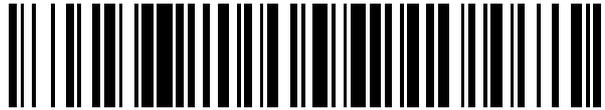


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 843**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/02** (2006.01)

**B01D 53/047** (2006.01)

**C01B 3/56** (2006.01)

**B01J 20/18** (2006.01)

**B01J 20/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2000 E 00309589 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2015 EP 1097746**

54 Título: **Adsorbentes para recuperar hidrógeno mediante adsorción por oscilación de presión**

30 Prioridad:

**02.11.1999 US 432517**

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

**29.09.2015**

73 Titular/es:

**AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. (100.0%)  
7201 HAMILTON BOULEVARD  
ALLENTOWN, PA 18195-1501, US**

72 Inventor/es:

**JOHNSON, LEIGHTA MAUREEN;  
FARRIS, THOMAS STEPHEN;  
GOLDEN, TIMOTHY CHRISTOPHER;  
WEIST, EDWARD LANDIS, JR. y  
OCCHIALINI, JAMES MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 546 843 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

Adsorbentes para recuperar hidrógeno mediante adsorción por oscilación de presión

Esta invención se refiere a procesos de adsorción, y más particularmente a producción de hidrógeno vía procesos de adsorción por oscilación de presión (PSA, del Inglés "Pressure Swing Adsorption") y adsorción por oscilación de vacío.

La producción de hidrógeno vía adsorción por oscilación de presión ( $H_2$  PSA) es una industria multimillonaria que suministra hidrógeno de alta pureza para industrias productoras químicas, industrias de refinado de metales y otras relacionadas. Las fuentes comerciales típicas para la producción de hidrógeno son el reformado de gas natural u oxidación parcial de diversos hidrocarburos. Otras fuentes de gas ricas en hidrógeno que se pueden mejorar mediante la tecnología PSA hasta un producto de alta pureza incluyen gases residuales de refinería con contaminantes de hidrocarburo  $C_1$ - $C_{10}$ . Véase, por ejemplo, el documento US-A-3.176.444 de Kiyonaga. El reformado se lleva a cabo haciendo reaccionar el hidrocarburo con vapor y/o con gas que contiene oxígeno (por ejemplo, aire o aire enriquecido con oxígeno), produciendo una corriente de gas de hidrógeno que contiene cantidades acompañantes de óxidos de carbono, agua, metano residual y nitrógeno. Al menos que se desee recuperar el monóxido de carbono, el monóxido de carbono se convierte por regla general en dióxido de carbono mediante la reacción de desplazamiento de gas de agua para maximizar el contenido de hidrógeno en la corriente. Generalmente, a continuación, esta corriente de gas se envía a un sistema PSA.

En un sistema PSA típico, se pasa un gas multicomponente a al menos uno de los lechos múltiples de adsorción a una presión elevada para adsorber al menos un componente fuertemente sometido a sorción mientras que al menos un componente pasa a través. En el caso de  $H_2$  PSA,  $H_2$  es el componente más débilmente adsorbido que pasa a través del lecho. En un momento definido, la etapa de alimentación es discontinua y se despresuriza el lecho de adsorción en una o más etapas concurrentes lo cual permite esencialmente que el producto de  $H_2$  puro salga del lecho con una alta recuperación del componente más débilmente adsorbido,  $H_2$ . A continuación, se lleva a cabo una etapa de desorción a contracorriente, seguida de purga a contracorriente y represurización.

El coste del hidrógeno a partir de los sistemas reformador/PSA integrados está afectado tanto por los costes de capital como los operativos del sistema. Evidentemente, la producción económica de hidrógeno requiere la minimización de los costes operativos y de capital. El coste de capital es el más ampliamente influido por el tamaño del reformador y el tamaño de los lechos de PSA. El tamaño de lecho de PSA disminuye cuando aumenta la carga de alimentación (kg-moles (lb-moles) de gas de alimentación procesado/volumen de lecho) de la PSA. Se puede aumentar la carga de alimentación o bien mediante ciclos mejorados del proceso o adsorbentes mejorados. El tamaño del reformador está afectado mayoritariamente por la recuperación de hidrógeno de la PSA. Las mejoras en la recuperación de hidrógeno en la PSA dan como resultado menor tamaño de reformador (el reformador no necesita producir tanto hidrógeno debido a la mejor recuperación en la PSA). Las mejoras en la recuperación de hidrógeno también conducen a una demanda reducida de gas de alimentación reformador, es decir, gas natural, que constituye el mayor coste operativo del reformador. La recuperación de hidrógeno en la PSA también se puede mejorar o bien mediante los ciclos mejorados del proceso o adsorbentes mejorados.

El funcionamiento del proceso de  $H_2$  PSA (tiempo en línea, carga de alimentación, pureza del producto, recuperación) normalmente está dictado por el segundo componente de adsorción más débil en la corriente rica en  $H_2$ . Un lecho puede seguir en la alimentación, produciendo  $H_2$  puro, solamente hasta que el nivel de límite ("breakthrough") de impureza alcance la pureza de producto deseada. Para los casos de reformador de vapor/metano (SMR, del Inglés "Steam/Methane Reformer"), la composición del gas de alimentación de PSA generalmente es de aproximadamente  $N_2$  al 1%,  $CH_4$  al 5%,  $CO$  al 5%,  $CO_2$  al 18% y el resto  $H_2$ . Para producir  $H_2$  de alta pureza (99,99+%) con esta composición de gas de alimentación,  $N_2$  es el componente límite ("breakthrough") clave ya que es el componente del gas de alimentación de adsorción más débil aparte de  $H_2$ . Ya que  $N_2$  es el componente límite clave, ha sido común colocar un adsorbente de zeolita con alta capacidad para  $N_2$  en el extremo de producto del lecho. En algunos casos, la especificación de pureza de  $H_2$  es de 99,9% con menos de 10 ppm de  $CO$  en el producto de  $H_2$ . En estos casos, la planta llega a ser controladora de  $CO$  y las zeolitas son los adsorbentes de la técnica anterior para separar  $CO$  de  $H_2$ .

