

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 532**

51 Int. Cl.:  
**B01D 53/04** (2006.01)  
**C01B 23/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02765930 .9**  
96 Fecha de presentación: **31.07.2002**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1427508**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2004**

54 Título: **Recuperación de helio**

30 Prioridad:  
**31.07.2001 US 309091 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**29.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**29.05.2012**

73 Titular/es:  
**PRAXAIR TECHNOLOGY, INC.**  
**39 OLD RIDGEBURY ROAD**  
**DANBURY, CT 06810-5113, US**

72 Inventor/es:  
**BAKSH, Mohamed, Safdar, Allie;**  
**JAYNES, Scot, Eric;**  
**NEU, Bernard, Thomas;**  
**SMOLAREK, James y**  
**EMLEY, Mark, Thomas**

74 Agente/Representante:  
**de Elizaburu Márquez, Alberto**

ES 2 381 532 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

Recuperación de helio

**Campo de la invención**

La invención se refiere al reciclado y purificación de corrientes de gas helio para aplicaciones industriales.

**5 Antecedentes de la invención**

10 Los gases tales como el helio, argón, neón, criptón y xenón tienen el potencial de ser usados en una amplia gama de procedimientos de fabricación. Un ejemplo de uno de tales procedimientos es la producción de dispositivos semiconductores tales como circuitos integrados de semiconductores, paneles de cristales líquidos para matrices activas, paneles de células solares y discos magnéticos. Durante la fabricación de los dispositivos semiconductores se utilizan sistemas para generar plasma en una atmósfera de un gas noble a presión reducida para varios tratamientos de los dispositivos semiconductores con el plasma, por ejemplo, un sistema de pulverización catódica, un sistema de CVD asistido por plasma y un sistema de decapado mediante iones reactivos. Además, los gases nobles se usan en otras aplicaciones tales como procedimientos de atomización de metales, conformado por pulverización en frío, enfriamiento y aplicaciones de gases protectores.

15 La mayoría de las aplicaciones anteriormente mencionadas usan grandes cantidades de un gas noble tal como helio. El coste de usar helio sería prohibitivo sin alguna forma de sistema de reciclado para el gas usado. Con el fin de reciclar el gas noble para la aplicación tienen que separarse del gas usado impurezas tales como agua, nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, metano, monóxido de carbono, hidrógeno y materiales en partículas del gas residual del horno.

20 Se han propuesto varios sistemas de purificación en la técnica anterior. Tales sistemas incluyen el reciclado de helio con tecnologías de membrana, adsorción por oscilación térmica (TSA), adsorción por oscilación de presión (PSA) y/o de óxido de cobre. La selección de la tecnología de purificación depende del tipo de procedimiento, las impurezas del gas residual y las composiciones del gas en la entrada de la alimentación. Por ejemplo, si el único contaminante en el gas noble es oxígeno, entonces podría usarse un soporte de óxido de cobre para extraer el oxígeno. Sin embargo, si sólo está presente agua, entonces puede usarse un secador que opere en modo TSA. Si están presentes tanto agua como oxígeno, entonces para purificar el gas noble (por ejemplo, helio) puede usarse una combinación de un soporte de óxido de cobre y un secador.

30 Ohmi et al., en la patente de EE.UU. 6.217.633 B1, describen un procedimiento y un aparato para recuperar un gas noble (definido como uno o más de Xe, Ar, Kr, Ne o sus mezclas) contenido en un gas de escape de una unidad que emplea un gas noble. En particular, la invención de Ohmi et al. proporciona un procedimiento y un aparato para recuperar un gas noble con alta recuperación y pureza predeterminada de un sistema que emplea un gas noble tal como un sistema de tratamiento con plasma. El sistema que emplea un gas noble opera a presión reducida. La unidad de recuperación recibe gas de alimentación intermitente sobre la base de las concentraciones de impurezas en el gas usado (gas de escape) que deja la unidad que emplea un gas noble. Las impurezas incluyen oxígeno, nitrógeno, agua, monóxido de carbono, dióxido de carbono, fluoruro de carbono, hidrógeno y varios gases formadores de películas. Si las concentraciones de impurezas están por encima de ciertos límites, entonces el gas usado es emitido como residuo en lugar de ser enviado a la unidad de recuperación. La selección del gas de escape que se purga del sistema que emplea un gas noble como residuo o que se envía a la unidad de recuperación depende del contenido de impurezas contenidas en el gas de escape o del estado de operación del sistema que emplea un gas noble.

40 La patente de EE.UU. 5.390.533 describe un procedimiento para presurizar un depósito para comprobar la integridad usando helio como gas trazador. La invención también describe la recuperación y purificación de helio para reutilizar. El procedimiento para purificar la corriente de gas comprende secar la corriente de gas usando un secador de membranas que deja permear el agua. El refinado mermado en agua del secador de membranas se envía a un separador de membranas para su purificación adicional. El helio pasa selectivamente las membranas por permeación en el separador de membranas para producir una corriente de permeado enriquecida en helio. La corriente de refinado empobrecida en helio se envía a una etapa de agotamiento con membranas para obtener una corriente de purga para purgar agua del secador de membranas.

50 Behling et al., en la patente de EE.UU. 6.179.900 B1, describen procedimientos para la separación/recuperación de gases en los que el componente deseado a separar de la mezcla está presente en bajas concentraciones molares y/o bajas a moderadas presiones. Para la separación/recuperación de los componentes gaseosos que están presentes en la corriente a bajas presiones y/o contenidos molares, se utiliza un procedimiento combinado de membrana/PSA. La unidad de membranas se posiciona en el extremo aguas arriba del procedimiento PSA.

55 La patente de EE.UU. 6.902.391 describe el reciclado de helio para la fabricación de fibras ópticas en el que el helio del procedimiento de consolidación se recicla directamente para su uso en la consolidación con alta pureza o se recicla con una menor pureza para usar en el procedimiento de estirado o en otros procedimientos que requieren una menor pureza de helio. Además, también se describen procedimientos integrados para reciclar helio de dos o

- 5 más procedimientos que usan helio en el procedimiento de fabricación de fibras ópticas. La patente de EE.UU. 5.707.425, de D'Amico et al., describe un procedimiento que se dirige a la recuperación de gas helio de corrientes de gases que contienen aproximadamente 25% en volumen o más de helio. Se usan dos procedimientos de PSA en serie. Stoner et al., patente de EE.UU. 5.632.803, describen un procedimiento híbrido de membrana/PSA para producir una corriente producto de helio con una pureza superior a 98,0% de una materia prima que contiene de 0,5 a 5,0% de helio. La membrana está colocada aguas arriba de dos procedimientos de PSA y todas las unidades de separación están dispuestas en serie.
- 10 La patente de EE.UU. 5.377.491 describe un procedimiento de recuperación de un refrigerante para un tubo de refrigeración de fibras ópticas. El procedimiento usa una bomba de vacío/compresor para separar el gas de refrigeración del tubo de refrigeración, separar los materiales en partículas y los contaminantes y a continuación retornar el gas de refrigeración al tubo de refrigeración de fibras ópticas. Para la separación de agua y oxígeno se mencionan equipos de purificación tales como PSA, un secador y equipos de membrana.
- 15 La patente de EE.UU. nº 5.158.625 describe un procedimiento para el tratamiento térmico de artículos para endurecerlos en un medio de un gas recirculante, el cual está en contacto con los artículos tratados. Según una de las realizaciones, el helio usado se recoge y envía a una unidad de membrana para producir helio purificado a baja presión. El helio purificado de la unidad de membrana se envía a un secador antes de su reutilización. En otra realización, el helio usado/contaminado se filtra mecánicamente, a continuación el oxígeno se separa vía adición controlada de hidrógeno para la producción catalítica de agua, después de lo cual el gas se enfría posiblemente y se seca para su reutilización. En otra realización, se usa hidrógeno para regenerar un catalizador usado para atrapar oxígeno. Asimismo, en otra realización se usa PSA o TSA para separar oxígeno y vapor de agua, después de lo cual el gas se enfría y se seca. Knoblauch et al., patentes de EE.UU. nºs 5.089.048 & 5.080.694, describen procedimientos de PSA, configuradas en serie, para extraer helio de una mezcla de gas relativamente pobre en helio, por ejemplo, gas natural que contiene helio al 2-10%. El primer procedimiento de PSA se usa para enriquecer el contenido de helio y el segundo procedimiento de PSA se usa para conseguir la pureza diana de helio de al menos 99,9%.
- 20
- 25
- 30 Choe et al., en la patente de EE.UU. 4.717.407, describen un sistema de recuperación de helio integrando técnicas de separación con membranas semipermeables con técnicas de separación no basadas en membranas. La patente se refiere a aplicaciones de PSA como una de las posibles operaciones de separación no basadas en membranas. Czarniecki et al., patente de EE.UU. nº 4.675.030, describen un método para purificar gas helio contaminado con aire, vapor de agua y trazas de dióxido de carbono. Los contaminantes constituyen menos que aproximadamente 10% en volumen. Según esta invención, el gas helio contaminado en el proceso se comprime y enfría para condensar la masa de vapor de agua, a continuación el gas secado se pasa a una primera unidad de membranas para producir helio de alta pureza para reutilizar. El retenido de la primera unidad de membranas se pasa a una segunda unidad de membranas. El permeado de la segunda unidad de membranas se recicla a la primera unidad de membranas, mientras que el retenido de la segunda unidad de membranas se desecha como residuo.
- 35
- 40 La patente de EE.UU. 4.238.204 esboza un procedimiento mejorado de adsorción selectiva para la recuperación de un gas ligero, tal como hidrógeno o helio, de una mezcla de gas de alimentación utilizando una unidad de permeación por membranas selectivamente permeable al gas ligero que se recoge. Específicamente, la invención utiliza un procedimiento híbrido de PSA/membranas para recuperar helio. El procedimiento de PSA se coloca aguas arriba de la unidad de membranas, y el efluente del procedimiento de PSA durante la adsorción se recoge como producto helio. El gas agotado del procedimiento de PSA, obtenido durante la etapa de purga, se envía a una unidad de membranas para su purificación adicional. El permeado de la unidad de membranas se recicla a la alimentación de la PSA. La mezcla gaseosa no permeada compuesta principalmente de las impurezas y una pequeña proporción del helio se recupera para otro uso o se desecha como residuo.
- 45
- 50 La patente de EE.UU. 5.451.248 A describe un sistema para recuperar y purificar nitrógeno y argón usados en una atmósfera controlada, que comprende dirigir el gas de la atmósfera controlada, en la que está contaminado por impurezas, a una unidad de tratamiento para reducir la concentración de impurezas y retornarlo a la atmósfera.
- La patente de EE.UU. 6.183.709 B1 describe un procedimiento para la separación del oxígeno de un gas que contiene oxígeno usando un material selectivo para el oxígeno. También describe que un adsorbente IA-3 es útil para adsorber preferencialmente oxígeno.
- El documento US 3.944.400 A describe un sistema de adsorción de múltiples zonas que puede usarse para la recuperación de helio usando adsorbentes de carbón activado y zeolitas para separar contaminantes gaseosos.
- 55 Los procedimientos de la técnica anterior adolecen de una baja pureza y de recuperación de helio por paso cuando se usa un procedimiento de PSA de una única etapa para recuperar helio. Además, con el fin de conseguir una mayor pureza y recuperación de helio, la técnica anterior utilizaba típicamente una combinación de PSA y membranas, o sistemas de PSA y criogénicos, o configuraciones en serie de procedimientos de PSA usando diferentes números de lechos y ciclos de PSA. Consecuentemente, usando la técnica anterior, los costes fijos y variables son demasiado altos para promover el uso de sistemas de recuperación para conservar un gas noble tal como helio.

