

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 585**

51 Int. Cl.:

**C01B 3/56**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2011** **E 11173693 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.11.2016** **EP 2407421**

54 Título: **Un método y un aparato para producir energía e hidrógeno**

30 Prioridad:

**13.07.2010 US 835084**

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

**17.05.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WRIGHT, ANDREW DAVID;  
HUFTON, JEFFREY RAYMOND;  
WHITE, VINCENT y  
GOLDEN, TIMOTHY CHRISTOPHER**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 612 585 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

Un método y un aparato para producir energía e hidrógeno

## 5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a métodos y a aparatos para producir energía e hidrógeno (H<sub>2</sub>) a partir de una mezcla gaseosa que comprende H<sub>2</sub> y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), y en particular para producir, de manera concurrente y/o ajustable, energía eléctrica y un producto de hidrógeno de alta pureza (que tiene preferiblemente una pureza de al menos aproximadamente el 99,9% en moles, más preferiblemente al menos aproximadamente el 99,99% en moles) a partir de una mezcla gaseosa obtenida a partir de la gasificación de un material de alimentación carbonoso o de su reformado.

La gasificación de un material de alimentación carbonoso, sólido o líquido, o la oxidación parcial o el reformado de metano a vapor de un material de alimentación carbonoso, gaseoso o líquido, seguido por una separación subsiguiente del hidrógeno desde el efluente del gasificador o reformador, es una técnica bien conocida de producción de hidrógeno, y ha sido un área de investigación y desarrollo durante muchos años. Tal como se conoce también, el producto de hidrógeno separado puede ser utilizado, a continuación, para una serie de usos, dependiendo de su pureza. Por ejemplo, el hidrógeno puede ser usado como combustible, por ejemplo, en una turbina de gas, generando de esta manera energía (en particular, energía eléctrica), y/o puede ser usado en aplicaciones de refinería, de productos químicos y/o células de combustible. Cuando el producto de hidrógeno está destinado a ser usado como un combustible para una turbina de gas para generar energía, típicamente es aceptable una pureza ligeramente inferior que la que se requiere cuando el producto de hidrógeno está destinado a aplicaciones de refinería, de productos químicos o células de combustible (todas las cuales requieren típicamente una pureza de H<sub>2</sub> de al menos el 99,9% en moles y, más típicamente, al menos el 99,99% en moles).

El efluente del gasificador o del reformador comprende típicamente H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y monóxido de carbono (CO) como los componentes principales, con cantidades menores de otros componentes, tales como metano (CH<sub>4</sub>), amoníaco (NH<sub>3</sub>), nitrógeno (N<sub>2</sub>), argón (Ar) y, cuando el material de alimentación contiene azufre, ciertas especies que contienen azufre (predominantemente sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S), pero puede haber presentes, en menor medida, otras especies tales como sulfuro de carbonilo (COS) y disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>)). A continuación, este efluente es sometido frecuentemente a una reacción de desplazamiento agua-gas para convertir, mediante reacción con H<sub>2</sub>O, parte o la totalidad del CO a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>. En circunstancias en las que no se elimina primero cualquier especie que contiene azufre mediante técnicas absorbentes apropiadas (tal como puede ser necesario cuando se va a usar un catalizador de desplazamiento sensible al azufre), esto puede tener el efecto secundario de aumentar también la concentración de H<sub>2</sub>S en la mezcla de desplazamiento, debido a la conversión de otras especies de azufre en la corriente de gas natural sintético crudo en H<sub>2</sub>S durante la reacción de desplazamiento agua-gas.

Si se desea un producto de H<sub>2</sub> adecuado para su uso como un combustible para generar energía o para su uso en aplicaciones de refinería, de productos químicos o de células de combustible, típicamente se requerirá una separación adicional del H<sub>2</sub> de los otros componentes del efluente del gasificador, del reformador o convertidor de desplazamiento. Se han desarrollado y se conocen una serie de tecnologías para la separación de H<sub>2</sub> a partir de dichas mezclas, y de otras mezclas que comprenden H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Un enfoque es el de utilizar adsorción por cambio de presión (Pressure Swing Adsorption, PSA), y se han descrito en la técnica una diversidad de métodos que adoptan este enfoque.

Por ejemplo, el documento US-A1-2007/0178035 (EP-A-1816103) describe un método de tratamiento de una mezcla gaseosa, tal como la obtenida a partir de un método de gasificación, que comprende H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y uno o más gases combustibles (es decir, H<sub>2</sub>S, CO y CH<sub>4</sub>). El H<sub>2</sub> es separado, preferiblemente mediante adsorción por cambio de presión (PSA), a partir de la mezcla gaseosa para producir un gas de H<sub>2</sub> de alta pureza separado y un gas de CO<sub>2</sub> crudo que comprende los gases combustibles. El gas de CO<sub>2</sub> crudo es quemado para producir calor y un producto de gas de CO<sub>2</sub> que comprende los productos de combustión del gas o los gases combustibles. El calor es recuperado desde el producto de gas de CO<sub>2</sub> mediante un intercambio de calor indirecto con el gas de H<sub>2</sub>, al cual puede haberse añadido un diluyente (por ejemplo, N<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>O) y, a continuación, el gas calentado que contiene H<sub>2</sub> puede ser alimentado como combustible a una turbina de gas. Cuando el producto o los productos de combustión comprenden SO<sub>x</sub> (SO<sub>2</sub> y SO<sub>3</sub>), estos pueden ser eliminados mediante un método que implica lavar el gas con agua y mantener el gas a presión elevada.

El documento US-A1-2008/0190026 enseña un método en el que una corriente de gas natural sintético desplazado es procesada en una unidad de eliminación de gases ácidos (unidad AGR, Acid Gas Removal) para proporcionar una corriente de hidrógeno crudo (que comprende, por ejemplo, el 93,81% en moles de H<sub>2</sub>). A continuación, parte del hidrógeno crudo es procesada adicionalmente en una unidad de PSA para producir una corriente de hidrógeno puro (que comprende, por ejemplo el 99,82% en moles de H<sub>2</sub>). Otra parte del hidrógeno en bruto es combinada con la corriente de gas residual PSA (que comprende, por ejemplo, el 60,87% en moles de H<sub>2</sub> y el 19,53% en moles de CO<sub>2</sub>)

y es enviada a un bloque de turbina de gas/turbina de vapor.