Por ejemplo, el documento US-A-3.430.418 de Wagner enseña una zona de adsorción capeada con el material de entrada que comprende carbón activado y el extremo de descarga que contiene zeolita para la separación del componente menor de  $N_2$ ,  $CO$  o  $CH_4$ . El documento US-A-3.564.816 de Batta ejemplifica el uso de zeolita CaA (5A) como adsorbente para el proceso PSA. El documento US-A-3.986.849 de Fuderer et al. describe una zona de adsorción de lecho capeado con carbón activado en el extremo de alimentación del lecho y zeolita CaA en el extremo de descarga.

La técnica enseña una diversidad de maneras de separar  $CO$  y/o  $N_2$  de las mezclas de gas. En particular, se han empleado ampliamente zeolitas X que contienen Li y tipo A que contienen Ca como adsorbentes para separar  $N_2$  o  $CO$  de mezclas de gas de adsorción más débil. Véase, por ejemplo, los documentos US-A-4.813.980, US-A-4.859.217, US-A-5.152.813, US-A-5.174.979, US-A-5.354.360 y US-A-5.441.557, US-A-5.912.422, EP-A-0 855 209 y WO-A-97/45363.

5 El documento US-A-5.294.247 describe un proceso de adsorción por oscilación de vacío en el que un lecho se despresuriza al mismo tiempo para proporcionar una purga a contracorriente a otro lecho bajo la influencia de un vacío, mientras que simultáneamente se descarga a contracorriente el primer lecho. La referencia se realiza para lechos de adsorción de cuatro capas que consisten en, en la dirección de la alimentación, carbón activado, zeolita 13X, zeolita 5A, y zeolita X intercambiada con calcio.

El documento GB-A-1551348 describe la purificación de una mezcla de gas que contiene hidrógeno contaminado con monóxido de carbono, dióxido de carbono e impurezas de agua mediante adsorción en una única etapa de zeolita A, X o natural.

10 El documento US-A-3.150.942 describe un proceso para purificar hidrógeno pasando la corriente de gas impuro a través de dos lechos distintos de tamiz molecular en serie. El primer lecho contiene zeolita 13X y el segundo lecho contiene o bien zeolita 4A o 5A.

15 El documento EP 0398339 describe un proceso de adsorción por oscilación de vacío para la recuperación de dos productos puros. La zeolita 13X es el adsorbente ejemplificado para separaciones de  $H_2/CH_4/CO_2/N_2/CO$  para proporcionar  $H_2$  como primer producto gaseoso que contiene impureza aceptable de  $CO_2$  y  $CO_2$  como el segundo producto gaseoso que contiene impureza aceptable de  $CH_4$ . No hay referencia del uso de dos o más adsorbentes.

A pesar de los anteriores desarrollos y sus ventajas aseveradas, aún hay espacio para la mejora en la técnica.

Por tanto, se desea proporcionar un método mejorado para recuperar hidrógeno purificado en  $H_2$  PSA controlada por  $CO$  y/o  $N_2$ . También se desea proporcionar adsorbentes y sistemas mejorados para usar en el método mejorado.

20 Además se desea proporcionar un método mejorado de purificación del gas residual en caja fría de  $CO$ . También se desea proporcionar adsorbentes y sistemas mejorados para usar en el método mejorado.

25 La invención proporciona un proceso de adsorción para purificar hidrógeno a una pureza predeterminada dependiente del contenido de monóxido de carbono o nitrógeno a partir de una mezcla de gas de alimentación que incluye hidrógeno y al menos una impureza seleccionada entre monóxido de carbono y nitrógeno, comprendiendo dicho proceso el suministro de dicha mezcla de gas de alimentación a través de un aparato de adsorción que comprende una capa de adsorción en el extremo de entrada que comprende carbón activado, alúmina activada, gel de sílice o combinaciones de los mismos y una capa de adsorción en el extremo de descarga diferente que comprende un adsorbente que tiene, cuando dicha pureza predeterminada es dependiente del contenido de monóxido de carbono, un  $K_H$  a  $21^\circ C$  ( $70^\circ F$ ) para monóxido de carbono de 0,8 a 2,2 mmol/g/0,1 MPa (atm) o, cuando dicha pureza predeterminada es dependiente del contenido de nitrógeno, un  $K_H$  a  $21^\circ C$  ( $70^\circ F$ ) para nitrógeno de 0,55 a 1,40 mmol/g/0,1 MPa (atm).

35 En una realización, la invención proporciona un proceso de adsorción para purificar hidrógeno a una pureza predeterminada dependiente del contenido de nitrógeno a partir de una mezcla de gas de alimentación que incluye hidrógeno y nitrógeno, comprendiendo dicho proceso el suministro de dicha mezcla de gas de alimentación a través de un aparato de adsorción que comprende una capa de adsorción en el extremo de entrada que comprende carbón activado, alúmina activada, gel de sílice o combinaciones de los mismos y una capa de adsorción en el extremo de descarga diferente que comprende un adsorbente que tiene un  $K_H$  a  $21^\circ C$  ( $70^\circ F$ ) para nitrógeno de 0,55 a 1,40 mmol/g/0,1 MPa (atm).

