



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 288**

51 Int. Cl.:

C01B 3/56 (2006.01)

C01B 23/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07003546 .4**

96 Fecha de presentación : **21.02.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1826177**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.08.2007**

54

Título: **Producción de hidrógeno libre de monóxido de carbono a partir de una fuente de alta pureza.**

30

Prioridad: **28.02.2006 US 365780**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.04.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.04.2011

73

Titular/es: **AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, Inc.**
7201 Hamilton Boulevard
Allentown, Pennsylvania 18195-1501, US

72

Inventor/es: **Farris, Thomas Stephen y**
Golden, Timothy Christopher

74

Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 356 288 T3

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

DESCRIPCIÓN

Producción de hidrógeno libre de monóxido de carbono a partir de una fuente de alta pureza.

5 **Antecedentes de la invención**

Se espera que la “Economía del Hidrógeno” crezca continuamente y que el hidrógeno pueda suplantar, finalmente, a los combustibles fósiles como una fuente de energía primaria para muchas aplicaciones. Se están desarrollando numerosas aplicaciones de hidrógeno, incluyendo celda de combustible alimentada con hidrógeno o vehículos de combustión interna, aplicaciones de energía estacionaria, unidades eléctricas de reserva, gestión de red eléctrica, energía para ubicaciones lejanas y aplicaciones eléctricas portátiles en equipos electrónicos, maquinaria de negocio y equipos recreativos para los consumidores. Una expansión significativa de la Economía del Hidrógeno requerirá mejoras notables en las técnicas de purificación de hidrógeno.

Debido a su corta vida útil, las celdas de combustible de membrana de intercambio de polímeros (PEM) no ofrecen todavía una alternativa comercialmente viable para las fuentes eléctricas tradicionales. La corta vida útil de las celdas combustibles PEM se atribuye, en parte, al envenenamiento de la membrana causado por la reacción del monóxido de carbono encontrado en una corriente típica de gas hidrógeno con metales nobles encontrados en la PEM. En ciertos modos del funcionamiento de la celda de combustible (por ejemplo, operar la celda de combustible “hasta que se agote”), la concentración de las impurezas de trazas no reactivas, como nitrógeno y metano, puede aumentar y la celda de combustible requiere la purga periódica para retirar las impurezas. Por tanto, cuanto más pura sea la corriente de hidrógeno, más fiable y eficiente será la celda de combustible. Puesto que el hidrógeno de calidad funcional contiene normalmente de 1-10 partes por millón (ppm) de monóxido de carbono, las celdas de combustible PEM se envenenarán finalmente con monóxido de carbono en una corriente de hidrógeno de calidad funcional.

La Patente de Estados Unidos N° 4.477.267 (“la Patente ’267”) describe los procesos de adsorción con oscilación de presión de purificación de hidrógeno (“PSA”) que usan un granulado X de Ca-zeolita como un adsorbente. Los procesos PSA de la patente ’267 no describen el uso de recuperación por vacío del adsorbente, operan a bajas presiones de suministro y consiguen la recuperación de hidrógeno en el intervalo de aproximadamente el 82%.

El Documento de Solicitud de Patente de Estados Unidos N° US 20050257685 describe el uso de un gas de suministro de alimentación continua en un sistema PSA multi-lecho, preferiblemente un sistema PSA con hidrógeno de tres lechos, que utiliza lechos más pequeños que tienen menor presión de adsorción con una proporción óptima de presurización del producto con respecto a los intervalos de presión de adsorción de aproximadamente 0,20 a aproximadamente 0,35 para la presión de adsorción de 1,38 bar (20 psig) a 62 bar (900 psig) a partir de un ciclo de 12 etapas y de 3,44 bar (50 psig) a 62 bar (900 psig) para las otras etapas del ciclo.

El documento US-A-4 957 514 describe un sistema PSA para retirar los componentes diluidos del hidrógeno. Se describe que el proceso se utiliza mejor para la purificación de corrientes de hidrógeno con contenido de H₂ mayor del 90%. CaX, SrX, BaX y muchos otros materiales de tamiz molecular se investigan, presentándose mediciones de sus propiedades de adsorción, la constante de la ley de Henry y el calor de adsorción para el CO y el CH₄ como impureza. La regeneración del lecho se realiza reduciendo la presión del lecho a aproximadamente la presión ambiente seguido del incremento del lecho con el hidrógeno de alta pureza.

El documento US-A-4 171 206 describe un sistema para la separación de mezclas de gas multicomponentes que comprende una primera etapa de seis lechos dispuestos en paralelo, usados para la purificación primaria, seguido en serie de una etapa que consiste en tres lechos en paralelo usados para la purificación final. Aunque se describe el uso de las presiones de desorción por debajo de la atmosférica para la primera etapa, los lechos usados para purificación final se despresurizan hasta aproximadamente la temperatura ambiente.

El Documento de Solicitud de Patente de Estados Unidos N° 20020110504 describe un aparato para retirar el monóxido de carbono de una corriente de gas enriquecida con hidrógeno. En un aspecto, la corriente enriquecida con hidrógeno se produce en un sistema de celda de combustible de hidrógeno que incluye, además, conjuntos de electrodos de membrana en los que dicho hidrógeno se hace reaccionar con oxígeno para producir electricidad.

La Patente de Estados Unidos N° 5.604.047 describe métodos para reducir el contenido de monóxido de carbono de una corriente de gas que contiene CO, enriquecida con hidrógeno, poniendo en contacto la corriente de gas con un adsorbente capaz de absorber, preferiblemente, el monóxido de carbono en la corriente de gas, seleccionándose el adsorbente entre el grupo que consiste en platino, paladio, rutenio, renio, iridio, los carburos y nitruros de tungsteno, molibdeno, vanadio, cromo, tantalio y mezclas de los mismos.

La Patente de Estados Unidos N° 5.955.214 describe métodos para reducir el contenido de monóxido de carbono de una corriente de gas que contiene CO, enriquecida con hidrógeno, poniendo en contacto la corriente de gas con un eliminador capaz de oxidar preferentemente el monóxido de carbono en la corriente de gas y regenerar después el eliminador, seleccionándose el eliminador entre el grupo que consiste en óxidos mixtos de manganeso y cobre; óxidos mixtos de manganeso y cobre en combinación con óxidos mixtos de plata, níquel, hierro y estaño; óxidos mixtos de estaño y cobre; geles de SnO₂-CuO y mezclas de los mismos.

Existe una necesidad continua de mejorar y poner en práctica comercialmente los procesos de purificación de hidrógeno y de helio que puedan generar hidrógeno esencialmente libre de monóxido de carbono y helio a partir, respectivamente, de hidrógeno y helio funcional. Tales procesos de purificación de hidrógeno convertirían al hidrógeno funcional en una fuente de energía viable para las celdas de combustible PEM y, a su vez, aumentarían el uso de tales celdas de combustibles.

Breve resumen de la invención

La invención proporciona procesos de adsorción con oscilación al vacío de acuerdo con la reivindicación 1, que produce una corriente de gas hidrógeno o helio esencialmente libre de monóxido de carbono a partir, respectivamente, de una corriente de gas hidrógeno o helio de alta pureza (por ejemplo, de calidad funcional) usando uno o dos lechos adsorbedores.

Usando adsorbentes físicos con calores de adsorción de nitrógeno muy altos, calores de adsorción de monóxido de carbono intermedios y calores de adsorción de hidrógeno bajos, y usando una purga al vacío y las altas presiones de la corriente de alimentación (por ejemplo, presiones de alimentación tan altas como aproximadamente 1.000 bar) y los tiempos de alimentación mayores de aproximadamente 30 minutos, puede purificarse el hidrógeno de calidad funcional para producir hidrógeno esencialmente libre de monóxido de carbono o monóxido de carbono, nitrógeno, e hidrógeno libre de metano.

También, usando los adsorbentes físicos con calores de adsorción de nitrógeno altos, calores de adsorción de monóxido de carbono intermedios y calores de adsorción de helio bajos, y usando una purga al vacío y las altas presiones de corriente de alimentación (por ejemplo, presiones de alimentación tan altas como aproximadamente 1.000 bar) y tiempos de alimentación mayores de aproximadamente 30 minutos, puede purificarse el helio de calidad funcional para producir esencialmente helio libre de monóxido de carbono o monóxido de carbono, nitrógeno, y helio libre de metano. Estos sistemas de adsorción pueden retirar también otras impurezas de trazas presentes en la alimentación de hidrógeno o de helio incluyendo agua, dióxido de carbono, oxígeno y argón.

Los adsorbentes usados en los procesos de la invención pueden regenerarse periódicamente por purgado y evacuación a presiones sub-atmosféricas (por ejemplo, presiones entre aproximadamente 0,00001 bar a aproximadamente 0,5 bar).

En una realización, la invención proporciona un proceso para generar una corriente de gas hidrógeno o helio libre de monóxido de carbono, comprendiendo el proceso:

(a) (i) alimentar una corriente de alimentación de gas hidrógeno o helio de alta pureza durante un periodo de aproximadamente 30 minutos o más a través de un primero de los dos adsorbedores que están conectados de forma que puedan fluir en paralelo o en serie, y que cada uno está empaquetado con un adsorbente que consiste en una zeolita que se somete a un intercambio de catión con un metal distinto de un metal de transición, y que contiene menos de aproximadamente el 5% en peso de un metal de transición, y (ii) dependiendo de que se haya alimentado gas hidrógeno o helio de alta pureza al primer adsorbedor, recuperar bien una primera corriente de hidrógeno esencialmente libre de monóxido de carbono o una corriente de gas helio esencialmente libre de monóxido de carbono a partir del primer adsorbedor;

(b) después de lo que se purga el primer adsorbedor despresurizándolo (1) hasta una presión menor que la atmosférica, y (2) reciclando (i) una porción de la primera corriente de hidrógeno esencialmente libre de monóxido de carbono o de gas helio esencialmente libre de monóxido de carbono a través del primer adsorbedor, y/o (ii) alimentar una corriente de gas inerte a través del primer adsorbedor; y

(c) a medida que se purgue el primer adsorbedor, alimentar una segunda porción de la corriente de alimentación de gas hidrógeno o helio de alta pureza durante un periodo de aproximadamente 30 minutos o más a través del segundo de los dos adsorbedores y recuperar una segunda corriente de hidrógeno o gas helio esencialmente libre de monóxido de carbono a partir del segundo adsorbedor.

