


FIG. 6

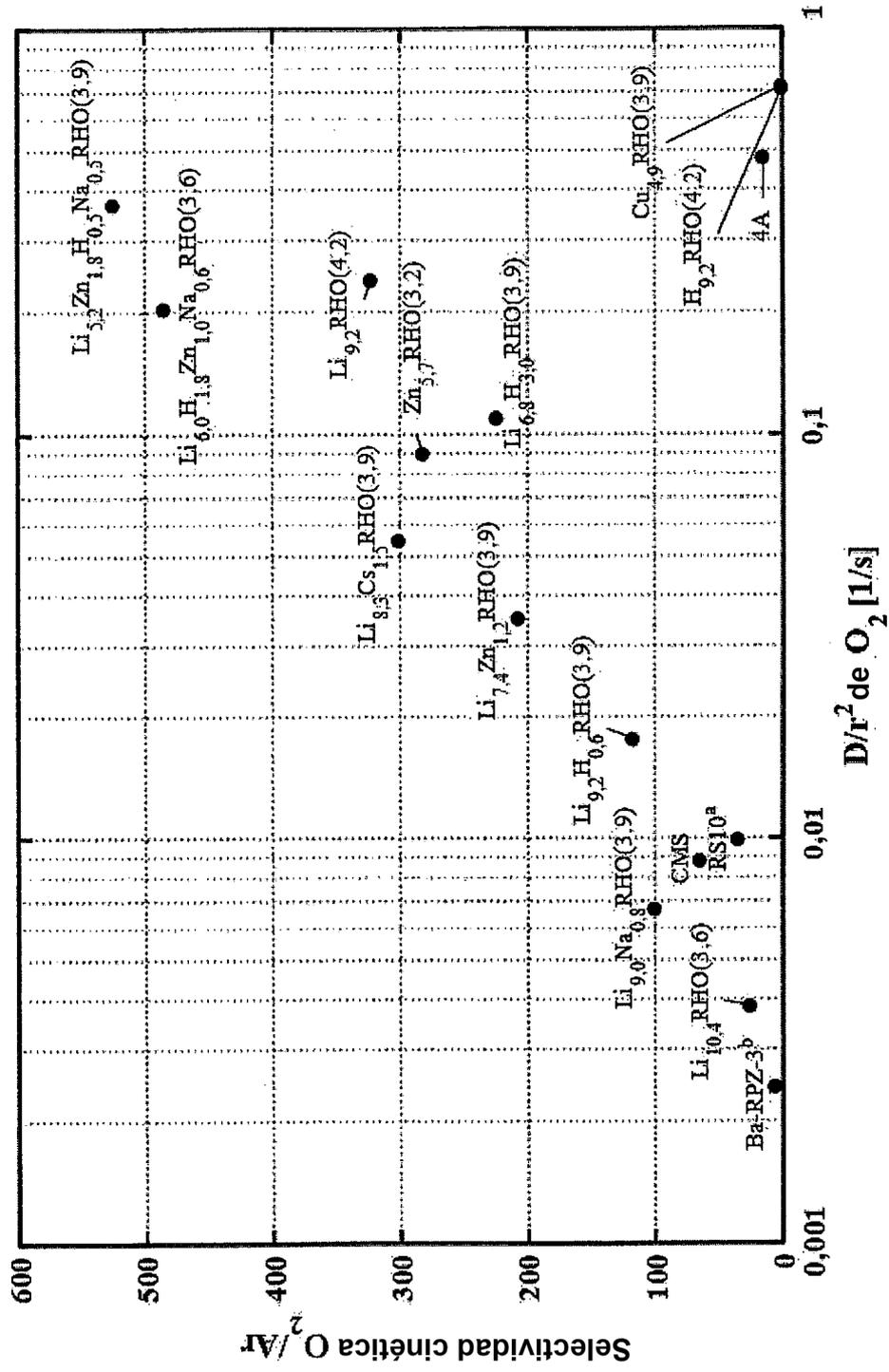


FIG. 7

