

P-2022/18851

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

Re: Expediente No. **NC2022/0007890**

Solicitud de patente a nombre de **PRAXAIR TECHNOLOGY, INC.**

Yo, CAROLINA DAZA MONTALVO identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la Carrera 11 No. 86-53, obrando como apoderada de la sociedad PRAXAIR TECHNOLOGY, INC., domiciliada en Connecticut, Estados Unidos de América, solicitante de la patente de la referencia, en respuesta al oficio No. **4712** notificado electrónicamente el 08 de abril de 2024, relacionado con los requerimientos de fondo de la solicitud, atentamente me permito presentar la siguiente información:

1. Modificación al capítulo reivindicatorio y a la descripción

Con fundamento en la facultad que confiere el artículo 34 de la Decisión 486 al solicitante para modificar la solicitud de patente en cualquier momento del trámite, presento junto a este memorial un nuevo capítulo reivindicatorio que consta de diecinueve (19) reivindicaciones, el cual reemplaza completamente el documento previamente presentado.

Específicamente, se realizaron las siguientes modificaciones:

- En la reivindicación 1, se cambió el enlace gramatical que conecta el preámbulo con la parte caracterizante de "*comprende*" a "*incluye*".
- En la reivindicación 2, se cambió el enlace "*que comprende*" a "*que consiste en*".
- En la reivindicación 4 se incorporaron las características de la antigua reivindicación 5 y se incluyó "*una zeolita de tipo faujasita intercambiada con cualquier catión de Li, Ca, Na, K, y una configuración catiónica mezclada de dicha zeolita faujasita*" dentro del grupo del que se puede seleccionar el

material adsorbente. Esta modificación se encuentra soportada en la página 30 de la descripción.

- Se incorporaron las características de la antigua reivindicación 7 en la antigua reivindicación 6 (reivindicación reenumerada 5).
- En las antiguas reivindicaciones 10 y 14 (reivindicaciones reenumeradas 8 y 12) se reemplazó la expresión "*dicho menor en el flujo*" por "*dicha disminución en el flujo*".
- En la antigua reivindicación 11 (reivindicación reenumerada 9):
 - Se modificó el preámbulo para hacer referencia a un sistema de adsorción por oscilación de presión (PSA) o de adsorción por oscilación de presión al vacío (VPSA) para la separación de gas.
 - Se especificó que el sistema está configurado para ajustar la velocidad de los compresores en respuesta a señales de datos de condiciones en el sistema, de tal manera que los compresores centrífugos puedan operar a una velocidad designada. Esta característica se fundamenta en el literal c de la antigua reivindicación 11. En consecuencia, dicho literal ha sido eliminado de la reivindicación.
- Se modificó el preámbulo de las antiguas reivindicaciones 12 a 15, 17 a 19 y 22 a 24 (reivindicaciones reenumeradas 10 a 13, 14 a 16 y 17 a 19).
- Se incorporaron las características de la antigua reivindicación 16 en la antigua reivindicación 15 (reivindicación reenumerada 13).
- Se incorporaron las características de la antigua reivindicación 20 en la antigua reivindicación 19 (reivindicación reenumerada 16).
- Se incluyó la definición de las siglas PSA y VPSA.
- Se incluyó la unidad kPa para los valores de presión, y se indicó que los valores de temperatura corresponden a Kelvin (K).
- Se eliminaron los términos "*al menos*", "*aproximadamente*" y se ajustó el lenguaje de manera acorde.
- Se incluyeron números de referencia del sistema a lo largo del capítulo reivindicatorio.
- Se eliminaron las antiguas reivindicaciones 5, 7, 16, 20 y 21.
- Se ajustaron la numeración y las dependencias de conformidad con los cambios antes descritos.

Adicionalmente, se presenta una nueva descripción, en la que se han realizado las siguientes modificaciones: (i) se representaron los valores de presión en kPa, (ii) se aclaró que las unidades de temperatura están representadas en Kelvin y (iii) se incluyó la característica de la antigua reivindicación 5 en la página 30 de la descripción.

El solicitante se permite manifestar que las modificaciones presentadas en esta oportunidad no implican una ampliación de la protección que correspondería a la divulgación contenida en la solicitud inicial, por lo que es posible afirmar que el nuevo capítulo reivindicatorio se ajusta a las disposiciones del Artículo 34 de la Decisión 486/00.

2. Pago de tasas

Considerando que el presente memorial se presenta junto con modificaciones a las reivindicaciones, se adjunta recibo por concepto de pago de tasa de modificación a la solicitud, según lo establecido en la **Resolución 59669 de 2020**.

Ahora, en relación con el número de reivindicaciones, atentamente me permito resaltar que junto a la presente respuesta no se realiza el pago de la tasa por concepto de reivindicaciones adicionales, toda vez que el nuevo capítulo reivindicatorio tiene un menor número de cláusulas que el previamente estudiado por ese Despacho.

3. Claridad y concisión de las reivindicaciones

El solicitante manifiesta que mediante la presentación del nuevo capítulo reivindicatorio quedan subsanadas la totalidad de las objeciones presentadas por el examinador en su concepto técnico, de modo tal que las nuevas reivindicaciones reclaman de manera clara y concisa la invención descrita. Con respecto a las objeciones específicas del examinador, me permito manifestar lo siguiente:

3.1 El examinador considera que el capítulo reivindicatorio no es claro ya que los elementos esenciales de la invención, que deberían ser parte de la reivindicación principal, se encuentran distribuidos en diferentes reivindicaciones.

El Solicitante manifiesta su desacuerdo. Las reivindicaciones reenumeradas 1 y 9 contienen las características que definen los métodos y sistemas reclamados, que constituyen la solución al problema técnico abordado y que diferencian a la invención del estado de la técnica, como se demuestra en la sección de nivel inventivo de este memorial (literal 5.).

De esta manera, las reivindicaciones principales sí contienen los elementos esenciales de la invención. Por lo tanto, se solicita dar por superadas las objeciones en este aspecto.

3.2 El examinador objeta las reivindicaciones 1 y 11 ya que mencionan varias veces el enlace gramatical "*comprende*" y por tanto no permiten tener claridad sobre el objeto de la invención.

El solicitante manifiesta su desacuerdo. El uso de dicho enlace gramatical no afecta la comprensión del objeto de la invención.

A pesar de lo anterior, y con el fin de agilizar el trámite de la solicitud, ha modificado el enlace que conecta el preámbulo de la reivindicación 1 con su parte caracterizante a "*incluye*". Adicionalmente, ha modificado el preámbulo de la antigua reivindicación 11 (reivindicación reenumerada 9) para facilitar la distinción de esta reivindicación con la reivindicación 1.

En vista de lo anterior, se solicita dar por superadas las objeciones en este aspecto.

3.3 El examinador objeta las reivindicaciones 1 y 11 debido a que incluyen una combinación de características de método y sistema, sin que se defina de manera clara el objeto a reclamar. Asimismo, el Examinador indica que estas reivindicaciones repiten materia y protegen lo mismo, lo cual hace que el capítulo reivindicatorio no sea conciso.

El solicitante ha modificado las reivindicaciones objetadas de forma que la reivindicación 1 reclame "*un método para mejorar la eficiencia energética del sistema de separación de gas adsorbente*" que comprende las etapas I y II, mientras que la reivindicación 11 (reivindicación reenumerada 9) reclama "*un sistema de adsorción PSA o VPSA para la separación de gas*" definido por sus componentes esenciales.

El solicitante desea aclarar que la reivindicación 1 de método, contiene las características principales del sistema debido a que este sistema es necesario para llevar a cabo el método reclamado, pero posteriormente, el sistema es detallado en las reivindicaciones reenumeradas 7 a 17.

En vista de lo anterior, se señala que las reivindicaciones independientes modificadas definen claramente el objeto a reclamar y son concisas.

- 3.3** El examinador señala que 1, 3, 10, 11, 12, 15, 16, 18 no son concisas porque las definiciones "*material adsorbente*", "*primer componente*", "*segundo componente*", "*un adsorbente*", "*medios*", "*alta velocidad*", comprenden un número muy extenso de alternativas, lo que impide establecer claramente el alcance de la protección.

El solicitante discrepa respetuosamente de la opinión del examinador por las siguientes razones:

- El alcance de los términos "*adsorbente*"/"*material adsorbente*" es claro dentro del campo técnico de la invención. Adicionalmente, la reivindicación reenumerada 4 indica que "*el adsorbente es seleccionado de un grupo que consiste en una zeolita tipo X con una relación $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ menor que o igual a 2,5 e intercambiada con Li ($>70\%$), una zeolita de tipo faujasita intercambiada con cualquier catión de Li, Ca, Na, K, y una configuración catiónica mezclada de dicha zeolita faujasita*".
- Los términos "*primer y segundo componente*" son claros en el contexto de la invención. Adicionalmente, la reivindicación reenumerada 4 indica que "*el primer componente es nitrógeno y dicho segundo componente es oxígeno*".
- El término "*alta velocidad*" en las antiguas reivindicaciones 10, 11, 12, 15, 18 (reivindicaciones reenumeradas 9, 10, 13, 15) se refiere a las características del compresor y motor del sistema de separación de gases, que son sistemas con implementación a nivel industrial, de forma que la persona versada en la materia estaría en la capacidad de seleccionar de forma adecuada los equipos a usar para el desarrollo de la presente invención.
- El término "*medios*" de la antigua reivindicación 16 (incorporada en la reivindicación reenumerada 13) y antigua reivindicación 18 (reivindicación reenumerada 15) sería entendido por un experto en la materia como uno o más elementos que permite la transmisión de datos como los usados comúnmente en los sistemas de separación de gases a nivel industrial.

Por las razones mencionadas, el solicitante considera que las reivindicaciones modificadas están debidamente respaldadas, son claras y no incurrir en las deficiencias señaladas. Respetuosamente, solicita que se retiren estas objeciones.

- 3.4** El examinador también objeta las reivindicaciones 1, 2, 3, 5 a 8, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 22 ya que contienen los términos: "*al menos*", "*superior*", "*mayor*", "*aproximadamente*", "*menor que*", "*más*", "*reduce*", "*menor*", "*disminuir*", que

considera imprecisos y no permiten distinguir la invención del estado de la técnica.

A fin de superar la objeción, el solicitante ha eliminado los términos "*al menos*", "*aproximadamente*" de las reivindicaciones objetadas.

Por otra parte, el término "*menor*" se reemplaza por "*disminución*" en las antiguas reivindicaciones 10 y 14 (ahora 8 y 12) ya que corresponde al efecto en el flujo de alimentación al recipiente de adsorción y será relativo al flujo usado para cumplir con los requisitos de producción promedio del sistema.

Respecto a los demás términos, el solicitante discrepa respetuosamente de la opinión del examinador por las siguientes razones:

- La expresión "*menor que*" de la reivindicación 5 (incorporada en la reivindicación 4) establece un rango implícito de valores. Adicionalmente, la descripción no enseña un rango explícito de valores, por lo que su inclusión acarrearía una ampliación de materia.
- El solicitante considera que el uso del término "*más*" en la antigua reivindicación 6 (reivindicación reenumerada 5) no es impreciso ya que este tipo de sistemas de separación de gases puede incluir dos o más lechos de adsorción, sin embargo, se aclara en la misma reivindicación que sólo uno de ellos está en modo de alimentación mientras que los demás lechos están en modo de regeneración, y esta es justamente la característica que permite su distinción con el estado de la técnica.
- En el caso de los términos "*mayor*", "*reduce*", "*menor*" y "*disminuir*", el solicitante desea aclarar que estos términos se refieren al objetivo del método o sistema, de forma que son aceptables como parte de una reivindicación, una vez que la reivindicación que los contiene describe claramente las características técnicas del método o sistema. Como indica la Guía para Examen De Patente De Invención Y Modelo De Utilidad en el numeral 4.3.12: "*El resultado a alcanzar no es una característica técnica de la invención. Puede aparecer en la reivindicación, pero siempre acompañando las características técnicas que definen la invención.*"

Por las razones expuestas, se solicita respetuosamente al examinador que reconsidere su opinión y dé por superada la presente objeción.

- 3.5** El examinador considera que la reivindicación 1 no es clara porque menciona "*un coeficiente de transferencia de masa $\geq 12/s$* ", lo que deja abierta la posibilidad de determinar a qué unidad se refiere el valor 12, pero la unidad del coeficiente de transferencia de masa es mol/s.

El solicitante desea aclarar que el coeficiente de transferencia de masa puede representarse en unidades s^{-1} . En la patente estadounidense Nº 6.500.234, que se incluye en los anexos, se demuestra el origen de esta unidad desde la siguiente ecuación (col. 8, líneas 10-20):

$$k_i = \frac{15\varepsilon_p(1 - \varepsilon_b)D_{pi}}{r_p^2} \quad (A-2)$$

Donde k_i es el coeficiente de transferencia de masa, ε_p es la porosidad o vacío de la partícula, ε_b es la porosidad o vacío del lecho, D_{pi} es la difusividad de los poros y r_p^2 es el cuadrado del radio de la partícula.

Por tanto, al reemplazar las respectivas unidades en la ecuación anterior, se obtiene:

$k_i = \frac{15 \times \% (1 - \%) \times m^2/s}{m^2}$, $k_i = s^{-1}$. En consecuencia, la unidad del coeficiente de transferencia de masa es por segundo (Col. 10, líneas 20-25) ya que no se incluye capacidad en esta ecuación.

Aunque se utilizó porcentaje para expresar la porosidad, esta normalmente se expresa como fracciones, por ejemplo 0,35 para el vacío del lecho, por lo que las unidades de la ecuación quedan m^2/s dividido por m^2 , lo que resulta en «/s» o s^{-1} . Sin embargo, un coeficiente de transferencia de masa también puede utilizarse en unidades de metros/segundo dependiendo de cómo se dimensione. Esta evidencia demuestra que el coeficiente de transferencia de masa en unidades de por segundo es una forma correcta de representar el parámetro.

En vista de lo anterior, se solicita dar por superadas las objeciones en este aspecto.

- 3.6** El examinador considera que la reivindicación 5 no cumple con el requisito de sustento ya que el adsorbente es una zeolita tipo X con una relación SiO_2 / Al_2O_3 menor que o igual a 2,5 e intercambiada con Li ($>70\%$), y o zeolitas catiónicas mezcladas no se encuentran dentro de la descripción. En el análisis posterior de la descripción, el examinador sugiere incluir esta característica en el capítulo descriptivo.

El solicitante atiende la sugerencia del examinador e incluye la característica del tipo de zeolita en la página 30 de la descripción. Por lo tanto, se solicita dar por superada la objeción en este aspecto.

3.7 El examinador considera que la reivindicación 20 no es clara porque no define como deben determinarse los puntos de eficiencia máxima de las curvas de funcionamiento del compresor.

A fin de superar la objeción, el solicitante incorpora el contenido de la antigua reivindicación 20 en la reivindicación reenumerada 16, de forma que se aclara la función de las curvas de funcionamiento del compresor.

Adicionalmente, se señala que la reivindicación no indica que deban determinarse los puntos de eficiencia máxima de las curvas de funcionamiento del compresor, estos puntos fueron determinados previamente para el compresor de producto de oxígeno, como muestra la figura 2, que corresponde a un mapa de rendimiento del compresor (relación de presión en comparación con flujo de masa a varias velocidades).

Finalmente, la descripción (pág. 20) indica como se obtienen las líneas o curvas de eficiencia del funcionamiento del compresor, también llamadas mapa de rendimiento del compresor, donde muestra: *"se generan a partir del coeficiente de trabajo isentrópico en varias velocidades para una temperatura de entrada específica al compresor"*.

Por las razones expuestas, se solicita respetuosamente al examinador que reconsidere su opinión y dé por superada la presente objeción.

3.8 El examinador considera señala que las unidades de medida "bar" y "k" mencionadas en la reivindicación 1 no corresponden a las establecidas por el Sistema Internacional de Unidades.

El solicitante modifica la reivindicación 1 para expresar la presión en kPa y para aclarar que la medida de temperatura es K.

Por lo tanto, las objeciones en este aspecto pueden darse por superadas.

3.9 El examinador solicita incluir el significado de las siglas PSA o VPSA.

El solicitante ha modificado las antiguas reivindicaciones 2 y 11 (reivindicación reenumerada 9) para definir PSA como adsorción por oscilación de presión y VPSA como adsorción por oscilación de presión al vacío.

Por lo tanto, las objeciones en este aspecto pueden darse por superadas.

3.10 Por último, el examinador señala que el capítulo reivindicatorio carece de números de referencia, que faciliten la comprensión de la materia reivindicada.

En atención a la observación del examinador, el solicitante incluye entre paréntesis () los números de referencia de los elementos que hacen parte de la invención: recipiente (43) y compresor (11) en la reivindicación 1, y recipiente (43), compresor centrífugo (22) y un compresor de producto (73) en la nueva reivindicación 9.

En vista de lo anterior, las objeciones relacionadas con la claridad, la concisión y el soporte en la descripción del capítulo reivindicatorio, han quedado completamente superadas.

4. Descripción

El examinador indica que la característica *"adsorbente es una zeolita tipo X con una relación $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ menor que o igual a 2,5 e intercambiada con Li (>70 %), y o zeolitas catiónicas mezcladas"* de la reivindicación 5 no se encuentra sustentada en la descripción, por lo tanto, sugiere incorporarla en el capítulo descriptivo.

Como se mencionó previamente, el solicitante atiende la sugerencia del examinador e incluye esta característica en la página 30 de la descripción.

El examinador también señala que las unidades de medida "Bar", "K" y "atm" encontradas en las páginas 16, 17, 29 y 30, no corresponden a las establecidas por el Sistema Internacional de Unidades y solicita hacer las conversiones respectivas.

En atención a la observación del examinador, el solicitante aclara que la unidad de la temperatura es Kelvin (K) e incluye los valores de presión en kPa.

Finalmente, el examinador indica que la descripción no es clara porque menciona "un coeficiente de transferencia de masa $\geq 12/s$ ", lo que deja abierta la posibilidad de determinar a qué unidad se refiere el valor 12, pero la unidad del coeficiente de transferencia de masa es mol/s. Ahora, no se define como se mide el coeficiente de transferencia de masa ni la difusividad intrínseca de N₂, por lo tanto, no es un parámetro habitual en la técnica.

Como se explicó previamente en el numeral 3.5, el cálculo del coeficiente de transferencia de masa se hace usando la porosidad o vacío de la partícula, la porosidad o vacío del lecho, la difusividad de los poros y el cuadrado del radio de la partícula, como indica la patente estadounidense N° 6.500.234. El uso de estos parámetros lleva a que el resultado del coeficiente de transferencia de masa se exprese como s⁻¹.

De esta manera, la descripción proporciona toda la información necesaria para llevar a cabo la invención y cumple con los requisitos legales establecidos en la Decisión Andina 486.

5. Nivel inventivo

El examinador ha indicado que las reivindicaciones 1 a 24 carecerían de nivel inventivo en vista de las enseñanzas del documento D1 (US2011277629) y D2 (US2019010949).

Con respecto a lo anterior, me permito resaltar las disposiciones del artículo 18 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, que establecen que "se *considerará que la invención tiene nivel inventivo, si para una persona del oficio normalmente versada en la materia técnica correspondiente, esa invención no hubiese resultado obvia ni se hubiese derivado de manera evidente del estado de la técnica*".

Lo anterior significa que el análisis de nivel inventivo **NO** es una comparación de los objetos de las anterioridades y la solicitud en estudio. Por el contrario, el análisis de nivel inventivo **debe demostrar** la obviedad de la invención y establecer cómo ésta no contiene un salto cualitativo.

El análisis del examinador

El examinador señala que el documento D1 es considerado como el estado de la técnica más cercano a la invención definida en las reivindicaciones 1 y 11.

El examinador reconoció que la principal diferencia entre la reivindicación 1 y el método divulgado en D1, consiste en que el material adsorbente exhibe un coeficiente de transferencia de masa de $\geq 12/s$ y una difusividad intrínseca de N_2 de $\geq 3,5 \times 10^{-6} m^2/s$ a 1,5 bar y 300 K y en que se reduce la presión de adsorción superior a un rango de 75 % a 90 % de presión de operación máxima de diseño de dicho al menos un recipiente de adsorción, durante tiempos de demanda reducida del producto.