**Objetos de la invención**

Es, por lo tanto, un objeto de esta invención proporcionar un sistema de recuperación muy eficiente y de bajo coste de un gas noble (por ejemplo, helio) para purificar helio de una o más fuentes de alimentación (por ejemplo, hornos de atomización de metales, gas natural, etc.).

5 Es otro objeto de esta invención proporcionar un sistema de recuperación de helio que separará contaminantes tales como O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, metales y sales metálicas de helio agotado que sale de varias aplicaciones (por ejemplo, hornos de atomización de metales).

Es otro objetivo proporcionar un procedimiento de recuperación de helio para recuperar y purificar helio para usar en aplicaciones de semiconductores.

10 **Sumario de la invención**

La presente invención es un sistema de recuperación muy eficiente y de bajo coste de un gas noble (por ejemplo, helio) para la recuperación y conservación de un gas noble (por ejemplo, helio) usado en varias aplicaciones que tiene las características reivindicadas en la reivindicación 1 adjunta. El sistema de recuperación puede usarse para la recuperación de un gas noble de cualquier aplicación que use un gas noble, incluyendo, pero no limitándose a, hornos de atomización, atomización de metales, CVD asistida por plasma, un sistema de pulverización catódica, un sistema de decapado mediante iones reactivos y hornos de arco de plasma.

15 El procedimiento de recuperación usa un procedimiento de PSA con adsorbentes que tienen la capacidad de separar contaminantes tales como O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y CO.

20 En una realización, la invención comprende un sistema de recuperación de gases que comprende una fuente de gas que tiene una concentración preseleccionada de un componente deseado (por ejemplo, un gas noble), al menos una aplicación que usa dicho gas y añade impurezas a dicho gas, y al menos un sistema de adsorción que purifica dicho gas para producir un gas purificado para reutilizar en la aplicación, en el que dicho al menos un sistema de adsorción incluye al menos un lecho adsorbente (A) que al menos tiene tres capas de adsorbentes.

25 En una realización más preferida, el componente deseado es helio y dicha concentración preseleccionada es 99,999% en moles.

En una realización alternativa, también se describe un procedimiento para la recuperación de un gas, procedimiento que comprende las etapas de:

- a) Proporcionar a una aplicación un gas que tenga una concentración preseleccionada de un componente deseado,
- 30 b) Añadir impurezas a dicho gas en dicha aplicación para producir un gas impuro que tenga una menor concentración de dicho componente deseado;
- c) Pasar dicho gas impuro a un sistema de adsorción que purifique dicho gas para producir un gas purificado (que preferiblemente tenga dicha concentración preseleccionada de dicho componente deseado) para reutilizar en la aplicación, en el que dicho sistema de adsorción incluye al menos un lecho adsorbente (A) que al menos tiene tres capas de adsorbentes.

40 En una realización preferida, el gas residual producido (el cual tiene una segunda concentración de dicho componente deseado la cual es menor que dicha concentración preseleccionada) en el sistema de adsorción se recircula a través de dicho sistema de adsorción para purificarlo para producir un gas recirculante purificado que tiene una concentración del componente deseado que es al menos preferiblemente tan alta como la concentración preseleccionada, el cual puede entonces proporcionarse a dicha aplicación.

En otra realización del procedimiento, el gas residual del sistema de adsorción se dirige a un sistema de membranas (7) el cual produce un gas parcialmente purificado que tiene una mayor concentración de dicho componente deseado que dicho gas residual, y en el que dicho gas parcialmente purificado se combina con dicho gas impuro el cual se pasa a continuación a través de dicho sistema de adsorción para purificarlo.

45 **Breve descripción de los dibujos**

A los expertos en la técnica se les ocurrirá otros objetos, características y ventajas a partir de la siguiente descripción de las realizaciones preferidas y los dibujos acompañantes, en los cuales:

La fig. 1 es un diagrama de flujo del proceso de una realización de la invención que utiliza una unidad de separación de hidrógeno, un sistema de PSA y una unidad de membranas.

50 La fig. 2 muestra las isotermas de adsorción de agua sobre carbono activado (AC), zeolita 5A y alúmina a 300K.

La fig. 3 muestra las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> sobre alúmina a 300K.

La fig. 4 muestra las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> sobre carbono activado (AC) a 300K.

5 La fig. 5 muestra las isothermas de adsorción de nitrógeno sobre zeolitas CaX, LiX, 5A, VSA6 y H-15 a 300K.

La fig. 6 muestra las isothermas de adsorción de oxígeno y argón sobre un adsorbente (IA-3) selectivo de oxígeno en el equilibrio a 300K.

La fig. 7 es un diagrama de flujo del proceso de un sistema de PSA usado en la invención.

10 La fig. 8 es un diagrama de flujo del proceso según una realización de la invención que muestra la integración de las unidades de PSA y de membranas.

La fig. 9 es un diagrama de flujo del proceso según una realización de la invención que muestra dos aplicaciones en combinación con dos sistemas de recuperación.

### Descripción detallada de la invención

15 La invención proporciona un método para disminuir las impurezas en un gas producto de un procedimiento de PSA para separar helio de impurezas que incluyen O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO, que tiene las características reivindicadas en la reivindicación 1 adjunta.

20 La figura 1 muestra una realización de un sistema de recuperación de helio de una aplicación 1 que usa gas helio. Se proporciona gas helio de alta pureza (por ejemplo 99,999% de He) para poner en marcha y reponer (el gas perdido durante el procedimiento de reciclado) desde el depósito de almacenamiento 9. Vía las líneas 9a y 9b, respectivamente, es dirigido vía el depósito 8 de lastre de producto a la aplicación que requiere helio purificado.

25 La bomba de vacío 3 opcional se usa para empujar el gas desde la unidad de aplicación 1 después de ser recogido y enfriado en un refrigerante posterior 2 opcional. Si el gas que sale de la aplicación 1 está a presión positiva, la bomba de vacío 3 no se necesita. El gas es comprimido en el compresor 4 de reciclado, calentado y pasado al sistema de recuperación el cual purifica el helio para su reciclado. El compresor 4 puede ser uno de varios diseños. Sin embargo, si están implicadas corrientes que contienen material en partículas, entonces pueden preferirse compresores de anillo líquido. El sistema/procedimiento de recuperación incluye el uso de un sistema 6 de PSA, con la unidad 5 opcional de separación de hidrógeno (si se requiere) y la unidad 7 opcional de membranas.

30 La unidad 5 opcional de separación de hidrógeno convierte hidrógeno y oxígeno en agua con un catalizador, típicamente un catalizador de paladio. Otros materiales catalíticos son bien conocidos por los expertos en la técnica. Como sustrato del catalizador de paladio en la unidad de separación de hidrógeno se usa un monolito con forma de panel. La cámara del catalizador puede estar ligeramente embridada fuera del centro con el fin de facilitar la separación del monolito fácilmente para separar los contaminantes por lavado con jabón y agua. El gas deficiente en hidrógeno es enfriado a continuación y el agua condensada separada vía un separador o filtro coalescente opcional (no mostrado). A continuación, se comprime hasta la presión deseada y se envía al sistema 6 de PSA para separar contaminantes tales H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO. El gas purificado del sistema de adsorción se almacena a continuación en el depósito 8 de lastre de producto y se recicla a la o las unidades 1 de aplicación de helio.

35 El gas residual que contiene helio e impurezas fluye de la unidad 6 de PSA durante la etapa de regeneración y, si se desea, se pasa a través de una unidad 7 de membrana en la que el helio es selectivamente permeado para producir una corriente de gas helio enriquecido en helio la cual se dirige al lado de succión del compresor 4 de reciclado. El refinado empobrecido en helio de la membrana se desecha vía el conducto 12. Puede acoplarse un bucle baipás opcional el cual circunvalará la aplicación 1. En este caso, el flujo de la aplicación terminaría y se redirigiría al conducto 13 tal que el gas producto de la PSA se recicle directamente para asegurar una operación apropiada del sistema de reciclado. En el caso de que el gas residual de la PSA no pase a través de la membrana, este gas puede recircularse a través de la PSA vía el compresor 4. El gas residual también puede simplemente purgarse vía el conducto 1 (con el coste de una menor recuperación de producto).

40 Aguas arriba de la unidad 7 opcional de membranas puede usarse un depósito 10 opcional de compensación para suavizar las oscilaciones del gas residual de la PSA a la unidad de membranas. Una porción del gas residual que contiene helio que entra en el depósito de compensación (aguas arriba de la membrana) puede purgarse vía el conducto 11 para equilibrar la cantidad de impurezas en sistema total, impurezas que proceden del horno.

50 Puesto que el gas residual del sistema 6 de PSA pasa a través del depósito 10 de compensación, luego por la membrana 7, luego retrocede al lado de succión del compresor 4, el sistema de PSA concentrará las impurezas de 10 a 10.000 veces más que cuando salieron de la aplicación 1 (por ejemplo, si la aplicación reduce la pureza del gas He de 99,999% en moles a 99,0% en moles, el sistema de PSA puede purificar el gas contaminado para producir gas producto de 99,999% en moles de He). Por tanto, la cantidad de helio desechada en el procedimiento de la

invención es relativamente pequeña y se consigue una alta recuperación de helio (por ejemplo, mayor que 90%, preferiblemente mayor que 95%).

5 El sistema 6 de PSA usa un procedimiento de adsorción por oscilación de presión para purificar el gas de alimentación de helio contaminado para producir un producto de alta pureza. Las impurezas del gas de alimentación son adsorbidas a la presión del gas de alimentación y luego desorbidas a una menor presión.

10 El procedimiento de adsorción preferido usa cuatro lechos adsorbentes (A-D) y proporciona un flujo continuo de producto. El procedimiento trabaja en un ciclo repetitivo que tiene dos etapas básicas que comprenden adsorción y regeneración. Durante un ciclo preferido, un depósito está siempre adsorbiendo mientras que los otros están en varias etapas de regeneración. Durante la etapa de adsorción, las impurezas son adsorbidas por el adsorbente produciendo así un producto de alta pureza. Durante la etapa de regeneración, el adsorbente es limpiado de impurezas para que el ciclo (adsorción/regeneración) pueda repetirse.

15 El gas agotado/residual de la unidad 6 de PSA, obtenido durante la regeneración de los lechos de PSA puede enviarse a una unidad 7 de membranas para la separación de la mayor parte de las impurezas y para mejorar la recuperación como se describió anteriormente. Así, la alimentación al sistema de reciclado consiste en el gas helio usado de la unidad de aplicación y el gas reciclado de la membrana enriquecido en helio y/o, en algunos casos (en los que no se usa ninguna membrana), el gas residual de la PSA.

Aunque se prefiere un procedimiento de PSA de cuatro lechos que contenga cuatro capas de adsorbentes, podrían fácilmente usarse más o menos que cuatro lechos y más o menos que cuatro adsorbentes sin desviarse del alcance de esta invención.

20 La figura 8 muestra una disposición de tres capas en un lecho del procedimiento de PSA. El extremo de alimentación está en el fondo del lecho. Una cuarta capa, no mostrada, es opcional pero mucho más preferida para la invención ya que se necesita para la separación adicional de contaminantes. Para el fin de esta descripción, la capa más elevada es la que está más próxima al extremo de descarga del lecho adsorbente. En un modo de operación preferido, en el procedimiento de PSA se usan cuatro adsorbentes colocados en cuatro capas.