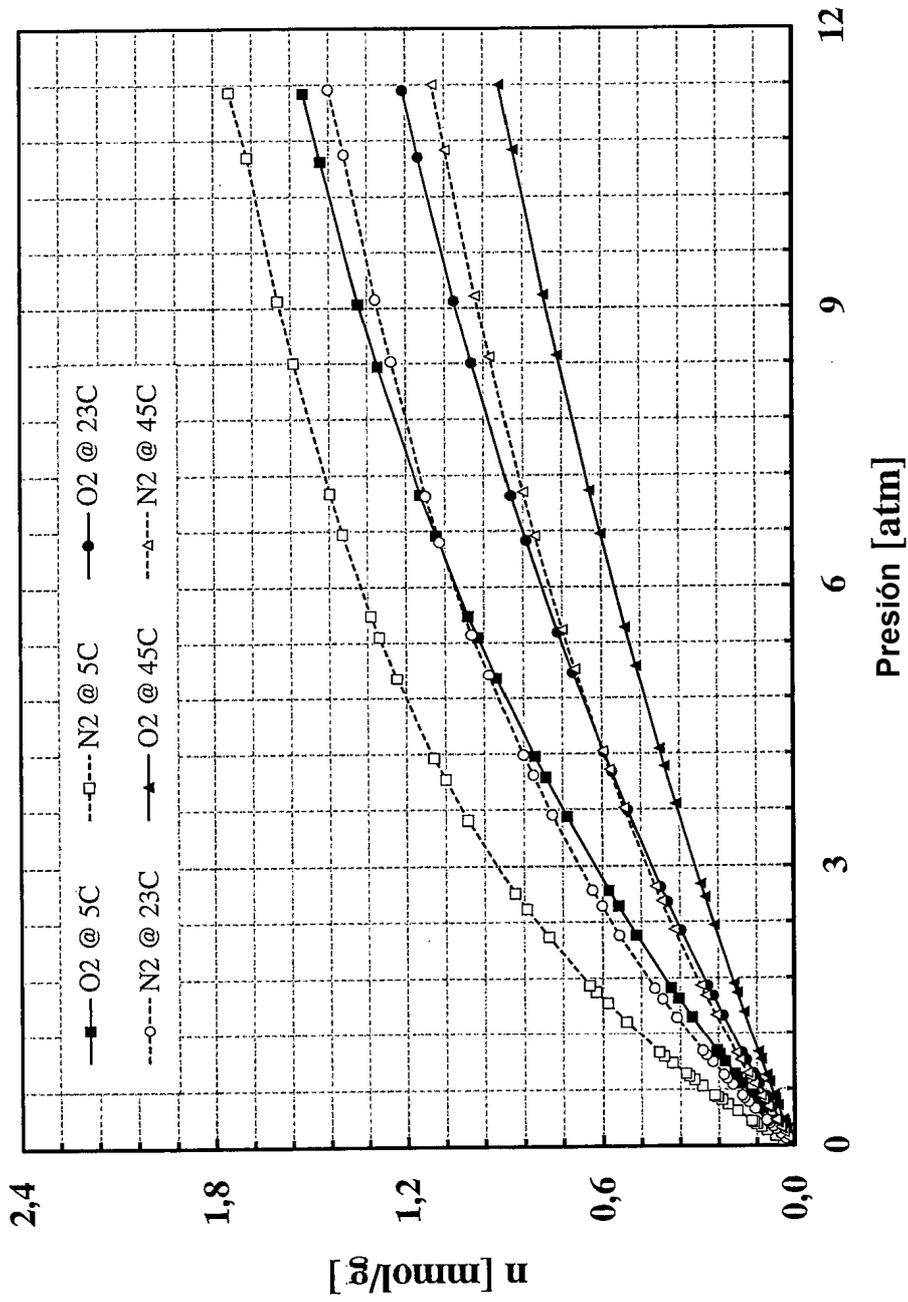


FIG. 8

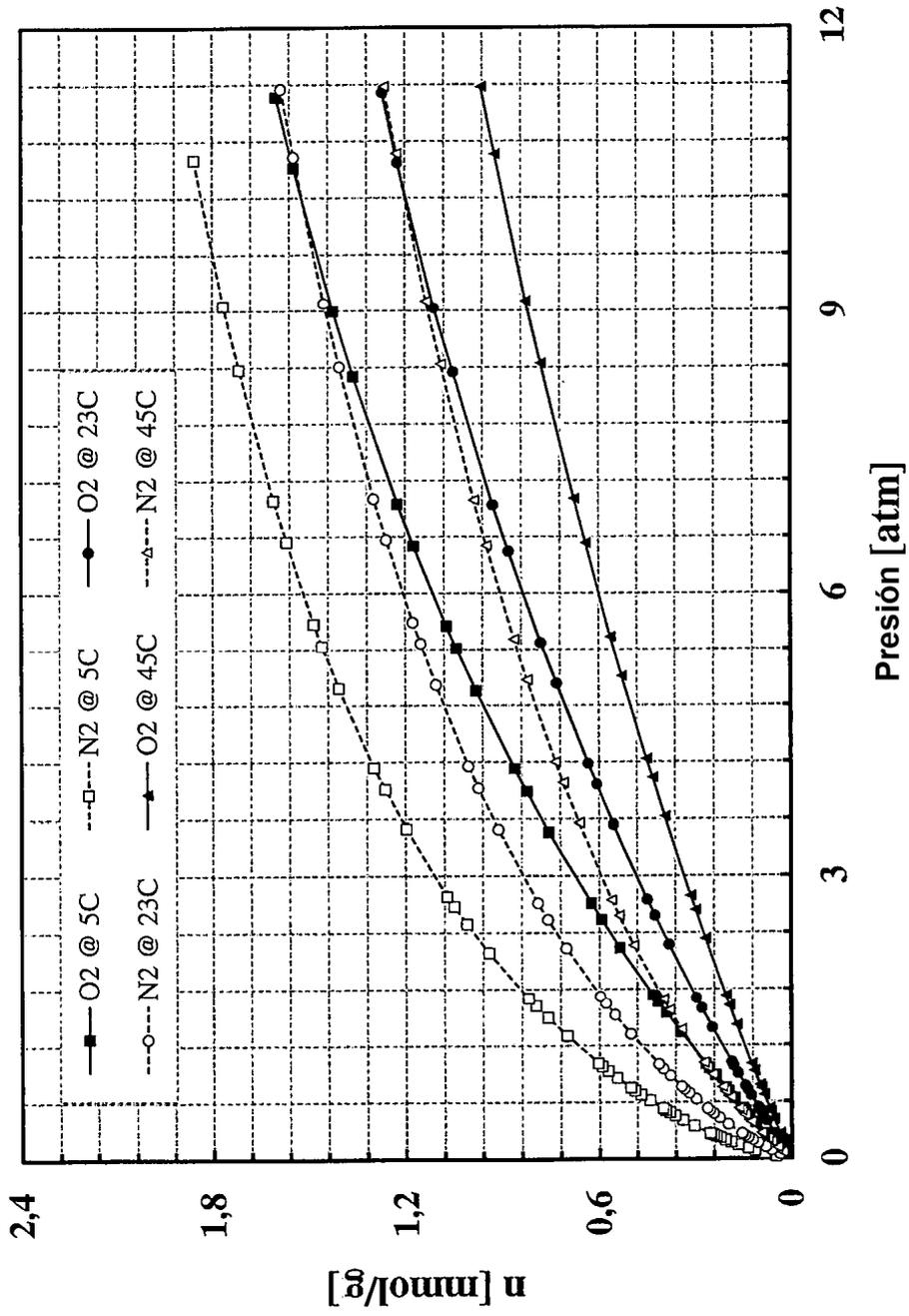