El Examinador considera que el efecto técnico asociado a dicha diferencia es proporcionar una operación energéticamente eficiente en periodos de menor demanda.

Sin embargo, el examinador señala que dicha diferencia y efecto ya están divulgados en D2 (Párrafo 39).

Respecto a la reivindicación 11, el examinador considera que la diferencia entre la invención definida entre esta reivindicación y el método divulgado en D1, consiste en reducir la presión de adsorción superior a un rango de 75 % a 90 % de presión de operación máxima de diseño de dicho al menos un recipiente de adsorción durante tiempos de demanda reducida del producto.

El examinador señala que el efecto asociado a dicha diferencia es proporcionar una operación energéticamente eficiente en periodos de menor demanda.

Sin embargo, el examinador considera que dicha diferencia corresponde a variaciones que realizaría de manera rutinaria la persona del oficio normalmente versada en la materia, y que, aunque D1 no menciona explícitamente dichos porcentajes, si soluciona el mismo problema mostrando un mapa de rendimiento de compresor ejemplar con el acelerador de succión utilizado en la línea de velocidad más baja.

La materia reclamada es inventiva a la luz del arte previo citado

Como se mencionó anteriormente, el examinador reconoce que las referencias D1 y D2 no divulgan la siguiente limitación mencionada en las reivindicaciones 1 y 11 (reivindicaciones reenumeradas 1 y 9): *"en donde durante tiempos de demanda reducida del producto, dicho método/sistema comprende/está configurado para reducir la presión de adsorción superior a un rango de 75 % a 90 % de presión de operación máxima de diseño de dichos uno o más recipientes de adsorción para reducir la capacidad de producción mientras se logra una mayor eficiencia de energía"*.

Esta limitación de la reivindicación se refiere a que, durante tiempos de demanda reducida de producto (planta funcionando en parada), se reduce la relación de presión en todo el ciclo del proceso mediante el ajuste de los puntos de ajuste de control de presión, lo que hará que el motor/compresor de alimentación y vacío funcione a velocidades más bajas. A velocidades más bajas, las máquinas de alimentación y vacío tendrán un caudal reducido y, por tanto, una potencia menor, pero seguirán satisfaciendo la demanda reducida con mayor eficacia que con los métodos tradicionales de reducción.

En la descripción de la presente solicitud, se explica que en la operación típica de reducción de la planta de VPSA, se mantiene igual el flujo de alimentación al tiempo que se extiende el tiempo de ciclo, y la presión superior se mantiene igual (pág. 24). Esto no es tan eficiente como si la planta estuviera produciendo al 100%. En la reducción de producción tradicional, un VPSA ejecutaría su relación de presión y ciclo normales y luego tendría un paso de descarga extendido en el que las máquinas de alimentación y de vacío se abrirían para ventilar durante algún tiempo y luego ejecutar otro ciclo normal.

D1 menciona por otro lado, la reducción de flujo de una válvula (puede ser de entrada o de descarga) para reducir el caudal másico y, por tanto, la potencia durante la fase de descarga prolongada (Fig. 10 y párrafo 0063), mientras que D2, al ser una patente sobre cómo se controlan las máquinas centrífugas en un proceso VPSA cíclico, no menciona el funcionamiento en vacío. Es decir que D1 ni D2 divulgan el funcionamiento durante tiempos de demanda reducida del producto.

Por otro lado, el método reivindicado proporciona una operación de reducción de la planta sorprendentemente mejorado y más eficiente energéticamente que el método convencional. Como se explica en la descripción de la presente invención, el método inventivo incluye una presión de adsorción superior más baja:

*"Un método mejorado con mayor eficiencia energética para producir, como un ejemplo, un 80 % del producto de oxígeno es **reducir la presión de adsorción en la parte superior. Un experto en la técnica esperaría típicamente que la presión superior baja produzca resultados negativos en el rendimiento de VPSA**, ya que la capacidad de adsorción se reduce a una menor presión de adsorción superior. **Para compensar la menor capacidad de adsorción a partir de la menor presión superior, debe aumentarse el flujo de alimentación y acortarse el ciclo, ambos contribuirían al***

impacto negativo de la recuperación. Sin embargo, el beneficio de ahorro de energía de la menor presión superior sorprendentemente supera los impactos negativos de la caída de recuperación desde el mayor flujo de alimentación y el ciclo más corto” (pág 24).

Por lo tanto, el método reivindicado no es una variación obvia adoptada rutinariamente por un experto en la materia. Por el contrario, un experto en la materia no adoptaría el método reivindicado **porque esperaría un rendimiento negativo.**

El sorprendente resultado de la invención reclamada también se muestra en la descripción para una reducción de la producción al 80%. La Tabla 1 (pág. 28) muestra datos de simulación para varios ejemplos. La fila 1 es un ejemplo de referencia que muestra una producción de diseño del 100%. La fila 2 muestra el método convencional de reducción a una producción de oxígeno del 80% en el que el consumo de energía se incrementa al 110% y el tiempo de ciclo se incrementa al 140%. Las filas 3 y 4 muestran ejemplos de reducción al 80% de la producción de oxígeno de la invención en los que la presión de adsorción superior se reduce al 90%, lo que da como resultado una reducción del consumo de energía del 95% (fila 3) y del 85% (fila 4). Los resultados de la Tabla 1 demuestran que el método de reducción de la invención reivindicada *"logra una reducción significativa del consumo de energía sobre el método convencional de reducción de flujo de alimentación constante"* (pág. 27).

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, queda claro que las características técnicas de la materia definida en el capítulo reivindicatorio presentado junto al presente memorial no se derivan de manera obvia o evidente de las enseñanzas de D1 y D2. Por lo tanto, el objeto reclamado cumple con el requisito de Nivel inventivo establecido en el Art. 18 de la Decisión 486.

6. Conclusión

Con las modificaciones introducidas y los argumentos presentados puede concluirse que:

- i) El nuevo pliego reivindicatorio se ajusta a las disposiciones del Artículo 34 de la Decisión 486/00;
- ii) La invención de la presente solicitud es clara y cuenta con el debido sustento en el capítulo descriptivo, a la vez que se encuentra divulgada de manera

suficientemente completa, cumpliendo así con los requerimientos de los Artículos 30 y 28 de la Decisión 486;

- iii) La invención de la presente solicitud no resulta obvia ni se derivada de manera evidente del estado de la técnica, cumpliendo así con los requerimientos del Artículo 18 de la Decisión 486.

Por tanto, atentamente me permito solicitar a ese Despacho otorgar el privilegio de patente solicitado a la solicitud en estudio, toda vez que cumple a cabalidad con los requerimientos de la Decisión 486 de 2000.

Asimismo, respetuosamente solicito a ese Despacho pronunciarse en relación con todos los argumentos presentados en este memorial dando estricta aplicación al principio del debido proceso consagrado en el artículo 29 de la Constitución Nacional.

7. Anexos

- Nuevo capítulo descriptivo.
- Nuevo capítulo reivindicatorio conformado por diecinueve (19) reivindicaciones.
- Patente US 6,500,234 B1
- Recibo de pago por concepto de modificaciones a las reivindicaciones.

Señora Directora,



CAROLINA DAZA MONTALVO

C.C. 66.783.790 de Palmira Valle

TP-141563 CSJ

notificaciones@clarkemodet.com.co

PROCESO DE VPSA ENERGÉTICAMENTE EFICIENTE CON COMPRESORES

CENTRÍFUGOS DE ALTA VELOCIDAD DE ACCIONAMIENTO DIRECTO

CAMPO DE LA INVENCION

5

La presente invención se relaciona generalmente con procesos y sistemas energéticamente eficientes de separación de gas que utilizan compresores centrífugos variables de alta velocidad de accionamiento directo para presurizar y/o
10 evacuar recipientes adsorbentes y presurizar adicionalmente el gas de producto dentro de un sistema de separación de gas de tipo adsorción.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

Las separaciones de un gas de una mezcla con otros gases son procesos industriales importantes. En tales procesos, el objetivo puede ser para obtener un gas de producto mejorado en un gas o a partir del cual se ha eliminado
20 un constituyente no deseado de ese gas de producto. Por ejemplo, existen procesos a escala comercial para separar un aire en sus gases componentes para obtener nitrógeno, oxígeno y argón y para los procesos de prepurificación de aire para pretratar el aire antes de usarlo en otros procesos tales

como la separación criogénica de aire en sus gases componentes.

La separación de aire puede lograrse usando procesos de adsorción, en particular, procesos de tipo adsorción por oscilación de presión (PSA, por sus siglas en inglés) y adsorción por oscilación de presión al vacío (VPSA, por sus siglas en inglés). En los procesos de PSA y VPSA, el aire comprimido se bombea a través de un lecho fijo de un adsorbente que exhibe una preferencia adsorbente para uno de los constituyentes principales, por lo que se obtiene una corriente de producto efluente mejorada en el constituyente no adsorbido (o menos adsorbido). En comparación con los procesos de separación de aire criogénicos más tradicionales, los procesos de adsorción para separación de aire requieren un equipo relativamente simple y son relativamente fáciles de mantener. Sin embargo, los procesos de adsorción tienen típicamente una recuperación de producto menor que muchos procesos criogénicos. Por esta razón, las mejoras en la eficiencia de los procesos de adsorción siguen siendo un objetivo importante. Un medio principal de mejora es el descubrimiento y desarrollo de mejores adsorbentes. Algunos de tales adsorbentes han conducido a tiempos de ciclo reducidos dentro de un determinado proceso de adsorción. De

acuerdo con ello, se requieren equipos nuevos capaces de satisfacer las demandas de tiempos de ciclo reducidos.

También continúa existiendo una demanda de plantas PSA y VPSA con un menor consumo de energía. El proceso básico
5 usa un adsorbente selectivo para eliminar al menos un componente de una mezcla de gas, que usa cuatro etapas básicas de proceso: (1) adsorción, (2) despresurización, (3) purga y (4) represurización. La mezcla de gas que contiene el componente más fácilmente adsorbible y un componente menos
10 fácilmente adsorbible se pasa a través de al menos un lecho adsorbente capaz de adsorber selectivamente el componente más fácilmente adsorbible a una presión de adsorción predeterminada (superior). La corriente de gas que sale del lecho a esta presión superior ahora se concentra en el
15 componente menos fácilmente adsorbible y se elimina por ejemplo como producto. Cuando el lecho se satura con el componente fácilmente adsorbible, después de eso, el lecho se despresuriza a una presión de desorción más baja para la desorción del componente fácilmente adsorbible, con este gas
20 que después se descarga del sistema. Algunos procesos pueden incluir etapas adicionales tales como ecualización y presurización del producto.

Los procesos convencionales de PSA y VPSA usan sopladores de desplazamiento positivo de tipo giratorio para

la presurización o evacuación de gas en un lecho adsorbente. Estos sopladores de lóbulo giratorio convencionales tienen típicamente eficiencias menores y costos de mantenimiento mayores que los compresores centrífugos, pero sí se adaptan bastante bien a la naturaleza oscilante de los ciclos de oscilación de presión. Una característica atractiva de los sopladores de lóbulo giratorio pertenecientes a un proceso de adsorción es que el consumo de energía es proporcional a los requisitos de presión del sistema. El consumo teórico de energía del soplador es directamente proporcional al diferencial de presión del sistema (es decir, tiene una relación lineal entre la presión y el consumo de energía). Esta respuesta de energía lineal a los requisitos de presión del sistema ha hecho que los sopladores del lóbulo giratorio sean los equipos de compresión de elección para la industria de PSA y VPSA. Sin embargo, los sopladores de lóbulo giratorio crean fuertes pulsaciones de presión en el sistema. Sin una mitigación adecuada, se conoce que las pulsaciones de presión de los sopladores de lóbulo giratorio causan un daño estructural severo en el equipo de proceso corriente abajo. Aunque los recipientes amortiguadores de pulsaciones se usan normalmente con sopladores de lóbulo giratorio, no eliminan completamente la falta de coincidencia, y siempre hay un nivel considerable de pulsación de presión presente en el sistema.

En el pasado, los compresores centrífugos a velocidades fijas con y sin álabes guía de entrada (IGV, por sus siglas en inglés) y con un accionador de frecuencia variable (VFD, por sus siglas en inglés) se han considerado para procesos de PSA y VPSA debido a su mayor eficiencia en comparación con los sopladores de lóbulo giratorio convencionales. Los compresores centrífugos necesitan típicamente ser capaces de funcionar a velocidades altas y seguir ciclos de oscilación de presión altamente dinámicos mientras mantienen la eficiencia óptima para aprovechar una eficiencia alta de la máquina adiabática. Es necesario usar un control de velocidad variable y/o IGV, o una combinación de los dos para satisfacer las condiciones de presión variable. A medida que la presión del ciclo de PSA o VPSA se desvía de la condición de presión de diseño de un compresor centrífugo de velocidad fija, la eficiencia de la etapa se deteriora sustancialmente, especialmente cuando funciona a relaciones de presión cercanas a 1 (estrangulación). Esto da como resultado un mayor consumo promedio de energía y un deterioro de la eficiencia general promedio del compresor durante el ciclo de PSA o VPSA.

Aun así, esta tecnología no pudo usarse exitosamente en el pasado. El uso de compresores centrífugos de velocidad fija convencionales con y sin IGV no es ideal debido a su

incapacidad de seguir el aumento y disminución rápidos de velocidad requeridos por el proceso de adsorción por oscilación de presión cíclica. Un compresor centrífugo de velocidad variable convencional puede tener un rango de funcionamiento mejorado y ahorro de energía mejorado durante el uso de IGV con una reducción en el flujo, pero es incapaz de adaptarse rápidamente a las condiciones de flujo transitorio del ciclo de PSA o VPSA (debido a las grandes inercias de los engranajes y al motor de inducción convencional de gran funcionamiento lento).

En los últimos años se han realizado varios avances hacia los procesos de PSA y VPSA. Algunos de estos avances incluyen: (a) una reducción significativa en la relación de las presiones de adsorción superior a desorción inferior, y (b) reducciones en el tiempo de ciclo (típicamente menos de un minuto) que conducen a inventarios de adsorbentes reducidos. Un factor significativo para el requerimiento de energía total de un proceso de PSA o VPSA es esta relación de presiones de adsorción a desorción. La presión de suministro durante el periodo de adsorción de un lecho por el dispositivo de compresión de aire de alimentación, así como la presión de succión durante el período de desorción por un dispositivo de evacuación, cambia constantemente a medida que avanza el ciclo. Para lograr el menor consumo de energía total posible para un

ciclo tal como este, se prefiere que los dispositivos de compresión y evacuación de alimentación se operen a la máxima eficiencia en un amplio rango de relaciones de presión.

Las plantas de VPSA se diseñan y dimensionan típicamente para cumplir con el requerimiento máximo de producción en condiciones de temperatura ambiente más alta. Sin embargo, las plantas de VPSA funcionan frecuentemente a una capacidad de diseño menor debido a los cambios en la demanda del cliente y en las condiciones ambientales. La función típica de reducción de VPSA se logra a través de la extensión del tiempo de etapa del ciclo sin cambiar el rango de flujo de alimentación y presión de adsorción y desorción. Además, se usa una corriente de recirculación del producto para asegurar la operación de la máquina. Por lo tanto, la operación de VPSA en modo de reducción no es tan energéticamente eficiente como en el punto de diseño. El objetivo de la presente invención es mejorar la energía y la eficiencia de capital de la planta de VPSA a través de la optimización de los compresores de alimentación, vacío y producto centrífugos de velocidad variable de accionamiento directo para minimizar la inversión inicial de capital de la planta y alcanzar bajos costos de producción por unidad durante la vida útil de la planta.

La patente de los EE. UU. núm. 4.197.096 describe un método para suministrar producto variable a la presión requerida al cliente por medio de un compresor de desplazamiento constante a través de una línea de recirculación y una válvula reguladora.

La patente de los EE. UU. núm. 4.197.096 describe que puede mejorarse el consumo de energía del sistema de VPSA a demanda de producción reducida mediante la regulación de la velocidad de la bomba de vacío a través de una máquina de desplazamiento positivo o una máquina centrífuga accionada por motor de velocidad variable. La pérdida inercial por la operación del compresor centrífugo de velocidad variable después del ciclo de VPSA es significativa, y reduce el peso de la ganancia de eficiencia de la máquina de desplazamiento positivo. La patente de los EE. UU. núm. 4197096 no cambia la presión superior de adsorción de VPSA para alcanzar la menor demanda de producción. El nuevo método propuesto de reducción de presión de adsorción superior menor simplemente no funcionaría en el esquema de la invención de la patente de los EE. UU. núm. 4.197.096 descrita, ya que el compresor de desplazamiento positivo usado no sería capaz de tomar una menor presión de adsorción superior del VPSA y suministrar la presión final requerida sin la línea de recirculación. La menor producción se logra a través de la línea de

recirculación para el compresor del producto, en consecuencia, el compresor del producto siempre consumirá la misma cantidad de energía para el flujo reducido que para el flujo total. La presión superior de adsorción de VPSA para una producción reducida se mantiene igual que la producción total, no hay ahorros de energía esperados para el compresor de alimentación. Por ello, se espera que la reducción del consumo de energía proveniente de la patente de EE. UU. núm. 4.197.096 sea significativamente mayor que la presente invención del nuevo método de reducción.

La patente de los EE. UU. núm. 5.258.056 describe un proceso y sistema de adsorción por oscilación de presión para elaborar una demanda de producción variable al ajustar la velocidad de flujo de alimentación para un nivel de impureza dado. La reducción de la producción se logra al variar solamente el flujo de alimentación a través de una válvula de control basada en la retroalimentación de la pureza del producto medida. No hay cambio en la relación de presiones de adsorción y/o de presión de adsorción y desorción. Esto es diferente del método de reducción propuesto en donde el flujo de alimentación, la relación de presión de adsorción, la presión de adsorción y desorción se ajustan para lograr la menor potencia de separación de

energía en la producción reducida mientras se cumple con el requisito de pureza del producto.

La patente de los EE. UU. núm. 6.030.435 establece un método de regulación para un proceso de adsorción por oscilación de presión para lograr un rendimiento óptimo de PSA. La invención principal busca regular la temperatura del flujo de alimentación de manera que el sistema de adsorción mantenga la temperatura óptima para el máximo rendimiento. Un enfoque para regular la temperatura de alimentación es variar la presión de adsorción mientras se mantiene la misma demanda de producción. El método de regulación de US6030435 ilustra que el ajuste de la presión de adsorción podría tener una mejora menor para el rendimiento de PSA. Sin embargo, variar solamente la presión de adsorción superior proporciona una eficiencia energética limitada para la demanda de producción reducida mientras que se cumple con el requisito de pureza del producto. La propuesta de ajustar simultáneamente el flujo de alimentación, la relación de presión de adsorción, la presión de adsorción y desorción proporciona una eficiencia de energía significativamente más mejorada.

La patente de los EE. UU. núm. 7.641.716 describe una metodología de estrangulación para mantener una alimentación constante. Esto consiste en válvulas ubicadas antes del sistema para mantener la velocidad de flujo a la velocidad óptima para

lograr el rendimiento máximo del sistema. Esta patente establece una práctica operativa general en (V)PSA de control de flujo de alimentación constante en el sistema para mantener un desempeño óptimo.

5

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con un método y sistema para mejorar la energía de la planta de VPSA a una
10 capacidad de producción y eficiencia de capital reducidas mediante la optimización de compresores de productos de alimentación, vacío y centrífugos para lograr un menor consumo de energía y un menor costo de producción de productos de gas unitarios. Más específicamente, la presente invención se
15 relaciona con un nuevo proceso y sistema de reducción de VPSA energéticamente eficiente que usa un compresor de producto centrífugo de accionamiento directo de alta velocidad para lograr la producción deseada. Puede lograrse un consumo de energía significativamente menor mediante el uso de un flujo
20 menor y una presión superior de adsorción menor en el rango de producción menor.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS FIGURAS

La Figura 1 representa un diagrama de flujo de proceso de VPSA.