25 La capa 1 es un adsorbente para separar agua y dióxido de carbono. Un adsorbente preferido es alúmina, aunque pueden usarse otros adsorbentes con selectividad preferencial para el agua y/o el dióxido de carbono. La cantidad de este adsorbente es típicamente menor que 5% del volumen total del lecho, aunque esto dependería de la cantidad de agua y/o dióxido de carbono en la alimentación, así como de las condiciones de operación (por ejemplo, presiones) del adsorbedor. La determinación de la cantidad apropiada está bien dentro de los conocimientos de un experto.

30 La capa 2 se usa para separar CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> residual y parte o todo el nitrógeno. Para esta capa se prefiere carbono activado que tenga una densidad aparente de 0,40-0,72 g/cm<sup>3</sup>, aunque pueden usarse otros adsorbentes con selectividad preferencial por CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> residual y parte o todo el nitrógeno. La cantidad de este adsorbente es típicamente del orden de 40-70% del volumen total del lecho, aunque esto dependería de la cantidad de CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> residual y nitrógeno en la alimentación, así como de las condiciones de operación (por ejemplo, presiones) del adsorbedor. La determinación de la cantidad apropiada está bien dentro de los conocimientos de un experto.

35 La capa 3 se usa para separar N<sub>2</sub> residual y parte o todo el O<sub>2</sub> del gas de alimentación. Los adsorbentes para esta capa son preferiblemente zeolitas VSA6 o CaX muy intercambiadas (> 90%) que tengan una relación de sílice a alúmina de 2,0 a 2,5. También pueden usarse otras zeolitas tales como LiX, H15 y 5A. La cantidad de este adsorbente es típicamente del orden de 10-40% del volumen total del lecho, aunque esto dependería de la cantidad de nitrógeno y oxígeno en la alimentación, así como de las condiciones de operación (por ejemplo, presiones) del adsorbedor. La determinación de la cantidad apropiada está bien dentro de los conocimientos de un experto.

40 La capa 4 opcional (no mostrada pero que está localizada por encima de la capa 3) es un adsorbente selectivo para el oxígeno en equilibrio (Co{(Me<sub>2</sub>Ac<sub>2</sub>H<sub>2</sub>maldmen)} (4-PyOLi) (en la presente memoria denominado "IA-3")) que se usa para separar oxígeno residual de la corriente. La cantidad de este adsorbente es típicamente del orden de 5% del volumen total del lecho, aunque esto dependería de la cantidad de oxígeno en la alimentación, así como de las condiciones de operación (por ejemplo, presiones) del adsorbedor. La determinación de la cantidad apropiada está bien dentro de los conocimientos de un experto.

Las isotermas de adsorción de las impurezas anteriores en los cuatro adsorbentes se muestran en las figuras 2-6.

50 Los adsorbentes selectivos del oxígeno (IA-3) corresponden a complejos de coordinación de Co (II) que comprenden un centro de cobalto (II) y cinco donantes tipo base de Lewis que forman enlaces químicos con el centro de cobalto (II). IA-3 es un sistema de dos componentes con cuatro donantes tipo base de Lewis proporcionados por una única entidad molecular (ligando quelante) y el quinto donante tipo base de Lewis es proporcionado por una segunda entidad. Los dos componentes se seleccionan para organizar la estructura y asegurar que existen sitios de enlace accesibles para la adsorción reversible de oxígeno.

En lugar de IA-3 podría usarse en cada adsorbedor del procedimiento de PSA otro adsorbente selectivo del oxígeno

(por ejemplo, IC2). El compuesto designado como IC2, abreviado como  $\text{Co}\{3,5\text{-diBu}^{\text{t}}\text{sal}/(\text{EtO}) (\text{CO}_2\text{Et}) \text{Hmal-DAP}\}$  es el complejo de cobalto (II) del anión de un ligando quelante preparado formalmente mediante la condensación 1:1 de etoxi-metileno dietilmalonato y 3,4-diaminopiridina, seguida por condensación de la base de Schiff del 3,5-di-terc-butilsalicilaldehído. Otros TECs preferidos incluyen  $\text{Co}\{(\text{Me}_2\text{Ac}_2\text{H}_2\text{malen})\}$  (4-PyOLi) y  $\text{Co}\{(\text{Me}_2\text{Ac}_2\text{H}_2\text{maltmen})\}$  (4-PyOLi). Estos TECs, junto con IA-3, son descritos en la patente comúnmente asignada de EE.UU. 6.183.709 y en las solicitudes copendientes comúnmente asignadas de patente de EE.UU. S/N 09/458.066 (Zhang et al.) y S/N 09/725.845 (Zhang et al.).

En el procedimiento de PSA de esta invención también podría usarse cualquier carbono activado que tuviera una densidad aparente en el intervalo de 0,40-0,72 g/cm<sup>3</sup>. Además, en el procedimiento de PSA de esta invención podrían usarse varias zeolitas intercambiadas con iones. Ejemplos incluyen zeolitas que tienen una relación de sílice a alúmina en el intervalo de 2,0 a 2,5 con un alto contenido de intercambio de cationes (por ejemplo, > 80%, preferiblemente > 90%). Tales zeolitas incluyen zeolitas CaX, Na-Y, Zn-Y, Li-X, 13X y 5A muy intercambiadas con relaciones de sílice a alúmina de 2,0 a 2,5.

Asimismo, la capa/zona de zeolita de cada lecho podría ser reemplazada por múltiples capas de diferentes adsorbentes. Por ejemplo, la capa de zeolita podría sustituirse por una capa adsorbente compuesta que contenga diferentes materiales adsorbentes posicionados en zonas separadas en las cuales las condiciones de temperatura favorezcan el rendimiento de adsorción del material adsorbente particular en las condiciones de proceso aplicables en cada zona. Notaro et al., en la patente de EE.UU. n° 5.674.311, dan más detalles sobre el diseño de capas adsorbentes compuestas.

La tabla 1 muestra la composición del gas de alimentación de la PSA cuando la unidad de aplicación de helio es una unidad de atomización de metales y para reciclar el gas residual de la PSA al procedimiento de PSA se usa una unidad de membranas aguas abajo de la PSA.

Tabla 1: Especificaciones típicas del gas producto y de alimentación de la PSA usando un procedimiento de recuperación de helio con una unidad de atomización de metales

Impureza	Especificación del gas de alimentación	Especificación del gas producto
N <sub>2</sub>	2,5% en moles	< 5 ppmv
O <sub>2</sub>	1,0% en moles	< 10 ppmv
H <sub>2</sub> O	0,2% en moles	< 50 ppmv
CO <sub>2</sub>	0,262% en moles	< 5 ppmv
Helio	96,04% en moles	> 99,999% en moles

El sistema de recuperación de helio de la invención que usa una PSA que al menos tiene tres capas de adsorbentes en cada adsorbedor como se describió anteriormente, procesa más gas de alimentación por unidad de peso de adsorbente a una relación P/F (purga a alimentación) dada que los sistemas de PSA de la técnica anterior. Esto es porque los otros sistemas de la técnica anterior usaban múltiples unidades de PSA o más lechos adsorbentes en la PSA (véase, por ejemplo, Stoner et al y D'Amico et al citados anteriormente). El sistema de la invención ofrece una eficiencia superior a la de la técnica anterior ya que los adsorbentes usados tienen mayores cargas diferenciales que los adsorbentes (típicamente 5A) usados en los sistemas de la técnica anterior. Esto se ilustra en las figuras 2-6 que comparan las isotermas de adsorbentes usados en la presente invención con las isotermas de los materiales de la técnica anterior.

Dada esta eficiencia, la cantidad de adsorbente requerida (por ejemplo, el factor del tamaño de lecho) se reduce por un factor de 25-50% en comparación con los procedimientos de la técnica anterior. Esta reducción del factor tamaño del lecho da lugar a volúmenes vacíos más pequeños. Consecuentemente, durante la regeneración del lecho se pierde menos helio y se consigue una mayor recuperación de helio.

El uso preferido de una capa adicional de adsorbente zeolita VSA6 o CaX aguas arriba de una capa selectiva para el oxígeno da lugar a una mayor recuperación de helio en relación al carbono activado usado en los procedimientos de recuperación de helio de la técnica anterior anteriormente mencionados. Esto es porque la mayor capacidad de carga de N<sub>2</sub> de la zeolita VSA6 o CaX en la capa aguas arriba y la mayor capacidad de carga de O<sub>2</sub> en la capa aguas abajo de cada lecho da a los adsorbentes IA-3 y VSA6 o CaX una eficiencia superior respecto al adsorbente basado en carbono activado usado en los procedimientos de PSA de la técnica anterior que usan carbono activado y zeolita 5A (H-15) para la recuperación de helio.

La mayor recuperación del procedimiento de PSA da lugar a una disminución de la cantidad de gas residual de la PSA que es reciclado a la membrana y finalmente se retorna a la alimentación de la PSA. Además, debido a la reducción de la cantidad del gas reciclado, el consumo de energía y el coste variable del compresor de reciclado se reducen significativamente en el procedimiento de recuperación de helio de la invención.

La invención se describirá más con referencia al procedimiento de PSA de cuatro lechos mostrado en la figura 1. La

unidad de membrana usada en el procedimiento de recuperación de helio está extensamente documentada en la técnica previa anteriormente mencionada (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. 5.632.803).

La figura 1 muestra cuatro lechos adsorbentes (B1, B2, B3 y B4) y las válvulas y conductos asociados que se usarán para ilustrar la mayor eficiencia del procedimiento de PSA de esta invención. Con referencia a la figura 1, el procedimiento de PSA usado en la unidad de recuperación de helio es descrito en un ciclo de PSA completo, y la válvula de conmutación y las etapas de PSA se dan en las tablas 2 y 3, respectivamente. Las válvulas PV son válvulas de posición que controlan el flujo de gas en los conductos de una manera bien conocida en la técnica.

**Etapas 1 (AD1):** El lecho 1 (B1) está en la primera etapa de adsorción (AD1) mientras que el lecho 2 (B2) está experimentando evacuación en contracorriente (BD), el lecho 3 (B3) está experimentando la primera etapa de ecuilización descendente (EQ1DN) y el lecho 4 (B4) está experimentando la segunda etapa de ecuilización ascendente (EQ2UP).

**Etapas 2 (AD2):** El lecho 1 está en la segunda etapa de adsorción (AD2) y también está suministrando gas producto al lecho 4 que está experimentando la primera etapa de presurización del producto (PP1). Durante el mismo tiempo, los lechos 2, 3 y 4 están experimentando purga, despresurización en corriente directa y primera presurización del producto, respectivamente.

**Etapas 3 (AD3):** El lecho 1 está en la tercera etapa de adsorción (AD3) y también está suministrando gas producto al lecho 4 que está experimentando la segunda etapa de presurización del producto (PP2). Durante el mismo tiempo, los lechos 2, 3 y 4 están experimentando la primera etapa de ecuilización ascendente (EQ1UP), la segunda ecuilización descendente (EQ2DN) y la segunda etapa de presurización del producto (PP2), respectivamente.

**Etapas 4 (EQ1DN):** El lecho 1 está experimentando la etapa de ecuilización descendente (EQ1DN) mientras que el lecho 2 recibe el gas del lecho 1 y está experimentando la segunda etapa de ecuilización ascendente ((EQ2UP). Los lechos 3 y 4 están ahora experimentando evacuación (BD) y la primera etapa de adsorción (PP1), respectivamente.

