

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 583 903**

51 Int. Cl.:

B01D 53/22 (2006.01)

B01D 63/06 (2006.01)

B01D 63/08 (2006.01)

C25B 15/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.2013 E 13178475 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.05.2016 EP 2832421**

54 Título: **Procedimiento para producir CO de alta pureza mediante purificación con membrana de CO producido mediante SOEC**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.09.2016

73 Titular/es:

**HALDOR TOPSO¿E A/S (100.0%)
Haldor Topso¿es Allé 1
2800 Kgs. Lyngby, DK**

72 Inventor/es:

**JAKOBSSON, NIKLAS BENGT y
FRIIS PEDERSEN, CLAUS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 583 903 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

Procedimiento para producir CO de alta pureza mediante purificación con membrana de CO producido mediante SOEC

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir monóxido de carbono (CO) de alta pureza mediante purificación con membrana de CO producido en una pila electrolítica de óxido sólido (SOEC).

10 Una pila electrolítica de óxido sólido es una pila de combustible de óxido sólido (SOFC) que funciona en modo inverso, que usa un óxido sólido o electrolito cerámico para producir, p. ej., oxígeno e hidrógeno gaseoso mediante electrolisis de agua. También se puede usar para producir CO a partir de dióxido de carbono (CO₂), que se conduce a la cara de combustible del apilamiento de SOEC o SOEC con una corriente aplicada. El exceso de oxígeno se transporta a la cara de oxígeno de la SOEC, opcionalmente usando aire, nitrógeno o CO₂ para barrer la cara de oxígeno, y posteriormente la corriente de productos procedente de la SOEC, que contiene CO mezclado con CO₂, se somete a un procedimiento de separación.

15 El monóxido de carbono de gran pureza es una materia prima importante para la síntesis de productos químicos. La mayoría de las reacciones para la síntesis de productos químicos requieren altas temperaturas así como altas presiones, y por lo tanto el CO usado debe tener el menor contenido posible de dióxido de carbono (CO₂) que corroe el reactor por oxidación. Adicionalmente, el CO₂ puede limitar la conversión en equilibrio de la reacción en la que toma parte el CO producido. El CO₂ también puede inhibir la cinética de la reacción en la que se usa CO.

20 La producción de CO de gran pureza se describe en un número de publicaciones de patente. Así, el documento US 5.482.539 describe un procedimiento y un aparato de membrana semipermeable de múltiples fases para la separación de gases. Esta patente, sin embargo, no trata de CO producido en pilas electrolíticas.

25 El documento US 6.787.118 se refiere a la retirada selectiva de CO. Más específicamente, trata de composiciones catalíticas útiles para la destrucción de compuestos carbonados orgánicos volátiles (VOCs) en una corriente gaseosa que contiene oxígeno a bajas temperaturas y para la oxidación selectiva de monóxido de carbono a partir de un gas que contiene hidrógeno. Esta patente no se refiere al uso de membranas.

30 El documento US 2009/0014336 trata de la electrolisis de dióxido de carbono en medios acuosos hasta monóxido de carbono e hidrógeno para la producción de metanol. Sin embargo, esta solicitud de patente no se relaciona con la producción de CO usando SOECs ni con el uso de membranas.

35 Un sistema en el que una membrana está acoplada a la salida de una pila electrolítica se divulga en el documento US 5.814.127. Esta patente trata de la producción de aluminio en una pila electrolítica de aluminio y la retirada posterior de fluoruros inorgánicos a partir del gas de escape en la unidad de membrana, donde el gas se divide en una corriente de retenido rica en fluoruros y una corriente de permeado empobrecida en fluoruros. Esto no tiene ninguna relación con la purificación de CO, pero el sistema se asemeja al usado en la presente invención.

40 Finalmente, tanto el documento EP 0 129 444 como el documento US 4.539.020 tratan de CO de gran pureza obtenido mediante adsorción con oscilación de presión (PSA).