La Figura 2 muestra un mapa de compresor para un compresor de producto de oxígeno.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La tecnología centrífuga está basada en la compresión dinámica. En un compresor dinámico, el gas, tal como aire, oxígeno, nitrógeno u otros gases, es extraído entre las paletas de un impulsor que gira rápidamente y acelera a alta velocidad. Después, el aire se descarga a través de un difusor donde la energía cinética se transforma en presión estática. La mayoría de los compresores dinámicos son compresores turbo con un patrón de flujo axial o radial y están diseñados para mayores velocidades de flujo de volumen. El rendimiento de un compresor dinámico depende mucho de las condiciones ambientales tales como:

- 1) Temperatura de entrada
- 2) Presión de entrada
- 3) Humedad relativa (HR)
- 4) Temperatura de enfriamiento del agua

La disminución de la temperatura de entrada del aire aumenta la densidad del aire, lo que resulta en un mayor suministro de aire libre (pies cúbicos reales por minuto, ACFM), mayor consumo de energía del compresor y mayor rango de reducción disponible. Del mismo modo, aumentar la temperatura de entrada del aire disminuye la densidad del aire, lo que resulta en un menor suministro de aire libre

(ACFM), menor consumo de energía del compresor y menor rango de reducción disponible.

Una disminución en la presión de entrada reducirá la densidad del aire en la entrada del compresor. Al igual que con
5 temperaturas más altas, resultará en un menor suministro de aire libre, un menor consumo de energía y una menor reducción disponible. Y el aumento en la presión de entrada aumentará la densidad del aire en la entrada del compresor, lo que resulta en un mayor suministro de aire libre, mayor consumo de energía
10 y mayor reducción disponible.

La adición de vapor de agua al aire hace que el aire se humedezca y reduce la densidad del aire. Esto se debe a que la masa molar de agua es menor que la del aire. En consecuencia, un aumento en la humedad relativa reduce el
15 flujo y la potencia, y una disminución en la HR aumentará el flujo y la potencia.

Finalmente, las temperaturas de enfriamiento del agua afectan la entrada de tal manera que el agua más fría aumenta el flujo y la potencia, y el agua más caliente reduce
20 el flujo y la potencia.

Las plantas de PSA/VPSA se diseñan y dimensionan típicamente para cumplir con el requerimiento máximo de producción en condiciones de temperatura ambiente más alta. Sin embargo, las plantas de PSA/VPSA funcionan frecuentemente a una

capacidad de diseño menor debido a los cambios en la demanda del cliente y en las condiciones ambientales, reduciendo la eficiencia de la función de reducción.

Para mejorar la eficiencia energética de la planta cuando la demanda del cliente es menor que la capacidad de diseño, la presente invención propone un nuevo método de reducción por el cual el flujo y la presión de adsorción superior se reducen para lograr un menor consumo de energía por unidad. Con el menor flujo y la menor presión de succión de entrada al compresor del producto, la presión del producto final deseada puede lograrse a través de una o más relaciones de velocidad del motor creciente y presión de etapa creciente con compresor centrífugo de velocidad variable accionado por motor de imán permanente de alta velocidad o por motor de inducción. El proceso y sistema propuestos son beneficiosos para las plantas de PSA/VPSA que usan ya sea compresores de alimentación y/o vacío centrífugos o de tipo Roots, pero se espera la mayoría de los beneficios de las plantas que usan máquinas centrífugas.

En una modalidad, la invención reivindicada se relaciona con un método para mejorar la eficiencia energética del sistema de separación de gas adsorbente durante los tiempos de demanda reducida del producto, en donde el sistema comprende:

- a. al menos un recipiente que contiene al menos un lecho de adsorción que comprende al menos un material de adsorción, y
 - b. al menos un compresor,
- 5 en donde el al menos un lecho de adsorción se configura para la presurización y despresurización cíclicas durante el funcionamiento para la separación de componentes de una mezcla de gas de alimentación en al menos un primer componente y un segundo componente mediante la adsorción selectiva de dicho
- 10 primer componente en dicho lecho de adsorción que comprende al menos un adsorbente, dicho método comprende las siguientes etapas de forma cíclica:
- I. aumentar la presión de un gas de alimentación en dicho lecho durante las etapas de adsorción del
 - 15 ciclo a una presión de adsorción que permita la adsorción de dicho primer componente por dicho adsorbente, dicho adsorbente exhibe un coeficiente de transferencia de masa de $\geq 12/\text{s}$ y una difusividad intrínseca de N_2 de $3,5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
 - 20 a 1,5 bar (150 kPa) y 300 K,
 - II. despresurizar dicho lecho durante las etapas de desorción de dicho ciclo a una presión de desorción para desorber dicho primer componente de dicho adsorbente, la relación de presiones de

dicha presión de adsorción a dicha presión de desorción en un rango de aproximadamente 1,5 a 6,0;

5 en donde durante tiempos de demanda reducida del producto, dicho método comprende reducir la presión de adsorción superior a un rango de aproximadamente 75 % a 90 % de presión de operación máxima de diseño de dicho al menos un recipiente de adsorción para reducir la capacidad de producción mientras se logra una mayor eficiencia de energía.

10 A partir de la Tabla 1 puede observarse que reducir la presión superior al 90 % de la presión superior operativa del diseño reduce la producción al 80 % de la producción normal. La producción normal se refiere a la producción de oxígeno especificada por contrato del sistema.

15 La presión superior operativa del diseño se define como la presión máxima lograda por cualquier recipiente durante un ciclo para lograr la producción de oxígeno especificada por contrato (dentro de un margen del 5 %) en el consumo de energía especificado por contrato (dentro de un margen del 5 %) durante
20 las condiciones ambiente especificadas por contrato (temperatura $\pm$ 2C ($\pm$ 275,15K), presión $\pm$ 0,05 bar ($\pm$ 5 kPa) , humedad($\pm$ 15 %, etc.). Esto corresponde usualmente al costo de producción de oxígeno más bajo con un conjunto dado de equipos. En esta invención, el beneficio novedoso es que

durante los momentos de consumo reducido, el método reivindicado reduce el consumo relativo de energía del sistema mediante la utilización total del capital del sistema. Los costos operativos son ahora menores con este nuevo método y
5 sustancialmente menores que los métodos tradicionales para operar con reducción de la producción en comparación con el caso del diseño del contrato.

El tiempo de descarga de alimentación es el tiempo que el compresor de alimentación ventila a la atmósfera. La
10 etapa de descarga de alimentación es la etapa donde el compresor de alimentación se ventila a la atmósfera. En el funcionamiento común, los recipientes adsorbentes típicamente se acoplan en una etapa de ecualización en este momento donde el gas de un recipiente se pasa a un segundo recipiente o a un tanque que
15 puede contener el gas.

La relación de presión para el VPSA es 2,3 a 6 con un rango típico de 2,5 a 3,5. La relación de presión para el PSA es de 3 a 8 con un rango típico de 4-6.

En algunas modalidades, al menos un lecho adsorbente
20 está cíclicamente presurizado por al menos un compresor de alimentación y a veces está evacuado por al menos un compresor de vacío, con al menos un compresor de alimentación o el al menos un compresor de vacío siendo un compresor centrífugo accionado por un motor de inducción de alta velocidad asociado

diseñado para una operación de alta velocidad variable. En tales modalidades, el compresor que no es un compresor centrífugo puede ser un soplador de lóbulo giratorio accionado por el motor de inducción.

5 En algunas modalidades de la presente invención, el lecho adsorbente se presuriza cíclicamente mediante al menos un compresor centrífugo de alimentación accionado por un motor de velocidad variable de inducción de alta velocidad asociado y, se evacua mediante al menos un compresor centrífugo de
10 vacío accionado por un motor de velocidad variable de inducción de alta velocidad asociado. Más específicamente y de acuerdo con la presente invención, el o los compresores de alimentación centrífugos y/o compresores de vacío centrífugos son accionados por motores de inducción de alta velocidad de
15 accionamiento directo para operaciones de velocidad variable de tal manera que la o las combinaciones de compresor y motor de inducción de alta velocidad pueden acelerar de baja velocidad a alta velocidad y desacelerar de alta velocidad a baja velocidad en velocidades rápidas requeridas por tiempos
20 de ciclo más cortos de sistemas y procesos actuales de PSA o VPSA.

El uso de motores de inducción o imanes permanentes de alta velocidad controlados a velocidad variable permite una mejora del orden de magnitud sobre los sistemas convencionales

de motor/caja de engranajes de inducción de baja velocidad en su capacidad de acelerar y ralentizar el compresor centrífugo en un proceso de PSA o VPSA. El uso de motores de alta velocidad permite la eliminación de la necesidad de cajas de engranajes y, por lo tanto, permite igualmente la eliminación de la necesidad de sistemas de aceite lubricante. Por lo tanto, el o los compresores centrífugos pueden estar sostenido en soportes libres de aceite. Además, en algunas modalidades, se espera que los sistemas de accionamiento propuestos de la presente invención sean más eficientes por más de 7 puntos porcentuales con la eliminación de pérdidas de fricción de aceite de engranaje y soportes, pérdidas del sistema de aceite lubricante y una capacidad mejorada para impulsar/retrasar la energía.

Para lograr la alta eficiencia de los compresores centrífugos, es esencial que los compresores funcionen a lo largo de una línea de máxima eficiencia. La línea de eficiencia máxima es una línea dibujada en un mapa de rendimiento del compresor. Como se describe en la presente descripción, un mapa de rendimiento del compresor (relación de presión en comparación con flujo de masa a varias velocidades) se genera a partir del coeficiente de trabajo isentrópico en varias velocidades para una temperatura de entrada específica al compresor. La línea de máxima eficiencia representa los locus de puntos que corresponden a

todos los puntos de máxima eficiencia de las curvas de operación del compresor en diferentes velocidades. Al operar a lo largo de la línea de máxima eficiencia, el o los compresores pueden operarse en su modo más eficiente en
5 términos de consumo de energía.

El o los mapas de rendimiento también pueden tener forma de tablas de búsqueda o de referencia generadas a partir del coeficiente de trabajo isentrópico. Los mapas de rendimiento y las líneas de mejor eficiencia resultantes
10 pueden almacenarse en un controlador lógico programable (PLC, por sus siglas en inglés) e integrarse con los sistemas de PSA y/o VPSA.

Si bien no debe interpretarse como limitante, la presente invención se implementa en procesos de adsorción de
15 PSA o VPSA que separan gases, tales como aire en oxígeno y nitrógeno. Otros procesos de separación de gases que pueden beneficiarse del uso de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, separaciones de PSA y/o VPSA que implican la recuperación de gases tales como O_2 , N_2 , CO_2 , H_2 o He.

20 Una planta de VPSA tiene típicamente 3 piezas de equipo giratorio como se ilustra en la Figura 1. Una máquina de alimentación (22) proporciona aire a la planta. El aire se separa para producir oxígeno. Una máquina de vacío (50) elimina el nitrógeno residual de la planta. Un compresor de producto

(73) aumenta la presión de oxígeno de la planta a la presión de suministro deseada por los clientes. Típicamente, las máquinas de alimentación y vacío son sopladores rotatorios tipo Roots. Estas máquinas funcionan a velocidad fija y la capacidad de flujo no puede cambiarse una vez instaladas. Por lo tanto, una vez que se diseña y construye un VPSA, no puede aumentarse la cantidad de oxígeno producido. Típicamente, para la compresión de una sola etapa, el compresor de producto es un compresor alternativo o un compresor centrífugo de velocidad fija. Al igual que las máquinas tradicionales de alimentación y vacío, los compresores de producto tradicionales, una vez seleccionados e instalados, no pueden ajustarse para aumentar la capacidad de oxígeno. Si se necesita menos producto de oxígeno, el compresor funcionará en modo de recirculación a través de la línea de recirculación (77) junto con las válvulas de control de recirculación (75,76), y la máquina consumirá la misma cantidad de energía que si produjera el 100 % de la capacidad. En otras palabras, la capacidad de reducción no producirá ningún ahorro de energía del compresor del producto.

Las plantas de VPSA se diseñan convencionalmente para satisfacer los requisitos máximos de producción aunque los clientes requieren frecuentemente una menor cantidad de producción de oxígeno la mayor parte del tiempo. En consecuencia, las plantas de VPSA operan rutinariamente en

modo de reducción. El tener un método de reducción energéticamente eficiente permite que la planta de VPSA logre una alta eficiencia energética sobre la ventana operativa de la planta y reduzca el costo energético.

5 La operación típica de reducción de la planta de VPSA se logra mediante la ejecución intermitente de la planta al extender cierto tiempo de la etapa de ciclo sin cambiar el rango de flujo de alimentación, presión de adsorción y desorción. Este modo de operación tiene una unidad de energía
10 inherentemente más alta dado que el motor y el compresor siguen funcionando mientras el sistema no está produciendo el producto. Las alternativas son apagar el motor y el compresor cuando la planta no está en funcionamiento; sin embargo, esto no se practica ni se prefiere debido al control
15 de la máquina y al desgaste producido por encendidos y apagados frecuentes debido a las etapas cortas de ciclo de VPSA.

 La reducción convencional del VPSA se logra mediante la alimentación de la misma cantidad de flujo y la
20 extensión del tiempo del ciclo. Si el objetivo es producir 80 % del producto de oxígeno, puede usarse el método convencional de reducción de VPSA simplemente extendiendo el tiempo del ciclo mientras se mantiene igual el flujo de alimentación y la presión superior, el consumo de energía y

la recuperación de oxígeno de la reducción son menores que la producción normal. En otras palabras, el desempeño de la reducción no es tan eficiente como si la planta produjera una producción del 100 %.

5 Un método mejorado con mayor eficiencia energética para producir, como un ejemplo, un 80 % del producto de oxígeno es reducir la presión de adsorción en la parte superior. Un experto en la técnica esperaría típicamente que la presión superior baja produzca resultados negativos en el
10 rendimiento de VPSA, ya que la capacidad de adsorción se reduce a una menor presión de adsorción superior. Para compensar la menor capacidad de adsorción a partir de la menor presión superior, debe aumentarse el flujo de alimentación y acortarse el ciclo, ambos contribuirían al
15 impacto negativo de la recuperación. Sin embargo, el beneficio de ahorro de energía de la menor presión superior sorprendentemente supera los impactos negativos de la caída de recuperación desde el mayor flujo de alimentación y el ciclo más corto.

20 Una mejora adicional para el método de reducción es proporcionar un menor flujo de alimentación y reducir la presión superior para aprovechar la velocidad de alimentación reducida al recipiente adsorbente para maximizar la recuperación. La menor presión superior desde el recipiente

adsorbente se traduce en la menor presión de succión del compresor de producto de oxígeno. Al usar del compresor de producto centrífugo de alta velocidad variable de accionamiento directo, puede acelerarse el motor para
5 aumentar la relación de presión del compresor, logrando por lo tanto la misma presión del producto como si la presión de succión se mantuviera en el mismo nivel.

En un sistema de VPSA, la presión superior del recipiente adsorbente puede reducirse mientras se mantiene el
10 control sobre la velocidad de flujo del producto al reducir la restricción de presión en el sistema. Esto puede lograrse aumentando además la apertura de la válvula de control de producto 68 (en todo momento), la válvula 62/64 (durante la elaboración del producto del lecho correspondiente) o
15 adicionalmente la válvula 60 (durante la elaboración del producto). Esto incrementará inherentemente la velocidad de flujo que puede equilibrarse mediante el aumento del tiempo de descarga de alimentación. Esto puede realizarse al disminuir la adsorción total/tiempo de las etapas de
20 elaboración del producto o al aumentar el tiempo de las etapas de descarga de alimentación. Aumentar el tiempo de la etapa de descarga de alimentación tiene el efecto secundario de disminuir la presión de vacío, lo que puede ser deseable en algunas situaciones donde el sistema puede funcionar de manera

más eficiente. Esta es específica de una planta y se evalúa caso por caso, ya que puede verse afectada por las características adsorbentes, el procedimiento de carga, la construcción del recipiente, la distribución de tuberías de plantas, etc. Si se usa un compresor centrífugo de producto, esta velocidad de la máquina de producto puede aumentarse para permitir una menor presión de succión. Esto puede usarse en combinación con o antes de cambiar la restricción de presión en las válvulas 68, 62/64 o 60. Aún será necesario equilibrar la velocidad de flujo mediante el ajuste del tiempo de descarga de alimentación.

El ajuste adicional de la presión superior y la velocidad de flujo puede lograrse si los compresores de alimentación/vacío de VPSA son variables, un ejemplo es un compresor centrífugo con un accionador de frecuencia variable. En estos casos, el o los compresores pueden ralentizarse para producir una menor relación de presión mientras se mantiene una velocidad de flujo constante. Para equilibrar la menor presión superior, aún debe ajustarse cualquiera de las válvulas 68, 62/64 o 60 o un compresor centrífugo de producto o alguna combinación de estos. Pero la sincronización del ciclo no necesita cambiar para equilibrar la velocidad de flujo a medida que la máquina ya está ajustando la velocidad de flujo. Los ajustes en un

sistema de PSA son sustancialmente los mismos con la excepción de que un sistema de PSA no tiene un compresor al vacío.

El ajuste adicional de la presión superior y la
5 velocidad de flujo puede lograrse si los compresores de alimentación/vacío de VPSA son variables, un ejemplo es un compresor centrífugo con un accionador de frecuencia variable. En estos casos, el o los compresores pueden ralentizarse para producir una menor relación de presión mientras se mantiene una
10 velocidad de flujo constante.

Si se usa un compresor centrífugo de producto, esta velocidad de máquina de producto puede aumentarse para permitir una menor presión de succión. Esto puede usarse en combinación con o antes de cambiar la restricción de presión en las válvulas
15 68, 62/64 o 60 que se muestran en la Figura 1. Aún será necesario equilibrar la velocidad de flujo mediante el ajuste del tiempo de descarga de alimentación.

El nuevo método de reducción propuesto logra una reducción significativa del consumo de energía sobre el
20 método convencional de reducción del flujo de alimentación constante como se ilustra en los resultados de la simulación en la Tabla 1.

Tabla 1. Sumario del rendimiento de VPSA de los métodos de reducción:

Métodos de reducción	Flujo de alimentación	Producción	Presión superior	Unidad de energía	Tiempo de ciclo	Recuperación
	Aire	Oxígeno		KW/MTPD O ₂	S	
VPSA	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
VPSA - TD tradicional	100 %	80 %	100 %	110 %	140 %	96 %
VPSA - TD nuevo P superior menor, mayor F de alimentación	110 %	80 %	90 %	95 %	70 %	90 %
VPSA - TD nuevo P superior menor, menor F de alimentación	75 %	80 %	90 %	85 %	100 %	105 %

5 La invención puede implementarse en un sistema de adsorción por oscilación de presión (vacío) con diversos ciclos de PSA/VSA/VPSA. Un sistema de adsorción por oscilación de presión separa los componentes de una mezcla de gases de alimentación en al menos un primer componente y

10 un segundo componente mediante la adsorción selectiva de dicho primer componente en un lecho de adsorbente. El ciclo de adsorción por oscilación de presión consiste en las etapas básicas de elevar la presión del gas de alimentación durante las etapas de adsorción a una presión superior de adsorción

para permitir la adsorción del primer componente, despresurizando dicho lecho durante las etapas de desorción a una presión de desorción.

La presión baja deseada es $>$ que aproximadamente 5 0,1 atm (10,1325 kPa) y la presión alta deseada es $<$ que aproximadamente 100 atm (10132,5 kPa). En otra modalidad, la presión baja en el ciclo es $\geq$ 0,3 atm (30,3975 kPa) y la presión alta en el ciclo que es $\leq$ 6 atm (607,95 kPa).

Una relación de presiones de dicha presión de 10 adsorción a dicha presión de desorción para VPSA de oxígeno mencionada en esta invención es típicamente menor que 6,0, en una modalidad que varía de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 6, en otra modalidad, de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 3,5.