Preferiblemente, las corrientes de alimentación de gas hidrógeno o helio de alta pureza se alimentan al primer adsorbedor a una presión entre aproximadamente 30 y aproximadamente 1.000 bar.

En otra realización, la invención proporciona un proceso para generar una corriente de gas hidrógeno o helio esencialmente libre de monóxido de carbono, comprendiendo el proceso:

(a) (i) alimentar una corriente de alimentación de gas hidrógeno o helio de alta pureza durante un periodo de aproximadamente 30 minutos o más a través de un adsorbedor que está empaquetado con un adsorbente que consiste en una zeolita que se somete a un intercambio de cationes con un metal distinto de un metal de transición, y que contiene menos de aproximadamente el 0,5% en peso de un metal de transición, y (ii) dependiendo de si se ha alimentado un gas hidrógeno o helio de alta pureza al primer adsorbedor, recuperar una corriente de gas hidrógeno o helio esencialmente libre de monóxido de carbono a partir del adsorbedor; y

ES 2 356 288 T3

(b) después de purgar el adsorbedor en (1) despresurizándolo hasta una presión menor que la atmosférica, y (2) reciclando (i) una porción de la corriente de gas hidrógeno o helio esencialmente libre de monóxido de carbono a través del adsorbedor, y/o (ii) alimentando una corriente de gas inerte a través del primer adsorbedor.

5

Preferiblemente, las corrientes de alimentación de gas hidrógeno o helio de alta pureza se alimentan al adsorbedor a una presión entre aproximadamente 30 y aproximadamente 1.000 bar en la realización de un solo lecho adsorbedor descrita anteriormente.

10 Los adsorbentes usados en los procesos de la invención tienen un calor de adsorción de nitrógeno alto, un calor de adsorción de monóxido de carbono intermedio y un calor de adsorción de hidrógeno y de helio bajo. CaLSX es un ejemplo particularmente preferido de un adsorbente que puede usarse en los procesos de la invención.

15 En una realización preferida, los procesos de la invención usan un adsorbente que consiste en una zeolita: (1) que se somete a un intercambio de catión con un metal distinto de un metal de transición; (2) que contiene menos de aproximadamente el 0,5% en peso de un metal de transición; y (3) que tiene un calor de adsorción de hidrógeno y helio menor de aproximadamente 5 kcal/mol, un calor de adsorción de monóxido de carbono entre aproximadamente 8 y aproximadamente 12 kcal/mol y un calor de adsorción de nitrógeno mayor de aproximadamente 5 kcal/mol.

20 En las realizaciones preferidas, las temperaturas de alimentación para los procesos de la invención varían de aproximadamente -50°C a aproximadamente 50°C.

25 En una realización, los procesos de la invención pueden usar presiones de alimentación que varían de aproximadamente 30 a aproximadamente 1.000 bar y pueden usar presiones de regeneración que varían de aproximadamente 0,00001 bar a aproximadamente 0,5 bar.

30 Los adsorbentes usados en los procesos de la invención pueden regenerarse rápidamente mediante evacuación y purga (por ejemplo, en aproximadamente 10 a aproximadamente 30 minutos), puesto que las impurezas retiradas se absorben con relativa debilidad. En un ejemplo, una corriente de reciclado de hidrógeno esencialmente libre de monóxido de carbono se usa para purgar el sistema mediante la evacuación simple a presión sub-atmosférica. Además, puesto que la cantidad del gas de purga requerida es bastante pequeña en comparación con el volumen del gas tratado, se obtienen recuperaciones muy altas de hidrógeno (por ejemplo, mayores de aproximadamente el 99,5%). Ventajosamente, los procesos de la invención no requieren el equipo y la energía necesaria para la regeneración térmica y pueden operar durante periodos extensos de tiempo (por ejemplo, aproximadamente cuatro horas).

35 Los procesos de la invención pueden usarse para producir una corriente de gas hidrógeno o helio que está esencialmente libre de todas las impurezas (es decir, contiene menos que 1 ppb de impurezas totales). Puesto que el nitrógeno está entre las primeras impurezas en abrirse paso a través de un lecho de adsorción, los procesos de la invención pueden usarse para producir una corriente de gas hidrógeno o helio de reducido de nitrógeno, que está esencialmente libre de monóxido de carbono y metano. Los procesos de la invención pueden usarse también para producir una corriente de gas hidrógeno o helio libre con contenido reducido de monóxido de carbono y de metano.

Estos y otros aspectos de la invención se describen con más detalle en la siguiente descripción detallada.

45 **Breve descripción de varias vistas de los dibujos**

La Figura 1 es un gráfico del calor de adsorción de monóxido de carbono frente a las constantes de la ley de Henry de monóxido de carbono, como determina de acuerdo con el experimento del Ejemplo 1.

50 La Figura 2 es un gráfico del calor de adsorción de hidrógeno frente a la reversibilidad del monóxido de carbono, como se determina de acuerdo con el experimento del Ejemplo 1.

La Figura 3 es un gráfico del tamaño de lecho relativo para la retirada de trazas de monóxido de carbono frente al calor de adsorción de monóxido de carbono, como se ha determinado de acuerdo con el experimento del Ejemplo 7.

55

Descripción detallada de la invención

Se aplican las siguientes definiciones, a menos que se indique lo contrario.

60 Una “corriente de gas hidrógeno de alta pureza” es una corriente de gas hidrógeno que contiene aproximadamente un 99,9% en volumen de hidrógeno en una base seca (es decir, excluyendo el agua) y que puede contener tanto como aproximadamente 1.000 ppm de impurezas sin hidrógeno.

65 Una “corriente de gas helio de alta pureza” es una corriente de gas helio que contiene aproximadamente el 99,9% en volumen de helio en una base seca (es decir, excluyendo el agua) y que puede contener tanto como aproximadamente 1.000 ppm de impurezas sin helio.

ES 2 356 288 T3

Una “corriente de gas hidrógeno esencialmente libre de monóxido de carbono” o una “corriente de gas helio esencialmente libre de monóxido de carbono” es una corriente de gas hidrógeno o helio que contiene menos de aproximadamente 1 ppm de monóxido de carbono. Una corriente de gas hidrógeno o helio esencialmente libre de monóxido de carbono, aunque contiene menos de aproximadamente 1 ppm de monóxido de carbono, puede incluir impurezas, tales como, metano (por ejemplo, aproximadamente 500 ppm de metano) y nitrógeno (por ejemplo, aproximadamente 1.000 ppm de nitrógeno). En ciertas realizaciones, pueden usarse procesos de la invención para hacer una corriente de gas hidrógeno o helio esencialmente libre de monóxido de carbono que contiene aproximadamente de 1-10 ppb total de impureza.

La Tabla 1 ilustra cómo, en ciertas realizaciones, los procesos de la invención pueden generar una corriente de alimentación de hidrógeno que comprende 10 ppm de monóxido de carbono, 500 ppm de metano y 1.000 ppm de nitrógeno. El tiempo de alimentación relativo es el tiempo en línea requerido para un volumen de lecho dado y velocidad de flujo de alimentación para conseguir la pureza del producto mencionada en la tabla. Por ejemplo, a un tiempo de alimentación relativo de 1,0, puede producirse una corriente de hidrógeno con 100 ppb de impureza total (nitrógeno). Si el tiempo de alimentación aumenta en un factor de 10, puede producirse una corriente de hidrógeno (100 ppb) libre de CO con concentraciones de alimentación de (500 ppm) de metano (1.000 ppm) de nitrógeno.

TABLA 1

Tiempo de alimentación relativo	Pureza del Producto
1	100 ppb de impureza total (nitrógeno) (99,99999% hidrógeno)
3	1000 ppm de nitrógeno (99,9% hidrógeno)
10	1000 ppm de nitrógeno y 500 ppm de metano (99,85% de hidrógeno)

Una “impureza distinta de hidrógeno” es cualquier especie iónica o molecular distinta de hidrógeno.

Una “impureza distinta de helio” es cualquier especie o especies iónicas o moleculares distintas del helio.

Las zeolitas contienen una sílice de red cristalina y opcionalmente alúmina en combinación con un catión intercambiable, tal como un ión de metal alcalino o alcalinotérreo. Diversos óxidos pueden reemplazar los componentes de zeolita de sílice y alúmina; por ejemplo, óxido de germanio, óxido de estaño, óxido de fósforo y mezclas de los mismos pueden reemplazar la porción de sílice. Óxido de boro, óxido de hierro, óxido de galio, óxido de indio y mezclas de los mismos pueden reemplazar la porción de alúmina. Las zeolitas que se pueden usar para preparar los adsorbentes usados en los procesos de la invención incluyen, aunque sin limitación, zeolitas A, X, X sílice bajo (LSX), Y, morde-nita, chabazita, erionita, ofretita y clinoptilita. Las zeolitas usadas en los procesos de la invención pueden estar en la fórmula sin aglomerantes.

Una zeolita que se “somete a un intercambio de catión con un metal distinto de un metal de transición” es una zeolita en la que un metal constituyente se reemplaza a través de técnicas bastante conocidas por aquellos expertos en la materia por un metal catiónico distinto de un metal de los Grupos III-XII de la Tabla Periódica. Preferiblemente, la zeolita se somete a un intercambio de catión con un metal alcalinotérreo (es decir, un metal del Grupo II de la Tabla Periódica). Más preferiblemente, la zeolita se somete a un intercambio de catión con calcio. Las técnicas de intercambio de catión típicas implican poner en contacto una zeolita con una solución que contiene una sal del catión o cationes de sustitución deseados. Aunque se pueden emplear una amplia diversidad de sales, los cloruros y otros haluros, acetatos, nitratos y sulfatos son particularmente preferidos. La zeolita se calcina normalmente antes del procedimiento de intercambio de catión para retirar la materia orgánica presente en los canales y sobre la superficie, lo que da como resultado un intercambio de catión más eficaz.