45 De hecho, la adsorción con oscilación de presión (PSA) es la única tecnología conocida que es un modo económicamente factible para purificar CO hasta una pureza de 95 % y superior a partir de una mezcla de CO y CO₂ en la escala aplicable a "CO a pequeña escala", es decir, una producción de CO de 1 a 200 Nm³/h. Sólo un número muy limitado de productores puede suministrar unidades de PSA a esta escala. Además, la unidad de PSA suma una complejidad y un coste significativos a las unidades más pequeñas. Por estas razones, sería deseable encontrar una alternativa factible a la PSA para la purificación de CO producido a pequeña escala. Instalar una unidad de separación con membrana a partir de la SOEC es una alternativa atractiva a la PSA, principalmente debido a su simplicidad, ya que una unidad de separación de membrana funciona sin ninguna parte móvil, pero también debido a un coste de capital reducido (CAPEX) debido a su naturaleza modular.

55 Las membranas de separación de gases se usan actualmente para la retirada de CO₂ de gas natural y gas de síntesis. Tales membranas se pueden basar en polímeros o zeolitas revestidos sobre tubos de aluminio, y generalmente tienen un selectividad hacia el transporte de CO₂ a través de la membrana, mientras que los hidrocarburos, el H₂ el CO se mantienen en la cara del retenido. Constantes de selectividad típicas para CO/CO₂ están entre 5 y 20, y los flujos pueden variar de 20 a 200 Nm³/h por m² de superficie de la membrana.

60 Ebbesen y cols. describen en "Electrolysis of carbon dioxide in Solid Oxide Electrolysis Cells" en JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol. 193, nº 1, 1 de agosto de 2009, páginas 349-358, un procedimiento para producir monóxido de carbono usando una pila electrolítica de óxido sólido (SOEC). La separación con membrana es dirigida por la diferencia en la presión parcial, y así es la más adecuada para retirar el grueso de una impureza, tal como CO₂, mientras que se requiere una superficie de membrana extensa para alcanzar una gran

pureza cuando disminuye la fuerza directriz para la separación.

5 Todas las membranas que tienen una diferencia en la permeabilidad para CO y para CO₂, en las que la permeabilidad de la membrana es superior para CO₂ que para CO, se pueden usar en la presente invención. Estos criterios se cumplen con las membranas cerámicas, las membranas cerámicas revestidas y las membranas poliméricas. Las membranas pueden ser de conformación plana o tubular y se pueden usar en una unidad de membrana individual o en unidades de múltiples membranas en serie o en paralelo.

10 La fuerza directriz para la separación se puede reforzar al aplicar una presión absoluta alta sobre la cara del retenido de la membrana y aplicar un vacío aproximado sobre la cara del permeado de la membrana. Sin embargo, en la práctica, hay una limitación de CAPEX para instalar un compresor multifásico para alcanzar una alta presión y la potencia requerida para dirigir el compresor. La diferencia de presión máxima también está limitada por la resistencia mecánica de la membrana y del módulo de la membrana.

15 La presente invención se refiere a una separación selectiva de CO de una mezcla de CO y CO₂, especialmente en relación con la producción a pequeña escala de CO mediante electrolisis en SOEC. El principio es bastante similar a una columna de reflujo dentro de la destilación.

20 Más específicamente, la invención trata de un procedimiento para producir monóxido de carbono (CO) de gran pureza mediante purificación con membrana de CO producido en una pila electrolítica de óxido sólido (SOEC), comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas:

- (1) generar una mezcla gaseosa de CO y CO₂ mediante electrolisis en SOEC de CO₂,
- 25 (2) aplicar una presión moderada sobre la cara del retenido de la membrana en una unidad de membrana conectada a la salida de la SOEC a través de un compresor o un eyector,
- (3) aplicar una presión inferior a la presión de la etapa (2) a la cara del permeado de la membrana,
- 30 (4) dividir la corriente del retenido, que está ahora enriquecida en CO, en dos partes separadas,
- (5) expandir la primera parte de la corriente de retenido para alcanzar las condiciones de baja presión del permeado,
- 35 (6) conducir la susodicha parte del retenido a la cara del permeado de la membrana para disminuir la presión parcial de CO₂ sobre esta cara, y
- (7) reciclar la corriente de permeado de salida de nuevo a la SOEC como un gas de alimentación junto con CO₂ reciente.