El documento US-A1-2010/0011955 (EP-A-2145665) enseña un método en el que un gas natural sintético desplazado ácido es separado por una unidad H<sub>2</sub>-PSA ácida. En una realización, la unidad H<sub>2</sub>-PSA ácida separa el gas natural sintético desplazado ácido en una corriente de hidrógeno de alta pureza y un gas de escape. En otra realización, la unidad H<sub>2</sub>-PSA ácida separa el gas natural sintético desplazado ácido en una corriente de hidrógeno y un subproducto ácido rico en CO<sub>2</sub>, en el que la corriente de hidrógeno es quemada con aire en una turbina de gas para producir energía y el subproducto ácido rico en CO<sub>2</sub> es procesado para producir una corriente rica en CO<sub>2</sub>, libre de H<sub>2</sub>S, que puede ser secuestrada o ventilada.

El documento EP-A-1547971 enseña un método en el que una corriente de gas natural sintético es dividida por un modulador de corriente en dos corrientes. Una corriente de gas natural sintético es quemada en una cámara de combustión de la turbina de gas para generar energía. La otra corriente de gas natural sintético es enviada a un generador de hidrógeno, tal como un reactor de desplazamiento agua-gas, y a un sistema de purificación, tal como por ejemplo una unidad de PSA, una unidad absorción química o separación de membrana, con el fin de proporcionar una corriente de hidrógeno purificada. El modulador de corriente puede ajustar las cantidades relativas de la corriente de gas natural sintético que son enviadas, respectivamente, a la cámara de combustión de la turbina de gas y al generador de hidrógeno.

El documento WO-A-2008/024449 enseña un método en el que una corriente de gas natural sintético desplazado es procesada en una unidad AGR de 2 etapas para proporcionar una corriente de hidrógeno crudo. A continuación, una parte de la corriente de hidrógeno crudo es procesada adicionalmente, después de una conversión de desplazamiento adicional, en una unidad H<sub>2</sub>-PSA para proporcionar una corriente de hidrógeno de alta pureza. A continuación, otra parte de la corriente de hidrógeno crudo es usada para la generación de potencia en un sistema de ciclo combinado (que comprende un generador de turbina de gas, un generador de vapor de recuperación de calor (Heat Recovery Steam Generator, HRSG) y un generador de turbina de vapor). La corriente de gas residual PSA es enviada también al HRSG para la generación de energía.

El documento US 4171206 describe un método en el que dos sistemas de PSA, cada uno de los cuales comprende una pluralidad de lechos adsorbentes que funcionan en paralelo, se usan en serie para separar un producto de H<sub>2</sub> de alta pureza y un producto de CO<sub>2</sub> a partir de un gas de alimentación que comprende H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> y uno o más componentes diluidos, tales como CO y CH<sub>4</sub>. El gas de alimentación puede ser producido, por ejemplo, a partir de un convertidor de desplazamiento en una planta de reformado de hidrocarburos. El gas de alimentación es alimentado al primer sistema de PSA a una presión superior a la atmosférica, y el CO<sub>2</sub> es adsorbido. El gas no adsorbido, empujado a través del primer sistema de PSA, es alimentado a continuación al segundo sistema de PSA donde los componentes diluidos son adsorbidos, y el gas no adsorbido, empujado a través del segundo sistema de PSA, es retirado como un producto de H<sub>2</sub> de alta pureza. El primer sistema de PSA emplea un método de adsorción por cambio de presión en vacío, de manera que el gas desorbido obtenido a presiones ambientales y sub-ambientales durante el purgado y la evacuación de los lechos del primer sistema de PSA es retirado como un producto de CO<sub>2</sub> de alta pureza. El gas desorbido obtenida a aproximadamente la presión ambiente durante la evacuación/el purgado de los lechos del segundo sistema de PSA es retirado como un producto que contiene H<sub>2</sub>, CO y CH<sub>4</sub> y que tiene una buena relación de combustible.

Los documentos US 4790858, US 4813980, US 4836833, US 5133785 describen una serie de modificaciones o variaciones en el método descrito en el documento US 4171206. El documento US 4790858 describe un método en el que el producto que contiene H<sub>2</sub>, CO y CH<sub>4</sub> obtenido a presión atmosférica a partir del segundo sistema de PSA es comprimido y es alimentado a un tercer sistema de PSA, para recuperar parte del H<sub>2</sub> presente en dicha alimentación como un producto de H<sub>2</sub> de más alta pureza. El documento US 4813980 describe el uso de los sistemas de PSA primero y segundo para separar un efluente gaseoso del reformador, que comprende H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y cantidades menores de CH<sub>4</sub>, CO y Ar, en un gas sintético de amoníaco de alta pureza (por ejemplo, un producto que comprende una proporción 3:1 de H<sub>2</sub> a N<sub>2</sub>), un producto de CO<sub>2</sub> de alta elevada y un producto que contiene H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO que puede ser usado como combustible para los reformadores. El documento US 4836833 describe un método en el que la alimentación al primer sistema de PSA es el reformado desde un reformador de metano con vapor, y el producto desorbido obtenido a partir del segundo sistema de PSA contiene CO, H<sub>2</sub> y cantidades menores de CH<sub>4</sub> y es separado además en un sistema multi-membrana para obtener un producto de CO de alta pureza. El documento US 5133785 describe ciertas modificaciones en el ciclo de PSA descrito en el documento US 4171206 para el funcionamiento de los sistemas de PSA primero y segundo.