Los adsorbentes preferidos usados en los procesos de la invención pueden fabricarse a partir de una zeolita LSX (bien sea en polvo o en partículas formadas), que originalmente tiene iones de sodio o de potasio como el catión de compensación de carga. Las partículas formadas pueden contener arcilla u otro aglutinante o pueden estar sin aglutinantes. Las zeolitas LSX preferidas deberían tener una proporción Si/Al igual a o menor de aproximadamente 1,2. Este material se hidrata después hasta un contenido de agua de aproximadamente el 15% en peso o más. Durante la preparación de la zeolita, los cationes se intercambian secuencialmente. Primero, los iones de sodio o de potasio, según sea el caso, se reemplazan por cationes de calcio. Típicamente, esto se realiza poniendo en contacto la zeolita

ES 2 356 288 T3

con una solución acuosa de una sal cálcica, por ejemplo, cloruro de calcio, nitrato de calcio o acetato de calcio usando métodos conocidos. Substancialmente todos los iones de sodio o de potasio se reemplazan hasta un nivel mayor de aproximadamente el 50%, preferiblemente mayor de aproximadamente el 70% de cationes de calcio intercambiables, usando diversos métodos de contacto que son conocidos en la técnica. Algunos de los cationes originales permanecen.

Una zeolita tal cual se recibe cumple típicamente una especificación menor del 1% en peso de agua residual. Sin embargo, antes de cargarla dentro del recipiente adsorbedor, una zeolita puede tener una carga de agua residual mayor de aproximadamente el 1% en peso como resultado de la adsorción de agua durante el almacenamiento. En tales circunstancias, el agua residual puede retirarse de la zeolita antes de la etapa de adsorción, calentando la zeolita con una corriente de gas inerte a una temperatura de aproximadamente 250° a aproximadamente 400°C.

Por ejemplo, una vez que se consigue el nivel apropiado de intercambio de catión, el material se seca para reducir la concentración de agua a aproximadamente el 10% en peso o menos. El secado puede conseguirse en un horno que se barre preferiblemente con aire seco libre de CO₂. El calentamiento puede ser continuo, en una rampa lenta o por etapas, hasta una temperatura de aproximadamente 250°C, cuando la muestra se mantiene de aproximadamente 2 hasta aproximadamente 4 horas hasta que la concentración de agua es aproximadamente el 10% en peso o menos. El adsorbente se calcina después a aproximadamente 350°C a aproximadamente 400°C para reducir su contenido de agua a aproximadamente el 1% en peso o menos.

Una “zeolita que no se somete a un intercambio de cationes” significa una zeolita en la que un metal constituyente no se ha intercambiado con un metal catiónico distinto de un metal de los Grupos III-XII de la Tabla Periódica.

La “selectividad” se define de forma general como el grado de adsorción de un componente con respecto al grado de adsorción de otro componente en un adsorbente dado. La selectividad de un primer componente sobre un segundo componente se define específicamente en este documento como la proporción de la constante de la ley de Henry del primer componente con respecto a la constante de la ley de Henry del segundo componente, en la que las constantes de la ley de Henry se determinan a partir de isotermas de adsorción respectivas a 30°C y 70°C.

La constante de la ley de Henry se define como la pendiente inicial de la isoterma de adsorción de gas puro a baja carga de adsorbato, cuando la isoterma es lineal. Las zeolitas que se someten a un intercambio de cationes con un metal distinto de un metal de transición que se han definido en este documento se caracterizan por que tienen una proporción de constante de la ley de Henry para el monóxido de carbono/hidrógeno o helio a 30°C (denominada también selectividad de monóxido de carbono/hidrógeno o helio) de al menos aproximadamente 100, una proporción de la constante de la ley de Henry para nitrógeno/hidrógeno o helio a 30°C (denominada también selectividad de nitrógeno/hidrógeno o helio), de al menos aproximadamente 10, y una proporción de constante de la ley de Henry para metano/hidrógeno o helio a 30°C (denominada también selectividad de metano/hidrógeno o helio), de al menos aproximadamente 30.

Las partículas adsorbentes usadas en los procesos de la invención pueden estar en forma de perlas, extruidos, o pueden tener formas irregulares que resultan del estrujado y del tamizado. El tamaño de partícula medio de un material adsorbente en forma de perlas o con formas irregulares se define como la media ponderada de la distribución del tamaño de partícula como se ha determinado mediante métodos convencionales conocidos en la técnica. Un método es fraccionar las partículas adsorbentes a través de una serie de pantallas de tamices convencionales como se ha descrito en Chemical Engineers Handbook, quinta edición, de R. H. Perry y C. H. Chilton, Sección 21, Selección. El diámetro de partícula medio de los extruidos puede calcularse por los métodos dados en Chemical Engineers Handbook, quinta edición, de R. H. Perry y C. H. Chilton, Sección 5, Lechos de Sólidos. El tamaño de partícula adsorbente puede variar de aproximadamente 0,5 mm a aproximadamente 5 mm.

Los adsorbentes y los extractores conocidos (particularmente los adsorbentes y los extractores usados en la retirada de monóxido de carbono) han usado adsorbentes basados en metales de transición; los adsorbentes basados en metales de transición no retiran las impurezas de forma eficaz de una corriente de hidrógeno voluminosa debido a la adsorción química del hidrógeno. Si un material se somete a una adsorción química de hidrógeno, su capacidad para absorber impurezas se reduce y se pueden generar impurezas adicionales. Por ejemplo, si un material se somete a una adsorción química de hidrógeno, un monóxido de carbono no adsorbido puede hacerse reaccionar con hidrógeno para producir metano y agua.

Los adsorbentes usados en los procesos de la invención se caracterizan por: (1) calores de adsorción de hidrógeno y de helio bajos (es decir, menores de aproximadamente 5 kcal/mol) que están correlacionados con una adsorción química de hidrógeno y de helio reducida (por ejemplo, la adsorción química de hidrógeno se caracteriza por un calor de adsorción alto (por ejemplo, mayor de aproximadamente 8-10 kcal/mol)); (2) calores de adsorción de monóxido de carbono intermedios (es decir, entre aproximadamente 8 y aproximadamente 12 kcal/mol); y (3) calores de adsorción de nitrógeno altos (es decir, calores de adsorción de nitrógeno mayores de aproximadamente 5 kcal/mol). Se prefieren los adsorbentes con altas constantes de la ley de Henry (por ejemplo, 1 mmol/g/atm o mayor a 30°C) para nitrógeno, para facilitar la retirada de las impurezas de nitrógeno y metano de las corrientes de hidrógeno y de helio de alta pureza usando los procesos de la invención.

Los “metales nobles” incluyen oro, plata, tantalio, platino y paladio.

ES 2 356 288 T3

La “capacidad” (como en “capacidad de adsorbentes físicos”) significa la carga de la impureza de gas en porcentaje en peso o en moles/g, a una presión y temperatura parcial de impureza dada.

5 Puede usarse una infraestructura bien conocida (por ejemplo, tuberías, válvulas, compresores, etc.) para conectar de forma que puedan fluir los adsorbentes, una corriente de gas hidrógeno o helio de alta pureza y una corriente de purga de gas sin hidrógeno ni helio para purificar la corriente de gas hidrógeno o helio de alta pureza y regenerar los adsorbentes de acuerdo con la invención. Por ejemplo, pueden usarse múltiples configuraciones de válvulas direccionales conocidas en la técnica (por ejemplo, como se usa en los sistemas VSA o PSA) para controlar los flujos de gas hasta y desde los adsorbedores. Los adsorbedores pueden configurarse y empaquetarse con adsorbentes en una diversidad de formas que son bastante conocidas por aquellos expertos en la materia. Los procesos de la invención pueden usar adsorbedores radiales y axiales, o combinaciones de adsorbedores radiales y axiales, que se conectan de forma que puedan fluir en paralelo y/o en serie y que se empaquetan con uno o más adsorbentes, como se ha definido en este documento.

15 El “medio de control” puede asociarse, por ejemplo, con los adsorbedores y con la corriente de gas hidrógeno o helio de alta pureza usada en los procesos de la invención. El medio de control puede realizar una diversidad de funciones, incluyendo la regulación de la velocidad de flujo de la corriente de gas hidrógeno o helio de alta pureza a uno o ambos adsorbedores.

20 El “sistema de distribución de hidrógeno” incluye cualquier sistema adecuado para la transmisión de una corriente de gas hidrógeno esencialmente libre de monóxido de carbono hasta un consumidor de hidrógeno. Un sistema de distribución de hidrógeno puede transmitir una corriente de gas hidrógeno esencialmente libre de monóxido de carbono hasta una diversidad de tipos de consumidores de hidrógeno (incluyendo los estacionarios, por ejemplo, para consumidores residenciales e industriales) y consumidores vehiculares (por ejemplo, operarios de FCV, aviones o barcos) a través de una red de tuberías y de compresores interconectados, y si es necesario, instalaciones de almacenamiento. Un sistema de distribución de hidrógeno podría incluir también un sistema de distribución vehicular (por ejemplo, camión o tren). Por ejemplo, un sistema de distribución de hidrógeno puede: (1) incluir una estación de repostaje de hidrógeno incluyendo, aunque sin limitación, una estación de repostaje de hidrógeno para vehículos, por ejemplo, como se ha descrito en la Patente de Estados Unidos N° 6.810.925; (2) proporcionar una corriente de gas hidrógeno esencialmente libre de monóxido de carbono que se suministra a una velocidad controlada de suministro para recibirse en tanques de diversos tamaños, por ejemplo, de acuerdo con la invención descrita en la Patente de Estados Unidos N° 6.786.245; o (3) proporcionar una corriente de gas hidrógeno esencialmente libre de monóxido de carbono a: (a) una aplicación de gas industrial, (b) una celda de combustible estacionaria y (c) a una aplicación de transporte (por ejemplo, un aeropuerto o un centro de distribución que use vehículos elevadores u otros impulsados totalmente o en parte por hidrógeno).

30 En una realización de la invención, la corriente de gas hidrógeno de alta pureza a una temperatura entre aproximadamente -50°C y aproximadamente 50°C se purifica a presiones entre aproximadamente 30 y aproximadamente 1.000 bar usando un adsorbedor que se empaqueta con partículas adsorbentes que consisten en una zeolita que se somete a un intercambio de cationes con un metal distinto de un metal de transición y que contiene menos de aproximadamente el 0,5% en peso de un metal de transición. El adsorbedor puede empaquetarse también con uno o más materiales menos adsorbentes, por ejemplo, carbono, alúmina, gel de sílice o una zeolita que no se somete a un intercambio de cationes.