15 Los sistemas de PSA/VPSA que propone el método de reducción como beneficiosos pueden comprender un único lecho de adsorción, dos lechos de adsorción en un único tren, en donde un lecho de adsorción está en modo de alimentación mientras que el otro lecho de adsorción está en modo de 20 regeneración, o múltiples lechos de adsorción más allá de dos lechos.

En el proceso de la invención puede usarse una variedad de adsorbentes. En una modalidad, puede usarse un adsorbente LiX. En otra modalidad, puede usarse una zeolita

tipo X con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ menor o igual a 2,5 e intercambiada con Li (>70 %), cualquier tipo de faujasita con cualquier catión de Li, Ca, Na, K o configuración de catión mezclada. Esta invención funciona con un alto índice de
5 adsorbentes definidos como un coeficiente de transferencia de masa de $\geq 12/\text{s}$ y una difusividad intrínseca de $\text{N}_2 \geq$ de $3,5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ a 1,5 bar(150 kPa) y 300 K.

El porcentaje de mejora de energía se verá afectado por la configuración del sistema base y el adsorbente
10 referenciado, y las eficiencias de la máquina de compresión. Los resultados de simulaciones anteriores son ilustrativos de la invención usando el adsorbente LiX que exhibe un coeficiente de transferencia de masa de $\geq 12/\text{s}$ y una difusividad intrínseca de N_2 de $\geq 3,5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ a 1,5 bar(150
15 kPa) y 300 K para lograr el producto de oxígeno del suministro de aire.

Los expertos en la técnica podrán idear diversas alternativas y modificaciones sin apartarse de la invención. En consecuencia, la presente invención pretende abarcar todas
20 estas alternativas, modificaciones y variaciones que estén dentro del alcance de las reivindicaciones anexas.

Con la menor presión superior del recipiente adsorbente, la presión de succión al compresor del producto será menor que si la VPSA usa los métodos convencionales de

alimentación constante y presión de adsorción superior constante.

Con la presión de succión de entrada y menor flujo en el compresor del producto, la presión final deseada puede
5 lograrse a través de una mayor velocidad del motor y una mayor relación de presión de etapa. Para el compresor centrífugo de producto con motor de alta velocidad y VFD, el compresor opera en el punto de diseño del compresor (presión, flujo y velocidad). puede aumentarse el flujo desde esta
10 máquina al aumentar la velocidad mientras se mantiene la misma presión de salida.

La Figura 2 muestra un mapa de compresor para un compresor de producto de oxígeno. El punto de diseño para el compresor se muestra en el mapa. El punto de diseño incluye
15 un flujo, relación de presión, y velocidad a la que se diseña la rueda para operar para satisfacer los requerimientos del proceso. Para compresores típicos que usan motor de velocidad fija y caja de engranajes, el compresor funciona en o cerca de este punto de diseño. Para el accionamiento de compresores
20 por motores de alta velocidad y VFD como se describe en la patente, el compresor puede operar sobre todo el mapa. El compresor también puede funcionar con un flujo más alto en el mismo cabezal al aumentar la velocidad del motor. Esto proporciona la flexibilidad para diseñar un compresor para

un cierto flujo y presión, pero funciona a un mayor flujo si cambian los requerimientos de producción.

Para un compresor centrífugo con motor de alta velocidad y VFD, el compresor puede acelerar con flujo más bajo para aumentar la relación de presión y lograr la mayor presión final deseada. Este concepto se muestra en la Figura 2. Al 80 % de flujo, el compresor con 90 % de velocidad puede suministrar una relación de presión de 1,85. Si la velocidad del compresor aumenta hasta 110 %, la relación de presión puede aumentar hasta 2,22. Al aumentar la relación de presión a través de la velocidad creciente del motor, puede lograrse la presión del producto final. Este método de reducción de la relación de presión creciente a un menor flujo es fundamentalmente más energéticamente eficiente que el método tradicional de reducción de la parte de recirculación del producto.

Para un compresor centrífugo de alta velocidad de accionamiento directo de una sola etapa, el rango de la reducción puede extenderse a través de la combinación de velocidad variable del compresor y flujo variable de recirculación para abordar el flujo reducido de alimentación y la menor presión de succión.

El rango de reducción puede extenderse mediante el uso de álabe guía de entrada y ángulos variables del álabe guía de entrada.

El método descrito a su vez para aumentar la velocidad del motor y aumentar la relación de presión de la etapa del compresor puede extenderse a compresores con múltiples etapas con un rango adicional de funcionamiento extendido.

Con un menor flujo de alimentación y una menor presión de succión, puede reducirse la relación de presión de la primera etapa, aumentar las relaciones de presión para las segundas y/o terceras etapas para lograr la presión final deseada. El cambio en la relación de presión puede lograrse a través de velocidades variables del compresor a través de un motor de alta velocidad de accionamiento directo.

15

REIVINDICACIONES

1. Un método para mejorar la eficiencia energética del sistema de separación de gas adsorbente durante los tiempos de demanda reducida del producto, el sistema incluye:

- a. uno o más recipientes (43) que contienen uno o más lechos de adsorción que comprenden uno o más materiales de adsorción, y
- b. uno o más compresores (22),

en donde el uno o más lechos de adsorción se configuran para la presurización y despresurización cíclicas durante el funcionamiento para la separación de componentes de una mezcla de gas de alimentación en al menos un primer componente y un segundo componente mediante la adsorción selectiva de dicho primer componente en dicho lecho de adsorción que comprende uno o más adsorbentes, dicho método comprende las siguientes etapas de forma cíclica:

- I. aumentar la presión de un gas de alimentación en dicho lecho durante las etapas de adsorción del ciclo a una presión de adsorción que permita la adsorción de dicho primer componente por dicho adsorbente, dicho adsorbente exhibe un coeficiente de transferencia de masa de $\geq 12/\text{s}$ y una difusividad intrínseca de N_2 de $\geq 3,5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ a 1,5 bar (150 kPa) y 300 K,

II. despresurizar dicho lecho durante las etapas de desorción de dicho ciclo a una presión de desorción para desorber dicho primer componente de dicho adsorbente, la relación de presiones de dicha presión de adsorción a dicha presión de desorción en un rango de 1,5 a 6,0;

en donde durante tiempos de demanda reducida del producto, dicho método comprende reducir la presión de adsorción superior a un rango de 75 % a 90 % de presión de operación máxima de diseño de dichos uno o más recipientes de adsorción para reducir la capacidad de producción mientras se logra una mayor eficiencia de energía.

2. El método de la reivindicación 1, en donde el sistema es un sistema de adsorción por oscilación de presión (PSA) o adsorción por oscilación de presión al vacío (VPSA) configurado para recuperar uno o más gases seleccionados del grupo que consiste en: O₂, N₂, CO₂, H₂, Ar y helio.

3. El método de la reivindicación 2, en donde dicha difusividad intrínseca de N₂ de dicho adsorbente para dicho primer componente es igual a o mayor que $4,0 \times 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$ a 1,5 bar (150 kPa) y 300 K y dicha relación de la presión de adsorción a la presión de

desorción varía de 1,5 a 3,5 para un sistema de VPSA y de 3,0 a 6,0 en un sistema de PSA.

4. El método de la reivindicación 2, en donde dicho gas de alimentación es aire, dicho primer componente es nitrógeno y dicho segundo componente es oxígeno, en donde dicho adsorbente es seleccionado de un grupo que consiste en una zeolita tipo X con una relación $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ menor que o igual a 2,5 e intercambiada con Li (>70 %), una zeolita de tipo faujasita intercambiada con cualquier catión de Li, Ca, Na, K, y una configuración catiónica mezclada de dicha zeolita faujasita.

5. El método de la reivindicación 1 que comprende uno o más lechos en serie o en paralelo, en donde uno o más lechos están en modo de alimentación mientras que los otros están en modo de regeneración y en donde dichos uno o más compresores son un compresor de desplazamiento positivo, un compresor rotodinámico o compresor centrífugo.

6. El método de la reivindicación 5 en donde dichos uno o más compresores son un compresor de desplazamiento positivo, en donde la presión del recipiente adsorbente superior de dichos uno o más recipientes adsorbentes se reduce mientras se mantiene el control sobre la velocidad de flujo del producto

al reducir la restricción de presión en el sistema al aumentar la apertura del control del producto, de elaboración del producto y/o válvulas de ecualización.

7. El método de la reivindicación 6 en donde dichos uno o más compresores son accionados por un motor asociado, en donde el uno o más compresores son un soplador de lóbulo giratorio y el motor asociado es un motor de inducción.

8. El método de la reivindicación 5 en donde dichos uno o más compresores son un compresor de alimentación centrífugo que comprende opcionalmente álabes guía de entrada, en donde la presión superior de dichos uno o más recipientes adsorbentes se reduce al disminuir el flujo de alimentación al recipiente de adsorción, en donde dicha disminución en el flujo de alimentación se logra reduciendo la velocidad de dicho compresor del compresor centrífugo, o ajustando los ángulos de los álabes guía de entrada de dicho compresor, o una combinación de ambos.

9. Un sistema de adsorción por oscilación de presión (PSA) o de adsorción por oscilación de presión al vacío (VPSA) para la separación de gas que comprende:

- a. uno o más recipientes (43) que contienen uno o más lechos de adsorción que comprenden uno o más materiales de adsorción, en donde el uno o más lechos se configuran para la presurización y la despresurización cíclicas durante el funcionamiento;
- b. uno o más compresores centrífugos (22) accionados por un motor de imán permanente de alta velocidad de accionamiento directo y velocidad variable o motor de inducción de alta velocidad; y
- c. un compresor de producto (73) configurado para suministrar la presión de producto deseada a una capacidad de producción promedio y máxima,

en donde el sistema está configurado para ajustar la velocidad de dichos uno o más compresores en respuesta a señales de datos de condiciones en el sistema, de tal manera que el uno o más compresores centrífugos puedan operar a una velocidad designada;

y

en donde durante tiempos de demanda reducida del producto, dicho sistema está configurado para reducir la presión de adsorción superior a un rango de 75 % a 90 % de presión de operación de diseño de dichos uno o más recipientes de adsorción para reducir la capacidad de producción mientras se logra una mayor eficiencia de energía.

10. El sistema de la reivindicación 9 en donde dicho compresor de producto es un compresor centrífugo accionado por accionamiento directo, motor de imán permanente de alta velocidad o motor de inducción de alta velocidad, y la relación de velocidad y presión de dicho compresor puede aumentarse para lograr la presión y el flujo de producto deseados.

11. El sistema de la reivindicación 9 en donde dichos uno o más compresores son un compresor de desplazamiento positivo, en donde la presión del recipiente adsorbente superior de dichos uno o más recipientes adsorbentes se reduce mientras se mantiene el control sobre la velocidad de flujo del producto al reducir la restricción de presión en el sistema al aumentar la apertura del control del producto, de elaboración del producto y/o válvulas de ecualización.

12. El sistema de la reivindicación 10 en donde dichos uno o más compresores son un compresor de alimentación centrífugo que comprende opcionalmente álabes guía de entrada, en donde cuando la demanda del producto es menor que los requisitos de producción promedio del sistema la presión superior de dichos uno o más recipientes adsorbentes se reduce al disminuir el flujo de alimentación al recipiente de adsorción, en donde dicha

disminución en el flujo de alimentación se logra reduciendo la velocidad del compresor de dicho compresor centrífugo, o ajustando los ángulos de los álabes guía de entrada de dicho compresor, o una combinación de ambos.

13. El sistema de la reivindicación 12, en donde dicho compresor centrífugo y/o dicho compresor de producto son accionados por un motor de imán permanente de alta velocidad de accionamiento directo o motor de inducción de alta velocidad, en donde los motores asociados del compresor centrífugo y/o compresor de producto están en comunicación con uno o más accionadores de frecuencia variable asociados y el uno o más accionadores de frecuencia variable asociados están en comunicación con los medios para recibir señales de datos y en donde los motores asociados del uno o más compresores centrífugos y/o compresor de producto están en comunicación con uno o más accionadores de frecuencia variable asociados y el uno o más accionadores de frecuencia variable asociados están en comunicación con los medios para recibir señales de datos.

14. El sistema de la reivindicación 13, en donde los medios para recibir señales de datos se configuran para determinar la relación de presión (presión de salida/presión de entrada)

para el uno o más compresores centrífugos y/o el compresor del producto.

15. El sistema de la reivindicación 14, en donde los medios para recibir señales de datos se comunican durante el funcionamiento al motor de imán permanente de alta velocidad o motor de inducción de alta velocidad asociado del uno o más compresores centrífugos y/o el compresor de producto a una velocidad a la cual operar en respuesta a la relación de presión y la temperatura de entrada para el uno o más compresores centrífugos y/o compresor de producto.

16. El sistema de la reivindicación 15, en donde el imán permanente de alta velocidad o motor de inducción asociado se acopla directamente al uno o más compresores centrífugos de alimentación de tal manera que el uno o más compresores centrífugos de alimentación pueden operarse en o cerca de una línea de eficiencia predeterminada, en donde la línea de eficiencia predeterminada es una línea de eficiencia mejor representada por los locus de puntos que corresponden a puntos de eficiencia máxima de las curvas de operación del compresor a diferentes velocidades y condiciones de proceso del uno o más compresores centrífugos de alimentación.

17. El sistema de la reivindicación 9, en donde el sistema de PSA o VPSA comprende un sistema para recuperar uno o más gases seleccionados del grupo que comprende: O_2 , N_2 , CO_2 , H_2 , Ar o helio.

18. El sistema de la reivindicación 17 en donde dicho sistema es un sistema de VPSA y la reducción de la eficiencia de energía para dicho proceso de VPSA se mejora al disminuir la presión de adsorción superior en dicho sistema, aumentar el flujo de alimentación al sistema y/o disminuir el tiempo de ciclo.

19. El sistema de la reivindicación 18 en donde el rango de reducción se extiende a través del compresor centrífugo de múltiples etapas de accionamiento directo controlado por VFD de accionamiento directo de alta velocidad, el uso de álabe guía de entrada, el control del ángulo del álabe guía de entrada, la relación de presión de etapa variable a través de velocidades de etapa variables, o la combinación de cualquiera de los anteriores.



US006500234B1

(12) **United States Patent**
Ackley et al.

(10) **Patent No.:** **US 6,500,234 B1**
(45) **Date of Patent:** **Dec. 31, 2002**

(54) **RATE-ENHANCED GAS SEPARATION**

(75) Inventors: **Mark William Ackley**, East Aurora,
NY (US); **Frederick Wells Leavitt**,
Amherst, NY (US)

(73) Assignee: **Praxair Technology, Inc.**, Danbury, CT
(US)

(*) Notice: Subject to any disclaimer, the term of this
patent is extended or adjusted under 35
U.S.C. 154(b) by 0 days.

(21) Appl. No.: **09/622,961**

(22) PCT Filed: **Feb. 26, 1999**

(86) PCT No.: **PCT/US99/04383**

§ 371 (c)(1),
(2), (4) Date: **Oct. 10, 2000**

(87) PCT Pub. No.: **WO99/43416**

PCT Pub. Date: **Sep. 2, 1999**

Related U.S. Application Data

(60) Provisional application No. 60/076,263, filed on Feb. 27,
1998.

(51) Int. Cl.⁷ **B01D 53/047**

(52) U.S. Cl. **95/96; 95/130; 95/902;**
96/132; 96/143

(58) Field of Search 95/96–98, 100–105,
95/130, 902; 96/108, 130–133, 143, 144

(56) **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

4,194,891 A	3/1980	Earls et al.	55/26
4,194,892 A	3/1980	Jones et al.	55/58
4,859,217 A	8/1989	Chao	55/68
4,964,888 A	10/1990	Miller	55/58
5,071,449 A	12/1991	Sircar	55/26
5,074,892 A	12/1991	Leavitt	55/25
5,122,164 A	6/1992	Hirooka et al.	55/26
5,176,721 A	1/1993	Hay et al.	55/25
5,232,474 A	8/1993	Jain	55/26
5,258,060 A	11/1993	Gaffney et al.	95/101
5,672,195 A	9/1997	Moreau et al.	95/96
5,711,787 A	1/1998	Neill et al.	95/96

5,716,427 A	2/1998	Andreani et al.	95/90
5,769,928 A	6/1998	Leavitt	95/95
5,868,818 A	2/1999	Ogawa et al.	95/96
5,891,218 A	4/1999	Rouge et al.	95/96

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

GB	2091121 A	7/1982
GB	2300577	11/1996
JP	59-004415	1/1984

OTHER PUBLICATIONS

Wankat, "Intensification of Sorption Processes", *Ind En g. Chem. Res.* 1987, 26, 1579–1585.

Rota et al., "Intensification of Pressure Swing Adsorption Processes", *AIChE Journal*, 1990, vol. 36, No. 9.

Alpay et al., "Adsorbent Particle Size Effects In The Separation Of Air By Rapid Pressure Swing Adsorption", *Chem. Engineering Science*, vol. 49, No. 18, pp. 3059–3075, 1994.

Rota et al., "Intensification of Pressure Swing Adsorption Processes", *AIChE Journal*, vol. 36, No. 9, 1990.

Lu et al., "Intraparticle Diffusion/Convection Models for Pressurization and Blowdown of Adsorption Beds with Langmuir Isotherm", *Separation Science and Technology*, 27 (14), pp. 1857–1874, 1992.

E. Glueckauf, *Trans. Faraday Soc.* 51, 1540, 1955.

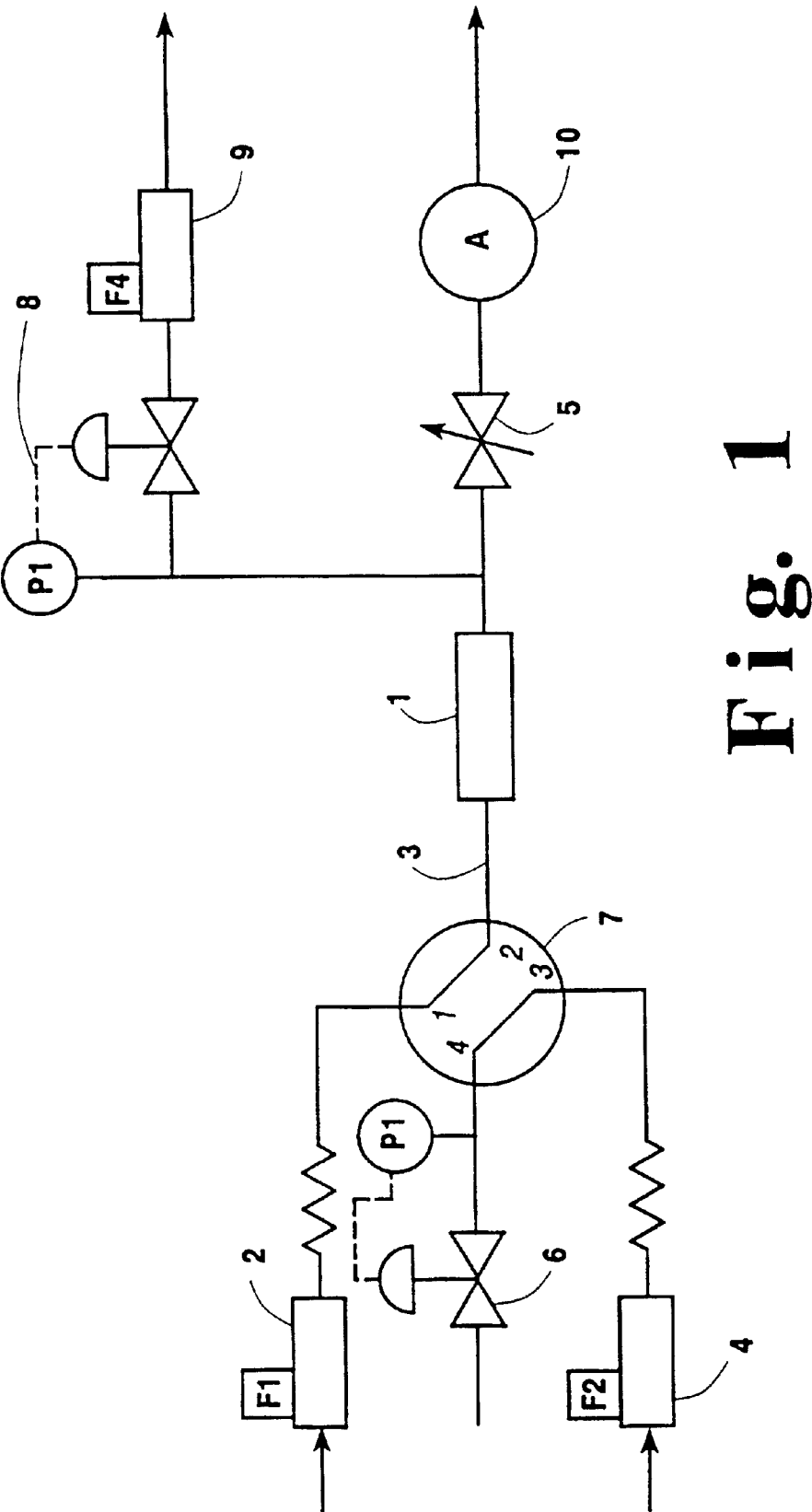
Primary Examiner—Robert H. Spitzer

(74) Attorney, Agent, or Firm—Robert J. Follett

(57) **ABSTRACT**

The invention is based upon the recognition that intrinsic sorption rates of adsorbent materials have a significant impact upon process performance. In a preferred embodiment an adsorption process uses an adsorbent zone comprising an adsorbent selected from the group consisting of A-zeolite, Y-zeolite, NaX, mixed cation X-zeolite, LiX having a SiO₂/Al₂O₃ silica/alumina ratio of less than 3.0, chabazite, mordenite, clinoptilolite, silica-alumina, alumina, silica, titanium silicates and mixtures thereof, wherein the adsorbent has a mass transfer coefficient for nitrogen of $k_{N_2} \geq 12 \text{ s}^{-1}$ and an intrinsic diffusivity for N₂, when measured at 1.5 bar and 300K, of $D_p \geq 3.5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Other embodiments include the development of process parameters around which such materials should be used and methods of making such materials.