**Etapas 5 (PPG):** El lecho 1 está experimentando la etapa de despresurización en corriente directa para proporcionar gas de purga (PPG) al lecho 3, mientras que los lechos 2 y 4 están experimentando la primera presurización del producto (PP1) y la segunda etapa de adsorción (AD2), respectivamente.

**Etapas 6 (EQ2DN):** El lecho 1 experimenta una segunda etapa de ecuilización descendente (EQ2DN) enviando gas de ecuilización a baja presión al lecho 3 que está experimentando la primera etapa de ecuilización ascendente (EQ1UP). Los lechos 2 y 4 están experimentando la segunda presurización del producto (PP2) y la tercera etapa de adsorción, respectivamente.

**Etapas 7 (BD):** Los lechos 1 y 3 experimentan evacuación en contracorriente (BD) y la primera etapa de adsorción (AD1), respectivamente. Durante este tiempo, los lechos 3 y 4 están experimentando ecuilización lecho a lecho, es decir, los lechos 3 y 4 están experimentando las etapas de segunda ecuilización ascendente (EQ2UP) y primera ecuilización descendente (EQ1DN), respectivamente.

**Etapas 8 (PG):** El lecho 1 está ahora recibiendo gas de purga (PG) del lecho 4, y los lechos 2 y 3 están experimentando la segunda etapa de adsorción y la primera etapa de presurización del producto (PP1), respectivamente.

**Etapas 9 (EQ1UP):** El lecho 1 está experimentando la primera etapa de ecuilización ascendente (EQ1UP) recibiendo gas de ecuilización a baja presión desde el lecho 4 que está experimentando la segunda etapa de ecuilización descendente ((EQ2DN). Durante el mismo tiempo, los lechos 2 y 3 están experimentando la tercera etapa de adsorción (AD3) y la segunda presurización del producto (PP2) y, respectivamente.

**Etapas 10 (EQ2UP):** El lecho 1 está experimentando la segunda etapa de ecuilización ascendente (EQ2UP) recibiendo gas de ecuilización a alta presión desde el lecho 2 que está experimentando la primera etapa de ecuilización descendente ((EQ1DN). Durante el mismo tiempo, los lechos 3 y 4 están experimentando la primera etapa de adsorción (AD1) y la etapa de evacuación en contracorriente, respectivamente.

**Etapas 11 (PP1):** El lecho 1 está recibiendo el primer gas de presurización de producto (PP1) del lecho 3 que está también en la segunda etapa de adsorción (AD2) mientras que el lecho 2 está experimentando la etapa de despresurización en corriente directa para proporcionar gas de purga (PPG) al lecho 4.

**Etapas 12 (PP2):** El lecho 1 está recibiendo el segundo gas de presurización de producto (PP2) del lecho 3 que está también en la tercera etapa de adsorción (AD3). Durante este tiempo, el lecho 2 experimenta una segunda etapa de ecuilización ascendente (EQ2DN) enviando gas de ecuilización a baja presión al lecho 4 que está experimentando la primera etapa de ecuilización ascendente (EQ1UP).

La lógica de la válvula de conmutación para el procedimiento de PSA de cuatro lechos de la figura 8 se muestra en la tabla 2, y la duración de cada etapa en el ciclo de PSA en la tabla 3. Sin embargo, debe advertirse que el ciclo de



5 PSA de doce etapas sólo se usa para ilustrar la mayor eficiencia del procedimiento de PSA conseguida reemplazando los adsorbentes convencionales basados en carbono usados en la técnica anterior con una disposición estratificada de adsorbentes para separar varias clases de impurezas. Además, las capas superiores (capas 3 & 4) se usan principalmente para la separación de concentraciones traza de impurezas, mientras que las capas aguas arriba (alúmina y carbones activados) se usan para la separación de las impurezas de mayor concentración. Además, también pueden usarse otros ciclos PSA para mostrar la mayor eficiencia del procedimiento de PSA sin desviarse del alcance de esta invención.

10 Adviértase a partir de las tablas 2 y 3 que los cuatro lechos operen en paralelo y que durante 1/4 del tiempo total del ciclo uno de los lechos está en la etapa de adsorción, mientras que los otros lechos están experimentando eualización de presión, purga, evacuación, o presurización del producto.

**Tabla 2: Válvula de conmutación de PSA de cuatro lechos para H2 (O = ABIERTA, C = CERRADA)**

<b>Etapas</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
<b>Lecho 1 (BD1)</b>	AD1	AD2	AD3	EQ1 DN	PPG	EQ2 DN	BD	PG	EQ1 UP	EQ2 UP	PP1	PP2
<b>Lecho 2 (BD2)</b>	BD	PG	EQ1 UP	EQ2 UP	PP1	PP2	AD1	AD2	AD3	EQ1 DN	PPG	EQ2 DN
<b>Lecho 3 (BD3)</b>	EQ1 DN	PPG	EQ2 DN	BD	PG	EQ1 UP	EQ2 UP	PP1	PP2	AD1	AD2	AD3
<b>Lecho 4 (BD4)</b>	EQ2 UP	PP1	PP2	AD1	AD2	AD3	EQ1 DN	PPG	EQ2 DN	BD	PG	EQ1 UP
<b>Válvula nº</b>												
14	O	O	O	C	C	C	C	C	C	C	C	C
15	C	C	C	C	C	C	O	O	O	C	C	C
16	C	C	C	C	C	C	C	C	C	O	O	O
17	C	C	C	O	O	O	C	C	C	C	C	C
18	O	O	C	O	O	C	O	O	C	O	O	C
19	C	C	C	C	C	C	O	O	C	C	C	C
20	O	O	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
21	C	C	C	O	O	C	C	C	C	C	C	C
22	C	C	C	C	C	C	C	C	C	O	O	C
23	C	O	O	C	O	O	C	O	O	C	O	O
24	O	O	O	C	C	C	C	C	C	C	C	C
25	C	C	C	C	C	C	O	O	O	C	C	C
26	C	C	C	C	C	C	C	C	C	O	O	O
27	C	C	C	O	O	O	C	C	C	C	C	C
28	C	C	C	C	O	O	C	O	O	C	C	C
29	C	O	O	C	C	C	C	C	C	C	O	O
30	C	O	O	C	O	O	C	C	C	C	C	C
31	C	C	C	C	C	C	C	O	O	C	O	O
32	C	C	C	O	C	C	C	C	C	O	O	O
33	C	C	C	O	O	O	C	C	C	O	C	C
34	O	C	C	C	C	C	O	O	O	C	C	C
35	O	O	O	C	C	C	O	C	C	C	C	C

Tabla 3: Intervalo de tiempo y secuencia de etapas del ciclo de PSA

Etapa número	Tiempo, intervalo	LECHO N° 1	LECHO N° 2	LECHO N° 3	LECHO N° 4
1	0-12	AD1	BD	EQ1DN	EQ2UP
2	12-30	AD2/PP1	PG	PPG	PP1
3	30-42	AD3/PP2	EQ1UP	EQ2DN	PP2
4	42-54	EQ1DN	EQ2UP	BD	AD1
5	54-72	PPG	PP1	PG	AD2/PP1
6	72-84	EQ2DN	PP2	EQ1UP	AD3/PP2
7	84-96	BD	AD1	EQ2UP	EQ1DN
8	96-114	PG	AD2/PP1	PP1	PPG
9	114-126	EQ1UP	AD3/PP2	PP2	EQ2DN
10	126-138	EQ2UP	EQ1DN	AD1	BD
11	138-156	PP1	PPG	AD2/PP1	PG
12	156-168	PP2	EQ2DN	AD3/PP2	EQ1UP

AD1 = Primera etapa de adsorción

AD2/PP1 = Segunda etapa de adsorción/Primera presurización del producto

5 AD3/PP2 = Tercera etapa de adsorción/Segunda presurización del producto

EQ1DN = Primera ecualización descendente

PPG = Proporción del gas de purga

EQ2DN = Segunda ecualización descendente

BD = Evacuación

10 PG = Purga

EQ1UP = Primera ecualización ascendente

EQ2UP = Segunda ecualización ascendente

PP1 = Primera presurización del producto

PP2 = Segunda presurización del producto

15 Los datos presentados más adelante ilustran los beneficios del sistema/procedimiento de la invención. Se advierte que aunque ambos ejemplos están dentro del alcance de la invención, el ejemplo de la tabla 4 ilustra una realización más preferida.

20 La tabla 4 da un ejemplo de las condiciones de operación y de la eficiencia del procedimiento de PSA usando cuatro capas de adsorbentes (como se describió anteriormente con referencia a la fig. 2) (alúmina, carbono activado, zeolita e IA-3) en cada adsorbedor y siguiendo el procedimiento de PSA de cuatro lechos anteriormente descrito con referencia a la figura 8. En este ejemplo no limitante, la primera capa es alúmina, la segunda capa es carbono activado, la tercera capa es zeolita VSA6 y la cuarta capa es IA-3.

25 La tabla 5 muestra una realización alternativa del caso de la invención que usa tres capas de adsorbentes (alúmina, carbono activado y zeolita) y las mismas condiciones de operación del procedimiento de PSA que se usaron para el ejemplo de la tabla 4. Comparando las tablas 4 & 5, se aprecia una reducción significativa del factor de tamaño total del lecho y una mayor recuperación de helio para el caso de usar IA-3 (tabla 4) con relación al caso de no usar IA-3 (tabla 5).

En las tablas, los símbolos tienen el siguiente significado: TPD = toneladas por día de helio, kPa = 1000 Pa = unidad S.I. de la presión (1,0 atm = 101,323 kPa), s = unidad de tiempo en segundos. Asimismo, en las tablas, el

5 adsorbente selectivo de nitrógeno en el equilibrio es VSA6, y el adsorbente selectivo de oxígeno en el equilibrio es IA3. Los resultados mostrados en las tablas corresponden a los casos en los que el gas residual de la PSA, obtenido durante las etapas de regeneración del ciclo de PSA, es alimentado a una unidad de membranas como se describió anteriormente. El permeado de la unidad de membranas se recicla a la alimentación de la PSA. Así, la alimentación de la PSA es una combinación del gas agotado, que deja la aplicación que usa helio, y el gas de reciclado de la unidad de membranas. Asimismo, en el extremo aguas arriba del procedimiento de PSA se colocó una unidad de separación de hidrógeno.

Tabla 4

10 Los resultados mostrados a continuación se obtuvieron de los resultados de simulación de PSA usando una mezcla de alimentación de: He 96,037%, CO<sub>2</sub> 0,263%, H<sub>2</sub>O 0,20%, O<sub>2</sub> 1,0% y N<sub>2</sub> 2,5%. Asimismo, en la tabla, el factor de tamaño del lecho es la cantidad total de adsorbentes por tonelada de He producido por día.

Tiempo del ciclo (s)	168
Adsorbente en la primera capa de lecho	Alúmina
Cantidad de alúmina (kg/TPD He)	$1,4824 \times 10^2$
Adsorbente en la segunda capa de lecho	Carbono activado
Cantidad de carbono activado (kg/TPD He)	$2,9051 \times 10^2$
Adsorbente en la tercera capa de lecho	VSA 6
Cantidad de zeolita VSA6 (kg/TPD He)	$3,9883 \times 10^2$
Adsorbente en la cuarta capa de lecho	IA-3
Cantidad de IA-3 (kg/TPD He)	$0,5319 \times 10^2$
Alta presión	$1,312 \times 10^3$ kPa
Baja presión	$1,05 \times 10^2$ kPa
Flujo de alimentación	$2,9027 \times 10^{-2}$ kmol/s.m <sup>2</sup>
Pureza del hidrógeno	> 99,999%
Recuperación de helio por paso en PSA	72%
Recuperación de helio en PSA/membrana	> 98%
Factor de tamaño total del lecho (kg/TPD He)	$0,8908 \times 10^3$
Temperatura	316 K

Tabla 5

15 Los resultados mostrados a continuación se obtuvieron de los resultados de simulación de PSA usando una mezcla de alimentación de: He 96,037%, CO<sub>2</sub> 0,263%, H<sub>2</sub>O 0,20%, O<sub>2</sub> 1,0% y N<sub>2</sub> 2,5%. Asimismo, en la tabla, el factor de tamaño del lecho es la cantidad total de adsorbentes por tonelada de He producido por día.