45 Los procesos de purificación de hidrógeno de la invención pueden implementarse en un puesto de suministro de hidrógeno, en un puesto de almacenamiento de hidrógeno, en un recipiente de almacenamiento de hidrógeno o en un punto de uso (por ejemplo, en un coche).

50 En una realización preferida de un proceso de la invención, sólo se usa un lecho adsorbedor. Puesto que el proceso de regeneración puede conseguirse rápidamente, el adsorbente puede regenerarse, por ejemplo, aunque el hidrógeno no se esté suministrando a un vehículo o una celda de combustible. Sin embargo, como se ha descrito anteriormente, pueden usarse también sistemas de dos lechos en los que un lecho purifica una corriente de gas hidrógeno o helio de alta pureza mientras que el otro lecho se regenera.

55 La invención se ilustra adicionalmente en los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Materiales y Métodos

60 La zeolita AgLiX en los experimentos de los Ejemplos 1-4 era una zeolita de 20%Ag/80%LiX de acuerdo con la Patente de Estados Unidos N° 6.432.170. El material se obtuvo de Zeochem, Louisville, KY, Estados Unidos.

65 La zeolita CaX usada en los experimentos de los Ejemplos 1, 2 y 5-7 era una zeolita CECA (París, Francia), bajo la denominación G586 (86% de calcio intercambiado).

La zeolita 13X usada en los Ejemplos 1 y 2 era una zeolita UOP (Des Plaines, Illinois), bajo la denominación calidad APG.

ES 2 356 288 T3

El Pd/Pt sobre alúmina usado en los experimentos de los Ejemplos 1 y 2 era un catalizador Heraeus (Hanau, Alemania) bajo la denominación K-0288.

La zeolita CuCl/alúmina usada en los experimentos de los Ejemplos 1 y 2 se produjo de acuerdo con la Patentes de Estados Unidos N° 5.175.137.

La zeolita CuCl/zeolita usada en los experimentos de los Ejemplos 1 y 2 se produjo de acuerdo con la Patentes de Estados Unidos N° 4.917.711.

El Ni/alúmina usado en los experimentos de los Ejemplos 1 y 2 era un extractor Engelhard (Iselin, NJ) bajo denominado Ni3298.

Exceptuando los Ejemplos 3 y 5b (que implicaban corrientes de gas portador con helio), los experimentos de los Ejemplos implicaban corrientes de gas portador con hidrógeno.

Ejemplo 1

Conclusiones

En base a los experimentos de este ejemplo, se concluyó que: (1) los materiales que absorbían químicamente H₂ y CO no son adecuados para usarse como adsorbentes en los procesos de la invención; y (2) se requerían calores de adsorción de CO bajos para la reactivación de adsorbente rápido mediante la evacuación simple de acuerdo con la invención.

Adsorción de CO y H₂

La adsorción de CO y de H₂ se midió en una diversidad de adsorbentes en una unidad de adsorción volumétrica convencional. Las isotermas se midieron tanto a 30°C como a 70°C, de manera que los calores de adsorción pudieron determinarse mediante la ecuación de Clausius-Clayperon. Las constantes de la ley de Henry (pendientes de la isoterma inicial, K H) se determinaron también de esta forma. Las constantes de la ley de Henry se determinaron a una presión de equilibrio de 0,001 atm o menor. Todos los calores de adsorción presentados se determinaron a una carga de gas de 0,1 mmol/g.

Inicialmente, los adsorbentes se activaron al fluir N₂ a 150°C. Entre cada isoterma, el adsorbente se reactivó a menos que se indique lo contrario. Las isotermas de adsorción de CO se midieron a 30° C y a 70°C, de manera que los calores de adsorción de CO pudieron determinarse. Después, las isotermas de H₂ se midieron también a 30°C y a 70°C, de manera que pudieron determinarse los calores de adsorción de H₂. El adsorbente se reactivó después a 150°C y se expuso a H₂ a 30°C, 10 atm durante 45 minutos. La muestra se evacuó después a 10⁻¹ torr durante 2 horas. Después, se midió una isoterma de adsorción de CO nuevamente a 30°C.

Si la adsorción de H₂ afectaba a la capacidad del CO, debería observarse una caída en la capacidad de CO sobre la próxima medición de adsorción de CO. La Tabla 2 a continuación proporciona los resultados de este ensayo para una diversidad de adsorbentes. Las constantes de la ley de Henry mencionadas en la Tabla 2 se midieron a 30°C.

TABLA 2

Adsorbente	(mmol/g / atm) K H CO	(kcal/mol) q CO	(mmol/g / atm) K H H2	(kcal/mol)q H2	(mmol/g / atm) K H CO después H2	KCO(2)/K CO (1)
AgLiX	375	43,1	11,1	13,7	1,5	0,004
CaX	32	9,2	0,025	2,8	31	0,97
13X	0,48	5,6	0,016	1,8	0,48	1,0
Pd/Pt alúmina	53	34,9	1,6	11,8	1,8	0,03
CuCl/alúmina	6,4	7,2	0,0031	2,2	6,3	0,98
CuCl/zeolita	33	13,3	0,035	3,0	24	0,82
Ni/alúmina	1015	31,2	78	11,9	107	0,11

ES 2 356 288 T3

Los resultados en la Tabla 2 muestran que Ag, metal noble distinto de Ag, y los materiales basados en níquel tienen todos altos calores de adsorción de CO y alta capacidad inicial. Sin embargo, después de que el material se haya expuesto a H₂ de alta presión, la capacidad de CO se reduce en gran medida. Los materiales basados en Ag, Ni y metal noble distinto de Ag sólo mostraron el 0,4%, el 11% y el 3% de su capacidad de CO original después de la exposición de H₂ (columna final en la tabla). Este resultado muestra que los adsorbentes con la capacidad de CO y el calor de adsorción más alto no son preferidos en esta aplicación. Tanto los materiales 13X como CaX mostraron que sus capacidades de CO no se vieron afectadas por la presencia de H₂, pero el material 13X tuvo una baja capacidad de CO. El material CuCl/alúmina muestra una capacidad de CO no afectada por CO, pero la capacidad de CO es baja. Por otro lado, el adsorbente CuCl/zeolita perdió el 18% de su capacidad original después de la exposición de H₂, debido a su alto calor de adsorción de CO.

La muestra de Ni/alúmina mostró alta capacidad de CO incluso en presencia de H₂. Sin embargo, en el caso del material Ni/alúmina, algo del CO en la corriente de gas que se hizo reaccionar con H₂ para formar CH₄ y agua (CO + 3H₂ = CH₄ + H₂O). Por lo tanto, el material basado en Ni retiró parte del CO en el gas de alimentación mediante la reacción para formar CH₄. En la producción de H₂ de alta pureza no se desea añadir otras impurezas dentro de la corriente de H₂ limpia. Por tanto, los materiales que adsorbieron químicamente H₂ y CO son indeseables.

Calores de Adsorción de CO

En una realización preferida de la presente invención, se desea que el recipiente de retirada de impurezas traza se regenere rápida y fácilmente mediante la evacuación simple a una presión absoluta baja (por ejemplo, presiones entre aproximadamente 0,00001 bar y aproximadamente 0,5 bar). El proceso de regeneración debería completarse rápidamente; no existe necesidad de suministrar calor al sistema para la desorción; y la recuperación del H₂ sería bastante alta (sólo la pérdida de H₂ es gas vacío, recuperación del 99%+).

Los datos presentados en la Tabla 2 reflejan la capacidad de regeneración de diversos adsorbentes siguiendo la adsorción de CO y de H₂ mediante la evacuación simple. La columna final de la Tabla 2 proporciona la proporción de la capacidad de CO después de la regeneración a 150°C y la capacidad de CO después de la adsorción de CO y de H₂ y la evacuación a 10⁻¹ torr durante 2 horas. Estas proporciones en la Tabla 2 se trazan como una función del calor de adsorción de CO en la Figura 1. Como puede observarse, a calores de adsorción de CO bajos, la proporción de K1/K2 es esencialmente unitaria indicando que el adsorbente cargado con CO puede regenerarse totalmente mediante la evacuación simple (sin calentamiento ni purga). Sin embargo, una vez que el calor de adsorción excede 15 kcal/mol, la capacidad del material después de la evacuación es aproximadamente un 25% menor que la capacidad después de la regeneración a 150°C. Los resultados en la Figura 1 muestran que se requieren calores de adsorción de CO bajos para la rápida reactivación de adsorbente mediante una evacuación simple.

El mismo tipo de gráfico puede construirse como una función del calor de adsorción de H₂. Como puede observarse en la Figura 2, a medida que el calor de adsorción de H₂ aumenta, la reversibilidad de CO disminuye. A un calor de adsorción de 5 kcal/gmol, la reversibilidad de CO es aproximadamente el 75%. Los calores de adsorción mayores de 5 kcal/gmol deberían evitarse.

Ejemplo 2

Capacidad de N₂ y selectividad de N₂/H₂

En los experimentos de este ejemplo, los adsorbentes usados en los experimentos del Ejemplo 1 se ensayaron para la adsorción de N₂.

En algunas circunstancias, puede desearse producir H₂ que esté libre de cualquier impureza. Si el gas de síntesis usado para producir el H₂ se forma por el reformado de vapor de metano, entonces el componente adsorbente más débil en la mezcla de alimentación al equipo de purificación de PSA es N₂. Por lo tanto, se requiere un material de retirada de N₂. La retirada de trazas de N₂ se consigue típicamente mediante el uso de un medio reactivo. Por ejemplo, es bastante conocido que el titanio puede reaccionar a elevadas temperaturas con N₂ para formar nitruro de titanio. Otros metales pueden reaccionar también con N₂, incluyendo Li, Mg y Zr.