FIG. 9

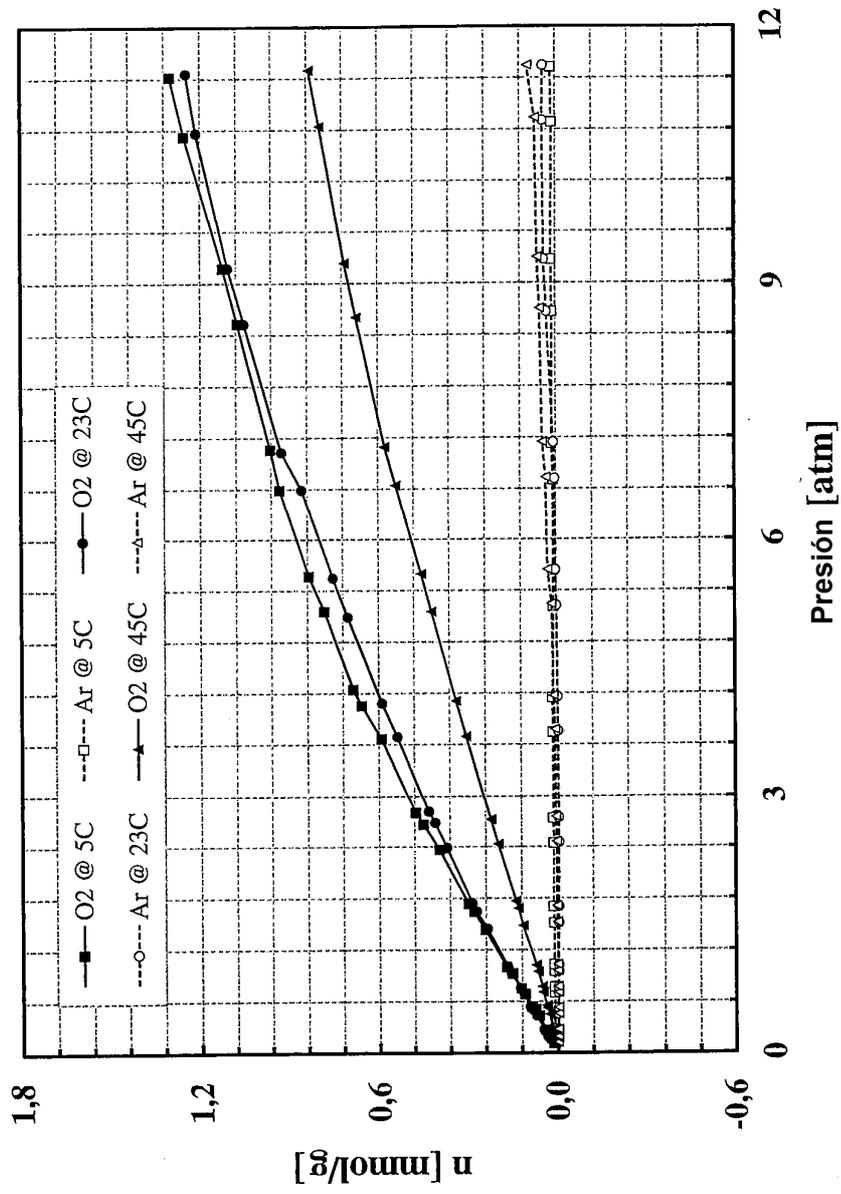