El documento US 3102013 describe un método de separación de una mezcla de al menos tres componentes, designados A, B y C, usando al menos dos lechos de PSA en serie. La mezcla es alimentada al primer lecho a alta presión, donde se adsorbe el componente C, y el gas no adsorbido empujado a través del primer lecho es alimentado al segundo lecho, donde el componente B es adsorbido selectivamente, obteniendo de esta manera un producto que

comprende el componente A. Una parte de este producto es usada para purgar los lechos a baja presión. El gas purgado desde el primer lecho comprende los componentes A y C y el gas purgado desde el segundo lecho comprende los componentes A y B. A continuación, estos gases purgados son separados en lechos de separación adicionales en los componentes A y C y A y B, respectivamente.

5

El documento US 4042349 describe métodos de separación de mezclas usando dos o más lechos de PSA en serie y/o en paralelo. En una realización, dos lechos se usan en serie, y en paralelo con dos lechos adicionales en serie, para separar una corriente de H<sub>2</sub> desde una mezcla de alimentación que comprende H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Ar y NH<sub>3</sub>.

10 El documento US 4539020 describe un método de separación de CO a partir de un gas de alimentación que comprende CO<sub>2</sub>, CO y un componente menos adsorbible que el CO, tal como N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> o CH<sub>4</sub>, mediante PSA usando en serie al menos dos lechos adsorbentes. El primer lecho adsorbe selectivamente CO<sub>2</sub> desde el gas de alimentación, y el gas sin CO<sub>2</sub> empujado a través del primer lecho es alimentado al segundo lecho que adsorbe selectivamente CO. El gas empujado a través del segundo lecho comprende CO y los componentes menos adsorbibles y puede ser usado para purgar el primer lecho, siendo el resto utilizable como combustible en vista de su considerable contenido de CO. El gas evacuado desde el segundo lecho bajo vacío forma el producto de CO de alta pureza. En un ejemplo, el método es usado para separar una mezcla gaseosa que comprende CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> que es un gas de escape desde un horno convertidor.

20 El documento US 4696680 describe un método para la separación mayor de una mezcla gaseosa, que comprende predominantemente H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S, derivado de la gasificación de carbón. En una realización, la mezcla gaseosa se alimenta a aproximadamente presión atmosférica a una primer lecho de PSA que adsorbe selectivamente CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S. El gas no adsorbido, que comprende H<sub>2</sub>, CO y CH<sub>4</sub>, a partir del primer lecho de PSA se comprime y se alimenta a un segundo lecho de PSA a una presión a la que H<sub>2</sub>, CO y CH<sub>4</sub> son todos adsorbido. La presión en el segundo lecho de PSA se disminuye entonces gradualmente para desorber secuencialmente un producto de H<sub>2</sub> de alta pureza, un producto CO enriquecido y un CH<sub>4</sub> producto enriquecido. El primer lecho de PSA se regenera al expulsar el CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S a una presión inferior a la atmosférica. El CO y CH<sub>4</sub> productos enriquecidos pueden ser utilizados como una mezcla para proporcionar gas combustible.

30 El documento US 4761167 describe un método de eliminación de N<sub>2</sub> desde una corriente de gas combustible que comprende CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. La corriente de gas combustible es alimentada a un sistema de PSA, que comprende una pluralidad de lechos adsorbentes empleados en paralelo que adsorben selectivamente CO<sub>2</sub> desde una mezcla. El efluente no absorbido, que consiste sustancialmente en CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>, que sale del sistema de PSA es alimentado a continuación a una unidad de rechazo de nitrógeno (Nitrogen Rejection Unit, NRU) que separa el N<sub>2</sub> del CH<sub>4</sub> mediante destilación fraccionada. A continuación, la corriente de nitrógeno obtenida desde la NRU puede ser usada para purgar los lechos del sistema de PSA durante la regeneración de los lechos a presión atmosférica.

40 El documento US-B1-6340382 describe el diseño y el funcionamiento de un sistema de PSA para la producción de un producto de alta pureza (≥99,9%) de H<sub>2</sub> a partir de una corriente de gas que contiene más de aproximadamente el 50% en moles de H<sub>2</sub>, tal como corrientes que contienen del 60 al 90% en moles de H<sub>2</sub> e incluyen CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> y CO. El documento tiene también referencias cruzadas a una serie de trabajos previos acerca de los ciclos de PSA y las opciones de adsorbentes para la producción de H<sub>2</sub> de alta pureza.

45 El documento US2007/0199446 describe un método de adsorción por cambio de presión en vacío (Vacuum Pressure Swing Adsorption, VPSA) para producir una corriente de gas hidrógeno esencialmente libre de CO a partir de una corriente de gas hidrógeno de alta pureza, por ejemplo, grado tubería, usando uno o dos lechos de adsorción. La corriente de gas de hidrógeno de alta pureza consiste en aproximadamente el 99,9% en volumen de H<sub>2</sub> con hasta aproximadamente 1.000 ppm de impurezas distintas de hidrógeno, y la corriente de gas hidrógeno esencialmente libre de CO contiene menos de 1 ppm de CO. El método PSA usa adsorbentes físicos con calores altos de adsorción de nitrógeno, calores intermedios de adsorción de monóxido de carbono y calores bajos de adsorción de hidrógeno, y usa purgado en vacío, altas presiones de corriente de alimentación (por ejemplo, presiones de alimentación de hasta aproximadamente 1.000 bar (100 MPa)) y tiempos de alimentación de más de aproximadamente 30 minutos para producir el hidrógeno esencialmente libre de CO a partir del hidrógeno de grado tubería.

55 El documento US-A1-2007/0227353 describe un método para separar un producto de CO<sub>2</sub> que tiene una pureza de al menos el 80% en moles a partir de una corriente de alimentación que contiene al menos CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> mediante VPSA. La alimentación puede ser, por ejemplo, una corriente de gas natural sintético obtenida a partir de reformado de metano con vapor y conversión de desplazamiento de gas natural, que es alimentada a la unidad de VPSA a una presión superior a la atmosférica. El efluente no absorbido enriquecido con H<sub>2</sub> es enviado a una segunda unidad de PSA donde es separada adicionalmente para obtener un producto de H<sub>2</sub> de alta pureza, de alta presión. El gas desorbido desde la unidad VPSA a una presión inferior a la atmosférica es retirado como el producto de CO<sub>2</sub>, y el gas desorbido desde la segunda unidad de PSA puede ser usado como una corriente de combustible para el reformador de metano con vapor.