40 En una realización adicional, la invención proporciona un proceso de adsorción para purificar hidrógeno a una pureza predeterminada dependiente del contenido de monóxido de carbono a partir de una mezcla de gas de alimentación que incluye hidrógeno y monóxido de carbono, comprendiendo dicho proceso el suministro de dicha mezcla de gas de alimentación a través de un aparato de adsorción que comprende una capa de adsorción en el extremo de entrada que comprende carbón activado, alúmina activada, gel de sílice o combinaciones de los mismos y una capa de adsorción en el extremo de descarga diferente que comprende un adsorbente que tiene un  $K_H$  a  $21^\circ C$  ( $70^\circ F$ ) para monóxido de carbono de 0,8 a 2,2 mmol/g/0,1 MPa (atm).

45 También se proporcionan los aparatos para realizar el proceso de la invención.

50 Los inventores han descubierto que los métodos de separación convencionales que emplean adsorbentes convencionales en dispositivos convencionales se pueden mejorar significativamente al proporcionar adsorbentes en el extremo de descarga que tengan las constantes de la ley de Henry ( $K_H$ ) dentro de los intervalos predeterminados. La constante de la ley de Henry para una isoterma de adsorción se define como la pendiente isoterma inicial. Véase, por ejemplo, "Physical Adsorption of Gases", D.M. Young y A.D. Crowell, p. 104, (Butterworths, London 1962). Las unidades de la constante están en la cantidad de gas adsorbido por unidad de peso de adsorbente por unidad de presión (por ejemplo, mol de gas adsorbido/gramo de adsorbente/0,1 MPa (atmósfera) de presión).

La invención proporciona un proceso PSA mejorado para la purificación de corrientes de gas que contienen  $H_2$ , en donde la impureza menor que dicta la pureza de  $H_2$  comprende al menos una de  $N_2$  y  $CO$ .

En realizaciones controladoras de N<sub>2</sub>, la capa adsorbente final comprende un material que tiene una constante de la ley de Henry a 21°C (70°C) para N<sub>2</sub> de entre 0,55 y 1,40 mmol/g/0,1 MPa (atm). En las realizaciones, K<sub>H</sub> N<sub>2</sub> es al menos 0,90 mmol/g/0,1 MPa (atm) o al menos 1,00 mmol/g/0,1 MPa (atm).

5 En realizaciones controladoras de CO, la capa adsorbente final comprende un material que tiene una constante de la ley de Henry a 21°C (70°C) para CO de entre 0,8 y 2,2 milimol de CO/gramo de adsorbente/0,1 MPa (atmósfera) de presión de CO, preferiblemente de 1 a 2 mmol/g/0,1 MPa (atm), incluso más preferiblemente, al menos 1,5 mmol/g/0,1 MPa (atm).

10 La temperatura de alimentación es preferiblemente de 0 a 60°C (32 a 140°F). La presión de alimentación está preferiblemente entre 0,7 y 7 MPa (100 y 1.000 psig). Al emplear un adsorbente de acuerdo con la invención bajo estas condiciones se maximiza la carga de alimentación y la recuperación del proceso PSA sobre otros adsorbentes ensayados. La densidad aparente es preferiblemente de 475 a 975 kg/m<sup>3</sup> (30 a 60 lbs/ft<sup>3</sup>). El diámetro de partícula es preferiblemente de 0,5 a 3 mm.

La pureza final de H<sub>2</sub> es preferiblemente al menos 99,9%, más preferiblemente al menos 99,99%, incluso más preferiblemente al menos 99,999%, y lo más preferiblemente al menos 99,9999%.

15 Se prefiere que la capa de adsorción en el extremo de descarga consista esencialmente en el adsorbente de la invención.

Para los procesos controladores de CO, el adsorbente preferiblemente se selecciona entre NaX (o 13X) tanto con como sin ligante, NaA (o 4A) tanto con como sin ligante y chabazita intercambiada con potasio tanto con como sin ligante.

20 Para los procesos controladores de N<sub>2</sub>, el adsorbente preferiblemente se selecciona entre CaA (5A) intercambiada a niveles de calcio mayores que 80% tanto con como sin ligante, chabazita intercambiada con sodio tanto con como sin ligante.

25 La recuperación de H<sub>2</sub> de acuerdo con la invención es mayor que la de los anteriores procesos de la técnica en donde la capa de adsorción en el extremo de descarga está sustancialmente desprovista de adsorbentes de la invención. Preferiblemente, la recuperación de H<sub>2</sub> es al menos del 75% para tanto los procesos controladores de N<sub>2</sub> como los procesos controladores de CO.

La invención es adecuada para procesos controladores de N<sub>2</sub> en donde el gas de alimentación comprende hidrógeno y nitrógeno al 0,1 a 20%, y para los procesos controladores de CO en donde el gas de alimentación comprende hidrógeno y monóxido de carbono al 0,1 a 40%.

30 Los expertos en la técnica apreciarán que la invención adicionalmente facilita la separación de CO y/o N<sub>2</sub> de las corrientes de gas además de las corrientes de gas de H<sub>2</sub>, tales como, por ejemplo, corrientes de gas de He, y la separación de impurezas de corrientes de gas mediante procesos de adsorción por oscilación de vacío así como procesos de adsorción por oscilación de presión.