FIG. 10

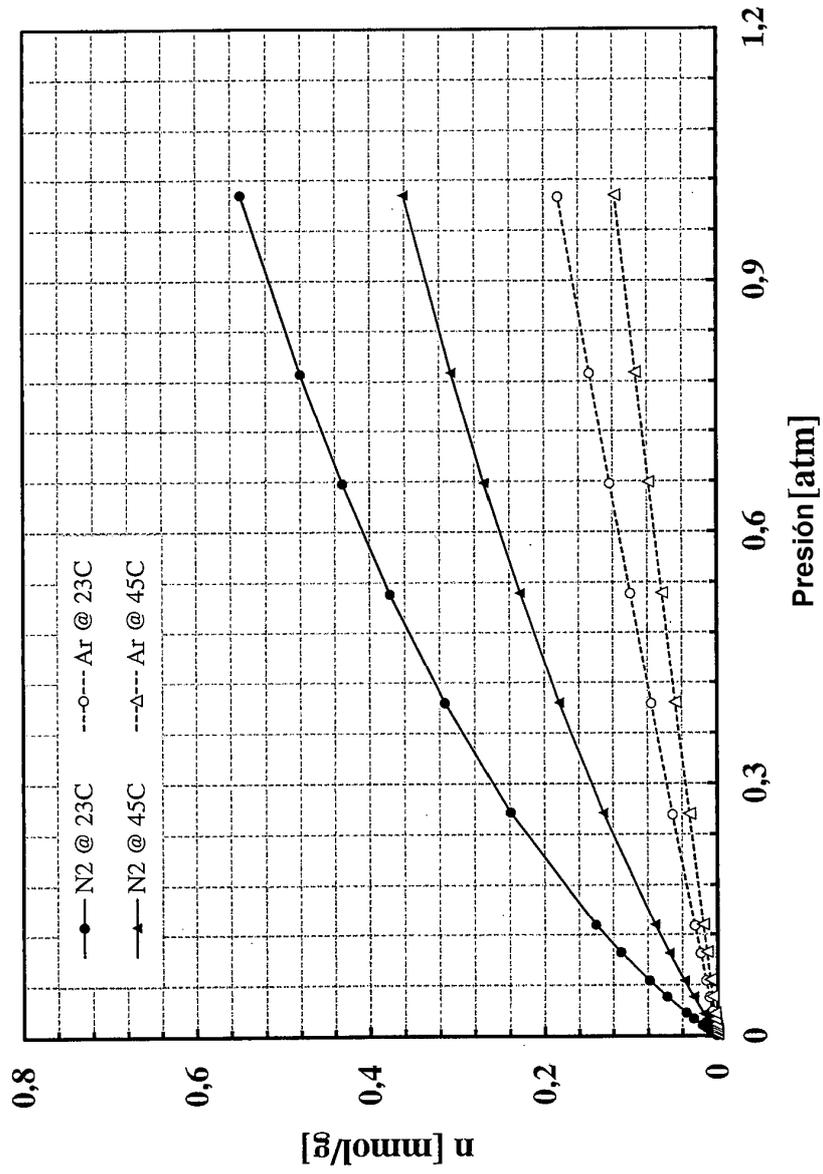


FIG. 11