60

Los documentos US-B2-7550030 y US-A1-2008/0072752 describen variaciones en el método descrito en el documento US-A1-2007/0227353. En el método del documento US-B2-7550030, una tercera corriente se obtiene desde la unidad de VPSA, cuya corriente es una corriente sin H<sub>2</sub> (con relación a la alimentación a la unidad de VPSA), que está formada a partir del gas desorbido desde el lecho de VPSA durante la despresurización de los lechos antes de la evacuación de los lechos a presión sub-atmosférica. A continuación, esta corriente sin H<sub>2</sub> puede ser mezclada con gas desorbido desde la segunda unidad de PSA, para formar una corriente de combustible combinada para el reformador de metano con vapor, o puede ser enviada a un incinerador o puede ser ventilada. En el método del documento US-A1-2008/0072752, una corriente formada a partir del gas desorbido desde los lechos de la unidad de VPSA durante la despresurización de los lechos antes de la evacuación de los lechos a presión sub-atmosférica es reciclada en la alimentación fresca a la unidad de VPSA.

El documento WO2005/118126 describe un método de producción de hidrógeno de alta pureza, en el que una alimentación de hidrocarburos es reformada a alta presión en un reformador por oxidación parcial o de metano por vapor para producir un efluente de alta presión que contiene H<sub>2</sub> que es separado en una unidad de PSA para producir una corriente de producto de alta pureza (es decir, el 98% en volumen de H<sub>2</sub> o superior). El gas que contiene H<sub>2</sub> purgado desde la unidad de PSA puede ser quemado para calentar el aire de alimentación al reformador. Cuando la alimentación de hidrocarburos es una alimentación ácida (es decir, contiene H<sub>2</sub>S), puede usarse un absorbente H<sub>2</sub>S, que contiene por ejemplo un absorbente tal como óxido de zinc, para eliminar H<sub>2</sub>S del efluente del reformador antes de la separación en la unidad de PSA.

El documento FR2899890 describe un método de PSA para la producción de un producto de H<sub>2</sub> (98-99,5% en moles de pureza) a partir de un gas de alimentación que contiene hidrógeno, en el que el gas usado para purgar los lechos de la unidad de PSA durante la etapa de purgado del método de PSA es un gas rico en H<sub>2</sub> que se obtiene al menos parcialmente a partir de una fuente externa, tal como a partir de una unidad petroquímica o de aceite en una refinería de petróleo.

Un objetivo de las realizaciones preferidas de la presente invención es proporcionar una producción eficiente y flexible tanto de energía como de hidrógeno a partir de una mezcla gaseosa que comprende H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, tal como por ejemplo una mezcla obtenida a partir de la gasificación o el reformado de material de alimentación de hidrocarburo.

La operación de una planta para generar tanto un H<sub>2</sub> de alta pureza, por ejemplo, para la venta a un cliente, como una corriente de H<sub>2</sub> de pureza inferior para su uso como un combustible para generar energía mediante su combustión, por ejemplo, en una turbina de gas, puede ser deseable por una serie de razones. En particular, el tener la capacidad de generar tanto energía eléctrica como H<sub>2</sub> de alta pureza tiene el potencial de importantes ventajas de costes. Debido a las economías de escala, el capital y el coste operativo incremental de la generación de energía junto con el H<sub>2</sub> de alta pureza son potencialmente significativamente menores que para la generación de la misma cantidad de energía y/o de H<sub>2</sub> de alta pureza en plantas independientes.

La flexibilidad para variar la producción entre un H<sub>2</sub> de alta pureza para la venta y un H<sub>2</sub> de pureza inferior para su uso como un combustible para generar energía puede tener también ventajas. Por ejemplo, el precio de la energía eléctrica puede variar considerablemente, con picos y valles en la demanda en función de factores tales como la hora del día o la estación del año. Por lo tanto, podría ser comercialmente beneficioso poder encender o apagar las turbinas de gas cuando el precio de la energía eléctrica es bajo y aumentar de manera constante la producción de H<sub>2</sub> de alta pureza cuando puede ser vendido a un precio mayor que la energía. De manera similar, cuando el precio de la energía eléctrica es alto, podría ser comercialmente beneficioso poder reducir o detener la producción de H<sub>2</sub> de alta pureza con el fin de aumentar la producción de energía eléctrica.

Además, puede haber circunstancias en las que no se puede depender completamente de la fuente de la mezcla gaseosa (desde la que se van a generar tanto energía como H<sub>2</sub>). Por ejemplo, en circunstancias en las que la mezcla gaseosa se obtiene a partir de la gasificación de un material de alimentación carbonoso por medio de varios gasificadores, es posible que uno o más gasificadores, que son conocidos por ser poco fiables, fallen de repente y de manera inesperada durante el funcionamiento normal. Cuando la planta produce normalmente tanto energía como H<sub>2</sub> de alta pureza y tiene la capacidad de variar la producción de los mismos, el operador de la planta puede tener al menos la opción de reducir o cesar la producción de energía o de H<sub>2</sub> de alta pureza con el fin de mantener los niveles de producción deseados del otro. Por ejemplo, Cuando se requiere un suministro continuo de H<sub>2</sub> de alta pureza a un cliente, la capacidad de mantener el nivel de suministro al cliente reduciendo o deteniendo (al menos temporalmente), si es necesario, la producción de energía puede proporcionar al cliente un servicio más fiable.