40 Al disminuir la presión parcial de CO₂ sobre la cara del permeado de la membrana en la etapa (6) anterior, la fuerza directriz para el flujo de CO₂ a través de la membrana se incrementa. Además, la fuerza directriz para el transporte de CO a través de la membrana se disminuye, y así el rendimiento de CO se puede incrementar cuando se buscan purzas de CO altas. La corriente de permeado de salida se recicla totalmente o parcialmente a la SOEC como un gas de alimentación junto con CO₂ reciente en la etapa (7) anterior, con lo que el rendimiento de CO₂ se incrementa.

50 En cuanto a la presión moderada sobre la cara del retenido de la membrana, puede ser de 250 bar manométricos hasta 3 bar manométricos, preferiblemente de 175 bar manométricos hasta 3 bar manométricos, más preferiblemente de 40 bar manométricos hasta 3 bar manométricos y lo más preferiblemente de 20 bar manométricos hasta 5 bar manométricos.

55 La presión inferior sobre la cara del permeado de la membrana puede estar entre -0,8 bar manométricos y 50 bar manométricos, preferiblemente entre -0,8 bar manométricos y 10 bar manométricos, más preferiblemente entre -0,8 bar manométricos y 3 bar manométricos, aún más preferiblemente entre -0,8 y 2 bar manométricos y lo más preferiblemente entre -0,3 bar manométricos y 0,5 bar manométricos, especialmente entre 0 y 0,3 bar manométricos.

60 En cuanto a la analogía con la destilación que se menciona anteriormente, la división de la corriente del retenido en dos partes separadas también tiene analogía con el reflujo en la parte superior de una columna de destilación. Por otra parte, la unidad de SOEC tiene una función similar al hervidor de una unidad de destilación, véase la fig.1 adjunta.

65 La unidad de membrana está diseñada preferiblemente con una membrana tubular o múltiples membranas planas conectadas en serie en las que las corrientes de retenido y permeado se hacen trabajar en modo en contracorriente. Esto implica que la corriente de reflujo enriquecida en CO procedente de la cara del retenido entra (después de la expansión) en la cara del permeado de la unidad de membrana en el extremo opuesto que el gas de alimentación que entra en la unidad de membrana desde la unidad de SOEC.

5 El procedimiento según la invención se puede esbozar adicionalmente con referencia a la fig. 1, que muestra una unidad de pila electrolítica de óxido sólido (SOEC) con la cara de oxígeno en la parte superior, el electrolito en el medio y la cara de combustible en la parte inferior. El CO₂ se conduce a la cara de combustible de la unidad de SOEC con una corriente aplicada para convertir CO₂ en CO y transportar cualquier exceso de oxígeno a la cara de oxígeno de la unidad de SOEC. El CO₂ también se conduce a la cara de oxígeno para barrer esta cara, pero también se puede usar aire o nitrógeno con este propósito. El barrido de la cara de oxígeno de la unidad de SOEC tiene dos ventajas, más específicamente (1) reducir la concentración de oxígeno y efectos corrosivos relacionados y (2) proporcionar medios para suministrar energía a la unidad de SOEC, haciéndola funcionar endotérmicamente.

10 La corriente de productos procedente de la SOEC contiene CO y CO₂ mezclados, que se conducen a un compresor C, que sirve para establecer una presión absoluta alta sobre la cara del retenido de la membrana. Se aplica una presión inferior sobre la cara del permeado de la membrana conduciendo parte de la corriente de producto de CO a través de una válvula P de reducción de presión y hacia la cara del permeado de la membrana.