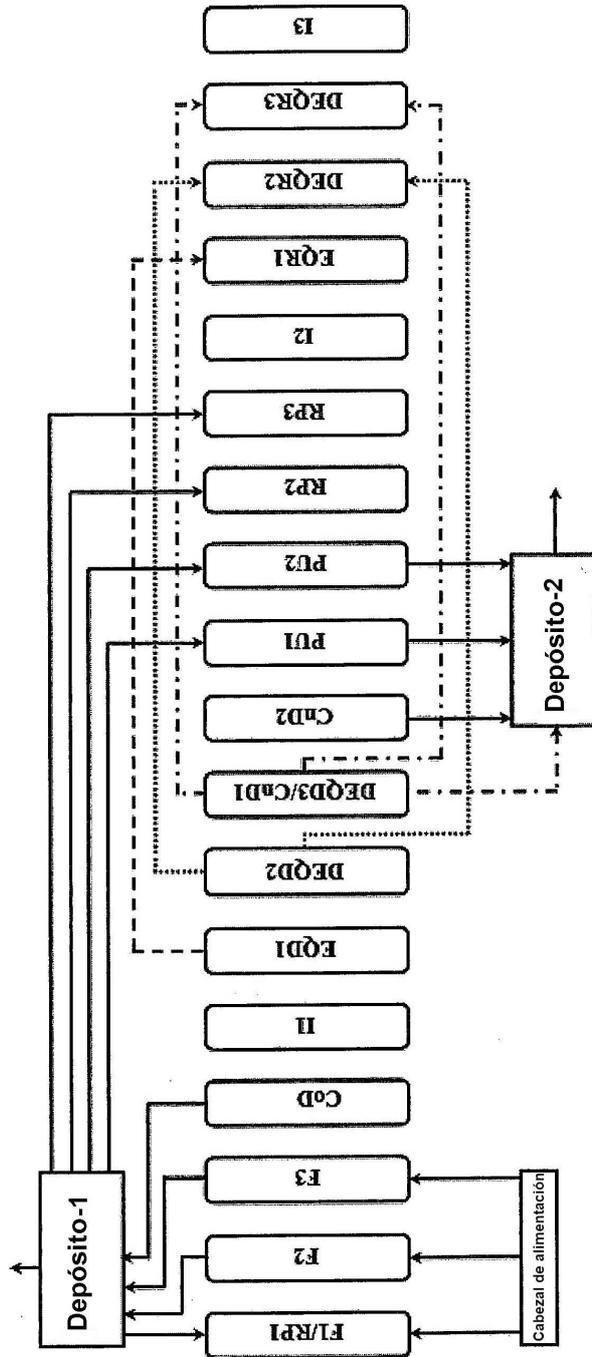


FIG. 12