21 Claims, 7 Drawing Sheets



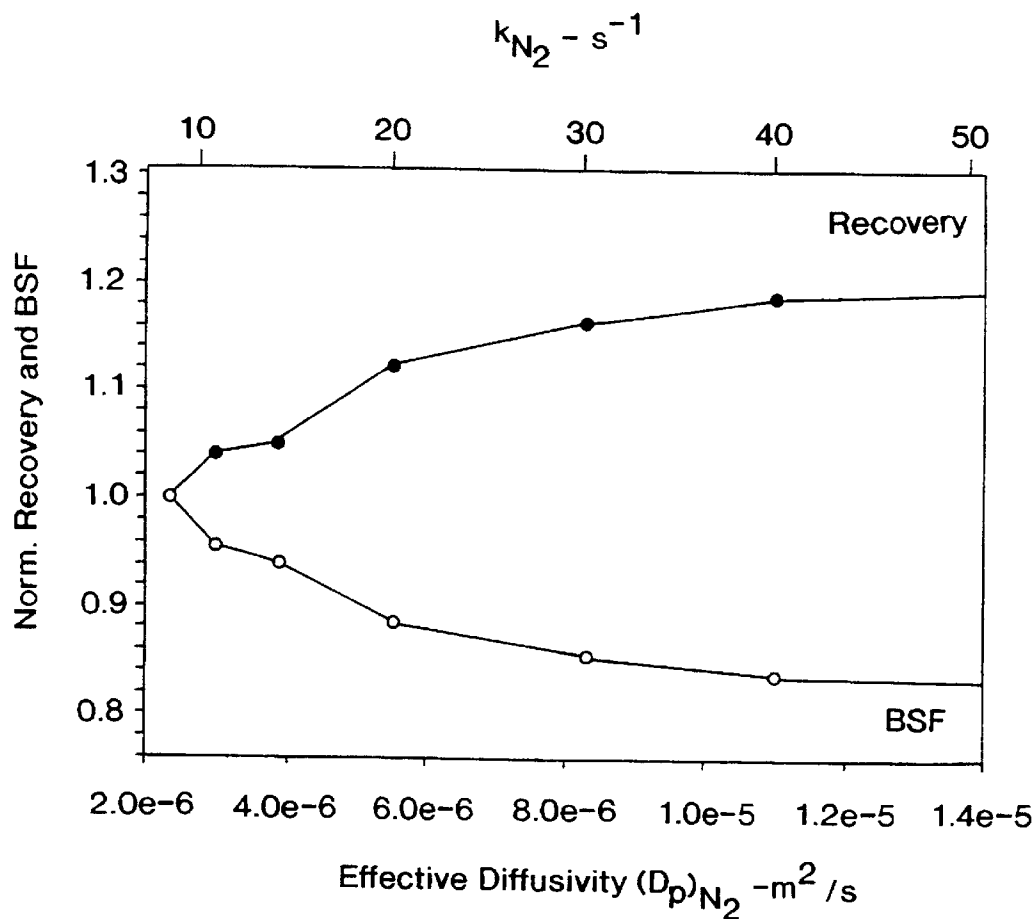


Fig. 2

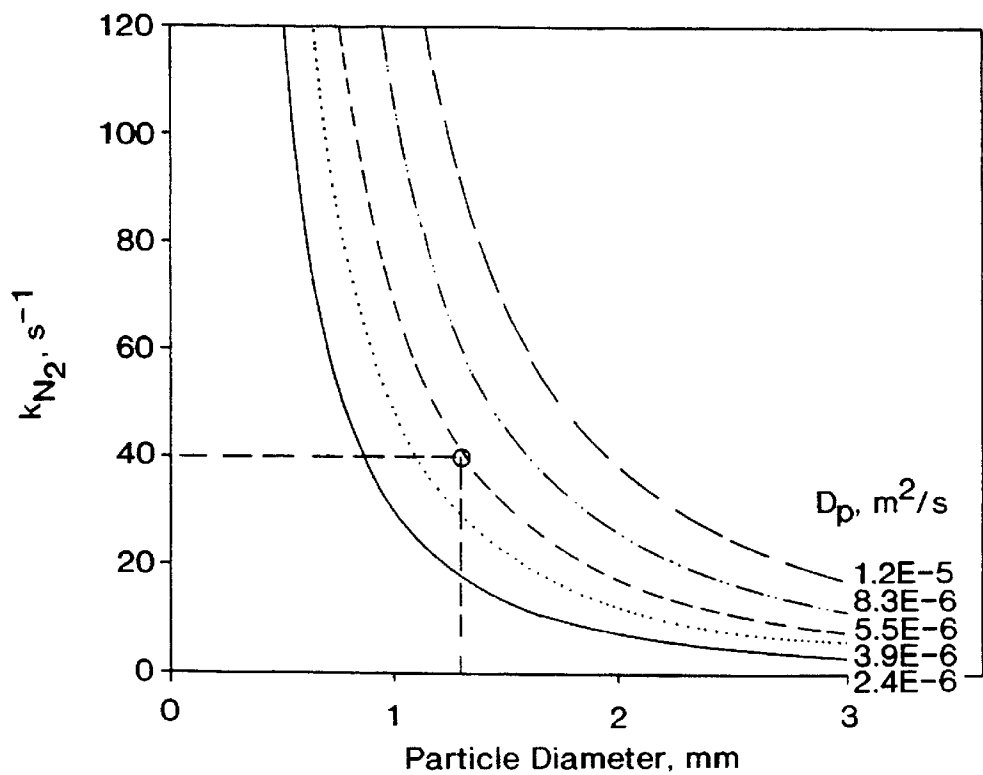


Fig. 3

8-STEP EQUALIZATION CYCLE

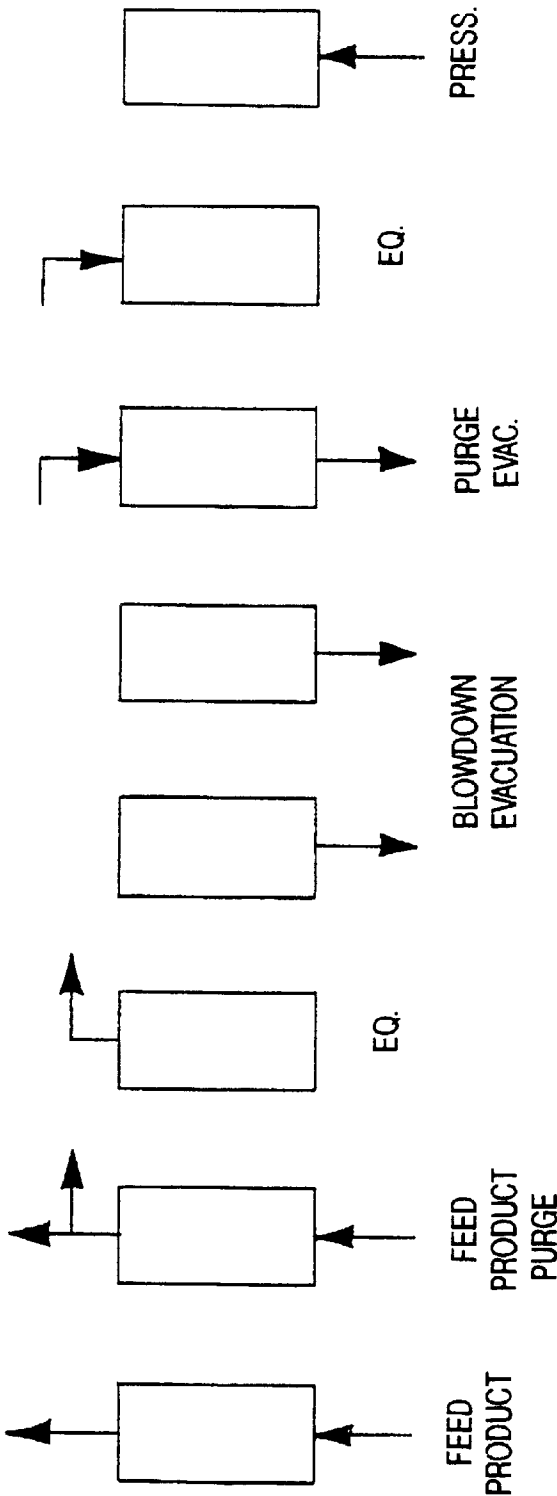


Fig. 4

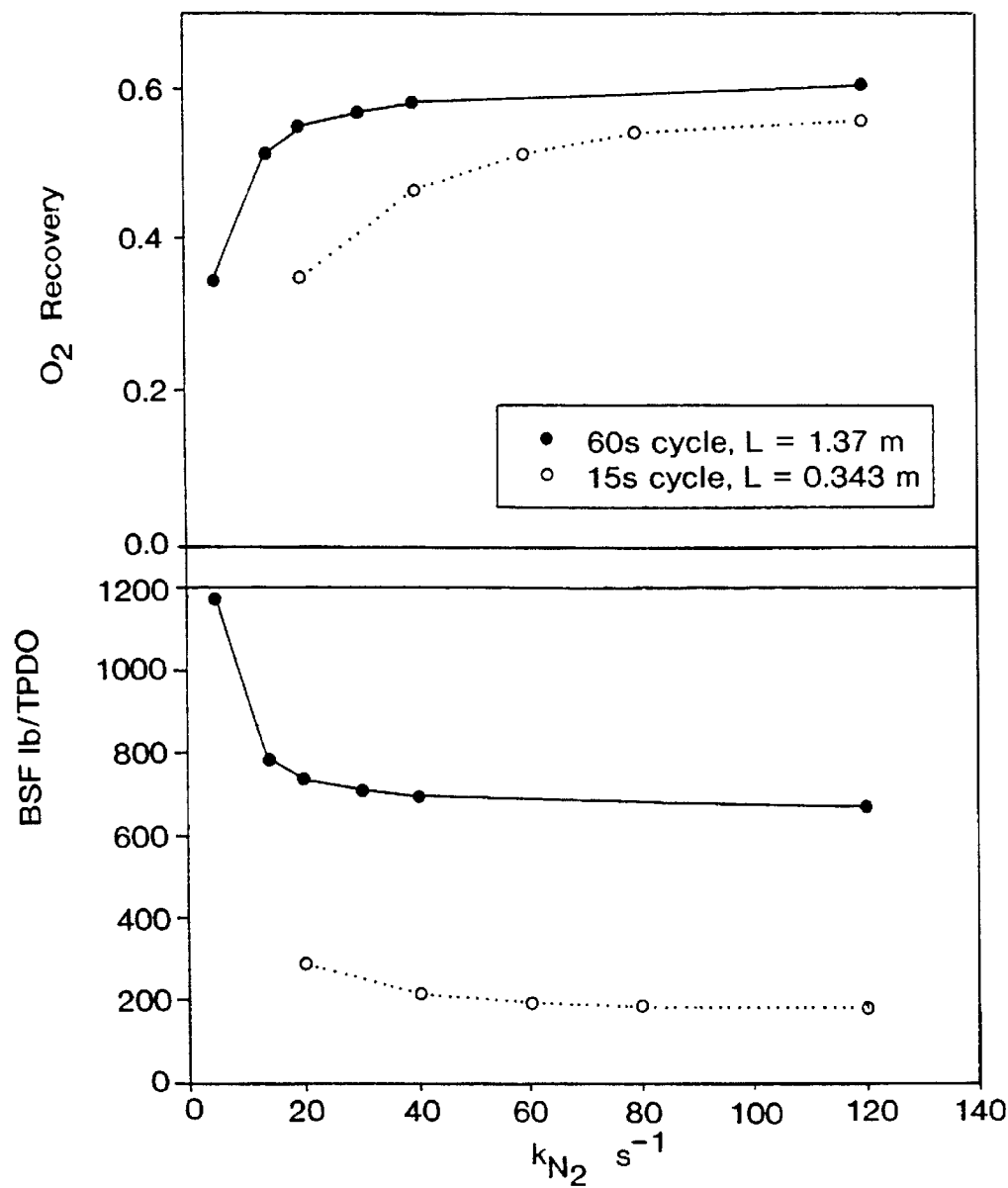


Fig. 5

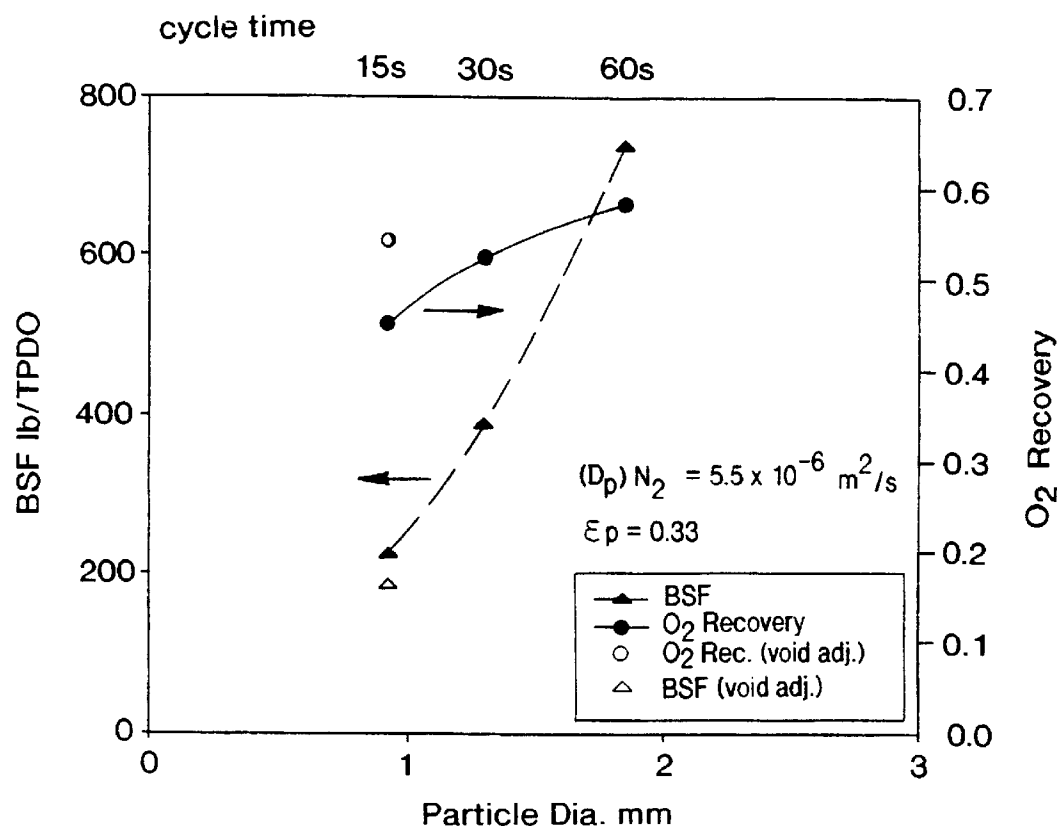


Fig. 6

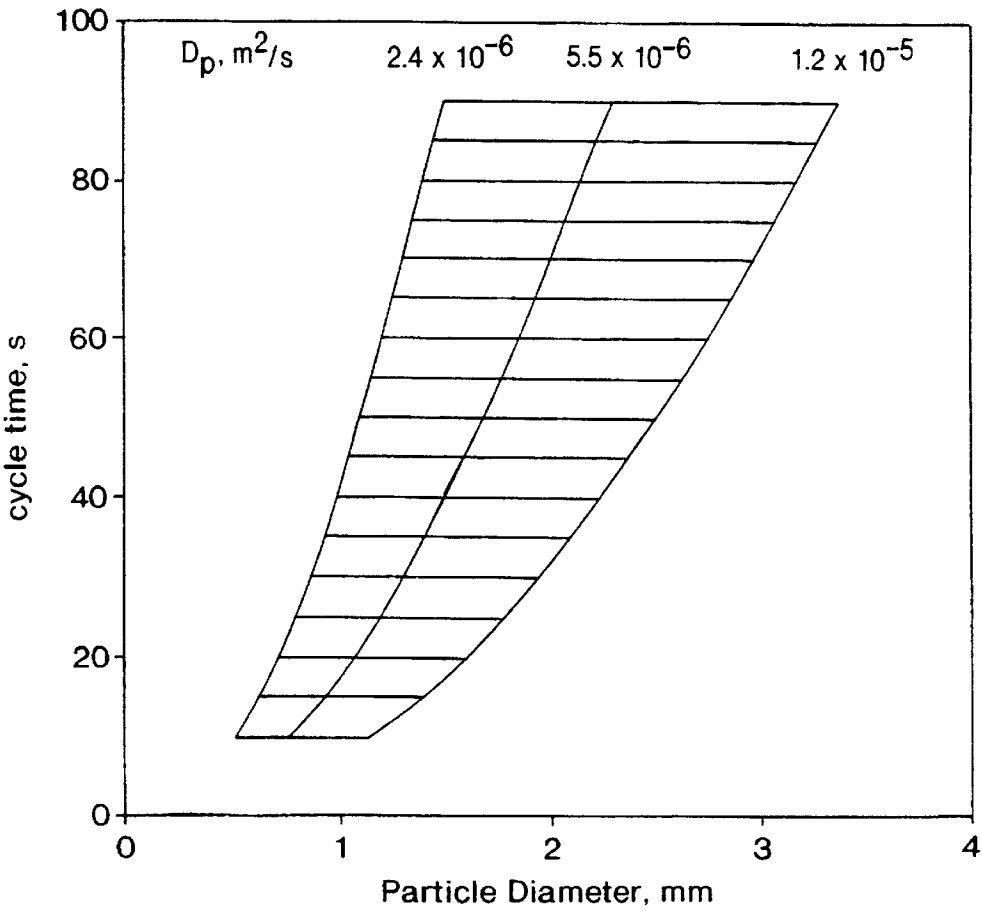


Fig. 7

RATE-ENHANCED GAS SEPARATION

This application claims the benefit of provisional application No. 60/076,263 filed Feb. 27, 1998.