35 La invención se ilustrará en más detalle en referencia con los siguientes Ejemplos, pero se entenderá que la presente invención no se considera que se limite a los mismos.

#### Ejemplo 1

40 Se usó una unidad de desarrollo de proceso (PDU, del Inglés "Process Development Unit") para medir el funcionamiento de H<sub>2</sub> PSA para una composición de gas de alimentación que comprendía: CO<sub>2</sub> al 10,5%, N<sub>2</sub> al 0,2%, CH<sub>4</sub> al 5,6%, CO al 3,9% y H<sub>2</sub> al 79,8%. La presión de alimentación era de 2,76 MPa (400 psig) y la temperatura de 21°C (70°F). Los lechos se rellenaron con carbón activado al 50% y zeolita al 50%. Usando un ciclo de PSA de 5 lechos con 3 ecualizaciones, se investigaron diferentes adsorbentes de zeolita para el funcionamiento del proceso. Los resultados de los experimentos para los adsorbentes ensayados para un producto de H<sub>2</sub> con 11 ppm de CO fueron los siguientes:

Adsorbente	K <sub>H</sub> CO a 21°C (70°F) (mmol/g/0,1 MPa (atm))	Recuperación Relativa de H <sub>2</sub> (%)	Carga de Alimentación Relativa
5A Estándar	2,412	-	1,00
13X sin ligante	2,036	+0,5	1,09

45 Esto muestra que la recuperación de H<sub>2</sub> disminuye con el aumento de K<sub>H</sub> CO. El 13X sin ligante da tanto una mayor recuperación como una mayor carga de alimentación que el 5A estándar ("Union Carbide Data Sheet" F-2184B, "Linde Molecular Sieve Type 5A"). No es obvio que el 5A estándar, con una mayor capacidad de equilibrio para CO a una presión dada, no funcionara así como el 13X sin ligante de menor capacidad para CO en un proceso H<sub>2</sub> PSA. De hecho, la técnica anterior enseña lejos de la presente invención a ensalzar las ventajas de uso de adsorbentes

## ES 2 546 843 T3

que resulta que tienen un mayor  $K_H$  CO para la purificación de  $H_2$ , tales como LiLSX ( $K_H$  CO de 23,37 mmol/g/0,1 MPa (atm) a 21°C (70°F))(documento WO 97/45363).

### Ejemplo 2

5 Se usó un simulador del proceso de adsorción para estimar el funcionamiento de  $H_2$  PSA para una composición de gas de alimentación de  $CO_2$  al 10,5%,  $N_2$  al 0,2%,  $CH_4$  al 5,6%,  $CO$  al 3,9% y  $H_2$  al 79,8%. La presión de alimentación era de 2,76 MPa (400 psig) y la temperatura de 21°C (70°F). Los lechos se rellenaron con carbón activado al 50% y zeolita al 50%. Usando un ciclo de PSA de 5 lechos con 3 equalizaciones a contracorriente, se investigaron diferentes adsorbentes de zeolita para el funcionamiento del proceso. Todos los parámetros de entrada del simulador del proceso además de los parámetros de equilibrio (por ejemplo, densidad, transferencia de masa, fracción de vacío) eran iguales a los usados para el 5A estándar para asegurar que los resultados se correlacionaban solamente con diferencias en parámetros de la isoterma de equilibrio entre adsorbentes. Los resultados de las simulaciones para adsorbentes con un intervalo de  $K_H$  CO para un producto de  $H_2$  con 11 ppm de CO fueron los siguientes:

Adsorbente	$K_H$ CO a 21°C (70°F) (mmol/g/0,1 MPa (atm))	Carga de Alimentación Relativa
LiLSX	23,37	0,94
5A sin ligante de Alto funcionamiento, >90% Ca	6,339	1,00
5A Estándar	2,412	1,00
13X sin ligante	2,036	1,06
13X Estándar	1,155	1,04
Carbón activado	0,620	1,01
HY	0,239	0,84

15 Los resultados de las simulaciones para el 5A estándar y 13X sin ligante muestran la misma pauta que los resultados de  $H_2$  PDU, aunque los parámetros de la isoterma fueran los únicos parámetros específicos del adsorbente usados en la simulación. El adsorbente de la técnica anterior con el  $K_H$  CO mayor, 5A estándar, tiene una carga de alimentación relativa inferior a 13X sin ligante para un proceso de  $H_2$  PSA controlado por CO. La simulación del proceso se repitió para adsorbentes con un amplio intervalo de  $K_H$  CO. La Fig. 1 muestra una gráfica de la carga de alimentación relativa frente a  $K_H$  CO a partir de estas simulaciones. La carga de alimentación aumenta cuando aumenta el  $K_H$  CO a aproximadamente 2,0 mmol/g/0,1 MPa (atm), creando un máximo no-obvio en el funcionamiento, después de lo cual aumenta además en la carga de alimentación inferior de rendimiento de  $K_H$  CO. Este resultado es contrario al que se esperaría a partir de la técnica anterior, que recomienda adsorbentes para la  $H_2$  PSA controlada por CO que tengan  $K_H$  COs en exceso de 2,2 mmol/g/0,1 MPa (atm), tales como el 5A estándar (véase, por ejemplo, los documentos US-A-3.564.816 y US-A-3.986.849), CaX (véase, por ejemplo, el documento US-A-4.477.267) y LiLSX (véase, por ejemplo, los documentos EP-A-0 855 209 y WO-A-97/45363). Los resultados de estas simulaciones muestran que hay tanto un valor mínimo preferido así como un valor máximo preferido para el  $K_H$  CO donde el funcionamiento comienza a degradarse.