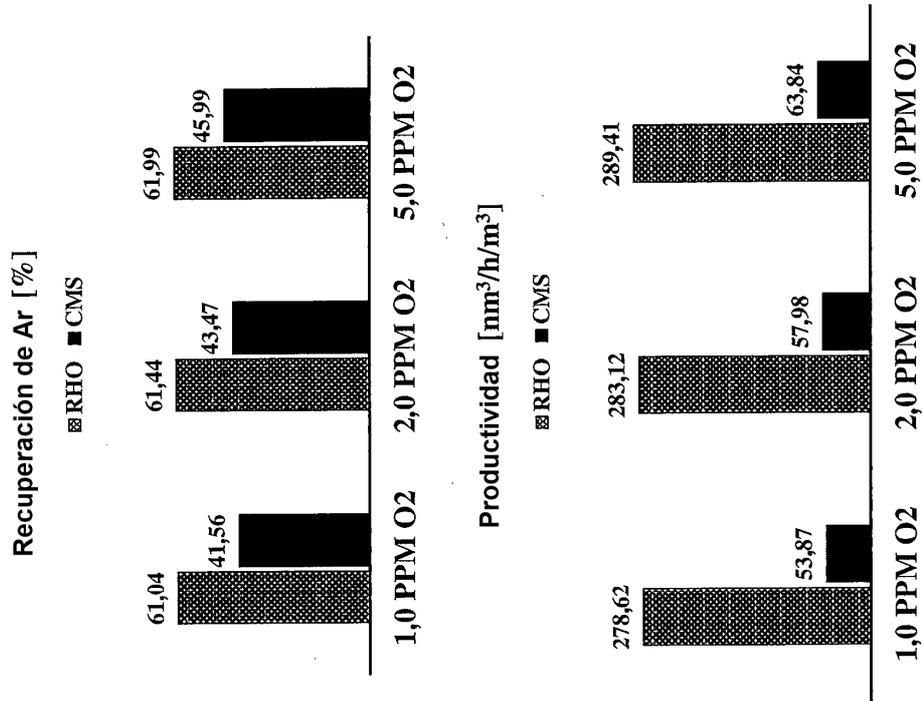
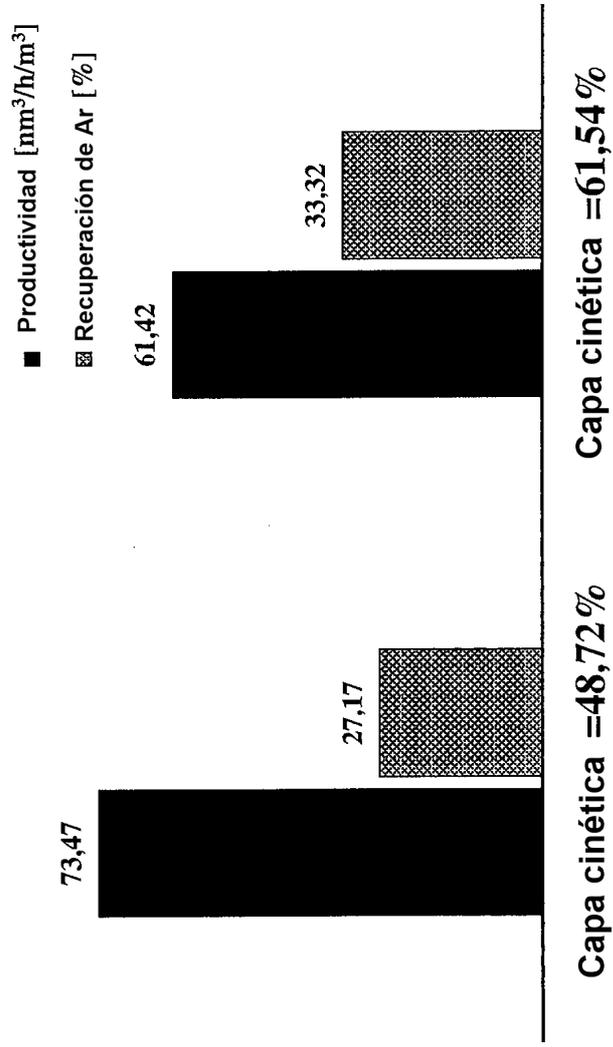