Los adsorbentes físicos se usaron para retirar las trazas de N₂. Aunque la capacidad de los adsorbentes físicos es mucho menor que los adsorbentes químicos, la naturaleza reversible del proceso (los adsorbentes son regenerables), la capacidad para regenerar rápidamente, y careciendo de reacciones químicas secundarias son propiedades deseadas.

La Tabla 3 da las constantes de la ley de Henry para la adsorción de N₂ a 30°C y los calores de adsorción de N₂ en los adsorbentes ensayados en los experimentos del Ejemplo 1.

ES 2 356 288 T3

TABLA 3

Adsorbente	(mmol/g/atm) K H N ₂ a 30°C	(kcal/mol) q N ₂	S N ₂ /H ₂ a 30°C
AgLiX	3,5	7,2	0,31
CaX	3,1 1	6,7	124
13X	0,20	4,3	12,5
Pd/Pt alúmina	0,0073	2,1	0,0046
CuCl/alúmina	0,011	2,2	3,5
CuCl/zeolita	0,12	3,9	3,4
Ni/alúmina	0,0051	2,0	0,000064

En todos los casos, las isotermas de N₂ fueron notablemente reversibles por la evacuación a 10⁻¹ torr durante 2 horas a 300°C. Esto muestra que en todos los casos el N₂ se adsorbió físicamente. Los materiales AgLiX, Pd/Pt alúmina y Ni/alúmina mostraron baja selectividad para H₂ sobre N₂ y no son útiles para la aplicación. Los materiales 13X, CuCl/alúmina y CuCl/zeolita mostraron todas capacidades de N₂ demasiado bajas para ser de interés. Sólo el material CaX mostró capacidad de N₂ y selectividad N₂/H₂ razonable.

Ejemplo 3 (comparativo)

Capacidad de AgLiX CO

Las curvas de rendimiento de CO se midieron en AgLiX a 25°C y a 10,34 bar (150 psig.). El gas de alimentación contenía 500 ppm de CO en He, el peso del adsorbente total era de 33 gramos y la velocidad de flujo era de 1,8 litros normales por minuto. Antes de las mediciones de rendimiento, el material se regeneró en He a 150°C y se represurizó con He a 10,34 bar (150 psig.). A partir de la integración de las curvas de rendimiento, se determinó que la capacidad de CO del material era de 0,53 mmol/g (1,5%p). Es decir, una capacidad significativa, dada la baja presión de entrada de CO en el experimento.

Ejemplo 4

Calor de Adsorción de H₂ Bajo

El rendimiento se midió como se describe en el Ejemplo 3, exceptuando que el gas de alimentación era 500 ppm de CO en H₂. Antes de los experimentos, el AgLiX se represurizó en H₂ a 10,34 bar (150 psig.). A partir de la integración de la curva de rendimiento, se determinó que la capacidad de CO era de 0,042 mmol/g (0,12%p). Este resultado muestra que la capacidad de CO del AgLiX se vio afectada sustancialmente por el gas portador. Puesto que el H₂ se absorbió químicamente por el material, la capacidad de CO en presencia de H₂ es significativamente inferior que cuando He era el gas portador. Esto indica que los adsorbentes usados en la invención deberían tener un bajo calor de adsorción de H₂.

Ejemplo 5 (comparativo)

Capacidad de CO Adsorbente de CaX

Las curvas de rendimiento de CO se midieron en CaX (CECA G586) en las condiciones descritas en el Ejemplo 4. La capacidad de CO como se ha determinado por la integración de la curva de rendimiento fue 0,20 mmol/g (0,56%p). Esto es cuatro veces mayor que la obtenida con AgLiX a partir del gas portador de H₂, a pesar del hecho de que el calor de adsorción de CO era casi cinco veces mayor en AgLiX.

ES 2 356 288 T3

Ejemplo 5a

Capacidad de Co Adsorbente CaLSX

5 Las curvas de rendimiento de CO se midieron también en CaLSX (CECA G5L86) en las condiciones descritas en el Ejemplo 4. El material LSX tenía una proporción de Si/Al de 1,0 frente a 1,2 para el G586. La capacidad de CO como se ha determinado por la integración de la curva de rendimiento era de 0,25 mmol/g (0,70%p). Esto muestra que la forma de LSX de CaX absorbe más CO debido a su menor proporción Si/Al y a su mayor contenido de cationes que la zeolita X convencional.

10

Ejemplo 5b

Capacidad CO Adsorbente CaLSX en He como portador

15

Los rendimientos de CO se midieron también en CaLSX (CECA G5L86) en las condiciones descritas en el Ejemplo 5A, pero el gas portador se cambió de H₂ a He. La capacidad de CO como se ha determinado por la integración de la curva de rendimiento era de 0,29 mmol/g (0,81%p). Este resultado muestra que los procesos actuales para purificar el H₂ de alta pureza pueden usarse también para purificar el He de alta pureza.

20

Ejemplo 6

Recuperación de la Capacidad de CO Adsorbente CaX

25

Siguiendo el experimento descrito en el Ejemplo 5, la muestra de CaX se evacuó durante 2 horas a 0,1 torr y la curva de rendimiento se volvió a medir. La capacidad de interferencia medida en las condiciones descritas anteriormente era de 0,21 mmol/g, esencialmente la misma que en el Ejemplo 5. Este resultado muestra que sólo la simple evacuación durante un periodo de 2 horas es suficiente para recuperar la capacidad de CO del adsorbente CaX.

30

Ejemplo 7

Tamaño de Lecho Requerido para retirar la Impureza

35

La capacidad de CO después de la adsorción de H₂ y la evacuación se da en la Tabla 1 (próxima a la última columna). La Figura 3 muestra un trazado de la capacidad de CO relativa frente al calor de adsorción de CO, normalizado a la capacidad de CO de CaX = 1. Los resultados con Ni/alúmina no están contenidos en este gráfico, puesto que la capacidad de CO obtenida era en realidad una mezcla de adsorción y reacción (para formar agua y metano). A partir de la Figura 3, queda claro que los materiales preferidos desde la perspectiva de tamaño de lecho tienen calores de adsorción de CO de aproximadamente 8 a 15 kcal/mol. Si los calores son inferiores a 8 kcal/mol, la capacidad de CO es demasiado baja y si son mayores de 15 kcal/mol, es demasiado baja, y por encima de 15 kcal/mol, se hace difícil resorber el CO.

45

Ejemplo 8

Regeneración TSA y VSA

50

En los procesos de la invención, las impurezas de H₂ (CO, CH₄, N₂) se absorben físicamente; los adsorbentes pueden regenerarse rápidamente con poca pérdida del producto H₂ (alta recuperación de H₂). Típicamente, para la retirada de impurezas traza, la adsorción con oscilación de temperatura (TSA) es el ciclo de procesamiento preferido. Esto es debido a que en principio el rendimiento típico del TSA proporciona una mayor recuperación de gas puro que la adsorción con oscilación de presión (PSA) o los sistemas de adsorción con oscilación al vacío (VSA). La Tabla 4 a continuación compara los procesos TSA y VSA para la retirada de CO de trazas del H₂ usando CaX (G586) como el adsorbente. La presión de alimentación era de 55,16 bar (800 psig), el nivel de impureza de CO era de 10 ppm, la temperatura de alimentación era de 25°C y el volumen del lecho era de 85 l (3 pies³).

55

60

65

ES 2 356 288 T3

TABLA 4

Ciclo	Gas Procesado	Temp. de Regener.	Presión de Regener.	Tiempo de Regener.	Flujo de Regener.	Tamaño del calentador	Recup. de H ₂
TSA	125.000 SCF	100°C	1,5 bar	16 horas	8.000 SCF	0,6 kw	93,6%
VSA	125.000 SCF	25°C	0,001 bar	4 horas	120 SCF	0	99,9%

Los resultados en la Tabla 4 muestran que para el proceso VSA, el tiempo de regeneración es menor, el flujo de regeneración es menor y la recuperación de H₂ es mayor. Además, el sistema VSA no requiere ningún equipo o aislamiento para calentar ni enfriar el recipiente.

Ejemplo 9

Regeneración TSA y VSA

La retirada de N₂ de una corriente de gas de H₂ se determinó en un experimento diseñado adecuado con el Ejemplo 8. La presión, temperatura, tamaño del lecho y el adsorbente CaX de alimentación fueron las mismas que se han descrito en el Ejemplo 8 y el nivel de impureza de N₂ fue de 500 ppm. La Tabla 5 a continuación compara el rendimiento de los procesos TSA frente a VSA.

TABLA 5

Ciclo	Gas Procesado	Temp. de Regener.	Presión de Regener.	Tiempo de Regener.	Flujo de Regener.	Tamaño del calentador	Recup. de H ₂
TSA	12.000 SCF	100°C	1,5 bar	16 horas	8.000 SCF	0,6 kw	33,3%
VSA	12.000 SCF	25°C	0,001 bar	4 horas	50 SCF	0	99,6%

El recipiente procesó mucho menos gas en la retirada de N₂ frente a la retirada de CO puesto que el N₂ se absorbió más débilmente. La recuperación de H₂ para el sistema VSA permaneció por encima del 99%, mientras que la recuperación de TSA era sólo del 33%. Estos resultados muestran la ventaja de usar adsorbentes físicos con un proceso de regeneración al vacío.

Aunque este documento se ha ilustrado y descrito con referencia a ciertas realizaciones específicas, la presente invención, sin embargo, no tiene por objeto limitarse a los detalles mostrados. Sino que, pueden realizarse diversas modificaciones en los detalles dentro del alcance y ámbito de los equivalentes de las reivindicaciones.

La invención se refiere también a las siguientes realizaciones:

(1.) Un proceso para generar una corriente de gas hidrógeno esencialmente libre de monóxido de carbono, comprendiendo el proceso:

- (a) (i) alimentar una corriente de alimentación de gas hidrógeno de alta pureza durante aproximadamente 30 minutos o más a través del primero de los dos adsorbedores que están conectados de forma fluida, en paralelo o en serie, y que se empaqueta cada uno con un adsorbente que consiste en una zeolita que

ES 2 356 288 T3

se somete a un intercambio de cationes con un metal distinto de un metal de transición y que contiene menos del 0,5% en peso de un metal de transición, y (ii) recuperar una primera corriente de gas hidrógeno esencialmente libre de monóxido de carbono desde el primer adsorbedor;

- 5 (b) después de purgar el primer adsorbedor (1) despresurizarlo hasta una presión inferior que la atmosférica, y (2) (i) reciclando una porción de la primera corriente de gas hidrógeno esencialmente libre de monóxido de carbono a través del primer adsorbedor, y/o (ii) alimentando una corriente de gas inerte a través de un primer adsorbedor; y
- 10 (c) a medida que se purga el primer adsorbedor, alimentar una segunda porción de la corriente de alimentación de gas hidrógeno de alta pureza durante aproximadamente 30 minutos o más a través del segundo de los dos adsorbedores y recuperar una segunda corriente de gas hidrógeno esencialmente libre de monóxido de carbono a partir del segundo adsorbedor.