### Ejemplo 3

30 Se usó un simulador del proceso de adsorción para estimar el funcionamiento de  $H_2$  PSA para una composición de gas de alimentación de  $CO_2$  al 0,11%,  $N_2$  al 0,10%,  $CH_4$  al 1,34%,  $CO$  al 0,5% y  $H_2$  al 97,95%. La presión de alimentación era de 2,24 MPa (325 psig) y la temperatura de 38°C (100°F). Usando un ciclo de PSA de 6 lechos, se investigaron adsorbentes de zeolita 13X sin ligante y 5A estándar para el funcionamiento del proceso. El carbón activado y las divisiones ("split") del lecho de zeolita se optimizaron para cada zeolita. Se usaron los parámetros de entrada del simulador del actual proceso medido (densidad, transferencia de masa, fracción de vacío) para los adsorbentes en esta simulación. Los resultados de las simulaciones para un producto de  $H_2$  con 1 ppm de CO fueron los siguientes:

Adsorbente	$K_H$ CO a 21°C (70°F) (mmol/g/0,1 MPa (atm))	Recuperación Relativa de $H_2$ (%)	Carga de Alimentación Relativa
5A Estándar	2,412	-	1,00
13X sin ligante	2,036	+0,5	1,09

Este ejemplo muestra claramente que las ventajas de la invención se mantienen cuando se optimizan las divisiones del lecho para cada adsorbente y se incluyen los efectos de las diferencias en los parámetros de entrada del

simulador del proceso entre adsorbentes. Este Ejemplo también muestra que el funcionamiento mejorado de 13X sin ligante sobre 5A estándar se extiende a una corriente de gas de tipo efluente en caja fría de CO además de una corriente SMR estándar como se muestra en el Ejemplo 1

Ejemplo 4

5 Se usó una unidad de desarrollo del proceso (PDU) para medir el funcionamiento de H<sub>2</sub> para una composición de gas de alimentación de CO<sub>2</sub> al 14,2%, N<sub>2</sub> al 5,5%, CH<sub>4</sub> al 4,5%, CO al 3,0% y H<sub>2</sub> al 72,8%. La presión de alimentación era de 3,075 MPa (446 psig) y la temperatura de 21°C (70°F). Los lechos se rellenaron con carbón activado al 60% y zeolita al 40%. Usando un ciclo de PSA de 5 lechos con 3 equalizaciones, se investigaron diferentes adsorbentes de zeolita para el funcionamiento del proceso. Los resultados de los experimentos para los  
10 adsorbentes ensayados para un producto de H<sub>2</sub> con 500 ppm de N<sub>2</sub> fueron los siguientes:

Adsorbente	K <sub>H</sub> N <sub>2</sub> a 21°C (70°F) (mmol/g/0,1 MPa (atm))	Recuperación Relativa de H <sub>2</sub> (%)	Carga de Alimentación Relativa
>80% CaX	5,256	-0,4	0,94
5A sin ligante de Alto funcionamiento, >90% Ca	0,844	+0,7	1,08
5A Estándar	0,429	-	1,00

La Figura 2 es una gráfica de la recuperación relativa de H<sub>2</sub> de PDU frente a K<sub>H</sub> N<sub>2</sub> para CaX, 5A de alto funcionamiento y 5A estándar. Se observa un máximo no-obvio en la carga de alimentación a un K<sub>H</sub> N<sub>2</sub> de 0,8 mmol/g/0,1 MPa (atm). La técnica anterior enseña lejos de la presente invención a ensalzar las ventajas del uso de adsorbentes para la purificación de H<sub>2</sub> que resulta que tienen K<sub>H</sub> N<sub>2</sub> inferior, tales como el 5A estándar (véase, por  
15 ejemplo, los documentos US-A-3.564.816 y US-A-3.986.849) o K<sub>H</sub> N<sub>2</sub> superior, tales como LiLSX (véase, por ejemplo, los documentos EP-A-0 855 209 y WO-A-97/45363), el cual tiene un K<sub>H</sub> N<sub>2</sub> de 1,710 mmol/g/0,1 MPa (atm) y CaX (véase, por ejemplo, el documento US-A-4.477.267) el cual tiene un K<sub>H</sub> N<sub>2</sub> de 5,256 mmol/g/0,1 MPa (atm). Los ensayos de PDU muestran que hay un intervalo intermedio de valores para el K<sub>H</sub> N<sub>2</sub> donde inesperadamente se aumenta el funcionamiento.