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para producir monóxido de carbono (CO) de gran pureza mediante purificación con membrana de CO producido en una pila electrolítica de óxido sólido (SOEC), comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas:
- (1) generar una mezcla gaseosa de CO y CO₂ mediante electrolisis en SOEC de CO₂,
- 10 (2) aplicar una presión moderada sobre la cara del retenido de la membrana en una o más unidades de membrana conectadas a la salida de la SOEC a través de un compresor o un eyector,
- (3) aplicar una presión inferior a la presión de la etapa (2) a la cara del permeado de la membrana,
- 15 (4) dividir la corriente del retenido, que está ahora enriquecida en CO, en dos partes separadas,
- (5) expandir la primera parte de la corriente de retenido para alcanzar las condiciones de baja presión del permeado,
- 20 (6) conducir la susodicha parte del retenido a la cara del permeado de la membrana para disminuir la presión parcial de CO₂ sobre esta cara, y
- (7) reciclar la corriente de permeado de salida de nuevo a la SOEC como un gas de alimentación junto con CO₂ reciente.
- 25 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la membrana se selecciona del grupo que consiste en membranas cerámicas, membranas cerámicas revestidas, tales como membranas revestidas con zeolita, y membranas poliméricas.
- 30 3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la unidad de membrana está diseñada con una membrana tubular o múltiples membranas planas conectadas en serie, y en el que las corrientes de retenido y permeado se hacen trabajar en un modo en contracorriente.
- 35 4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 3, en el que la presión moderada en la etapa (2) es de 250 bar manométricos hasta 3 bar manométricos, preferiblemente de 175 bar manométricos hasta 3 bar manométricos.
- 40 5. El procedimiento según la reivindicación 4, en el que la presión moderada en la etapa (2) es de 40 bar manométricos hasta 3 bar manométricos y preferiblemente desde 20 bar manométricos hasta 5 bar manométricos.
- 45 6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 3, en el que la presión inferior en la etapa (3) está entre -0,8 bar manométricos y 50 bar manométricos, preferiblemente entre -0,8 bar manométricos y 10 bar manométricos.
7. El procedimiento según la reivindicación 6, en el que la presión inferior en la etapa (3) está entre -0,8 bar manométricos y 3 bar manométricos, preferiblemente entre -0,8 y 2 bar manométricos.
8. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que la presión inferior en la etapa (3) está entre -0,3 bar manométricos y 0,5 bar manométricos, preferiblemente entre 0 y 0,3 bar manométricos.

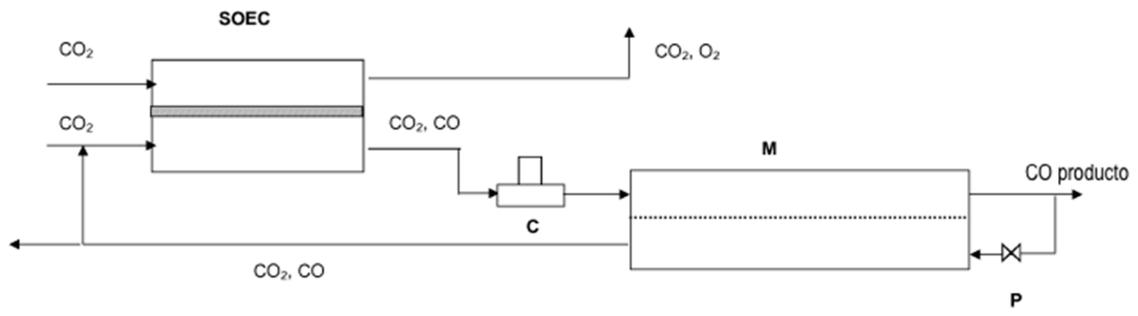


FIG. 1