FIELD OF THE INVENTION

The invention relates to pressure swing adsorption processes and more particularly to PSA processes for the production of high purity oxygen (e.g. oxygen having a purity of 90–95 vol. % O₂). More particularly, the invention is directed towards increasing the adsorbent productivity while reducing the O₂ product cost.

BACKGROUND OF THE INVENTION

There has been significant development of the various PSA, VSA and VPSA methods for air separation over the past thirty years, with major advances occurring during the last decade. Commercialization of these processes and continued extension of the production range can be attributed primarily to improvements in the adsorbents and process cycles, with advances in adsorber design contributing to a lesser degree. Highly exchanged lithium molecular sieve adsorbents, as illustrated by Chao in U.S. Pat. No. 4,859, 217, are representative of advanced adsorbents for oxygen production. Advanced adsorbents of the types mentioned above are the result of improvements in equilibrium properties.

Improving process efficiency and reducing the cost of the light component product can be accomplished by decreasing the amount of adsorbent required and by increasing the product recovery. The former is generally expressed in terms of bed size factor (BSF) in lbs adsorbent/TPDO (ton per day of contained O₂), while the latter is simply the fraction of light component (i.e. oxygen) in the feed (i.e. air) that is captured as product. Improvement in adsorbents and reduction in cycle time are two primary methods of reducing BSF.

While shorter cycles lead to shorter beds and higher adsorbent utilization, product recovery generally suffers unless adsorption rate is increased. This phenomena can be ideally characterized in terms of the size of the mass transfer zone (MTZ), i.e. the mass transfer zone becomes an increasing fraction of the adsorbent bed as the bed depth decreases. Since the adsorbent utilization with respect to the heavy component (e.g. nitrogen) is much lower in the MTZ than in the equilibrium zone, working capacity declines as this fraction increases.

The effect of particle size upon the size of the MTZ is conceptually straightforward in a single long adsorption step where a contaminant in relatively low concentration is removed from the feed stream on the basis of its higher equilibrium affinity to the adsorbent. When the adsorbate/adsorbent combination is characterized by a favorable isotherm, a steady state transfer zone is envisioned that moves through the adsorber at a constant speed. Distinct equilibrium and mass transfer zones can be identified in the process. Under such conditions, and when the resistance to mass transfer is dominated by intraparticle pore diffusion, it has long been recognized that reducing the adsorbent particle size results in higher adsorption rates and smaller mass transfer zones. Unfortunately, pressure drop across the adsorbent bed increases with decreasing particle size and leads to difficulty in particle retention in the bed and an increased tendency for fluidization.

This ideal concept becomes blurred when the isotherms are unfavorable and/or the mass transfer zone is continuously developing or spreading throughout the adsorption

step. Adding the remaining minimum steps of depressurization, desorption and pressurization to create a complete adsorption process cycle further complicates the behavior and character of the mass transfer zone. Nevertheless, the idealized concept of the MTZ has been applied in the prior art as a basis to affect improvements in process performance.

Jain (U.S. Pat. No. 5,232,474) discloses improving adsorbent utilization by decreasing the adsorbent volume and/or increasing the product purity, wherein the removal of H₂O and CO₂ prior to cryogenic air separation is described using a pressure swing adsorption (PSA) process. The adsorber is configured entirely with alumina or with layers of alumina and 13X molecular sieve adsorbents. Smaller particles (0.4 mm to 1.8 mm) are used to achieve a smaller bed volume.

Umekawa (JP Appl. No. 59004415) shows a lower pressure drop and smaller adsorber for air purification by using a deep layer of large particles (3.2 mm) followed by a shallow layer of small particles (1.6 mm) of the same adsorbent. The bed size and pressure drop of this layered configuration are lower than for beds constructed either of all 3.2 mm or all 1.6 mm particles. The 1.6 mm particles occupy only a small fraction (low concentration part) of the mass transfer zone in the layered configuration.

Miller (U.S. Pat. No. 4,964,888) has suggested using larger particles (>14 mesh or 1.41 mm) in the equilibrium zone and small particles (<14 mesh) in the mass transfer zone. This reduces the size of the MTZ while minimizing the excessive pressure drop increase that would occur if only small particles were used in both zones. Cyclic adsorption process times greater than 30 s are indicated.

Garrett (UK Pat. Appl. GB 2 300 577) discloses an adsorption apparatus containing particles in the size range between 6 mesh (3.36 mm) and 12 mesh (1.68 mm) deployed in either discrete layers or as a gradient of sizes with the largest particles located near the feed inlet and the smallest particles located downstream near the outlet of the adsorber in both configurations.

Very small adsorbent particles (0.1 mm to 0.8 mm) are necessary for the fast cycles and high specific pressure drop that characterize a special class of processes known as rapid pressure swing adsorption (RPSA). Typical RPSA processes have very short feed steps (often less than 1.0 s) operating at high feed velocities, include a flow suspension step following the feed step and generally have total cycle times less than 20 s (often less than 10 s). The behavior of the adsorption step is far removed from the idealized MTZ concept described above. In fact, the working portion of the bed is primarily a mass transfer zone with only a relatively small equilibrium zone (in equilibrium with the feed conditions) in RPSA. A major portion of the adsorber is in equilibrium with the product and provides the function of product storage. The high pressure drop (on the order of 12 psi/ft)/short cycle combination is necessary to establish an optimum permeability and internal purging of the bed which operates continuously to generate product.

RPSA air separation processes using 5A molecular sieve have been described by Jones et al. (U.S. Pat. No. 4,194,892) for single beds and by Earls et al. (U.S. Pat. No. 4,194,891) for multiple beds. Jones has also suggested RPSA for C₂H₄/N₂, H₂/CH₄, H₂/CO and H₂/CO/CO₂/CH₄ separations using a variety of adsorbents. The RPSA system is generally simpler mechanically than conventional PSA systems, but conventional PSA processes typically have lower power, better bed utilization and higher product recovery.

In somewhat of a departure from the original RPSA processes, Sircar (U.S. Pat. No. 5,071,449) discloses a

process associated with a segmented configuration of adsorbent layers contained in a single cylindrical vessel. One or more pairs of adsorbent layers are arranged such that the product ends of each layer in a given pair face each other. The two separate layers of the pair operate out of phase with each other in the cycle. The intent is for a portion of the product from one layer to purge the opposing layer—the purge fraction controlled by either a physical constriction placed between the layers and/or by the total pressure drop across a layer (ranging from 200 psig to 3 psig). Particles in the size range of 0.2 mm to 1.0 mm, total cycle times of 6 s to 60 s, adsorbent layer depths of 6 inches to 48 inches and feed flow rates of one to 100 lbmoles/hr/ft² are broadly specified. An optional bimodal particle size distribution is suggested to reduce interparticle void volume. The process is claimed to be applicable to air separation, drying, and H₂/CH₄, H₂/CO and H₂/CO/CO₂/CH₄ separations.

Alpay et al. (Chem. Eng. Sci., 1994) studied the effects of feed pressure, cycle time, feed step time/cycle time ratio and product delivery rate in RPSA air separation for several ranges of particle sizes (0.15 mm to 0.71 mm) of 5A molecular sieve. His study showed that process performance was limited when adsorbent particles were either too small or too large. This was because ineffective pressure swing, low permeability and high mass transfer resistance (due to axial dispersion) were limiting at the lower end of particle size range, while high mass transfer resistance became limiting due to the size of the particles at the larger end of the particle size spectrum. Alpay found maximum separation effectiveness (maximum O₂ purity and adsorbent productivity) for particles in the size range of 0.2 mm to 0.4 mm.

RPSA is clearly a special and distinct class of adsorption processes. The most distinguishing features of RPSA compared to conventional PSA can be described with respect to air separation for O₂ production. The pressure drop per unit bed length is an order of magnitude or more larger and the particle diameter of the adsorbent is usually less than 0.5 mm in RPSA. Total cycle times are typically shorter and the process steps are different in RPSA. Of these contrasting features, pressure drop and particle size constitute the major differences.

Other patents suggest the use of small particles in conventional PSA processes. Armond et al. (UK Pat. Appl. GB 2 091 121) discloses a superatmospheric PSA process for air separation in which short cycles (≤ 45 s) are combined with small particles (0.4 mm to 3.0 mm) to reduce the process power and the size of the adsorbent beds. Oxygen of 90% purity is produced under the preferred cycle times of 15 s to 30 s and particle sizes of 0.5 mm to 1.2 mm.

Hirooka et al. (U.S. Pat. No. 5,122,164) describes 6, 8 and 10-step VPSA processes for separating air to produce O₂. While the main thrust of this patent is the cycle configuration and detailed operation of the various cycle steps to improve yield and productivity, Hirooka et al. utilize small particles to achieve faster cycles. A broad particle range is specified (8 $\times$ 35 US mesh or 0.5 mm to 2.38 mm), but 12 $\times$ 20 US mesh or 0.8 mm to 1.7 mm is preferred. Half-cycle times of 25 s to 30 s are indicated (total cycle times of 50 s to 60 s).

Hay et al. (U.S. Pat. No. 5,176,721) also disclose smaller particles to produce shorter cycles, preferably in air separation. A vertical vessel with horizontal flow across the adsorbent is depicted. Broad range characteristics include particles less than 1.7 mm diameter, cycle times between 20 s–60 s and pressure drop across the adsorbent less than 200 mb (2.85 psig).

An alternative configuration includes an upstream portion of the adsorbent bed with particles of size greater than 1.7 mm, in which case the particle fraction smaller than 1.7 mm comprises 30% to 70% of the total adsorbent mass. The aspect ratio of the bed (largest frontal length to bed depth ratio) is specified to be between 1.5 and 3.0. Small particle fraction alternatives of 0.8 mm to 1.5 mm and 0.4 mm to 1.7 mm are also given, as well as adsorbent pressure drop as low as 50 mbar (0.7 psig).

Wankat (CRC Press, 1986; Ind. Eng. Chem. Res., 1987) describes a concept that he terms “intensification” whereby decreased particle diameter is employed to produce shorter columns and faster cycles. By non-dimensionalizing the governing mass balance equations for the adsorption process, a set of scaling rules are suggested which preserve the performance of the process in terms of product recovery, purity and pressure drop while increasing the adsorbent productivity. These theoretical results are based upon the similarity of dynamic adsorption behavior (at the same dimensionless times and column locations). The similarity concept presumes an idealized constant pattern MTZ, with the length of the mass transfer zone (L_{MTZ}) directly proportional to the square of the particle diameter when pore diffusion is controlling. Furthermore, decreasing L_{MTZ} increases the fraction of bed utilized. Wankat indicates that increasing (L/L_{MTZ}) beyond a value of two to three, where L is the bed depth, results in minimal improvement in the fractional bed utilization. A layer of small-size particles placed on top of a layer of large-size particles is also suggested as a way to sharpen the mass transfer front. Some of the practical limitations to smaller scale and faster operation have been noted and include fluidization, column end effects, wall channeling and particle size distribution. The intensification concept was later extended to include non-isothermal and non-linear equilibrium effects in PSA processes by Rota and Wankat (AIChE J., 1990).

Moreau et al. (U.S. Pat. No. 5,672,195) has suggested higher porosity in zeolites to achieve improved O₂ yield and throughput in PSA air separation. A preferred porosity range of 0.38 to 0.60 is claimed in conjunction with a minimum rate coefficient. Moreau et al. state that commercially available zeolites are not suitable for their invention since porosity is lower than 0.36.

Lu et al. (Sep. Sci. Technol. 27, 1857–1874 (1992); Ind. Eng. Chem. Res. 32: 2740–2751 (1993)) have investigated the effects of intraparticle forced convection upon pressurization and blowdown steps in PSA processes. Intraparticle forced convection augments macropore diffusion in large-pore adsorbents where the local pressure drop across the particle is high and where the pores extend completely through the particle. The higher intraparticle permeability is associated with high particle porosity, e.g. porosities (ϵ_p) = 0.7 & 0.595.

OBJECTS OF THE INVENTION

It is therefore an object of the invention to increase efficiency, reduce cost and extend the production range of high performance adsorption processes for the separation of gases.

It is a further object of the invention to increase efficiency, reduce cost and extend the production range of high performance adsorption processes for production of oxygen.

SUMMARY OF THE INVENTION

The invention is based upon the recognition that intrinsic sorption rates, in particular the effective macropore

diffusivity, of adsorbent materials have a significant impact upon process performance. In a preferred embodiment an adsorption process uses an adsorbent zone comprising an adsorbent selected from the group consisting of A-zeolite, Y-zeolite, NaX, mixed cation X-zeolite, LiX having a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of less than 2.30, chabazite, mordenite, clinoptilolite, silica-alumina, alumina, silica, titanium silicates and mixtures thereof, wherein said adsorbent has a mass transfer coefficient for nitrogen of $k_{N_2} \geq 12 \text{ s}^{-1}$ and an intrinsic diffusivity for N_2 , when measured at 1.5 bar and 300K, of $D_p \geq 3.5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Other preferred embodiments include the development of process parameters around which such materials should be used and preferred methods for increasing effective diffusivity.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Other objects, features and advantages will occur to those skilled in the art from the following description of preferred embodiments and the accompanying drawings in which:

FIG. 1 is a schematic diagram showing the apparatus used to measure intrinsic adsorption rate.

FIG. 2 is a graph showing the effect of intrinsic diffusivity and mass transfer rate coefficient upon product recovery and bed size factor for a 60 s cycle;

FIG. 3 is a graph showing the variation of mass transfer coefficient with particle size for various levels of intrinsic diffusivity;

FIG. 4 is a schematic showing the eight step VPSA cycle used in the examples of the invention;

FIG. 5 is a graph showing VPSA performance for 15 s and 60 s cycles as a function of nitrogen mass transfer coefficient using LiX adsorbent;

FIG. 6 is a graph showing the effect of particle size and cycle time upon VPSA performance at a fixed intrinsic diffusivity of N_2 ; and

FIG. 7 is a graph showing preferred cycle time/particle size combinations for various N_2 intrinsic diffusivities.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The invention is based upon the recognition that intrinsic sorption rates of adsorbent materials have a significant impact upon process performance, the dominant intrinsic factor being the effective macropore diffusivity.

The objects of the invention are accomplished by implementing higher rates of mass transfer and by combining these with fast cycles and shallow beds. The preferred adsorption rate is established through a combination of the internal physical or intrinsic mass transfer rate properties of the adsorbent particle and the particle size in such a way to achieve significantly improved overall process performance. By the term "sorption rate" we mean the rate at which the adsorbate loading changes in a given time period in an adsorbent particle for a given adsorption separation process. This sorption rate is approximately proportional to the inverse of particle radius squared and is directly proportional to the "effective diffusivity" (also referred to as the "intrinsic diffusivity"). An increase in effective diffusivity results in an increase in adsorption rate. By the term "intrinsic diffusivity" we mean the transport property that is due to the intrinsic characteristics of the adsorbent particle including, but not limited to the structure, size, shape and length, etc. of the macropores. Ideally, a material's intrinsic or effective diffusivity is independent of particle size. In a preferred embodiment, the adsorption rate increases as the cycle time and bed depth decrease.

In practicing the invention, improved process efficiency is obtained by first affecting the largest sorption rate of the adsorbent that can be practically attained through modification of that material's internal physical properties, followed by an additional increase in adsorption rate through reduction in the adsorbent particle size. The necessary particle size is related to the required overall mass transfer rate coefficients and the cycle time/bed depth that lead to the lowest product cost. This strategy reduces the particle size only as much as is necessary to achieve high performance. This leads to the use of the largest particle size that satisfies the rate criteria, thereby resulting in the smallest bed pressure drop for given intrinsic properties of the adsorbent.

By increasing the mass transfer rate according to the invention, one may reduce the size of the mass transfer zone (L_{MTZ}) relative to the bed depth (L), and, consequently, increase the working capacity of the adsorbent bed. In contrast to the invention, the prior art discloses attempts to reduce L_{MTZ} by reducing particle size alone, with little regard to the coupled effects of the mass transfer rate, cycle time, bed depth and pressure drop upon process performance. In this sense, the prior art is ambiguous and merely indicates rather broad ranges of particle sizes that are not associated with specific values of cycle time and other process parameters. Furthermore, the prior art has failed to recognize that one may reduce the size of the mass transfer zone by manipulating the effective pore diffusivity of the adsorbent particle.

In particular, the prior art simply teaches that smaller particles lead to shorter transfer zones which in turn facilitate shorter beds and faster cycles. However, there are several problems that occur with decreasing particle size. First, pressure drop per unit bed length ($\Delta P/L$) increases, with decreasing particle size. This leads to an increase in overall bed pressure drop ΔP , unless the bed depth (L) is decreased. Further, onset of fluidization occurs at decreasing flow velocities as the particle size decreases. Although velocity can be reduced by increasing frontal bed area to lessen both the increase in pressure drop and the onset of fluidization, there are limitations to such area increases and in all cases a reduction in feed velocity generally results in a decrease in bed utilization. Finally, smaller particles are more difficult to immobilize and retain in the adsorber.

The present invention, on the other hand, recognizes that process performance is linked directly to mass transfer rate. In particular, such performance is the result of the coupled effects of mass transfer rate with process conditions such as cycle time, feed temperature and adsorption/desorption pressures. The invention further recognizes that particle size is only one of several adsorbent parameters effecting mass transfer rate and that the particle size required to achieve a desired rate varies depending upon the intrinsic mass transfer rate properties of the adsorbent particle. Since the particle size alone does not establish the rate characteristic of the adsorbent, specification of this parameter alone for the equilibrium and mass transfer zones (as is suggested by the prior art) does not insure maximum process performances.

The present invention considers the coupling of the effects of mass transfer rates (and the associated particle properties), the cycle time and the bed depth to significantly improve gas separation efficiency, (i.e. improvements represented by increases in adsorbent productivity, decreases in process power requirements and/or increases in product recovery). The methodology is especially applicable to the production of oxygen in PSA processes incorporating N_2 -selective adsorbents, e.g. type X or type A zeolites or advanced adsorbents such as highly Li-exchanged type X or

other monovalent cation-exchanged zeolites. While this invention has been demonstrated for the case of air separation, the general methodology applies equally well to other gas phase separations that: (1) depend upon differences in equilibrium adsorption selectivity; and (2) in which the mass transfer resistance is dominated by diffusion in the macropores of the adsorbent particle, i.e. pores of dimension at least an order of magnitude greater than the diameter of molecules diffusing into or out of the particle. For zeolites, this dimension is the order of 30 Å to 40 Å. For the purpose of this invention, macropores are defined as those pores in the range of approximately 0.0030 μm to 20 μm which corresponds also to the range of measurement by the standard mercury porosimetry method. Adsorbents may be deployed by this invention in one or more distinct adsorption zones, e.g. pretreatment and main adsorbent zones. One or more adsorbents may be contained in each zone, and the zones do not have to be contained in the same adsorbent vessel. The pretreatment zone is located nearest the feed inlet and its purpose is to remove any undesirable contaminants from the feed stream. Typical contaminants in air separation include water and carbon dioxide. Those skilled in the art will appreciate that zeolites, activated alumina, silica gel as well as other appropriate adsorbents may be utilized in the pretreatment zone. The main adsorbent zone is positioned downstream of the pretreatment zone (during the adsorption step) and contains adsorbent(s) selective for the primary heavy component(s) in the feed. The pretreatment zone may be excluded if there are no contaminants in the feed stream.

Processes described herein are those in which the separation of at least two components of a gas phase mixture is affected by differences in the equilibrium adsorption capacities of the components in the main adsorbent, i.e. at least one component in the mixture is more selectively adsorbed at equilibrium in comparison to the adsorption of the other components. The present invention is not concerned with kinetic adsorption processes where the primary separation mechanism results from the differences in the rates of diffusion of the components into the adsorbent.

As indicated above, the prior art projects an idealized concept of the mass transfer zone in which L_{MTZ} is independent of the cycle time and bed depth. Due to the presence of gradients in temperature, pressure and adsorbate loading in the adsorbent bed throughout all steps of an actual bulk separation process however, the motion of the adsorption/adsorption mass transfer fronts is not ideal.