20 Ejemplo 5

Se usó un simulador del proceso de adsorción para estimar el funcionamiento de H<sub>2</sub> PSA para una composición de gas de alimentación de CO<sub>2</sub> al 10,5%, N<sub>2</sub> al 0,2%, CH<sub>4</sub> al 5,6%, CO al 3,9% y H<sub>2</sub> al 79,8%. La presión de alimentación era de 2,76 MPa (400 psig) y la temperatura de 21°C (70°F). Los lechos se rellenaron con carbón activado al 50% y zeolita al 50%. Usando un ciclo de PSA de 5 lechos con 3 equalizaciones, se investigaron  
25 diferentes adsorbentes para el funcionamiento del proceso. Todos los parámetros de entrada del simulador del proceso (densidad, transferencia de masa, fracción de vacío) eran iguales a los usados para el 5A estándar para asegurar que los resultados se correlacionaban solamente con las diferencias en parámetros de la isoterma de equilibrio entre adsorbentes. Los resultados de las simulaciones para los adsorbentes con un intervalo de K<sub>H</sub> N<sub>2</sub> para un producto de H<sub>2</sub> con 100 ppm de N<sub>2</sub> fueron los siguientes:

Adsorbente	K <sub>H</sub> N <sub>2</sub> a 21°C (70°F) (mmol/g/0,1 MPa (atm))	Recuperación Relativa de H <sub>2</sub> (%)
Sin ligante >80% CaX	6,080	-0,3
LiLSX	1,710	+0,3
5A sin ligante de Alto funcionamiento, >90% Ca	0,844	+0,6
5A Estándar	0,429	-
13X Estándar	0,306	-0,8

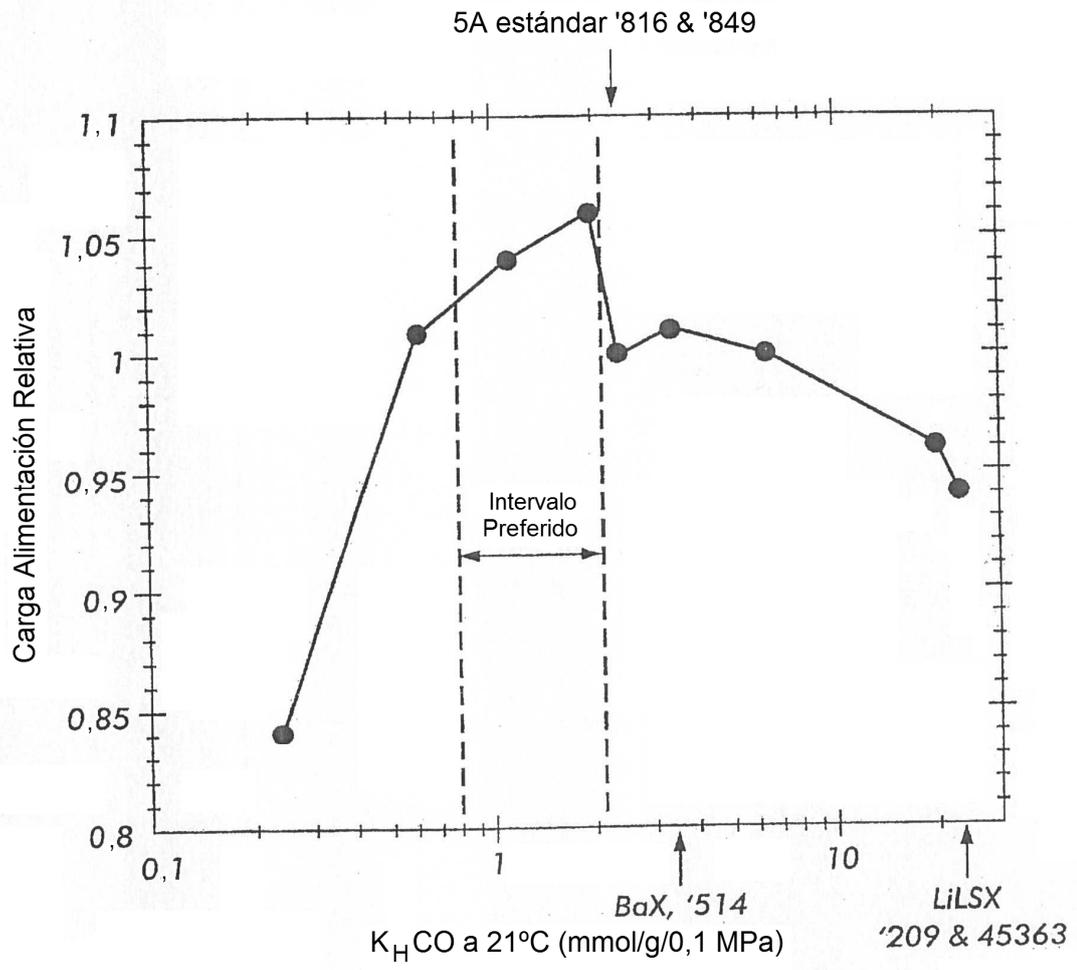
Estas simulaciones del proceso, como en el caso para CO, permiten un intervalo óptimo de K<sub>H</sub> N<sub>2</sub>, proporcionando funcionamiento superior de H<sub>2</sub> PSA a definir. El máximo se da a un valor de K<sub>H</sub> N<sub>2</sub> inferior a tanto CaX sin ligante (K<sub>H</sub> N<sub>2</sub> de 6,080 mmol/g/0,1 MPa (atm) a 21°C (70°F)) como LiLSX (K<sub>H</sub> N<sub>2</sub> de 1,710 mmol/g/0,1 MPa (atm) a 21°C (70°F)) que se enseñan en la técnica anterior. El mínimo se da a un valor de K<sub>H</sub> N<sub>2</sub> superior al 5A estándar que se enseña  
35 en la técnica anterior. Tanto los resultados de la simulación como de PDU soportan la definición de un intervalo óptimo de valores K<sub>H</sub> N<sub>2</sub> que proporcionan funcionamiento superior para los procesos de H<sub>2</sub> PSA que no es exclusiva de los adsorbentes de la técnica anterior.