#### 60 BREVE SUMARIO DE LA INVENCION

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir al mismo tiempo energía y H<sub>2</sub> a partir de una mezcla gaseosa que comprende H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, en el que el método comprende:

- 5 alimentar la mezcla gaseosa a una presión superior a la atmosférica a un primer sistema de adsorción por cambio de presión (PSA) que comprende adsorbente que adsorbe selectivamente CO<sub>2</sub> a dicha presión, y adsorber selectivamente CO<sub>2</sub> desde la mezcla gaseosa con dicho adsorbente y a dicha presión, obteniendo de esta manera una mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> a una presión superior a la atmosférica;
- 10 formar una corriente de combustible a partir de una parte de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>, quemar dicha corriente de combustible y expandir el efluente de combustión resultante para generar energía;
- 15 alimentar otra parte de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> a una presión superior a la atmosférica a un segundo sistema de PSA que comprende adsorbente que adsorbe selectivamente CO<sub>2</sub> a dicha presión, y adsorber selectivamente CO<sub>2</sub> desde dicha parte de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> con dicho adsorbente y a dicha presión, obteniendo de esta manera un producto de H<sub>2</sub>;
- 20 desorber CO<sub>2</sub> desde el primer sistema de PSA, a una presión inferior a dicha presión a la que se adsorbió selectivamente el CO<sub>2</sub> desde la mezcla gaseosa, para formar una mezcla enriquecida en CO<sub>2</sub>; y
- desorber CO<sub>2</sub> desde el segundo sistema de PSA a una presión inferior a dicha presión a la que se adsorbió selectivamente el CO<sub>2</sub> desde la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>, para formar una mezcla que contiene H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>;
- 25 en el que la totalidad o una parte de la mezcla que contiene H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> es usada como gas de purgado para el primer sistema de PSA y/o es comprimida y reciclada al primer sistema de PSA para una separación adicional.
- Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un aparato para poder producir energía y H<sub>2</sub> a partir de una mezcla gaseosa que comprende H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> según el método del primer aspecto de la invención, en el que el aparato comprende:
- 30 un primer sistema de adsorción por cambio de presión (PSA), que comprende adsorbente que adsorbe selectivamente CO<sub>2</sub> a una presión superior a la atmosférica;
- una disposición de conductos para alimentar a una presión superior a la atmosférica la mezcla gaseosa al primer sistema de PSA;
- 35 una turbina de gas para quemar una corriente de combustible y expandir el efluente de combustión resultante para generar energía;
- un segundo sistema de PSA, que comprende adsorbente que adsorbe selectivamente CO<sub>2</sub> a una presión superior a la atmosférica;
- 40 una disposición de conductos para retirar a una presión superior a la atmosférica una mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> desde el primer sistema de PSA, introducir una corriente de combustible a la turbina de gas formada a partir de una parte de dicha mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>, e introducir otra parte de dicha mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> al segundo sistema de PSA;
- 45 una disposición de conductos para retirar un producto de H<sub>2</sub> desde el segundo sistema de PSA
- una disposición de conductos para retirar una mezcla enriquecida en CO<sub>2</sub> desde el primer sistema de PSA a una presión inferior a dicha presión a la que se adsorbió selectivamente el CO<sub>2</sub> desde la mezcla gaseosa;
- 50 una disposición de conductos para retirar una mezcla que contiene H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> desde el segundo sistema de PSA a una presión inferior a dicha presión a la que se adsorbió selectivamente el CO<sub>2</sub> desde la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>; y
- 55 una disposición de conductos (a) para introducir la totalidad o una parte de la mezcla que contiene H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> al primer sistema de PSA como un gas de purgado para el primer sistema de PSA y/o (b) para introducir la totalidad o una parte de la mezcla que contiene H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> a un compresor y para reciclar dicha mezcla comprimida que contiene H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> al primer sistema de PSA para una separación adicional.

**BREVE DESCRIPCIÓN DE DIVERSAS VISTAS DE LOS DIBUJOS**

- 60 La Figura 1 es un diagrama de flujo que representa un método y un aparato para producir energía e hidrógeno;

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención proporciona, en un aspecto, un método para producir al mismo tiempo energía y H<sub>2</sub> a partir de una mezcla gaseosa que comprende H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, en el que el método comprende:

- 5           alimentar la mezcla gaseosa a una presión superior a la atmosférica a un primer sistema de adsorción por cambio de presión (PSA) que comprende adsorbente que adsorbe selectivamente CO<sub>2</sub> a dicha presión, y adsorber selectivamente CO<sub>2</sub> desde la mezcla gaseosa con dicho adsorbente y a dicha presión, obteniendo de esta manera un mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> a una presión superior a la atmosférica;
- 10           formar una corriente de combustible a partir de una parte de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>, quemar dicha corriente de combustible y expandir el efluente de combustión resultante para generar energía;
- 15           alimentar otra parte de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> a una presión superior a la atmosférica a un segundo sistema de PSA que comprende adsorbente que adsorbe selectivamente CO<sub>2</sub> a dicha presión, y adsorber selectivamente CO<sub>2</sub> desde dicha parte de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> con dicho adsorbente y a dicha presión, obteniendo de esta manera un producto de H<sub>2</sub>;
- 20           desorber CO<sub>2</sub> desde el primer sistema de PSA, a una presión inferior a dicha presión a la que se adsorbió selectivamente el CO<sub>2</sub> desde la mezcla gaseosa, para formar una mezcla enriquecida en CO<sub>2</sub>; y
- 25           desorber CO<sub>2</sub> desde el segundo sistema de PSA a una presión inferior a dicha presión a la que se adsorbió selectivamente el CO<sub>2</sub> desde la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>, para formar una mezcla que contiene H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>;
- en el que la totalidad o una parte de la mezcla que contiene H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> es usada como un gas de purgado para el primer sistema de PSA y/o es comprimida y reciclada al primer sistema de PSA para una separación adicional.