Tiempo del ciclo (s)	168
Adsorbente en la primera capa de lecho	Alúmina
Cantidad de alúmina (kg/TPD He)	$1,4824 \times 10^2$
Adsorbente en la segunda capa de lecho	Carbono activado
Cantidad de carbono activado (kg/TPD He)	$2,9051 \times 10^2$
Adsorbente en la tercera capa de lecho	VSA 6
Cantidad de zeolita VSA6 (kg/TPD He)	$0,6381 \times 10^3$
Adsorbente en la cuarta capa de lecho	Ninguno
Cantidad de IA-3 (kg/TPD He)	0,0
Alta presión	$1,312 \times 10^3$ kPa
Baja presión	$1,05 \times 10^2$ kPa
Flujo de alimentación	$2,9027 \times 10^{-2}$ kmol/s.m <sup>2</sup>
Pureza del hidrógeno	> 99,999%
Recuperación de helio por paso en PSA	60%
Recuperación de helio en PSA/membrana	> 95%
Factor de tamaño total del lecho (kg/TPD He)	$1,0769 \times 10^3$
Temperatura	316 K

Con referencia a la figura 9 se describirá una realización alternativa.

- 5 Se suministra gas helio (que típicamente tienen una pureza de 99.999% en moles) a una aplicación 6 de un depósito 8 de lastre de producto vía el conducto 8a. Se suministra un gas de puesta en marcha al depósito 8 de lastre vía el conducto 9b a partir de la fuente 9. La aplicación introducirá en el helio cantidades variables de impurezas de la corriente. Este helio contaminado (que, por ejemplo, tiene una pureza de 99%) se separa de la aplicación como una corriente de gas "usado". El gas usado se dirige, si es necesario, a través de un sistema opcional de separación de hidrógeno (este sistema de separación de hidrógeno se ilustra en la figura 1). El gas se recoge a continuación mediante el compresor 4 de alimentación de la PSA y se recicla al sistema de recuperación (que incluye al menos la unidad 6 de PSA) vía el conducto 4a para su limpieza antes de ser dirigido al depósito 8 de lastre de producto para reutilizar. Parte del gas usado recogido de la aplicación es demasiado rico en impurezas para que el sistema de reciclado lo trate y por lo tanto tiene que purgarse como un residuo vía el conducto 10 más que reciclarse. El gas perdido en esta etapa de purga es reemplazado con helio de una fuente 9 vía el conducto 9a. Periódicamente, los lechos adsorbentes de la PSA necesitarán ser regenerados. Este procedimiento de regeneración crea una corriente residual rica en hidrógeno.
- 10
- 15 Para efectuar una mayor recuperación, la corriente residual de la PSA se recicla, vía el conducto 6b y un depósito 10 opcional de compensación, directamente al compresor 4 de alimentación a la PSA vía la línea 500 cuando la concentración de impurezas es baja. El reciclado del gas residual de la PSA provoca que las concentraciones de impurezas en esta corriente de reciclado se acumulen tras sucesivos ciclos. En este momento, estas impurezas alcanzarán una concentración que excederá la capacidad de los depósitos de los adsorbentes de la PSA. Un analizador monitoriza la corriente residual respecto a este límite superior en la posición A de la figura 8. Cuando este punto de consigna superior se alcanza, la mayoría de la corriente de gas residual de la PSA se redirige vía la línea 10a al compresor 200 y a continuación a la membrana 7. La membrana rechaza rápidamente las impurezas de la corriente residual de la PSA vía la línea 300, enriqueciendo en helio a la corriente residual 400 reciclada. Cuando el analizador de la posición A indica que el punto de consigna inferior de impurezas ha sido alcanzado, la capacidad del compresor de membrana se reduce y la mayoría de la corriente de gas residual de la PSA se dirige otra vez vía la línea 500 y otros conductos al lado de succión del compresor 4 de alimentación a la PSA.
- 20
- 25 El sistema mantiene el ritmo con la demanda de la aplicación monitorizando la presión de succión del compresor de alimentación a la PSA en la posición B. Altos caudales de uso en la aplicación conducen a mayores cantidades de helio usado en la entrada del compresor de la PSA. Esto da lugar a una mayor presión de entrada, la mayor presión de entrada causará que el compresor aumente la capacidad en un esfuerzo de reducir la presión de entrada. Esto genera helio adicional para la aplicación. La caída de la presión de succión sirve para disminuir la capacidad del compresor teniendo así el efecto opuesto sobre el producto de helio disponible. Si se aumenta, la producción del compresor no proporciona suficiente helio para mantener el punto de consigna de la presión de suministro del depósito de lastre, el sistema añadirá automáticamente gas de reposición (de la fuente 9) a la entrada del compresor de alimentación a la PSA vía la línea 9a. La adición de gas servirá para aumentar la presión de entrada más, provocando así que el compresor aumente su capacidad más, lo que hace que esté disponible producto adicional para el depósito de lastre. La integridad del sistema está asegurada monitorizando la pureza del producto a través de un analizador localizado en la posición C de la figura 1.
- 30
- 35 El sistema de recuperación de la invención es capaz de procesar corrientes de gas helio contaminadas de una o más aplicaciones. Por ejemplo, un procedimiento de recuperación puede operar con uno o más hornos. Sin embargo, para una fiabilidad máxima, el sistema de recuperación puede tener un sistema de recuperación independiente para cada aplicación con lazos cruzados entre los sistemas como se muestra en la figura 9. La o las unidades de membrana 7' y 7'' pueden no ser necesarias cuando la recuperación por paso en la PSA es alta (> 90%). Sin embargo, siempre que la recuperación del procedimiento de PSA se considere demasiado baja (por ejemplo, menor que 90%), entonces se prefiere el uso de una unidad de membrana para conservar más que 90% del gas (por ejemplo, helio).
- 40
- 45 El sistema de recuperación de helio mostrado en la figura 9 tiene la flexibilidad de usar un sistema de PSA para cada aplicación con lazos cruzados para permitir que cualquier aplicación use cualquier PSA. Advuértase que debido a que los números de referencia se refieren a componentes similares como en las figuras 1 a 8, se identifican como 1' y 1'' (por ejemplo, para la aplicación).
- 50 Los procedimientos de recuperación para cada aplicación/sistema de recuperación operan esencialmente de la misma manera que en las figuras 1 y/u 8, siendo la diferencia que no se requiere una aplicación específica (1' ó 1'') para operar en unión con un sistema de recuperación específico (por ejemplo, una unidad de PSA y/o membrana específica).
- 55 Las aplicaciones 1' y 1'' pueden operar bajo presión positiva o subambiental. El gas residual de cada aplicación 1' y 1'' pasaría vía los conductos 1a' y 1a'' a través de una bomba de vacío 3', 3'' (si se trabaja a presión subambiental) vía los conductos 3a' y 3a'', y una o más válvulas de control 32', 32'' vía uno o más conductos 32a al lado de succión de un compresor 4', 4'' y/o 4'''. El compresor tendría un bucle baipás tal que cuando el número de aplicaciones disminuyera, las válvulas del baipás (por ejemplo 32', 32'', 33', 33'', 33''', 34' y 35', 35'') del compresor se abrieran para mantener una descarga constante del compresor.
- 60

Por tanto, si sólo se usara la aplicación 1' y el compresor 4', las válvulas 32' y 32" se cerrarían y la 35' se abriría. Además, dependiendo de la unidad de PSA (6' ó 6") a usar, una o más válvulas 34' ó 34" se abrirían para permitir que el gas fluyera a través de los conductos 33a', 33a", 34' ó 33", dependiendo del bucle del procedimiento de reciclado deseado.

5 El gas se pasa del o de los compresores de reciclado (4', 4", 4''') a uno o más de los sistemas 5' y 5" opcionales de separación de hidrógeno, si es necesario, y a uno o más de los purificadores 6' y 6" de PSA como se describió anteriormente. El gas helio purificado se retorna a las aplicaciones 1' y/o 1" vía los conductos 6a' y/o 6a", los depósitos de lastre 8' y/o 8" y los conductos 8a' y/o 8a". El gas residual es parcialmente purgado vía los conductos 11' y 11" (si es aplicable) pasando el resto vía las líneas 6b' y/o 6b" a través de depósitos 10' y 10" opcionales de compensación a las unidades 7' y 7" opcionales de membrana, si es aplicable. El refinado empobrecido en helio se separa de la membrana vía los conductos 300' y/o 300". El gas enriquecido en helio de la membrana se recicla vía las líneas 400' y/o 400" a través de uno o más compresores 4', 4" y/o 4''' a las unidades de adsorción (6', 6").

10 Se advierte que el suministro 9" puede usarse como fuente del gas de alimentación original de la aplicación (vía las líneas 9b' y/o 9b" y la válvula 37 abierta) de la misma manera que en las figuras 1 y/u 8; y como gas de reposición para reemplazar la pérdida de gas en el procedimiento (por ejemplo, por purga) vía las líneas 9a" de manera similar a la de las figuras y/u 8.

15 Aunque el anterior procedimiento de PSA se trata en relación con la recuperación de helio, las características clave anteriormente mencionadas también podrían extenderse a otros procedimientos de separación, por ejemplo a la recuperación de gases nobles, la producción de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> a partir de de gas de síntesis u otras fuentes que contengan H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en la alimentación, o en otros procedimientos de PSA para la coproducción de H<sub>2</sub> y CO.

20 El nuevo procedimiento de recuperación de helio es capaz de separar contaminantes del aire, hidrógeno y material en partículas de varias aplicaciones. El sistema de recuperación es único porque el hidrógeno en la corriente de reciclado se mantiene en un mínimo operando el lecho de catalizador en la unidad de separación de hidrógeno con exceso de oxígeno.

25 En la unidad de recuperación pueden incluirse operaciones unitarias adicionales cuando sea necesario para separar otros contaminantes, por ejemplo, metales o sales de metales de helio agotado/usado que sale de algunas aplicaciones, por ejemplo, un horno de atomización que produce polvos. Tales operaciones (por ejemplo, el uso de carcasas o filtros de mangas) son bien conocidas por los expertos en la técnica.

30 Asimismo, en los procedimientos híbridos de la técnica anterior (por ejemplo PSA & membrana) el reciclado de la corriente de gas residual de la unidad de PSA a la de membrana ocurre intermitentemente sobre la base de la composición del gas residual obtenido durante la regeneración de los lechos de PSA. Sin embargo, en la presente invención (con referencia a las figuras 1 y/u 8) una fracción del helio que entra en el tanque 10 de compensación (aguas arriba de la membrana y aguas abajo del extremo por donde sale el residuo de la PSA) puede purgarse continuamente para equilibrar la cantidad de impurezas en el sistema total, impurezas que proceden de la aplicación de helio. Puesto que el gas residual de la PSA 6 pasa a través del depósito 10 de compensación, luego por la membrana 7, luego retrocede al lado de succión del compresor 4 de reciclado, la unidad de PSA concentrará las impurezas de 10 a 10.000 veces más que cuando salieron de la aplicación 1. Por tanto, la cantidad de helio desechada vía las líneas 11 y 12 puede ser relativamente pequeña y se consigue una alta recuperación de helio (por ejemplo, mayor que 90% a 95%).