Since process performance declines as the ratio of L/L_{MTZ} decreases, the goal of performance improvement must be to maintain or increase this ratio. For air separation with highly-exchanged LiX zeolites, ratios of approximately 4.0 are desirable. Wankat (1987), however, teaches that increasing the ratio L/L_{MTZ} beyond a value of 2.0 to 3.0 results in minimal improvement in process performance. For the purpose of the discussions below, the L_{MTZ} is evaluated at the end of the adsorption step.

L_{MTZ} is a consequence of the resistance to mass transfer which determines the adsorption rate. A linear driving force (LDF) model (E. Glueckauf, Trans. Faraday Soc. 51, 1540, 1955) can be used to represent adsorption rate

$$\left(\frac{\partial \bar{w}_i}{\partial t} \right);$$

-continued

$$\rho_b \frac{\partial \bar{w}_i}{\partial t} = k_i (c_i - \bar{c}_{si}) \quad (A-1)$$

where ($\bar{w}_i$) is the average loading of adsorbate (i), ρ_b is the packed density of the adsorbent in the bed, c_i and $\bar{c}_{si}$ are average adsorbate gas phase concentrations in the bulk fluid and inside the particle in equilibrium with the adsorbate loading, respectively. The term in brackets is the "concentration driving force." k_i is the mass transfer coefficient which can be represented as a combination of the intrinsic diffusion properties of the adsorbent and adsorbent particle properties as follows:

$$k_i = \frac{15\epsilon_p(1 - \epsilon_b)D_{pi}}{r_p^2} \quad (A-2)$$

where D_{pi} is the effective pore diffusivity, ϵ_p is the void fraction inside the particle, ϵ_b is the interparticle bed void fraction (void fraction external to the particles) which for the purposes of this disclosure varies from 0.34 to 0.37, and r_p is the particle radius. The geometry of the macropores is imbedded in the term D_{pi} , i.e. a tortuosity factor (τ) is commonly included in the denominator of Equation A-2, but this term has been imbedded in D_{pi} for this disclosure. Equations A-1 and A-2 provide a convenient model to relate the various parameters that effect adsorption rate. While other mechanisms such as micropore diffusion, surface diffusion, film diffusion and bulk phase axial diffusion may influence the mass transfer coefficient, macropore diffusion dominates for many important separations, including air separation using type-X zeolites.

The mass transfer coefficient k_i can be determined by fitting the appropriate model to data obtained from a breakthrough experiment. Since ϵ_p , ϵ_b and r_p can all be determined by measurement, the effective diffusivity D_{pi} is extracted from Equation A-2. This methodology and Equation A-2 clearly distinguish the effects of intrinsic properties from the particle size upon adsorption rate.

Equations A-1 and A-2 represent only one of several ways to characterize adsorption rate. The precise description or definition of adsorption rate is not critical as long as the description is consistently applied and reflects the dominant mechanisms involved for the separations of interest. Such separations include those dominated by equilibrium effects and mass transfer dominated by macropore diffusion in the particle. The effective diffusivity (D_{pi}) is an empirically-determined parameter, and determination must be consistent with the characterization of the adsorption rate.

Since the sorption rate associated with a given adsorbent's internal physical properties has been quantified for the examples herein, the breakthrough experiment employed to obtain the mass transfer rate coefficients and effective diffusivities is briefly described below. One skilled in the art will recognize that variations of this experiment may be used as long as the guiding criteria stated above are followed.

For the process of air separation, a breakthrough test is performed in two steps in which the flow rate, pressure and temperature of the feed gas are the same in both steps. With reference to FIG. 1, this process will be described. The first step involves saturation of the adsorbent bed 1 with O₂ the least selective component provided via flow meter 2 and line 3. In the second step, air or a synthetic air mixture containing N₂ and O₂ is then introduced to bed 1 via flow meter 4 and line 3. Valve 6 operates in conjunction with flow meter 2 such that pressure of the air or synthetic air is maintained in

an external loop until the four port valve 7 connects the air/synthetic air feed to line 3 such that the air/synthetic air flows into bed 1. The pressure, temperature and composition of the feed mixture in the second step should be representative of that in an adsorption step of an actual process, e.g. 1.5 bar, 300°K and feed air composition. The molar flux was approximately 10 mol/m² s, although this flux may be varied as required. The pressure is maintained substantially constant in the bed 1 by using a control valve 8 located on the downstream side of the adsorbent bed. The endspace and connecting piping volumes (dead volumes) are designed to be 5% or less than that of the adsorbent bed volume (approximately 20 cm³).

The flow rate and concentration of O₂ are continuously and accurately monitored throughout step two via flow meter 9 and oxygen analyzer 10 until the breakthrough of N₂ is complete. Flow to analyzer 10 is maintained at a fixed amount via fixed valve 5. In step two, the more selectively adsorbed N₂ displaces the adsorbed O₂ already in the bed 1. As the bed nears saturation with the air mixture, the breakthrough of N₂ is reflected in a decrease in the O₂ concentration and an increase in overall flow rate of the effluent from the bed. The piping and adsorbent bed are maintained at the same temperature as the feed by immersing them in a thermostat bath controlled at the same temperature as the feed.

A computer model representing the test is then applied to simulate the breakthrough test. A detailed adsorption model, based upon the governing material and energy balances involved in the process, is incorporated. This model uses the same rate expression as that in Equation A-1. The model used here is represented by one dimensional plug flow with negligible axial dispersion. Additional characteristics of the model include: pressure drop (as determined by Darcy's Law or by the Ergun Equation), multicomponent isotherm (as determined by the loading ratio correlation), and adsorption rate (as determined by the linear driving force). A nonisothermal energy balance was used to account for heat transfer through the wall of the adsorbent bed. Simulations were performed by varying the mass transfer rate coefficients, k_{N_2} and k_{O_2} until the breakthrough effluent flow rate and concentration profiles of the simulation matched those of the experiment.

The prior art has virtually ignored sorption rate effects due to a material's internal physical properties, taking such properties as fixed and invariant. The two exceptions are Moreau et al. (who did not address the significant offsetting effects of high porosity) and Lu et al. (who uses forced convection), each of which has been noted in the Background above. With respect to Lu et al., the conditions favoring intraparticle forced convection are not particularly attractive to the present invention in which the intent is to increase pore diffusion within conventional porosity levels while maintaining low bed pressure drop.

The present invention arises in part out of the recognition that the sorption rate, more particularly the effective pore diffusivity, can be manipulated through specific formulation and/or processing of the adsorbent. Examples of such formulations and/or processes include, the variation of binder content and type, the inclusion and subsequent burn-out of fibers having selected dimensions, concentrations and compositions and caustic digestion of the binder. Adsorbents have been produced incorporating such methodologies such that the resulting intrinsic diffusivities are significantly greater than those for conventional, untreated/modified adsorbents. Further, such increases have been achieved while maintaining the porosity within the desired range of

conventional adsorbents. Indeed, the processes and formulations described above, particularly caustic digestion, may even decrease porosity, while increasing the intrinsic diffusivity. Particular parameters for the above are disclosed in co-filed, commonly assigned application U.S. Ser. No. 622, 965 (Chao), the contents of which are herein incorporated by reference.

Unexpectedly high gains in process performance were realized when the intrinsic diffusivity was increased. This is evident in FIG. 2 where both normalized product recovery and bed size factor (BSF) are shown as functions of effective N₂ diffusivity (D_p) and mass transfer rate coefficient (k_{N_2}). Surprisingly for an equilibrium-dominated separation, there is nearly a 20% improvement in performance when the effective N₂ diffusivity (measured using the apparatus of FIG. 1, and at 300K and 1.5 bar) increases from 2.4×10^{-6} m²/s to 1.1×10^{-5} m²/s. Further, improvement in process performance diminishes as the rate coefficient as increased beyond some level. As shown in FIG. 2, for a 60 second cycle (defined below), improvements in BSF and O₂ recovery lessen beyond the mass transfer coefficient $k_{N_2} = 40$ s⁻¹. Therefore it is preferred to maintain the preferred mass transfer coefficient range between 12 s⁻¹ $\leq k_{N_2} \leq 40$ s⁻¹. These results were obtained by simulation of a VPSA air separation process for the production of O₂ using highly exchanged LiX (2.0) adsorbent having greater than 95% Li. The particle size was held constant along with process conditions while the effective diffusivity was varied for the results shown in FIG. 2.

The desired rate coefficient can be obtained by manipulating the intrinsic properties of the adsorbent and/or the adsorbent particle size. The effect of particle size upon the mass transfer coefficient for various values of the effective N₂ diffusivity (D_p) is illustrated in FIG. 3. Equation A-2 was applied to construct the family of characteristics shown.

It is apparent from the results in FIG. 3 that the larger the intrinsic diffusivity, the larger the particle size that can be used to achieve a desired mass transfer coefficient, i.e. defined by such methods as demonstrated in FIG. 2. For example, a desired mass transfer rate coefficient $k_{N_2} = 40$ s⁻¹ can be obtained with a 0.85 mm particle size when the effective diffusivity for N₂ is 2.4×10^{-6} m²/s or with a 1.95 mm particle size when the intrinsic diffusivity for N₂ is 1.2×10^{-5} m²/s. We should note that when we refer to particle size (d_p), we refer to the average diameter of an adsorbent comprising particles distributed over a range of sizes, as those skilled in the art will recognize.

To demonstrate these concepts further and to bracket process parameters, VPSA air separation process performance was determined for total cycle times of 60 s and 15 s. The following conditions were maintained: O₂ product purity at 90%, adsorption pressure at 1.5 bar, desorption pressure at 0.3 bar and feed temperature at 320°K. A simple eight-step cycle including pressurization, feed, purge, equalization and evacuation was employed. A highly exchanged (>95% Li) LiX adsorbent (SiO₂/Al₂O₃ ratio of 2.0) was used as the main adsorbent with bed depths of 1.37 m and 0.343 m for the 60 s and 15 s cycles, respectively. The mass transfer coefficients (determined by methods described previously) for O₂ were approximately 35% of those for N₂ for LiX adsorbents. The average feed air molar flux was 17 mol/m² s.

The cycle is described by the diagram in FIG. 4, while the step times are given in Table I for the 60 s cycle. The step times were all shortened by the ratio 15/60 for the 15 s cycle.

TABLE I

8-Step VPSA Cycle		
Step No.	Description	Duration(s)
1.00	Feed/Make Product	6.00
2.00	Feed/Make Product/Purge	7.00
3.00	Equalization Down	4.00
4.00	Blowdown/Evac.	13.00
5.00	Evacuation	6.00
6.00	Purge/Evac.	7.00
7.00	Equalization Up	4.00
8.00	Repressurization	13.00

A detailed computer model of the process was used to determine the performance at various levels of adsorption rate. The adsorbent bed model equations are similar to those described above for the model of the rate test. The energy balance for the adsorbent is adiabatic, however, in the process model. The different bed pressure drops in each step of the cycle were maintained nearly constant for all process examples.

The simulation results for O₂ recovery and BSF are shown in FIG. 5. As illustrated therein, product recovery drops considerably for N₂ mass transfer coefficients $k_{N_2} < 20 \text{ s}^{-1}$ for the 60 s cycle, while a similar decline in performance is apparent for $k_{N_2} < 40 \text{ s}^{-1}$ in the 15 s cycle. The BSF results reflect similar conclusions. Likewise, performance gains diminish significantly for $k_{N_2} > 40 \text{ s}^{-1}$ and $k_{N_2} > 80 \text{ s}^{-1}$ for the 60 s and 15 s cycles, respectively. Increasing the adsorption rate alone nearly doubles the product recovery and halves the BSF, while the shorter cycle alone results in a BSF reduction of more than a factor of three with only a minor penalty in O₂ recovery. When combined, the effects of higher adsorption rate and short cycle time lead to a reduction in BSF of more than a factor of six. The values of the N₂ rate coefficient (k_{N_2}) leading to high performance in FIG. 5 reflect the process conditions stated: O₂ product purity at 90%, adsorption pressure at 1.5 bar, desorption pressure at 0.3 bar and feed temperature at 320 K for a feed composition of air. One skilled in the art will recognize that the same methodology described above can be applied to determine the preferred rate constants for other process conditions.

In general (for cycle times less than about one minute) a mass transfer coefficient $k_{N_2} \geq 12 \text{ s}^{-1}$ is preferred, with a rate of $k_{N_2} \geq 20 \text{ s}^{-1}$ being more preferred. As preferred values of k_{N_2} are, in part, dependent upon cycle time (as shown in FIG. 5), for shorter cycle times, greater values of k_{N_2} are preferred. Thus for a cycle time of 15 sec, a rate of $k_{N_2} \geq 40 \text{ s}^{-1}$ is also preferred, and a value of k_{N_2} up to 80 s^{-1} is acceptable.

FIG. 5, which is consistent with the results of FIG. 2 and the preferred ranges set forth above, shows the best ranges of adsorption rate for cycle duration from 15 s to 60 s. As indicated in Equation A-2, such rates may be achieved by increasing the effective diffusivity (D_p) or the intraparticle void fraction (ϵ_p) and/or by decreasing the particle size. Although each approach has theoretical limits, decreasing particle size or increasing porosity are accompanied by penalties to overall separation performance. Decreased particle size results in increased pressure drop per unit bed length, increased potential for fluidization and greater difficulty in particle retention in the bed as described above.

Intraparticle void fraction (ϵ_p) is defined by Equation A-3:

$$\epsilon_{p-p} = \frac{v_i}{\rho_p}$$
 A-3

where ρ_p is the particle density, and v_i is the internal macropore volume per unit mass of particle. v_i may be determined by the well-known mercury porosimetry method.

Increasing the porosity or intraparticle void fraction reduces the overall active adsorbent content of the particle resulting in lower particle density. This in turn increases the volume of adsorbent required for a given N₂ adsorbate capacity (mol/g). There is a natural tendency for the particle density to decrease as pore volume is increased for a fixed adsorbent composition. Conversely, the pore volume usually decreases when ρ_p increases. This apparent inverse relationship between particle density and macropore volume, while not in constant proportion, tends to restrict the practical range over which the void fraction ϵ_p can be varied for each particular type of adsorbent. Indeed, the intraparticle void fraction (ϵ_p) of common synthetic zeolites is typically in the rather narrow range of 0.30 to 0.38 (Wankat, P.C., Rate-Controlled Separations, Elsevier Applied Science, 1990, pg. 226).

This range of porosities for zeolites is also related to a physical strength requirement, i.e. adsorbent particles in the bottom of large commercial beds must resist crushing under the weight of thousands of pounds of adsorbent contained in the adsorber vessel. High porosity/low density particles are subject to lower crush strength. Larger internal void fraction (ϵ_p) also increases the non-selective gas storage volume in the adsorbent bed and thereby decreases the separation capability, i.e. reduces overall product recovery. While at first glance increasing ϵ_p appears to be a good way to increase adsorption rate (as indicated by Equation A-2), the offsetting effects in process performance and the potential mechanical difficulties arising from adsorbent particle breakdown make increasing porosity both a limited and an undesirable choice for rate enhancement.

The preferred method for increasing adsorption rate is to increase the effective diffusivities (D_p) in the macropore space of the particle. Increased D_p alone results in higher mass transfer coefficients with virtually no offsetting effects in performance nor problems in decreased particle strength. The maximum effective diffusivity is limited, however, to the Maxwell (free space) diffusivity, e.g. for N₂/O₂ at 293° K and 1.0 atm, this limit is $2.2 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (Hirschfelder, J. O. et al., Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley & Sons, 1964, pg. 579). This limit is significantly above the effective diffusivities for N₂/O₂ in conventional zeolites.

By way of illustration, several examples are provided in which the effective macropore diffusivity has been increased through formulation and/or processing of the aggregated product. The details of the formulation/processing are described in co-pending application Ser. No. 09/622,965 (Chao et al.), the contents of which are herein incorporated by reference. These results demonstrate that effective diffusivities can be significantly increased in comparison to conventional adsorbents. Such improvement to the intrinsic adsorbent properties can then be applied to great advantage in separation processes as described herein. These examples are in no way limiting, but illustrative only, as one skilled in the art will appreciate that alternative methods for achieving increased effective diffusivity will lead to corresponding improvements in process performance.

Chao (U.S. Ser. No. 09/622,965) has demonstrated various formulations and methods for producing adsorbents with intrinsic diffusivity higher than that of conventional adsorbents. The pore diffusivity of adsorbents can be enhanced by first combining a low amount of binder with zeolite in the bead-forming step followed by caustic digestion (c.d.). The intrinsic rate characteristics of the adsorbent can be improved further by the addition of fiber with subsequent burnout. Not wanting to be restricted to any one method or

formulation, the detailed procedure for producing adsorbent S-1 of the invention is herein described as one example of making such high rate adsorbents. The method of making S-1 involves the four primary steps of bead forming, caustic digestion, ion exchange and calcination as described below.

Bead Forming

2640 gm dry weight of NaKX2.0 (wet weight 4190. gm) zeolite, 360 gm dry weight of the ECCA Tex-611 (wet weight 426 gm) kaolin clay were mulled for 15 min. while water was pumped in at a rate of 10 ml/min. The rate of water addition was then decreased to 4 ml/min for 40 min and the mixture was mulled another 20 min. The mulled mixture was then transferred to a DBY-10R Nauta Mixer (supplied by Hosokawa Micron Powder Systems) and mixed for about one hour. The lumps were broken down to return the mixture to a powder state. Water then was added slowly by an atomizer. As the moisture of the mixture increases, beads start to form. The growing of the beads was stopped by adding dried bonding mix at a time for harvesting the highest yield of 8x12 size beads.

The beads were dried in air overnight and then calcined in a Blue M oven with a dry air purge. The oven temperature was ramped up to 600 C. in 2 hours and then held at 600 C. for 2 hours during the dry air purge.

Caustic Digestion

1861.8 gm dry weight of calcined NaKX2.0 beads of size 6x16 with 12% binder were used for caustic digestion. To prepare digestion solution, 360 gm of NaOH (9 mole) and 251.1 gm (4.475 mole) KOH was dissolved in 7386 gm of water. To this solution, 320 ml of sacrificial NaKX2.0 beads were added and stirred at 90 C. for 2 hours. The solution was left to settle and 6397.7 gm supernatant was collected. To this supernatant, 1477.2 ml of water, 72.0 gm of NaOH and 50.2 gm of KOH were added to make up for the discarded caustic. The resulting solution was used as digestion solution.

The beads were loaded into two stainless steel columns of 3 inch diameter and the solution from a common reservoir was recycled through each column at a flow rate of 30 ml/min. and temperature of 88 C. for 26 hours. After digestion the beads were washed by pumping 40 liter of NaOH solution (pH=12, 88 C.) through each column. The beads in each column were further washed with 30 liter of NaOH solution (pH=8.5, 88 C.). The product, NaKX2.0CD, was air-dried and screened to various particle size fractions.

Ion Exchange

694.5 gm dry weight of NaKX2.0CD 8x12 beads were loaded into a 3 inch i.d. glass column. A 10 inch layer of 3 mm Pyrex glass beads was placed at the bottom of the column to serve as a preheating zone for the solution. The column was wrapped with a heating tape. The ion exchange solution was first passed through a 15 liter 90 C. preheating flask to partially remove any dissolved air to prevent air bubbles from forming that could be subsequently trapped in the column. The hot solution was then pumped into the bottom of the column.

The ion exchange solution was prepared by dissolving 2162 gm LiCl in 80 liter distilled water (0.64M) then LiOH solution was added to adjust pH of solution to 9. The solution was pumped through the column at the speed of 15 ml/min. until ten to twelve times the stoichiometric amount of LiCl, for full Li-exchange of the beads, had been circulated through the column. After the ion exchange was completed, the product was washed with 30 liter of 90 C. distilled water at a flow rate of 60 ml/min. The pH of this water was adjusted to 9 by adding LiOH.