15 (2.) Un proceso de la realización (1), en el que:

- (a) el adsorbente tiene un calor de adsorción de hidrógeno menor de aproximadamente 5 kcal/mol, un calor de adsorción de monóxido de carbono entre aproximadamente 8 y aproximadamente 12 kcal/mol y un calor de adsorción de nitrógeno mayor de aproximadamente 5 kcal/mol; y
- 20 (b) las corrientes de alimentación de gas hidrógeno de alta pureza se suministran al primer y segundo adsorbedores a una presión entre aproximadamente 30 y aproximadamente 1.000 bar.

25 (3.) Un proceso de la realización (1), en el que la zeolita se selecciona entre el grupo que consiste en zeolitas A, X de sílice bajo (LSX), X, Y, mordenita, chabazita, erionita, ofretita y clinoptilita.

30 (4.) Un proceso de la reivindicación (1), en el que al menos uno de los dos adsorbedores se empaqueta también con uno o más de los siguientes: carbono, alúmina, gel de sílice o una zeolita que no se somete a un intercambio de cationes.

(5.) Un proceso de la realización (1), en el que los dos adsorbedores se empaquetan con partículas adsorbentes que tienen un tamaño de partícula entre aproximadamente de 0,5 mm y aproximadamente 5 mm.

35 (6.) Un proceso de la realización (5), en el que las partículas adsorbentes se seleccionan entre el grupo que consiste en CaLSX y CaX.

40 (7.) Un proceso de la realización (1), en el que:

- (a) los dos adsorbedores se empaquetan con partículas adsorbentes seleccionadas entre el grupo que consiste en CaLSX y CaX;
- 45 (b) las partículas adsorbentes (i) tienen un tamaño de partícula entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 5 mm y (ii) un calor de adsorción de hidrógeno menor de aproximadamente 5 kcal/mol, un calor de adsorción de monóxido de carbono de entre aproximadamente 8 y aproximadamente 12 kcal/mol y un calor de adsorción de nitrógeno mayor de aproximadamente 5 kcal/mol;
- 50 (c) el primer adsorbedor se purga despresurizándolo de aproximadamente 0,00001 bar hasta aproximadamente 0,5 bar; y
- (d) una corriente de gas hidrógeno esencialmente libre de monóxido de carbono se recupera a partir de los dos adsorbedores.

55 (8.) Un proceso de la realización (1), que comprende además alimentar cualquiera o ambas de la primera y segunda corriente de gas hidrógeno esencialmente libre de monóxido de carbono a un sistema de distribución de hidrógeno.

60 (9.) Un proceso de la realización (8), en el que el sistema de distribución de hidrógeno incluye un puesto de repostaje de hidrógeno para vehículos.

(10.) Un proceso de la realización (1), en el que la primera y segunda corrientes de gas hidrógeno esencialmente libres de monóxido de carbono contienen aproximadamente 500 ppm de metano y aproximadamente 1.000 ppm de nitrógeno.

65 (11.) Un proceso de la realización (1), en el que la primera y segunda corrientes de gas hidrógeno esencialmente libres de monóxido de carbono contienen de aproximadamente 1 a 10 ppb de impurezas totales.

ES 2 356 288 T3

(12.) Un proceso de la realización (1), en el que la primera y segunda corrientes de gas hidrógeno esencialmente libres de monóxido de carbono contienen de aproximadamente 10 ppb a aproximadamente 1.000 ppm de nitrógeno.

5 (13.) Un proceso de la realización (12), en el que la primera y segunda corrientes de gas hidrógeno esencialmente libres de monóxido de carbono contienen aproximadamente 500 ppm o menos de metano.

(14.) Un proceso para generar una corriente de gas hidrógeno esencialmente libre de monóxido de carbono, comprendiendo el proceso:

10 (a) (i) suministrar una corriente de alimentación de gas hidrógeno de alta pureza durante aproximadamente 30 minutos o más a través de un adsorbedor que se empaqueta con un adsorbente que consiste en una zeolita que se somete a un intercambio de cationes con un metal distinto de un metal de transición y contiene menos de aproximadamente el 0,5% en peso de un metal de transición, (ii) recuperar una corriente de gas hidrógeno esencialmente libre de monóxido de carbono a partir del adsorbedor; y

15 (b) después de purgar el adsorbedor (1) despresurizarlo hasta una presión inferior a la atmosférica, y (2) (i) reciclar una porción de la corriente de gas hidrógeno esencialmente libre de monóxido de carbono a través del adsorbedor y/o (ii) suministrar una corriente de gas inerte a través del primer adsorbedor.

20 (15.) Un proceso de la realización (14), en el que:

(a) el adsorbente tiene un calor de adsorción de hidrógeno menor de aproximadamente 5 kcal/mol, un calor de adsorción de monóxido de carbono entre aproximadamente 8 y aproximadamente 12 kcal/mol y un calor de adsorción de nitrógeno mayor de aproximadamente 5 kcal/mol; y

25 (b) la corriente de alimentación de gas hidrógeno de alta pureza se alimenta al primer y segundo adsorbedores a una presión entre aproximadamente 30 y aproximadamente 1.000 bar.

30 (16.) Un proceso de la realización (14), en el que la zeolita se selecciona entre el grupo que consiste en zeolitas A, X de sílice baja (LSX), X, Y, mordenita, chabazita, erionita, ofretita y clinoptilita.

35 (17.) Un proceso de la realización (14), en el que el adsorbedor se empaqueta también con uno o más de los siguientes: carbono, alúmina, gel de sílice o una zeolita que no se somete al intercambio de cationes.

(18.) Un proceso de la realización (14), en el que el adsorbedor se empaqueta con partículas adsorbentes que tienen un tamaño de partícula entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 5 mm.

40 (19.) Un proceso de la realización (18), en el que las partículas adsorbentes se seleccionan entre el grupo que consiste en CaLSX y CaX.

(20.) Un proceso de la realización 14, en el que:

45 (a) el adsorbedor se empaqueta con partículas adsorbentes seleccionadas entre el grupo que consiste en CaLSX y CaX;

50 (b) las partículas adsorbentes (i) tienen un tamaño de partícula entre aproximadamente 0,5 mm y aproximadamente 5 mm y (ii) un calor de adsorción de hidrógeno menor de aproximadamente 5 kcal/mol, un calor de adsorción de monóxido de carbono de entre aproximadamente 8 y 12 kcal/mol y un calor de adsorción de nitrógeno mayor de aproximadamente 5 kcal/mol;

(c) el adsorbedor se purga despresurizándolo de aproximadamente 0,00001 bar a aproximadamente 0,5 bar; y

55 (d) se recupera una corriente de gas hidrógeno esencialmente libre de monóxido de carbono a partir del adsorbedor.

60 (21.) Un proceso de la realización (14), que comprende además alimentar la corriente de gas hidrógeno esencialmente libre de monóxido de carbono a un sistema de distribución de hidrógeno.

(22.) Un proceso de la realización (21), en el que el sistema de distribución de hidrógeno incluye un puesto de repostaje de hidrógeno para vehículos.

65 (23.) Un proceso de la realización (14), en el que la corriente de gas hidrógeno esencialmente libre de monóxido de carbono contiene aproximadamente 500 ppm o menos de metano y aproximadamente 1.000 ppm o menos de nitrógeno.

ES 2 356 288 T3

(24.) Un proceso de la realización (14), en el que la corriente de gas hidrógeno esencialmente libre de monóxido de carbono contiene de aproximadamente 1 a 10 ppb de impurezas totales.

5 (25.) Un proceso de la realización (14), en el que la corriente de gas hidrógeno esencialmente libre de monóxido de carbono contiene de aproximadamente 100 ppb a aproximadamente 1.000 ppm de nitrógeno.

10 (26.) Un proceso de la realización (1), que comprende además calentar el adsorbente en el primer y segundo adsorbedores a una temperatura entre aproximadamente 250°C y aproximadamente 400°C antes de alimentar la corriente de gas hidrógeno de alta pureza al primer o segundo adsorbedor.

10 (27.) Un proceso de la realización (14), que comprende además calentar el adsorbente hasta una temperatura entre aproximadamente 250°C y aproximadamente 400°C antes de alimentar la corriente de gas hidrógeno de alta pureza al adsorbedor.

15 (28.) Un proceso de la realización (1), en el que la zeolita está en una forma sin aglutinante.

(29.) Un proceso de la realización (14), en el que la zeolita está en una forma sin aglutinante.

20 (30.) Un proceso de la realización (14), en el que el adsorbedor se purga a una presión entre aproximadamente 0,00001 bar y aproximadamente 0,5 bar.

(31.) Un proceso para generar una corriente de gas helio esencialmente libre de monóxido de carbono, comprendiendo el proceso:

25 (a) (i) alimentar una corriente de alimentación de gas helio de alta pureza durante aproximadamente 30 minutos o más a través del primero de los dos adsorbedores que están conectados de forma fluida, en paralelo o en serie, y que se empaqueta cada uno con un adsorbente que consiste en una zeolita que se somete a un intercambio de cationes con un metal distinto de un metal de transición y que contiene menos que aproximadamente el 0,5% en peso de un metal de transición, y (ii) recuperar una primera corriente de gas helio esencialmente libre de monóxido de carbono a partir del adsorbedor;

30 (b) después de purgar el primer adsorbedor (1) despresurizándolo a una presión menor que la atmosférica, y (2) (i) reciclando una porción de la primera corriente de gas helio esencialmente libre de monóxido de carbono a través del primer adsorbedor, y/o (ii) alimentando una corriente de gas inerte a través del primer adsorbedor; y

35 (c) a medida que se purga el primer adsorbedor, suministrar una segunda porción de la corriente de alimentación de gas helio de alta pureza durante aproximadamente 30 minutos o más a través del segundo de los dos adsorbedores y recuperar una segunda corriente de gas helio esencialmente libre de monóxido de carbono a partir del segundo adsorbedor.