35 Aunque la invención se ha descrito con referencia a realizaciones específicas como ejemplos, se apreciará que se pretende cubrir todas las modificaciones y equivalentes.

40 La expresión "que comprende" se usa en la presente memoria como significado de "que incluye pero no se limita a", esto es, para especificar la presencia de características, números enteros, etapas o componentes mencionados como se contemplan en las reivindicaciones, pero sin excluir la presencia o adición de una o más de otras características, números enteros, etapas, componentes o grupos de los mismos.

45 Las características específicas de la invención se muestran en uno o más de los dibujos sólo por conveniencia, ya que cada característica puede combinarse con otras características según la invención. Los expertos en la técnica reconocerán realizaciones alternativas y se pretende que estén incluidas dentro del alcance de las reivindicaciones.

50

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un sistema de recuperación de gases que comprende una fuente de gas que tiene una concentración preseleccionada de un componente deseado (9), al menos una aplicación (1) que añade impurezas a dicho gas, y al menos un sistema (6) de adsorción que purifica dicho gas para producir un gas purificado para reutilizar en la aplicación (1), en el que dicho al menos un sistema de adsorción incluye al menos un lecho adsorbente (A) que tiene al menos tres capas de adsorbentes, **caracterizado porque** el sistema comprende además al menos una membrana (7) que produce un gas parcialmente purificado que tiene una mayor concentración de dicho componente deseado.
- 10 2. El sistema de recuperación de gases según la reivindicación 1, en el que la primera capa de adsorbente comprende un adsorbente selectivo de uno o más de agua y dióxido de carbono, la segunda capa de adsorbente comprende un adsorbente selectivo de uno o más de CO, CH<sub>4</sub>, dióxido de carbono y nitrógeno, y la tercera capa de adsorbente comprende un adsorbente selectivo de uno o más de nitrógeno y oxígeno.
- 15 3. El sistema de recuperación de gases según la reivindicación 2, en el que dicho lecho adsorbente además comprende una capa de un adsorbente selectivo del oxígeno.
4. El sistema de recuperación de gases según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que dicha primera capa de adsorbente comprende alúmina, dicha segunda capa de adsorbente comprende carbono activado y dicha tercera capa de adsorbente comprende una zeolita.
- 20 5. El sistema de recuperación de gases según la reivindicación 3, en el que dicho adsorbente selectivo del oxígeno es IA-3.
6. El sistema de recuperación de gases según la reivindicación 4, en el que dicha zeolita se selecciona del grupo que consiste en VSA6, zeolita CaX que tenga un intercambio de Ca mayor que 90%, LiX, H-15 y 5A.
7. El sistema de recuperación de gases según la reivindicación 4, en el que dicho carbono activado tiene una densidad aparente de 0,40 a 0,72 g/cm<sup>3</sup>.
- 25 8. El sistema de recuperación de gases según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que dicho al menos un sistema (6) de adsorción incluye cuatro lechos adsorbentes (A-D).
9. El sistema de recuperación de gases según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que dicho componente deseado se selecciona del grupo que consiste en los gases nobles.
10. El sistema de recuperación de gases según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que dicho componente deseado es helio, y dicha concentración preseleccionada es 99,999% en moles.
- 30 11. Un procedimiento para la recuperación de gases, procedimiento que comprende las etapas de:
  - a) proporcionar a una aplicación (1) un gas que tenga una concentración preseleccionada de un componente deseado;
  - b) añadir impurezas a dicho gas en dicha aplicación (1) para producir un gas impuro que tenga una menor concentración de dicho componente deseado;
  - 35 c) pasar dicho gas impuro a al menos un sistema (6) de adsorción que purifique dicho gas para producir un gas purificado que tenga dicha concentración preseleccionada de dicho componente deseado para reutilizar en la aplicación (1), en el que dicho al menos un sistema de adsorción incluye al menos un lecho adsorbente (A) que al menos tiene tres capas de adsorbentes,
 

**caracterizado porque** el procedimiento comprende además la etapa de:

  - 40 d) pasar una corriente residual que contenga el componente deseado que se produce en dicho al menos un sistema (6) de adsorción a través de una membrana (7) mediante lo cual se purifica y luego se recicla al al menos un sistema (6) de adsorción.
- 45 12. El procedimiento de recuperación de gases según la reivindicación 11, en el que dicho al menos un sistema de adsorción produce dicho gas residual que tiene una segunda concentración de dicho componente deseado la cual es menor que dicha concentración preseleccionada, y en el que dicho gas residual se recircula a través de dicho al menos un sistema de adsorción para su purificación, y en el que dicho gas recirculado purificado se proporciona a dicha aplicación.
- 50 13. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11-12, en el que dicho al menos un sistema de adsorción produce dicho gas residual que contiene dicho componente deseado, y en el que dicho gas residual se dirige a un sistema (7) de membrana el cual produce un gas parcialmente purificado que tiene una mayor concentración de dicho componente deseado que dicho gas residual, y en el que dicho gas parcialmente

purificado se combina con dicho gas impuro antes, el cual se pasa a continuación a través de dicho sistema de adsorción para su purificación.

14. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11-13, en el que dicho componente deseado es helio.
- 5 15. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11-14, en el que dicho sistema (6) de adsorción comprende cuatro lechos (A-D).
- 10 16. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11-15, en el que dicha primera capa adsorbente comprende un adsorbente selectivo de uno o más de agua y dióxido de carbono, la segunda capa de adsorbente comprende un adsorbente selectivo de uno o más de CO, CH<sub>4</sub>, dióxido de carbono y nitrógeno, y la tercera capa de adsorbente comprende un adsorbente selectivo de uno o más de nitrógeno y oxígeno.
17. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11-16, en el que dicho lecho adsorbente además comprende un adsorbente selectivo del oxígeno.
- 15 18. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11-17, en el que dicha primera capa de adsorbente comprende alúmina, dicha segunda capa de adsorbente comprende carbono activado y dicha tercera capa de adsorbente comprende una zeolita.
19. El procedimiento según la reivindicación 17, en el que dicho adsorbente selectivo del oxígeno es IA-3.
20. El procedimiento según la reivindicación 18, en el que dicha zeolita se selecciona del grupo que consiste en VSA6, zeolita CaX que tenga un intercambio de Ca mayor que 90%, LiX, H-15 y 5A.
- 20 21. El procedimiento según la reivindicación 18, en el que dicho carbono activado tiene una densidad aparente de 0,40 a 0,72 g/cm<sup>3</sup>.

Recuperación de helio de un horno de plasma

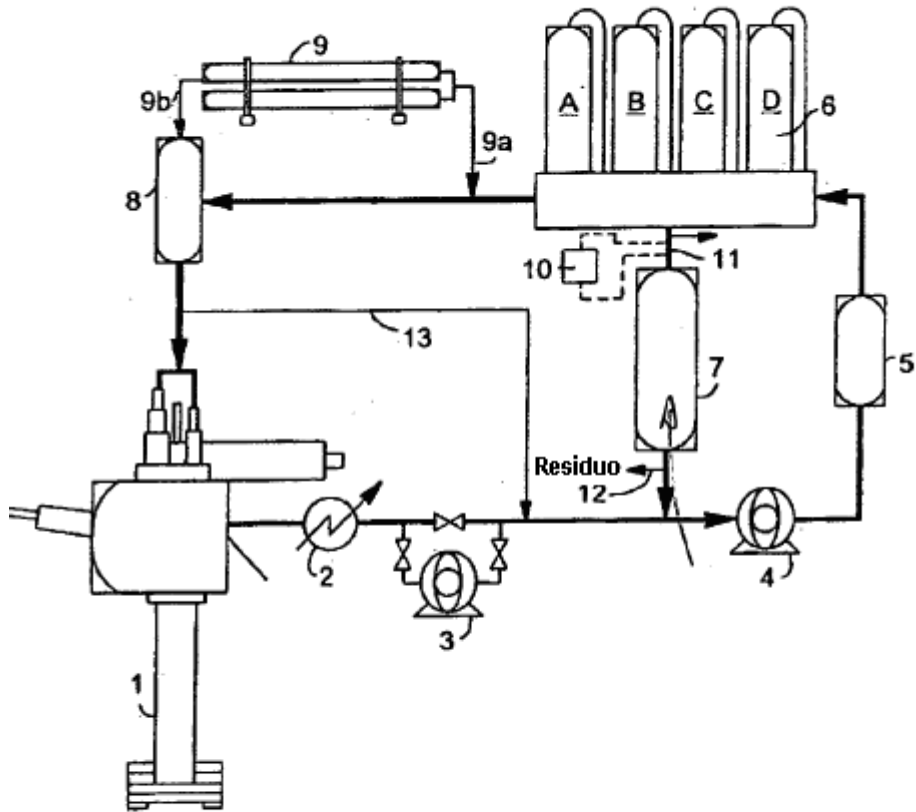
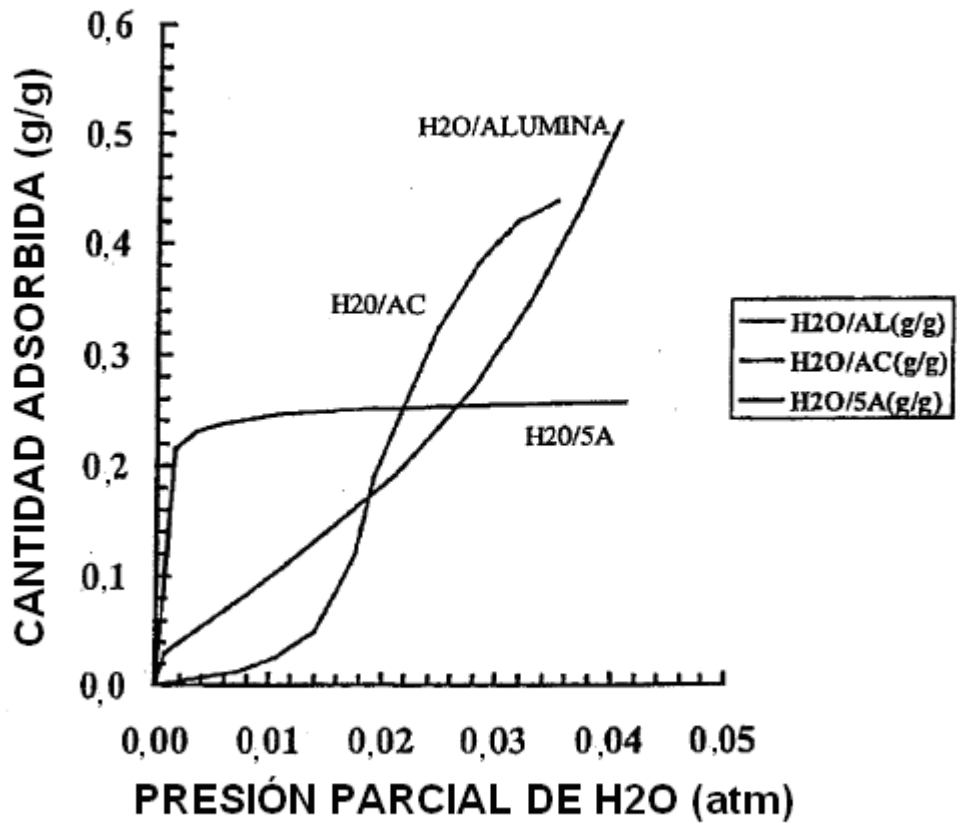