Drying and Calcination

The washed product was first air-dried and then dried further in a low temperature oven with ample air purge for 3 hours to bring the moisture content of the beads to about 12-15%. The dried beads were calcined in a Blue M oven with ample dry air purge. The oven temperature was ramped from room temperature to 600 C. in two hours and maintained at 600 C. for 40 minutes. The sample was removed from the oven at 450 C. and placed into a tightly sealed glass jar for cooling.

The N₂ mass transfer coefficients and effective diffusivities were determined from breakthrough tests as described above for commercial zeolites available in bead form as 13XHP, 5AMG, LIX(2.5) and LiX(2.3) from UOP of Des Plaines, Ill. USA. These results are summarized in Table II for reference adsorption conditions of 1.5 bar and 300° K. The effective pore diffusivities are well below the Maxwell diffusivity (approximately 1.5x10⁻⁵ m²/s) at these conditions. The relatively narrow range of effective diffusivities for these commercial materials is reflective of the conventional processing methods for zeolites. The greater range of mass transfer coefficients for these same adsorbents occurs almost entirely from the differences in particle size.

Several different treatments were applied to LiX (2.0) zeolite in order to enhance the effective diffusivities for N₂ and O₂. As described above, various clay binder types and contents, and conversion of the binder to zeolite through caustic digestion (c.d.) and the use of a fiber additive with subsequent burnout were all explored. The effects of these treatments are illustrated in Table II for LiX (2.0) adsorbents (S1-S4).

TABLE II

Summary of Adsorbent Properties							
Sample	Zeolite (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	Binder Content	Other	ε _p	D _p N ₂ m ² /s	d _p mm	k _{N₂} s ⁻¹
13X	NaX (2.5)			0.31	3.2 × 10 ⁻⁶	2.1	8
5A MG	NaCaA			0.32	3.1 × 10 ⁻⁶	0.7	80
Oxysiv-7	LiX (2.5)			0.36	2.6 × 10 ⁻⁶	0.55	100
S-0	LiX (2.3)			0.33	2.9 × 10 ⁻⁶	1.9	10
S-1	LiX (2.0)	12%	c.d.	0.35	5.5 × 10 ⁻⁶	2.0	18
S-2	LiX (2.0)	20%	c.d.	0.27	2.0 × 10 ⁻⁶	2.0	5
S-3	LiX (2.0)	20%	w/fiber c.d.	0.32	3.4 × 10 ⁻⁶	2.0	10
S-4	LiX (2.0)	12%		0.35	7.9 × 10 ⁻⁶	2.0	2.6

Sample S2 represents a zeolite formulation using 20% clay binder subsequently treated by caustic digestion (c.d.) to convert binder to zeolite. The resulting porosity is about 10% lower and the effective diffusivity is about 35% lower for S2 than these same properties for 13x and 5A MG. When the binder content is lowered to 12%, there is a substantial difference in the effective diffusivity as a result of the caustic digestion and conversion of binder to zeolite. The c.d. sample S1 has an effective diffusivity more than seven times greater than that for sample S4 (no c.d.) with no significant difference in the porosities. Furthermore, the effective diffusivity of sample S1 is nearly 1.9 times greater than the LiX 2.3 adsorbent (S0)—also with only a small change in porosity. In terms of rate coefficient, k_{N₂} of S1 is 1.8 to 7.0 times larger than that of any of the other materials of equal

particle diameter in Table II. Samples S1–S4 all use the same type of clay binder (kaolin). In samples S1–S3, this binder is converted to zeolite by caustic digestion. Although samples S1–S3 have essentially the same final chemical composition (LiX (2.0)), the intrinsic diffusivities for these samples vary widely due to the different pore structures created as a result of the different formulation and processing steps.

It is evident from these results that substantial increases in effective macropore diffusivity can be obtained through special formulation and processing of the adsorbent. Additionally, these improvements in effective diffusivity are obtained while maintaining the adsorbent particle porosity in the same range as conventional adsorbents. Such increases in this intrinsic rate property of the adsorbent can then be coupled with the proper choice of particle size and process operating conditions to achieve significant process performance advantages—subsequently captured as a reduction in the overall cost of the product.

Once the sorption rate associated with a material’s internal physical properties is obtained within the manufacturing and cost constraints of a given methodology, the results of FIG. 5 are combined with the characteristics of FIG. 3 to select the particle sizes necessary to achieve the desired mass transfer rate coefficients; i.e. rate coefficients that lead to high process performance and minimum product cost. A value of D_p for N_2 of 5.5×10^{-6} m²/s for a LiX(2.0) (>95% exchanged) adsorbent is selected to illustrate the concept.

Along this D_p characteristic in FIG. 3, particle diameters of 1.85 mm, 1.3 mm and 0.92 mm correspond to values of k_{N_2} of 20 s⁻¹, 40 s⁻¹ and 80 s⁻¹, respectively. Using a bed of 1.37 m depth containing 1.85 mm particles as a reference condition for pressure drop, the bed depths for the smaller particle size configurations are now established from the Ergun equation to keep the overall bed pressure drop the same in all three cases. Note that a lower pressure drop could have been chosen as a reference condition. The cycle time was then adjusted to maintain a minimum product purity of 90% O₂. In the first three cases the endspace volumes (void space above and below the adsorbent bed inside the vessel) were maintained constant. The results of process simulations are shown in Table III and FIG. 6.

TABLE III

Summary of Simulation Results: Bed Depth/Cycle Time/Particle Size Study				
	(P_3)	(R_2)	(R_3)	(R-3rv)
O ₂ Purity (%)	90.	90.	91.	90.
O ₂ Recovery	0.55	0.52	0.45	0.54
Throughput TPDO	58.00	55.00	48.00	57.00
BSF lb/TPDO	737.00	387.00	224.00	187.00
k_{N_2} s ⁻¹	20.00	40.00	80.00	80.00
Particle diameter d_p , mm	1.85	1.30	0.92	0.92
bed depth, m	1.37	0.69	0.34	0.34
Lower endspace void fraction	0.14	0.30	0.59	0.14
Upper endspace void fraction	0.18	0.38	0.76	0.18
Cycle time, sec.	60	30	15	15

The first three columns in Table III show the significant reduction (up to 70%) in BSF that is achieved with the shorter cycles enabled by higher mass transfer rates. Unfortunately, the product recovery and throughput decline substantially for the R_3 case with 0.92 mm particle diameter and a 0.343 m bed depth. This is very undesirable due to the negative impact of reduced recovery upon power consumption.

A major contributor to this problem is the increasing fraction of endspace void volumes relative to bed volume as the bed depth (and bed volume) decrease as shown in Table III, i.e. the upper and lower endspace void fractions increase from 0.18 and 0.14 to 0.76 and 0.59, respectively. A fourth case (R_3rv) was simulated with a reduction in endspace volumes to restore the fractional endspace voids to the same as that in the 1.37 m bed depth reference case (P_3). The product recovery and throughput are nearly fully restored. Thus, it is preferred to maintain the void fraction of each of the endspaces at 30% or less than the total adsorbent bed volume. As the effective diffusivity D_p increases, the performance characteristics in FIG. 6 shift to the right, i.e. similar short-cycle performance gains are realized at even larger particle sizes.

The information in FIGS. 3, 5 and 6 are now combined with the concepts of the invention and the example results to define the preferred particle size and intrinsic diffusivity, i.e. combinations that will result in the highest bed utilization and overall best process performance for various cycle times for VPSA air separation using LiX (2.0). The results are shown in FIG. 7 for the range of effective N_2 diffusivities $2.4 \times 10^{-6} \leq D_p \leq 1.2 \times 10^{-5}$ m²/s.

From FIG. 7, it is evident that the larger the intrinsic diffusivity, and thereby the larger the sorption rate derived from this internal physical property of the adsorbent, the larger the particle size that can be accommodated to achieve a desired performance, e.g. for a cycle time of 30 s, a particle size within the range of about 0.85 mm to about 2.0 mm, preferably between about 1.1 mm and about 1.6 mm will be required depending upon the intrinsic rate properties of the adsorbent. Thus, when the intrinsic diffusivity $D_p = 5.5 \times 10^{-6}$ m²/s, a particle diameter of 1.3 mm is recommended for a cycle time of 30 s while a particle diameter of 1.75 mm is best for 55 s cycle.

Considering the results of FIGS. 5–7, it is preferred that the rate coefficient (k_{N_2}) be coupled with a D_p of greater than or equal to 3.5×10^{-6} m²/s, preferably 4.0×10^{-6} m²/s, more preferably 4.5×10^{-6} m²/s.

Although FIG. 6 indicates that the highest bed utilizations (lowest BSF) correspond to the shortest cycles, there may be compelling design and cost reasons to operate above the shortest cycle times, e.g. the lowest product cost may not correspond to the shortest cycle if endspace void volume cannot be controlled in the desired range, valve cycle times may limit the shortest cycle times, etc. For these reasons, FIG. 7 provides a guide for these parameters over a significant cycle time range. In general, the bed depth will scale directly with the cycle time as illustrated in Table III.

To accommodate a range of desirable particle sizes: for a cycle time of less than or equal to 80 s, the bed depth is preferably less than or equal to about 2.0 m; for a cycle time of less than or equal to about 60 s, the bed depth is preferably less than or equal to about 1.5 m; similarly for a cycle time of less than or equal to 40 seconds, the bed depth is preferably less than or equal to 1.2 m; and for a cycle time of less than or equal to about 20 s, the bed depth is preferably less than or equal to about 0.63 m.

As indicated above an object of the present invention is to make significant improvements in adsorbent utilization and product recovery through enhancement of the rate characteristics of the adsorbent—primarily by increasing the effective diffusivity in the macropores of the adsorbent particle. The improved recovery achieved under the conditions of the invention also leads to reduced power consumption per unit of product produced. The invention is preferably directed at equilibrium-based adsorption separation processes with

mass transport dominated by intraparticle pore diffusion. While the examples have been directed at air separation using a single main adsorbent, the invention is not limited to binary mixtures, nor to air as a feed nor to a single main adsorbent.

Further, when more than a single separation is to be achieved, it is contemplated to include one or more adsorbents as main adsorbents. In such a case, each adsorbent would be responsible for a different separation or a different level of the same separation. Multiple mass transfer zones may then be present in the process. An analysis similar to that described above would be performed for each of the adsorbent/adsorbate combinations where overcoming significant mass transfer resistance limitations would lead to overall improvements in process performance. Thus, the properties (particularly those related to the rate of adsorption) of the different adsorbent materials in the main adsorbent zone are selected to maximize all of the separations required of the process. Examples of such processes include the recovery of H_2 from $H_2/CO/CO_2/CH_4$ mixtures; prepurification, including the removal of H_2O and CO_2 from air, separation of Ar from air or N_2 or O_2 , drying of process streams and the recovery of CO_2 from flue gases or from H_2 PSA tail gas.

Type X zeolite adsorbents are suggested for air separation, most preferably highly-exchanged LiX as described by Chao (U.S. Pat. No. 4,859,217). Other type X materials with monovalent cations or mixed cations are also applicable to the present invention such as those suggested by Chao (U.S. Pat. No. 5,174,979). The invention is also applicable to any type of equilibrium-selective adsorbent material including, but not limited to, A-zeolite, Y-zeolite, chabazite, mordenite, clinoptilolite and various ion exchanged forms of these, as well as silica-alumina, alumina, silica, titanium silicates and mixtures thereof.

It should also be clear that the present invention may be practiced with various deployments of adsorbents in the main adsorbent zone, e.g. layers and mixtures of adsorbents of various types or of the same type but with varying adsorption and/or physical characteristics. For example, the enhanced rate concepts of this invention could be applied to the layered beds suggested by Ackley in co-pending application Ser. No. 08/837,411, as well as Notaro et al. (U.S. Pat. No. 5,674,311) and Watson et al. (U.S. Pat. No. 5,529,610).

Finally, a further improvement over the basic invention can be obtained by distributing the adsorbents with different rate properties to minimize pressure drop and/or mass transfer zone size. The selection of properties should be made in order to increase the rate of adsorption and minimize the fractional size(s) of the mass transfer zone(s) at the end of the adsorption step.

The present invention teaches a method to improve process performance by reducing mass transfer limitations without incurring any increase in process pressure drop. Bed depth and cycle time are reduced to compensate for increased specific pressure drop (pressure drop per unit depth of adsorbent) when particle size is reduced. There may be cases, however, where either a further reduction in pressure drop is desired and/or where the use of adsorbents with different rate properties is desirable or necessary. In such an embodiment, a poorer sorption rate-quality adsorbent (low mass transfer coefficient) could be used in the equilibrium zone and a higher sorption rate-quality version of the same adsorbent (high mass transfer coefficient) in the mass transfer zone.

It is further contemplated that the poorer rate-quality material in this latter condition could also be of smaller

diameter. This would result in a configuration with regard to particle sizes in the adsorbent bed that is completely opposite to the prior art teachings. Thus when multiple adsorbents with different rate characteristics must be used, maintaining the adsorbent with the largest mass transfer rate coefficient in the mass transfer zone insures the best overall process performance.

Since the mass transfer zone forms initially and develops in what eventually becomes the equilibrium zone (at the end of the adsorption step), the rate of adsorption cannot be too low relative to that in a succeeding layer of adsorbent. This is because the leading edge of the mass transfer zone would erupt from the adsorber before the trailing edge crosses the boundary between the two materials. This would result in a reduced size of the equilibrium zone and increased size of the mass transfer zone and consequently, overall lower product recovery and/or purity.

This condition may be minimized by selecting the adsorbents and the mass transfer coefficients (MTC) of the most selective component such that the size of the mass transfer zone in the adsorbent of the lowest MTC is no more than twice that of the size of the mass transfer zone in the adsorbent of the highest MTC.

The problem may also be solved by distributing the adsorbents in such a way as to achieve a gradual increase in mass transfer coefficients (in contrast to discrete layers) from the inlet to the outlet of the adsorber. When multiple adsorption zones are contained in the main adsorbent for the purpose of multiple separations, it is appreciated that the concept of mass transfer coefficient gradients (either by discrete layers or by gradual change) can be applied individually to each included separation zone.

The concepts of this invention are not limited to any specific set of process conditions but may be applied over a wide range of process conditions, e.g. temperatures, pressures, feed velocities, etc. It is only necessary to evaluate the rate characteristics of the adsorbent at the process conditions of interest before applying these concepts in order to insure maximum process performance. Likewise, these concepts can be applied to single-bed as well as multi-bed processes operating with subatmospheric (VSA), transatmospheric (VPsA) or superatmospheric (PSA) cycles.

While the examples disclosed in this application use an eight-step cycle, the benefits of the invention may also apply to simpler cycles comprising fewer steps and more complex cycles comprising additional steps.

The enhanced-rate concepts described here are not limited to any particular adsorber configuration and can be effectively applied to axial flow, radial flow, lateral flow, etc. adsorbents. The adsorbent may be constrained or unconstrained within the adsorber vessel.

The benefits of the invention may also be obtained in cycles in which the primary product is the more selectively adsorbed component (e.g. N_2) or in cycles wherein both the more and less strongly held components are recovered as product.

Specific features of the invention are shown in one or more of the drawings for convenience only, as such feature may be combined with other features in accordance with the invention. Alternative embodiments will be recognized by those skilled in the art and are intended to be included within the scope of the claims.

What is claimed is:

1. A process for the separation of nitrogen from a gas mixture including nitrogen and a less selectively adsorbable component, comprising: contacting said gas mixture in an

adsorption zone with an adsorbent that is equilibrium selective for nitrogen over said less selectively adsorbable component and adsorbing said nitrogen on said adsorbent, wherein said adsorption zone comprises said adsorbent selected from the group consisting of A-zeolite, Y-zeolite, NaX, mixed cation X-zeolite, LiX, chabazite, mordenite, clinoptilolite, silica-alumina, alumina, silica, titanium silicates and mixtures thereof, wherein said adsorbent has a mass transfer coefficient (MTC) for nitrogen of $k_{N_2} \geq 12 \text{ s}^{-1}$ and an intrinsic diffusivity for N_2 , when measured at 1.5 bar and 300K, of $D_p \geq 3.5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$.

2. The process of claim 1 where the mass transfer coefficient for nitrogen is $k_{N_2} \geq 20 \text{ s}^{-1}$.

3. The process of claim 1 where the mass transfer coefficient for nitrogen is $k_{N_2} \geq 40 \text{ s}^{-1}$.

4. The process of claim 1 where the intrinsic diffusivity for N_2 , when measured at 1.5 bar and 300K, is $D_p \geq 4.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$.

5. The process of claim 4 where the mass transfer coefficient for nitrogen is $k_{N_2} \geq 20 \text{ s}^{-1}$.

6. The process of claim 4 where the mass transfer coefficient for nitrogen is $k_{N_2} \geq 40 \text{ s}^{-1}$.

7. The process of claim 1 where the intrinsic diffusivity for N_2 , when measured at 1.5 bar and 300K, is $D_p > 4.5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$.

8. The process of claim 7 where the mass transfer coefficient for nitrogen is $k_{N_2} \geq 20 \text{ s}^{-1}$.

9. The process of claim 7 where the mass transfer coefficient for nitrogen is $k_{N_2} \geq 40 \text{ s}^{-1}$.

10. The process of claim 1 where the less selectively adsorbable component is oxygen.

11. The process of claim 1, wherein said gas mixture is air.

12. The process of claim 1 wherein said process further includes the steps of desorbing said nitrogen from said adsorbent such that an adsorption/desorption cycle occurs, and wherein a cycle time to complete said adsorption/desorption cycle is less than 80 s and wherein said adsorption zone has a bed depth of less than 2.0 m.

13. The process in claim 12 where said cycle time is less than 60 s and said bed depth is less than 1.5 m.

14. The process in claim 12 where said cycle time is less than 40 s and said bed depth is less than 1.2 m.

15. The process in claim 12 where said cycle time is less than 20 s and said bed depth is less than 0.63 m.

16. The process in claim 12 where the cycle time is less than or equal to 30 s and wherein said adsorbent is particulate and has an average particle diameter between 1.0 mm and about 2.0 mm.

17. The process in claim 1 where said adsorbent zone is contained in a vessel, and said vessel has endspace void volumes above and below the adsorbent bed that are each no greater than 30% of a total adsorbent volume.

18. The process in claim 1 where said adsorption zone comprises at least an equilibrium zone and a mass transfer zone, and each zone has a different adsorbent material.

19. The process of claim 18, wherein an adsorbent material selected for the mass transfer zone is selected such that its adsorption rate for nitrogen is greater than the adsorption rate of an adsorbent material used in said equilibrium zone.

20. An adsorbent bed comprising at least an equilibrium zone and a mass transfer zone, wherein each zone has a different adsorbent material, and wherein an adsorbent material selected for the mass transfer zone is selected such that its adsorption rate for a more selectively adsorbed component is greater than the adsorption rate of an adsorbent material used in said equilibrium zone.

21. The adsorbent bed of claim 20, wherein an adsorbent material selected for the mass transfer zone is selected such that its mass transfer coefficient (MTC) of said more selectively adsorbed component is such that a size of the mass transfer zone in the adsorbent of lowest MTC is no more than twice that of a size of the mass transfer zone in the adsorbent of highest MTC.

* * * * *



**Superintendencia de
Industria y Comercio**

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT: 800.176.089-2

COMPROBANTE DE RECAUDO SISTEMA SIPI

Radicado: NC2022/0007890
Recibo: 25-162547
Fecha: 08/07/2025

CAROLINA MERCEDES DAZA MONTALVO
CC: 66.783.790
Pago PSE No: 1132508
CUS: 1613672693

Patente PCT

PROCESO DE VPSA ENERGÉTICAMENTE EFICIENTE CON COMPRESORES CENTRÍFUGOS DE ALTA VELOCIDAD DE ACCIONAMIENTO DIRECTO

Detalle del pago

Id.	Rentístico	Concepto y Servicio	Cant.	Val. Unit.	Subtotal
1	50005-01-03	Modificaciones / Correcciones al registro Patente PCT (DESCUENTO INTERNET)	1	\$ 225,000	\$ 225,000
TOTAL					\$ 225,000