FIG. 13



**FIG. 14**

**REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN**

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 4477265 A, Kumar
- WO 2008072215 A2
- US 5730003 A
- US 5294418 A
- US 7501009 B, Graham
- WO 15020014 A1
- US 5944876 A, Corbin
- US 7169212 B, Corbin
- US 6500235 B
- US 5159816 A, Kovak
- US 049704
- US 9708188 B

**Literatura no patente citada en la descripción**

- **YANG, R.T.** Gas Separation by Adsorption Processes. Butterworths, 1987
- **S. U. REGE ; R. T. YANG.** *Adsorption*, 2000, vol. 6, 15-22
- **ROBSON.** *Advances in Chemistry Series*, 1973, vol. 121, 106
- *Microporous Materials*, 1995, vol. 4, 231
- **KE Q. ; SUN T. ; CHENG H. ; CHEN H. ; LIU X. ; WEI X. ; WANG S.** *Chem Asian J.*, 2017, vol. 12, 1043
- *Journal of the American Chemical Society*, 1990, vol. 112, 4821
- *Chemical Communications*, 2012, vol. 48 (2), 215
- *Journal of the American Chemical Society*, 2012, vol. 134, 17628
- **S. KUZNICKI ; B. DUNN ; E EYRING ; D. HUNTER.** *Separation Science and Technology*, 2009, vol. 44 (7), 1604-1620
- **FAROOQ.** *Gas Separations and Purification*, vol. 9 (3), 205-212
- **D.W. BRECK.** Zeolite Molecular Sieves,. Robert E. Krieger Publishing Co, 1984
- **S. FAROOQ.** *Gas Separations and Purification*, vol. 9 (3), 205-212
- **L. PAULING.** The Nature of the Chemical Bond. Cornell University Press, 1960
- **D.W. BRECK.** Zeolite Molecular Sieves. Robert E. Krieger Publishing Co, 1984
- **R. D. SHANNON.** *Acta Cryst.*, 1976, vol. A32, 751-767
- **PAUL A. WRIGHT.** *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, vol. 134, 17628
- **CHATELAIN.** *Microporous Materials*, 1995, vol. 4, 231
- **CHATELAIN et al.** *Microporous Materials*, 1995, vol. 4, 231
- **RUTHVEN, D.M.** Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley and Sons, 1984
- **YOUNG, D. M. ; CROWELL, A. D.** Physical Adsorption of Gases. Butterworths, 1962, 104
- **RUTHVEN, D.M. ; FAROOQ, S. ; KNAEBEL, K. S.** Pressure Swing Adsorption. VCH, 1994, 52