30           Tal como se describirá más detalladamente, esta disposición, en la que dos sistemas de PSA se usan en serie para separar un producto de H<sub>2</sub> a partir de la mezcla gaseosa, usando una parte de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> intermedia obtenida a una presión superior a la atmosférica desde el primer sistema de PSA para formar una corriente de combustible para generar energía, proporciona un medio eficiente de generación tanto de energía como de un producto de H<sub>2</sub> de alta pureza. En particular, esta disposición proporciona beneficios de eficiencia en comparación con disposiciones alternativas que podrían concebirse usando un único sistema de PSA, dos sistemas de PSA en paralelo o dos sistemas de PSA en serie con la corriente de combustible formada de manera alternativa.

35           En realizaciones preferidas de la invención, la división de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> para formar la corriente de combustible y para alimentar el segundo sistema de PSA es ajustable, permitiendo de esta manera que la proporción de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> usada para formar la corriente de combustible sea aumentada reduciendo la proporción alimentada al segundo sistema de PSA, y viceversa, sin detener la alimentación de la mezcla gaseosa al primer sistema de PSA. Esto proporciona beneficios adicionales en términos de proporcionar flexibilidad entre los niveles de producción de energía y de producción de producto de H<sub>2</sub>.

45           En los métodos según la presente invención, la mezcla gaseosa alimentada al primer sistema de PSA comprende, tal como se ha indicado anteriormente, H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Preferiblemente, el H<sub>2</sub> y el CO<sub>2</sub> constituyen los componentes principales de la mezcla (es decir, el % en moles de cada uno de estos componentes individualmente es mayor que el de cualquier otro componente individual presente en la mezcla). Preferiblemente, la mezcla comprende: aproximadamente del 20 al 90% en moles, más preferiblemente aproximadamente del 30 al 75% en moles, de H<sub>2</sub>; y aproximadamente del 10 al 60% en moles de CO<sub>2</sub>.

50           La mezcla gaseosa puede comprender otros componentes además de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Por ejemplo, la mezcla gaseosa puede comprender además: otros componentes carbonosos, tales como CO, CH<sub>4</sub>, y/o hidrocarburos de cadena más larga; componentes sulfurosos, tales como H<sub>2</sub>S, COS y/u otros sulfuros (de los cuales H<sub>2</sub>S será típicamente el componente principal, es decir, presente en un % en moles que es mayor que el de cualquier otro componente sulfuroso individual); uno o más gases inertes, tales como N<sub>2</sub> y/o Ar; y/o agua. En realizaciones preferidas, la mezcla comprende además H<sub>2</sub>S. Cuando hay H<sub>2</sub>S presente, este está presente preferiblemente en una cantidad de hasta aproximadamente el 4% en moles, más preferiblemente hasta aproximadamente el 2% en moles. Cuando hay CO presente, este está preferiblemente presente en una cantidad no superior al 10% en moles. Cuando hay CH<sub>4</sub> presente, este está preferiblemente presente en una cantidad no superior al 10% en moles.

60           Preferiblemente, la mezcla gaseosa se obtiene a partir de la gasificación o el reformado de material de alimentación carbonoso. El material de alimentación carbonoso puede ser, por ejemplo, un material de alimentación rico en carbono (por ejemplo, carbón) o hidrocarburo (por ejemplo, gas natural). Si hay azufre en el material de alimentación (por ejemplo, cuando el material de alimentación es carbón o coque de petróleo), entonces esto resultará típicamente en la

presencia de uno o más de los componentes sulfurosos indicados anteriormente en la mezcla gaseosa. Cualquier gas inerte tal como  $N_2$  y Ar presente en la mezcla gaseosa vendrá típicamente del combustible o el oxidante (por ejemplo,  $O_2$  con pureza de aproximadamente el 95% desde una unidad de separación de aire) usado para la gasificación/el reformado. La mezcla gaseosa obtenida desde la gasificación/el reformado puede haber sido sometida también a una o más etapas de reacción de desplazamiento agua-gas, de manera que al menos parte del CO presente en el efluente inicial desde el gasificador/reformador ha sido convertido mediante reacción con  $H_2O$  para obtener  $H_2$  y  $CO_2$  adicional. De esta manera, puede haber agua presente en la mezcla gaseosa como resultado del método de gasificación/reformado inicial, como resultado de posteriores etapas de reacción de desplazamiento, y/o como resultado de otras formas de procesamiento del efluente inicial desde el gasificador/reformador (por ejemplo, a partir de una etapa de enfriamiento llevada a cabo sobre el efluente del gasificador para eliminar cenizas y otras partículas).

La presión superior a la atmosférica a la que la mezcla gaseosa es alimentada al primer sistema de PSA está comprendida preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1-10 MPa (10-100 bar) absoluta, y más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 2-7 MPa (20-70 bar) absoluta. La temperatura de la alimentación estará comprendida normalmente en el intervalo de aproximadamente 10-60° C, tal como a aproximadamente temperatura ambiente. Sin embargo, cuando el primer sistema de PSA está destinado a efectuar una reacción de desplazamiento agua-gas mejorada por adsorción (Sorption-Enhanced Water-Gas Shift, SEWGS), entonces se requerirían típicamente temperaturas de alimentación más altas, tal como en el intervalo de aproximadamente 200-500° C.

Cuando la mezcla gaseosa se obtiene a partir de la gasificación o el reformado de material de alimentación carbonoso, el método de gasificación o de reformado (y cualquier tratamiento posterior del efluente del gasificador o del reformador) es llevado a cabo por lo tanto preferiblemente en condiciones tales que la mezcla gaseosa es obtenida a presiones y temperaturas tales como las indicadas anteriormente. Por ejemplo, se conocen en la técnica métodos de operación de un gasificador de manera que el efluente del gasificador se obtiene a presiones superiores a la atmosférica. Sin embargo, pueden emplearse también etapas de compresión, calentamiento y/o enfriamiento adicionales, según sea necesario y si es necesario.