FIG. 1



Isotermas de adsorción de agua sobre carbono activado, zeolita 5A y alúmina a 300 K. Alúmina es la selección para la capa n° 1 en cada adsorbedor



**FIG. 2**

Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> sobre alúmina (Al). Adsorbente contenido en la capa n° 1 de cada adsorbedor

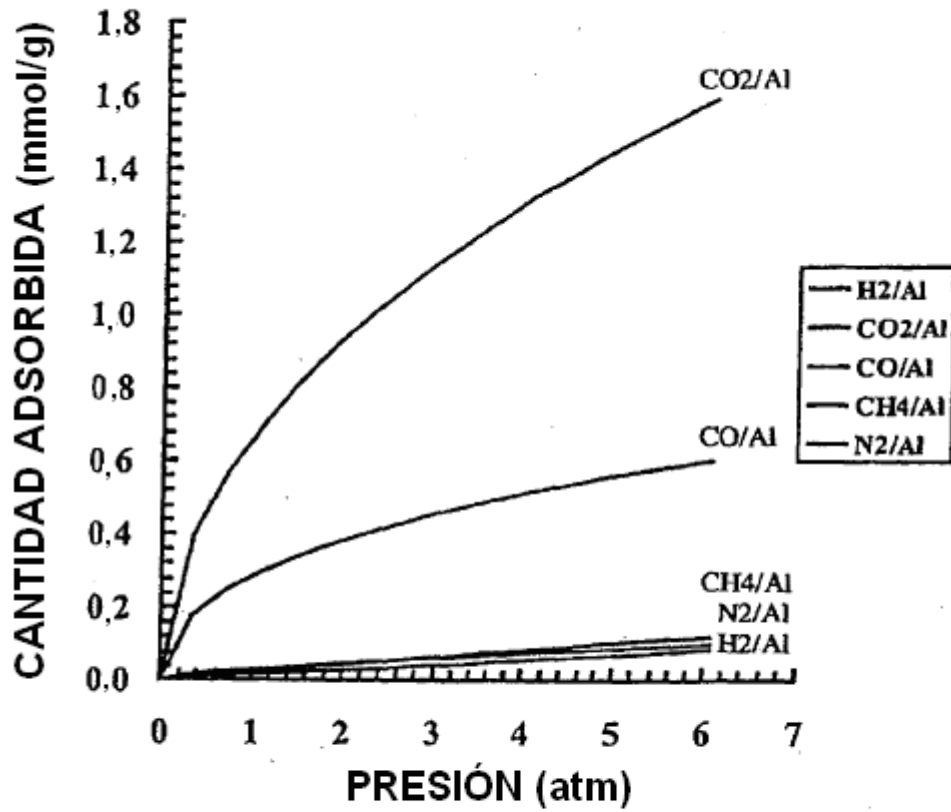


FIG. 3

Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> sobre carbono activado (AC). Adsorbente contenido en la capa n° 2 de cada adsorbedor

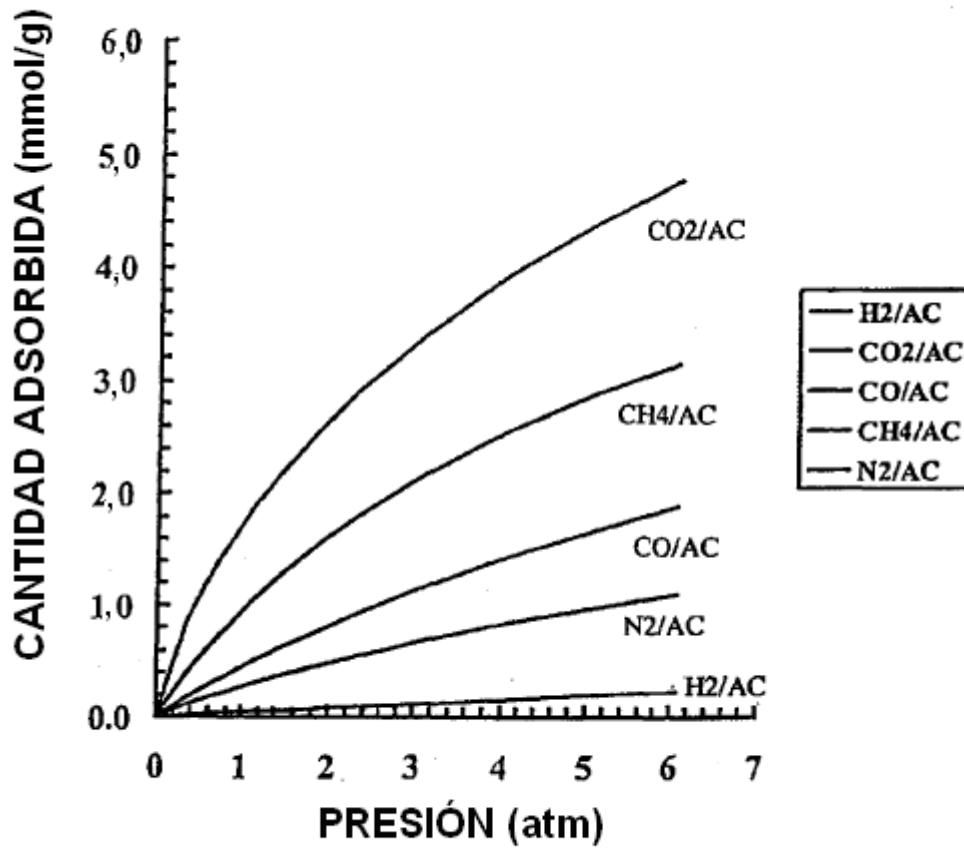
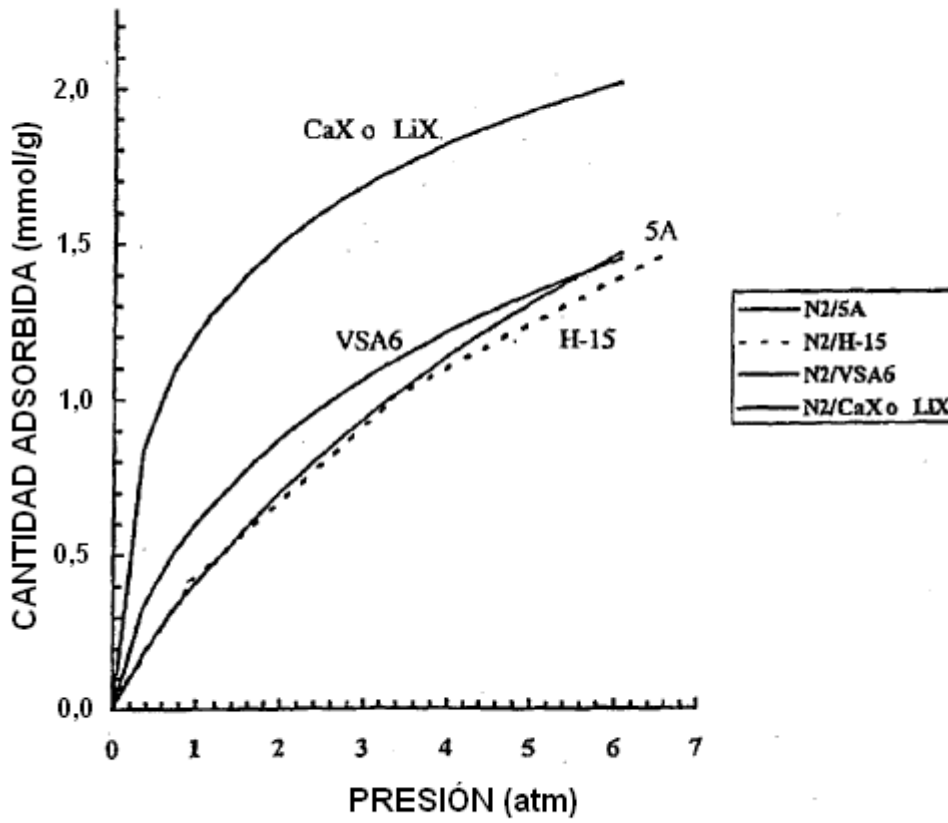


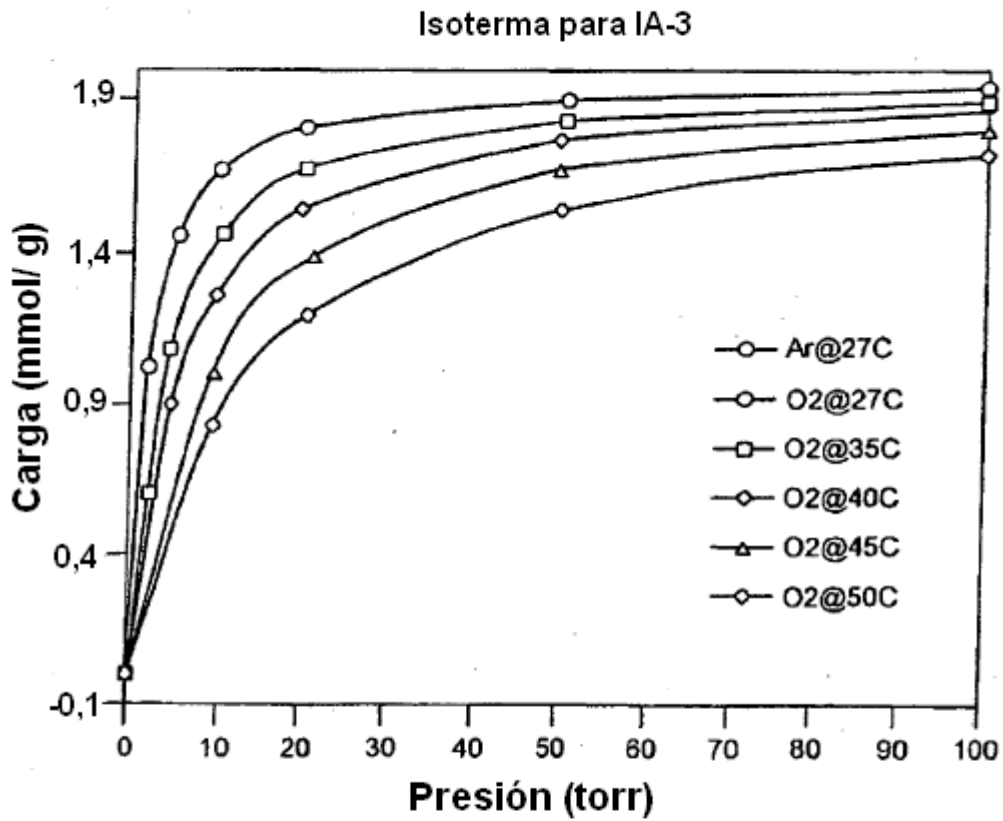
FIG. 4

Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> sobre zeolitas CaX, LiX, 5A, VSA6 y H015.  
 Adsorbente contenido en la capa nº 3 de cada adsorbedor