Los Ejemplos precedentes demuestran claramente que hay un intervalo óptimo de  $K_H$  de adsorbente para alcanzar el mejor funcionamiento en procesos de adsorción de  $H_2$  controlados tanto por impureza de  $N_2$  como  $CO$ .

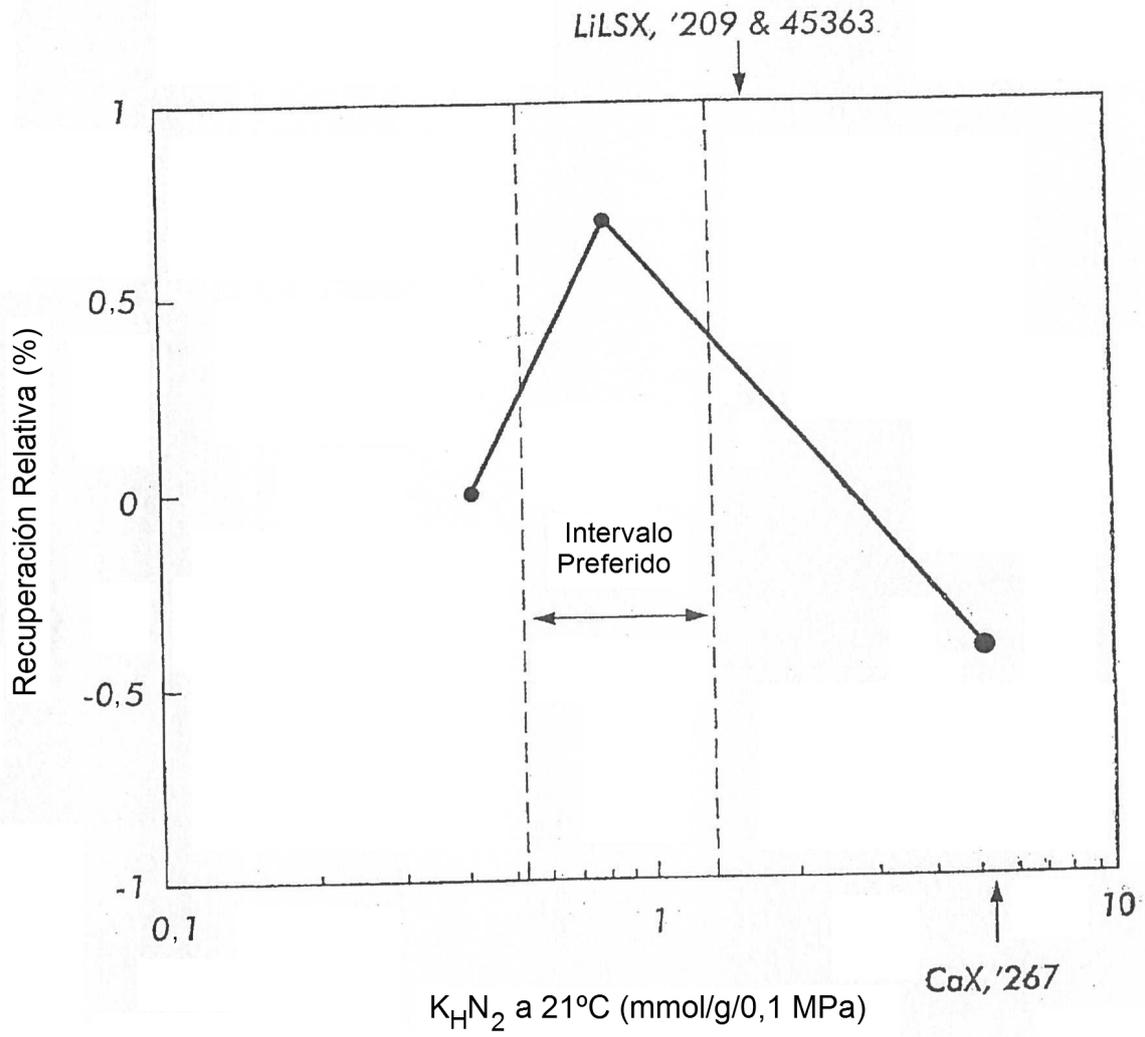
## REIVINDICACIONES

1. Un proceso de adsorción para purificar hidrógeno a una pureza predeterminada dependiente del contenido de monóxido de carbono o nitrógeno a partir de una mezcla de gas de alimentación que incluye hidrógeno y al menos una impureza seleccionada entre monóxido de carbono y nitrógeno, comprendiendo dicho proceso el suministro de dicha mezcla de gas de alimentación a través de un aparato de adsorción que comprende una capa de adsorción en el extremo de entrada que comprende carbón activado, alúmina activada, gel de sílice o combinaciones de los mismos y una capa de adsorción en el extremo de descarga diferente, caracterizado porque dicha capa de adsorción en el extremo de descarga comprende un adsorbente que tiene, cuando dicha pureza predeterminada es dependiente del contenido de monóxido de carbono, un  $K_H$  a 21°C (70°F) para monóxido de carbono de 0,8 a 2,2 mmol/g/0,1 MPa (atm) o, cuando dicha pureza predeterminada es dependiente del contenido de nitrógeno, un  $K_H$  a 21°C (70°F) para nitrógeno de 0,55 a 1,40 mmol/g/0,1 MPa (atm).
2. Un proceso de la Reivindicación 1, en donde dicho adsorbente en el extremo de descarga tiene un  $K_H$  a 21°C (70°F) para dicha impureza de 0,85 a 1,40 mmol/g/0,1 MPa (atm).
3. Un proceso de la Reivindicación 1, el cual es adsorción por oscilación de presión controlada por monóxido de carbono.
4. Un proceso de la Reivindicación 1 o Reivindicación 3, en donde dicha impureza es monóxido de carbono y dicho adsorbente en el extremo de descarga tiene un  $K_H$  a 21°C (70°F) para monóxido de carbono de 0,8 a 2,2 mmol/g/0,1 MPa (atm).
5. Un proceso de la Reivindicación 4, que incluye la etapa de selección de dicho adsorbente en base a tener dicho valor de  $K_H$ .
6. Un proceso de la Reivindicación 4 o Reivindicación 5, en donde dicho adsorbente en el extremo de descarga tiene un  $K_H$  a 21°C (70°F) para monóxido de carbono de 1 a 2 mmol/g/0,1 MPa (atm).
7. Un proceso de la Reivindicación 6, en donde dicho adsorbente en el extremo de descarga tiene un  $K_H$  a 21°C (70°F) para monóxido de carbono de 1,5 a 2 mmol/g/0,1 MPa (atm).
8. Un proceso de una cualquiera de las Reivindicaciones 4 a 7, en donde dicho gas de alimentación comprende hidrógeno y monóxido de carbono al 0,1 a 40%.
9. Un proceso de una cualquiera de las Reivindicaciones 4 a 7, en donde dicho gas producto comprende al menos  $H_2$  al 99,9%.
10. Un proceso de una cualquiera de las Reivindicaciones 4 a 9, en donde dicho adsorbente en el extremo de descarga se selecciona entre zeolita X intercambiada con sodio con y sin ligante, zeolita A intercambiada con sodio con y sin ligante y chabazita intercambiada con potasio con y sin ligante.
11. Un proceso de la Reivindicación 1, en donde dicha impureza es nitrógeno, en donde dicho adsorbente en el extremo de descarga tiene un  $K_H$  a 21°C (70°F) para nitrógeno de 0,55 a 1,40 mmol/g/0,1 MPa (atm).