La mezcla enriquecida en  $H_2$ , obtenida a partir del primer sistema de PSA, está enriquecida en  $H_2$  y empobrecida en  $CO_2$  con relación a la mezcla gaseosa (es decir, el % en moles de  $H_2$  y el % en moles de  $CO_2$  en la mezcla enriquecida en  $H_2$  son mayor y menor, respectivamente, que los de la mezcla gaseosa), aunque todavía habrá presente algo de  $CO_2$  (siendo una eliminación completa de  $CO_2$  innecesaria y poco económica para el uso de una parte de la mezcla enriquecida en  $H_2$  como combustible para la generación de energía). Cuando la mezcla gaseosa contiene también más de uno o más de otros componentes carbonosos, la mezcla enriquecida en  $H_2$  puede estar empobrecida también en uno o más, o de hecho todos, de dichos componentes carbonosos (es decir, el % en moles de cada uno de dichos componentes en la mezcla enriquecida en  $H_2$  es menor que en la mezcla gaseosa). Cuando la mezcla gaseosa contiene también  $H_2S$ , la mezcla enriquecida en  $H_2$ , preferiblemente, está empobrecida en  $H_2S$  con relación a la mezcla gaseosa (es decir, el % en moles de  $H_2S$  en la mezcla enriquecida en  $H_2$  es menor que en la mezcla gaseosa). Cuando la mezcla gaseosa contiene también uno o más de otros componentes sulfurosos, la mezcla enriquecida en  $H_2$  está también preferiblemente empobrecida en dichos componentes sulfurosos (es decir, el % en moles de cada uno de dichos componentes en la mezcla enriquecida en  $H_2$  es menor que en la mezcla gaseosa).

Tal como se ha indicado anteriormente, al menos una parte de la mezcla enriquecida en  $H_2$  desde la primera PSA es usada o puede ser usada para formar una corriente de combustible, en el que dicha corriente de combustible es quemada y el efluente de combustión resultante es expandido para generar energía. Preferiblemente, dichas combustión y expansión se llevan a cabo en una turbina de gas. Por lo tanto, es preferible que la mezcla enriquecida en  $H_2$  esté suficientemente empobrecida en componentes carbonosos y sulfurosos para permitir que la mezcla sea usada para formar combustible para una turbina de gas (u otro sistema operado para quemar la mezcla y expandir el efluente de combustión resultante) sin requerir ninguna purificación adicional.

Los niveles aceptables de componentes sulfurosos en la corriente de combustible dependerán de los límites permisibles de emisión de  $SO_x$  ( $SO_2$  y  $SO_3$ ), que serán los desechos finales del azufre después de la combustión. A modo de ejemplo, el informe United States Department of Energy report DOE/NETL-2007/1281, Cost and Performance Baseline for Fossil Energy Plants: Volume 1: Bituminous Coal and Natural Gas to Electricity, proporciona ejemplos de derechos de emisión de  $SO_x$  para un ciclo combinado con gasificación integrada (Integrated Gasification Combined Cycle, IGCC) (véase la página 35 del informe).

De manera similar, cualquier componente carbonoso distinto de  $CO_2$  en la corriente de combustible a la turbina de gas (u otro sistema de combustión) será oxidado a  $CO_2$ , y junto con el  $CO_2$  en la corriente de combustible contará para las emisiones de  $CO_2$  de la planta, en las que típicamente habrá también restricciones. Dependiendo de la normativa aplicable, esto podría ser un límite fijo en la cantidad de  $CO_2$  por unidad de energía producida, o las emisiones de  $CO_2$  podrían tener un valor monetario asignado (por ejemplo, impuesto sobre el carbono, comercio de derechos de emisión

con fijación previa de límites máximos ("cap & trade")), en cuyo caso la cantidad de CO<sub>2</sub> y otros componentes carbonosos en el combustible se limitarán a niveles en los que el método de producción de energía sigue siendo económicamente viable.

5 Preferiblemente, el primer sistema de PSA: adsorbe al menos aproximadamente el 70%, más preferiblemente al menos aproximadamente el 80% y más preferiblemente al menos aproximadamente el 90% del CO<sub>2</sub> presente en la mezcla gaseosa; y/o adsorbe al menos aproximadamente el 70%, más preferiblemente al menos aproximadamente el 80% y más preferiblemente al menos aproximadamente el 90% de los componentes carbonosos (en total) presentes en la mezcla gaseosa. Por consiguiente, la recuperación de CO<sub>2</sub> en la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> (es decir, el porcentaje del CO<sub>2</sub> presente en la mezcla gaseosa que es recuperado en la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>) es preferiblemente como máximo aproximadamente el 30%, más preferiblemente como máximo aproximadamente el 20%, y más preferiblemente como máximo aproximadamente el 10%; y la recuperación de componente carbonoso total en la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> (es decir, el porcentaje de los componentes carbonosos presentes en total en la mezcla gaseosa que es recuperado en la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>) es preferiblemente como máximo aproximadamente el 30%, más preferiblemente como máximo aproximadamente el 20%, y más preferiblemente como máximo aproximadamente el 10%. Preferiblemente, la recuperación de H<sub>2</sub> en la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> (es decir, el porcentaje del H<sub>2</sub> presente en la mezcla gaseosa que es recuperado en la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>) es al menos aproximadamente el 70%, más preferiblemente al menos aproximadamente el 80% y más preferiblemente al menos aproximadamente el 90%. Típicamente, el primer sistema de PSA adsorbe como máximo aproximadamente el 99% del CO<sub>2</sub> presente en la mezcla gaseosa y, de esta manera, la recuperación de CO<sub>2</sub> en la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> es típicamente al menos el 1%.

Los porcentajes anteriores pueden ser calculados a partir de los contenidos molares relativos de CO<sub>2</sub>, componentes carbonosos (en total), o H<sub>2</sub> de las mezclas gaseosa y enriquecida en H<sub>2</sub>. De esta manera, si por ejemplo la alimentación de mezcla gaseosa al primer sistema de PSA comprende 90 kmol/h de CO<sub>2</sub>, 100 kmol/h de todos los componentes carbonosos (incluyendo CO<sub>2</sub>) en total, y 100 kmol/h de H<sub>2</sub>; y la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> obtenida a partir del primer sistema de PSA contiene 9 kmol/h de CO<sub>2</sub>, 10 kmol/h de todos los componentes carbonosos en total, y 90 kmol/h de H<sub>2</sub>; entonces, en este caso el 90% del CO<sub>2</sub>, el 90% de los componentes carbonosos en total y el 10% del H<sub>2</sub> serían adsorbidos por el primer sistema de PSA, y el 10% del CO<sub>2</sub>, el 10% de los componentes carbonosos (en total) y el 90% del H<sub>2</sub> serían recuperados en la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>.