40

(32.) Un proceso de la realización (21), en el que:

45 (a) el adsorbente tiene un calor de adsorción de helio menor de aproximadamente 5 kcal/mol, un calor de adsorción de monóxido de carbono entre aproximadamente 8 y aproximadamente 12 kcal/mol y un calor de adsorción del nitrógeno mayor de aproximadamente 5 kcal/mol; y

50 (b) las corrientes de alimentación de gas helio de alta pureza se alimentan al primer y segundo adsorbedores a una presión entre 30 y aproximadamente 1.000 bar.

(33.) Un proceso de la realización (31), en el que:

55 (a) los dos adsorbedores se empaquetan con partículas adsorbentes seleccionadas entre el grupo que consiste en CaLSX y CaX;

60 (b) las partículas adsorbentes (i) tienen un tamaño de partícula entre aproximadamente 0,5 mm y aproximadamente 5 mm y (ii) un calor de adsorción de helio menor de aproximadamente 5 kcal/mol, un calor de adsorción de monóxido de carbono entre aproximadamente 8 y 12 kcal/mol y un calor de adsorción de nitrógeno mayor de aproximadamente 5 kcal/mol;

(c) el adsorbedor se purga despresurizándolo de aproximadamente 0,00001 bar a aproximadamente 0,5 bar; y

65 (d) se recupera una corriente de gas helio esencialmente libre de monóxido de carbono a partir de los dos adsorbedores.

ES 2 356 288 T3

(34.) Un proceso para generar una corriente de gas helio esencialmente libre de monóxido de carbono, comprendiendo el proceso:

- 5 (a) (i) suministrar una corriente de alimentación de gas helio de alta pureza durante aproximadamente 30 minutos o más a través de un adsorbedor que está empaquetado con un adsorbente que consiste en una zeolita que se somete a un intercambio de cationes con un metal distinto de un metal de transición y que contiene menos del 0,5% en peso de un metal de transición, y (ii) recuperar una corriente de gas helio esencialmente libre de monóxido de carbono a partir del adsorbedor; y
- 10 (b) después de purgar el adsorbedor despresurizándolo (1) hasta una presión menor que la atmosférica, y (2) (i) reciclando una porción de la corriente de gas helio esencialmente libre de monóxido de carbono a través del adsorbedor, y/o (ii) alimentando una corriente de gas inerte a través del primer adsorbedor.

15 (35.) Un proceso de la realización (34), en el que:

- (a) el adsorbente tiene un calor de adsorción de helio menor de aproximadamente 5 kcal/mol, un calor de adsorción de monóxido de carbono entre aproximadamente 8 y aproximadamente 12 kcal/mol y un calor de adsorción de nitrógeno mayor de aproximadamente 5 kcal/mol; y
- 20 (b) la corriente de alimentación de gas helio de alta pureza al primer y segundo adsorbedores a una presión entre aproximadamente 30 y aproximadamente 1.000 bar.

25 (36.) Un proceso de la realización (34), en el que:

- (a) el adsorbedor se empaqueta con partículas adsorbentes seleccionadas entre el grupo que consiste en CaLSX y CaX;
- 30 (b) las partículas adsorbentes (i) tienen un tamaño de partícula entre aproximadamente 0,5 mm y aproximadamente 5 mm y (ii) un calor de adsorción de helio menor de aproximadamente 5 kcal/mol, un calor de adsorción de monóxido de carbono entre aproximadamente 8 y aproximadamente 12 kcal/mol y un calor de adsorción de nitrógeno mayor de aproximadamente 5 kcal/mol;
- 35 (c) el adsorbedor se purga despresurizándolo de aproximadamente 0,00001 bar a aproximadamente 0,5 bar; y
- (d) se recupera una corriente de gas helio esencialmente libre de monóxido de carbono a partir del adsorbedor.

40

45

50

55

60

65

ES 2 356 288 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para generar una corriente de gas hidrógeno esencialmente libre de monóxido de carbono, comprendiendo el proceso:
- 10 (a) (i) alimentar una corriente de alimentación de gas de calidad funcional de alta pureza, que contiene aproximadamente el 99,9% en volumen de gas hidrógeno en una base seca y de 1 a 10 ppm de monóxido de carbono, durante aproximadamente 30 minutos o más a través de uno del primero de los dos adsorbedores que están conectados de forma fluida, en paralelo o en serie, empaquetándose el uno del primer adsorbedor con un adsorbente que consiste en una zeolita que se somete a un intercambio de cationes con un metal distinto de un metal de transición, y que contiene menos del aproximadamente el 0,5% en peso de un metal de transición, y (ii) recuperar una primera corriente de gas de hidrógeno esencialmente libre de monóxido de carbono que contiene menos de 1 ppm de monóxido de carbono a partir de uno o el primer adsorbedor;
- 15 (b) después de purgar el uno o primer adsorbedor (1) despresurizándolo hasta una presión menor que la atmosférica, y (2) (i) reciclando una porción de la primera corriente de hidrógeno esencialmente libre de monóxido de carbono a través del uno o primer adsorbedor, y/o (ii) alimentando una corriente de gas inerte a través del uno o primer adsorbedor, y
- 20 en el que el uno o los dos adsorbedores se empaquetan con partículas adsorbentes seleccionadas entre el grupo que consiste en CaLSX y CaX.
- 25 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que:
- (c) a medida que se purga el uno o el primer adsorbedor, una segunda porción de la corriente de alimentación de hidrógeno de alta pureza se alimenta durante aproximadamente 30 minutos o más a través del segundo de los dos adsorbedores y se recupera una segunda corriente de gas hidrógeno esencialmente libre de monóxido de carbono a partir del segundo adsorbedor.
- 30 3. Un proceso de la reivindicación 1 ó 2, en el que:
- 35 el adsorbente tiene un calor de adsorción de hidrógeno menor de aproximadamente 5 kcal/mol, un calor de adsorción de monóxido de carbono entre aproximadamente 8 y aproximadamente 12 kcal/mol y un calor de adsorción de nitrógeno mayor de aproximadamente 5 kcal/mol.
- 40 4. Un proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que:
- la corriente de gas de alimentación de hidrógeno de alta pureza se alimenta al uno o primer y segundo adsorbedores a una presión entre aproximadamente 30 y aproximadamente 1.000 bar.
- 45 5. Un proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la zeolita se selecciona entre el grupo que consiste en zeolitas A, X de sílice baja (LSX), X, Y, mordenita, chabazita, erionita, ofretita y clinoptilita.
6. Un proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que al menos uno de los dos adsorbedores se empaquetan también con uno o más de los siguientes: carbono, alúmina, gel de sílice o una zeolita que no se somete a intercambio de cationes.
- 50 7. Un proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 6, en el que el uno o primer adsorbedor se purga a una presión entre aproximadamente 0,00001 bar y aproximadamente 0,5 bar.
- 55 8. Un proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el uno o los dos adsorbedores se empaquetan con partículas adsorbentes que tienen un tamaño de partícula entre aproximadamente 0,5 mm y aproximadamente 5 mm.
- 60 9. Un proceso de la reivindicación 8, en el que:
- (d) se recupera una corriente de gas hidrógeno esencialmente libre de monóxido de carbono a partir del uno o dos adsorbedores.
- 65 10. Un proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, comprendiendo además suministrar cualquiera o tanto la primera como la segunda corrientes de gas hidrógeno esencialmente libre de monóxido de carbono, así como la una corriente de gas hidrógeno esencialmente libre de monóxido de carbono, respectivamente a un sistema de distribución de hidrógeno.

ES 2 356 288 T3

11. Un proceso de la reivindicación 10, en el que el sistema de distribución de hidrógeno incluye un puesto de repostaje para vehículos.

5 12. Un proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que al menos una de la primera y segunda corrientes de gas hidrógeno esencialmente libre de monóxido de carbono contiene uno o más de los siguientes; aproximadamente 500 ppm de metano y aproximadamente 1.000 ppm de nitrógeno; aproximadamente de 1 a 10 ppb de impurezas totales, aproximadamente de 100 ppb a aproximadamente 1.000 ppm de nitrógeno, aproximadamente 500 ppm o menos de metano.

10 13. Un proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende además calentar el adsorbente en el uno o en el primer y segundo adsorbedores hasta una temperatura entre aproximadamente 250°C y aproximadamente 400°C antes de alimentar la corriente de gas hidrógeno de alta pureza al uno o primer o segundo adsorbedores.