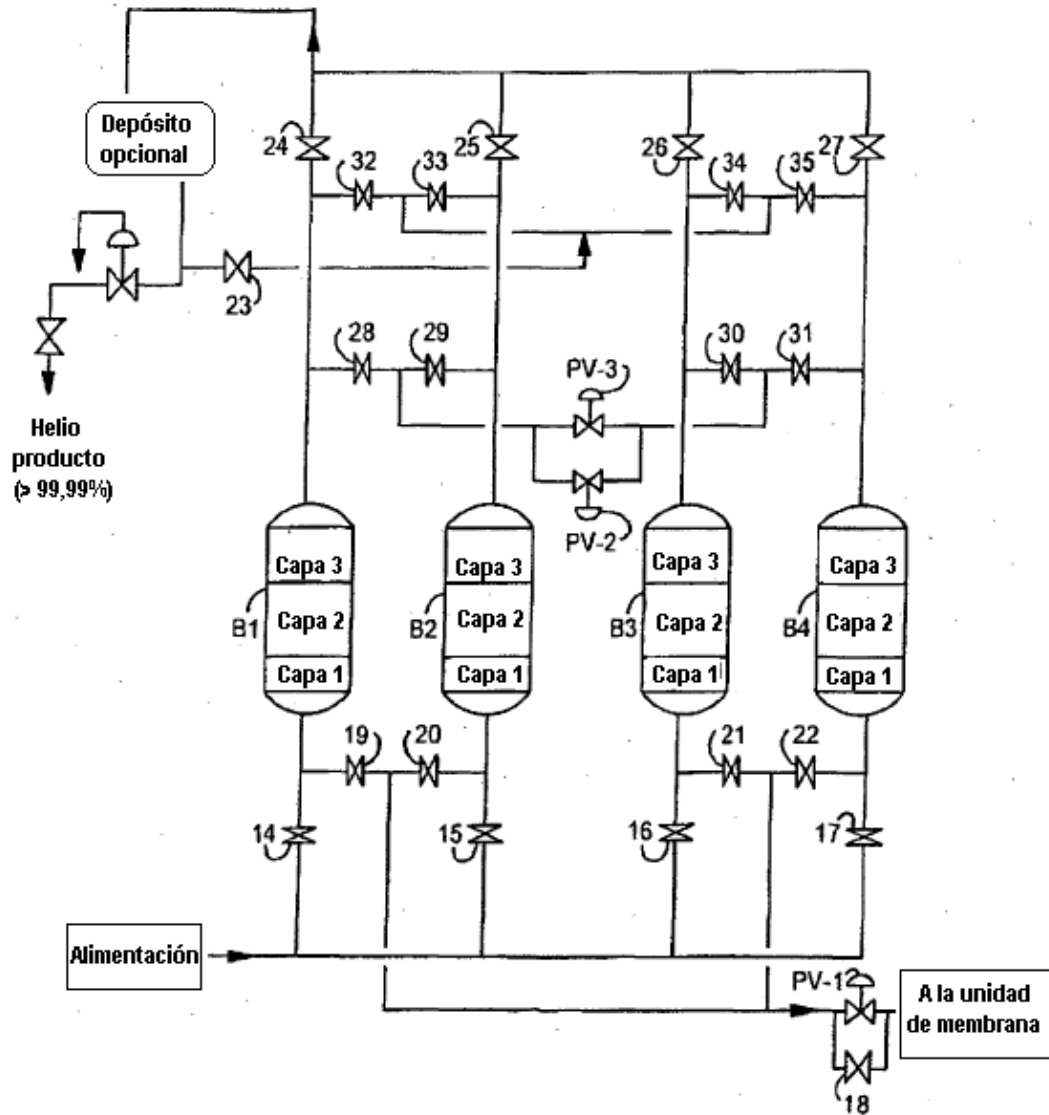
**FIG. 5**

Isotermas de adsorción de oxígeno y argón sobre adsorbente (IA-3) selectivo de oxígeno en el equilibrio. Contenido de adsorbente en la parte superior de la capa n° 3 en cada adsorbedor.



**FIG. 6**

**Procedimiento de PSA de cuatro lechos para recuperar helio usando tres capas de adsorbentes en cada lecho**



**FIG. 7**

Procedimiento de recuperación de helio que muestra la integración de las unidades de PSA y de membrana

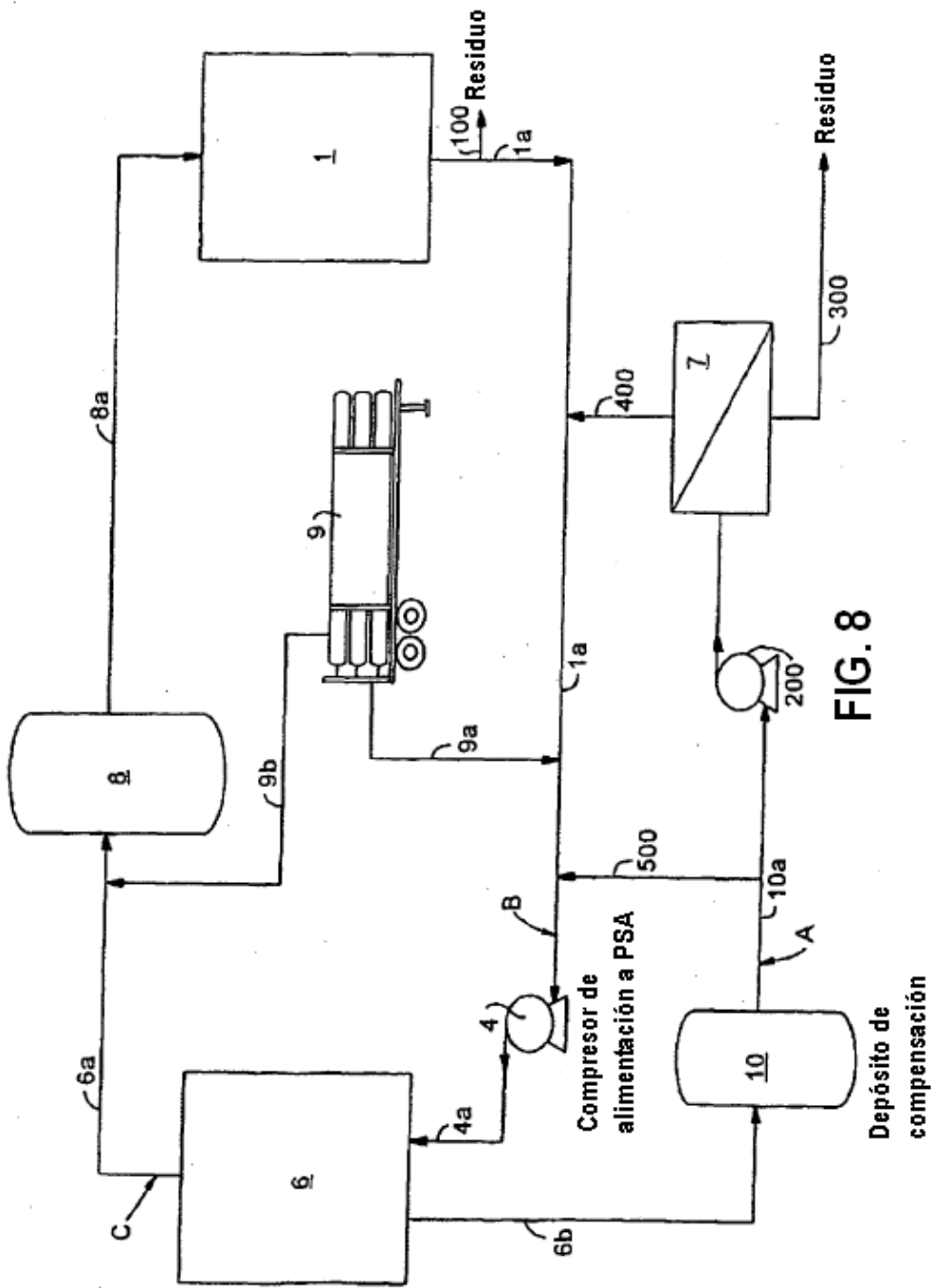


FIG. 8

Recuperación de helio con dos hornos de plasma

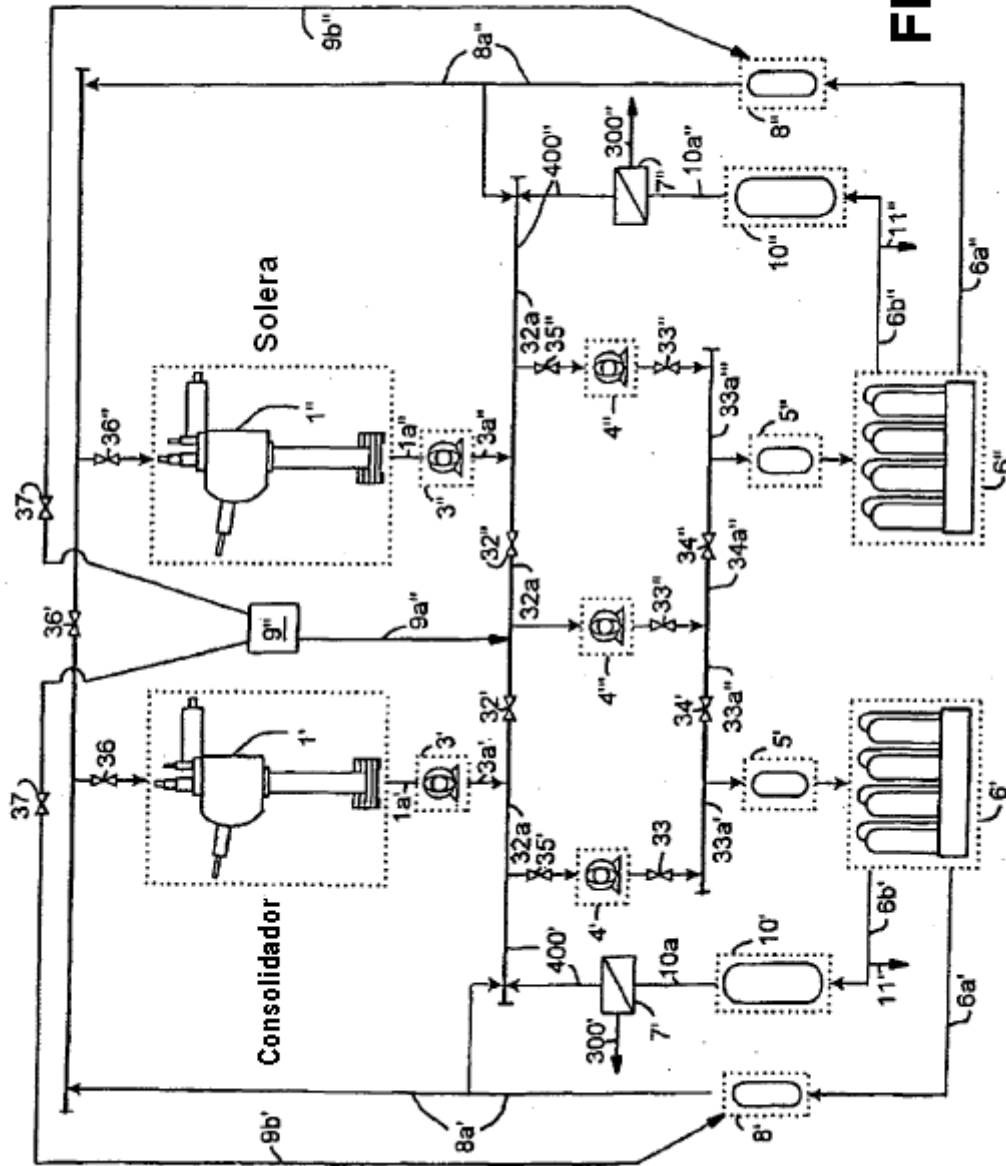


FIG. 9