12. Un proceso de una cualquiera de las Reivindicaciones 1 ó 11, el cual es adsorción por oscilación de presión controlada por nitrógeno.
13. Un proceso de la Reivindicación 12, en donde dicho adsorbente en el extremo de descarga tiene un  $K_H$  a 21°C (70°F) para nitrógeno de al menos 0,9 mmol/g/0,1 MPa (atm).
14. Un proceso de la Reivindicación 13, en donde dicho adsorbente en el extremo de descarga tiene un  $K_H$  a 21°C (70°F) para nitrógeno de al menos 1 mmol/g/0,1 MPa (atm).
15. Un proceso de una cualquiera de las Reivindicaciones 11 a 14, en donde dicho gas de alimentación comprende hidrógeno y nitrógeno al 0,1 a 20%.
16. Un proceso de una cualquiera de las Reivindicaciones 11 a 15, en donde dicho gas producto comprende al menos  $H_2$  al 95,0%.
17. Un proceso de una cualquiera de las Reivindicaciones 11 a 16, en donde dicho adsorbente en el extremo de descarga se selecciona entre zeolita A intercambiada con calcio al más del 80% con ligante, y chabazita intercambiada con sodio con y sin ligante.
18. Un proceso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde una temperatura de alimentación es de 0 a 60°C (32 a 140°F) y una presión de alimentación es de 0,7 a 7 MPa (100 a 1.000 psig).
19. Un proceso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho adsorbente en el extremo de descarga tiene una densidad aparente de 475 a 975 kg/m<sup>3</sup> (30 a 60 lbs/ft<sup>3</sup>).

20. Un proceso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho adsorbente en el extremo de descarga tiene un diámetro de partícula de 0,5 a 3 mm.
21. Un proceso de una cualquiera de de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha capa de adsorción en el extremo de descarga consiste esencialmente en dicho adsorbente.
- 5 22. Un proceso de una cualquiera de de las reivindicaciones precedentes, en donde una capa de adsorción en el extremo de entrada de dicho aparato de adsorción consiste esencialmente en carbón activado, alúmina activada, gel de sílice y combinaciones de los mismos.
- 10 23. El uso, para mejorar la recuperación de hidrógeno a partir de una mezcla de gas de alimentación que incluye hidrógeno y al menos una impureza seleccionada entre monóxido de carbono y nitrógeno mediante purificación en un aparato de adsorción, de un adsorbente que tiene un  $K_H$  a 21°C (70°F) para monóxido de carbono de 0,8 a 2,2 mmol/g/0,1 MPa (atm) o para nitrógeno de 0,55 a 1,40 mmol/g/0,1 MPa (atm) en una capa de adsorción en el extremo de descarga de dicho aparato.
- 15 24. Un aparato de adsorción para usar en un proceso como el definido en la Reivindicación 1, comprendiendo dicho aparato una capa de adsorción en el extremo de entrada que comprende carbón activado, alúmina activada, gel de sílice o combinaciones de los mismos y una capa de adsorción en el extremo de descarga, caracterizado porque dicha capa de adsorción en el extremo de descarga comprende un adsorbente que tiene un  $K_H$  a 21°C (70°F) para monóxido de carbono de 0,8 a 2,2 mmol/g/0,1 MPa (atm) o para nitrógeno de 0,55 a 1,40 mmol/g/0,1 MPa (atm).



**FIG. 1**



**FIG. 2**