15 14. Un proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la zeolita está en una forma sin aglomerantes.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

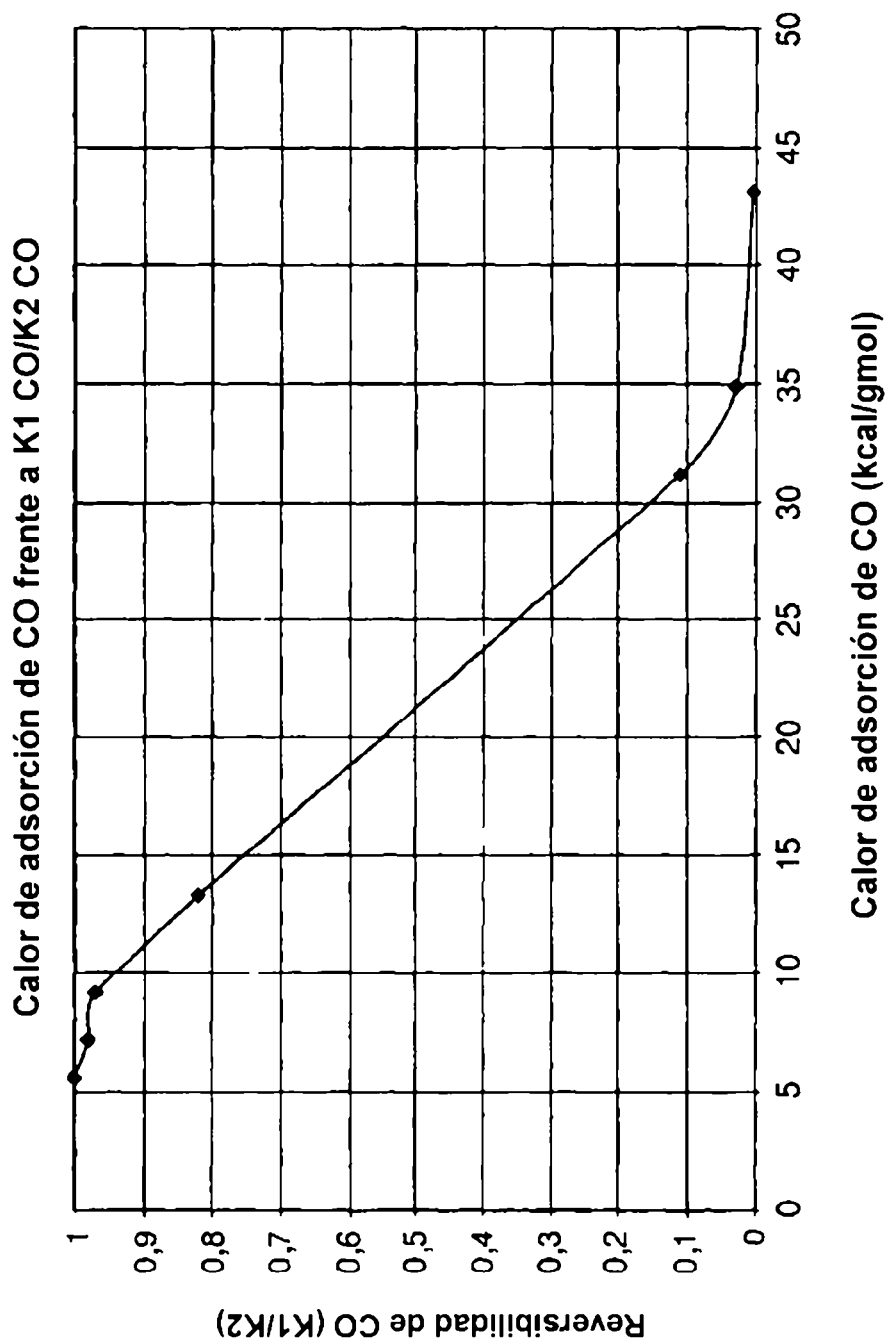


FIG. 1

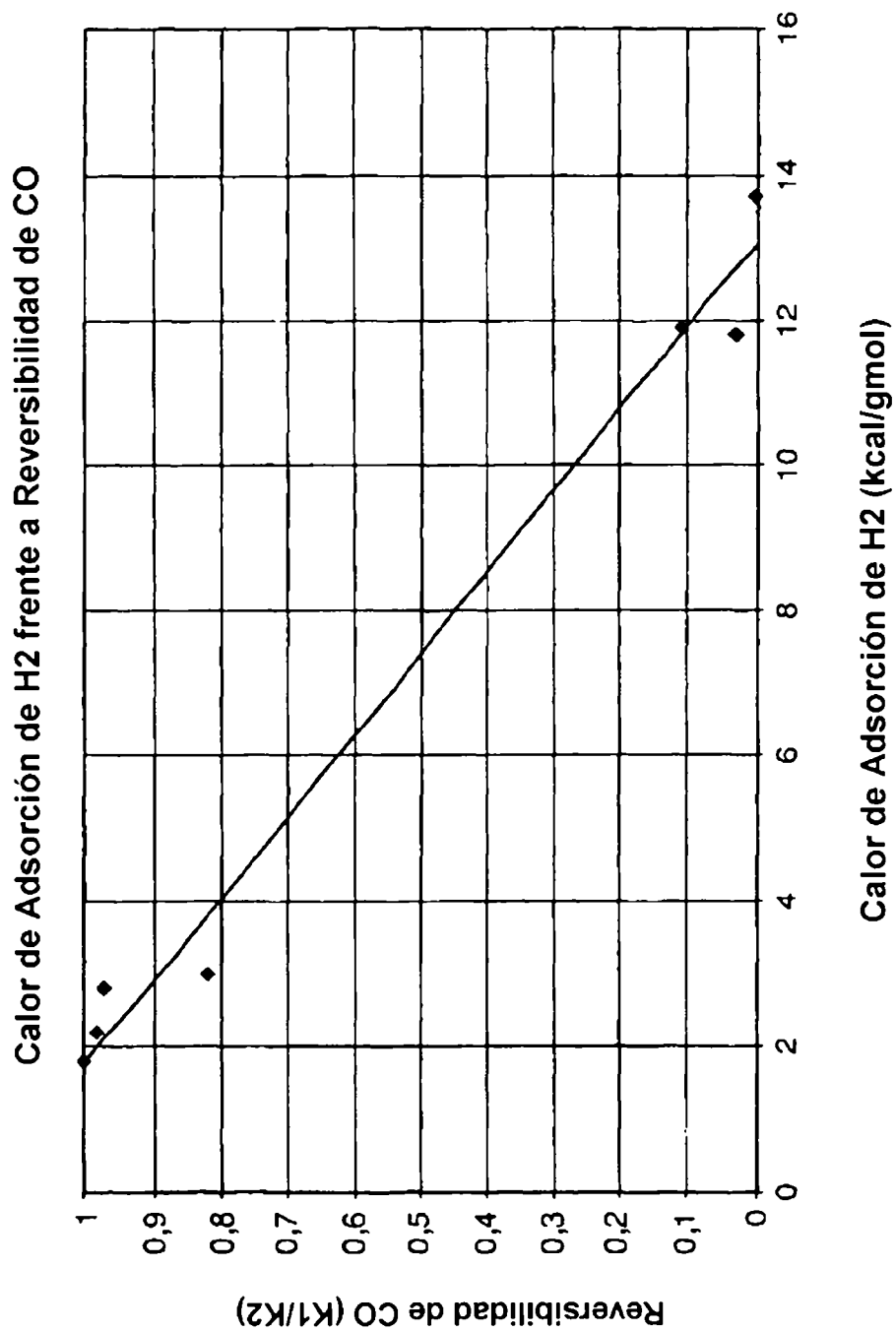


FIG. 2

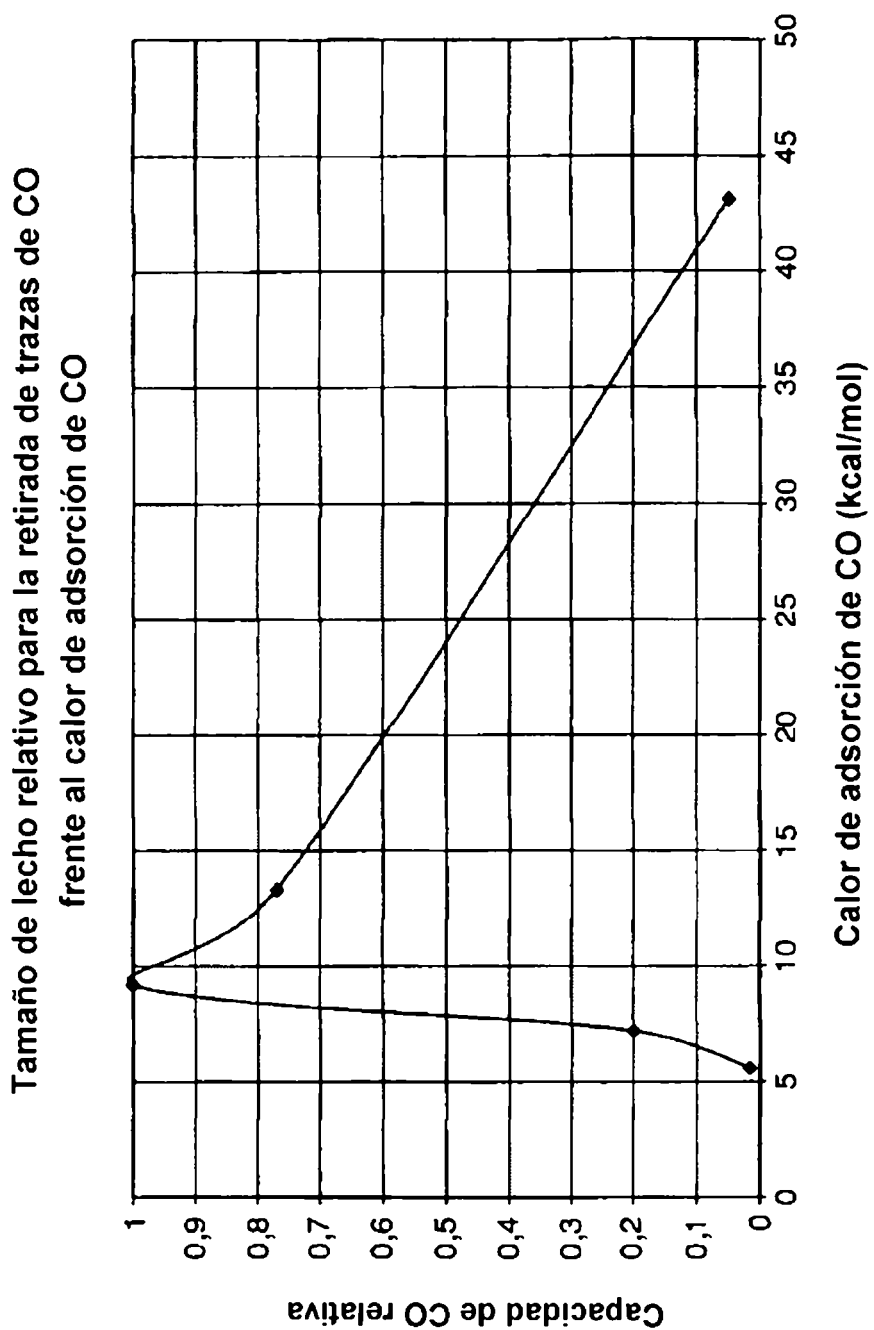


FIG. 3