Cuando la mezcla gaseosa contiene también H<sub>2</sub>S y/u otros componentes sulfurosos, el primer sistema de PSA, preferiblemente, adsorbe también al menos aproximadamente el 95%, más preferiblemente al menos aproximadamente el 99% y más preferiblemente al menos aproximadamente el 99,9% de los moles totales de azufre en la alimentación. Por consiguiente, la recuperación de los componentes sulfurosos en la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>, en términos de los moles totales de azufre en la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> en comparación con la mezcla gaseosa, es preferiblemente como máximo aproximadamente el 5%, más preferiblemente como máximo aproximadamente el 1%, y más preferiblemente como máximo aproximadamente el 0,1%.

40 Preferiblemente, la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> comprende más de aproximadamente el 90% en moles de H<sub>2</sub>. Cuando la mezcla gaseosa contiene H<sub>2</sub>S, la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> comprende preferiblemente menos de aproximadamente 50 ppm, más preferiblemente menos de aproximadamente 20 ppm, y más preferiblemente menos de aproximadamente 5 ppm de H<sub>2</sub>S.

45 Cuando hay también agua presente en la mezcla gaseosa, la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> está preferiblemente empobrecida en agua con relación a la mezcla gaseosa. Preferiblemente, la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> está sustancial o completamente libre de agua. Esto tiene la ventaja de permitir el uso de adsorbentes en el segundo sistema de PSA que son intolerantes al agua o que se comportan mejor en un entorno "seco".

50 Cuando la mezcla gaseosa contiene gases inertes, tales como N<sub>2</sub> y Ar, la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> estará típicamente enriquecida en estos gases junto con H<sub>2</sub>.

La presión superior a la atmosférica a la que se obtiene la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> es preferiblemente la misma o sustancialmente la misma que la presión superior a la atmosférica a la que la mezcla gaseosa es alimentada al primer sistema de PSA. Tal como se explicará más detalladamente a continuación, la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> se forma al menos en parte, y preferiblemente por completo, a partir de gas empujado a través del lecho o los lechos del primer sistema de PSA a la presión superior a la atmosférica a la que la mezcla gaseosa es alimentada al primer sistema de PSA. En ciertas circunstancias, cierta caída de presión a medida que el gas es empujado a través del lecho o lechos del sistema de PSA puede ser inevitable, en cuyo caso la presión a la que se obtiene el gas será, de manera evidente en sí misma, algo más baja que aquella a la que el gas es alimentado al primer sistema de PSA. Sin embargo, preferiblemente, dicha caída de presión se minimiza o se evita. Cuando se produce dicha caída de presión, la caída de presión es preferiblemente como máximo de 0,1 MPa (1 bar). Preferiblemente, el primer sistema de PSA se hace

funcionar de manera que la presión a la que se obtiene la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> es la misma o superior a la presión requerida para ser alimentada al segundo sistema de PSA o para formar la corriente de combustible que debe ser quemada en una turbina de gas (u otro sistema para quemar la corriente de combustible y expandir el efluente de combustión resultante para generar energía). Cuando las presiones requeridas para la alimentación al segundo sistema de PSA y para la formación de la corriente de combustible son diferentes (tal como puede ser frecuentemente el caso), el primer sistema de PSA puede ser operado, en particular, de manera que la presión a la que se obtiene la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> es la misma que la mayor o la menor de estas dos presiones, o entre ambas.

Tal como se ha indicado anteriormente, al menos una parte de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> es alimentada al segundo sistema de PSA. La mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> retirada desde el primer sistema de PSA para ser alimentada al segundo sistema de PSA puede ser alimentada directamente al segundo sistema de PSA, tal como es retirada, o puede ser enviada a un depósito de acumulación/de almacenamiento y puede ser suministrada desde ahí al segundo sistema de PSA. El uso de un depósito de acumulación/de almacenamiento es preferible, en particular, en métodos en los que la división de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> para la formación de la corriente de combustible y la alimentación al segundo sistema de PSA puede ser variada, ya que el uso de un depósito de acumulación/de almacenamiento puede mitigar los efectos de dichas variaciones en el suministro de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> al segundo sistema de PSA.

Tal como se ha indicado anteriormente, la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> puede ser obtenida a una presión que es adecuada para ser alimentada al segundo sistema de PSA. Sin embargo, cuando este no es el caso, la presión de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> a ser alimentada al segundo sistema de PSA puede ser aumentada o disminuida según sea necesario, por ejemplo, usando uno o más compresores o expansores.

La mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> puede ser alimentada al segundo sistema de PSA a la temperatura a la que se obtiene desde el primer sistema de PSA. Más preferiblemente, sin embargo, la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> alimentada al segundo sistema de PSA es enfriada antes de ser introducida al segundo sistema de PSA. Típicamente, esto mejorará el rendimiento del segundo sistema de PSA, ya que una temperatura de alimentación inferior resulta generalmente en capacidades adsorbentes más altas. La alimentación al segundo sistema de PSA puede ser enfriada mediante intercambio de calor indirecto en uno o más intercambiadores de calor (usando, por ejemplo, agua y/o un gas residual desde el segundo sistema de PSA como refrigerante).

Tal como se ha indicado anteriormente, al menos una parte de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> desde la primera PSA es usada para formar una corriente de combustible que es quemado y el efluente de combustión resultante es expandido, preferiblemente en una turbina de gas, para generar energía. La formación de esta corriente de combustible (en su totalidad o al menos en parte) a partir de un gas que ya está a una presión superior a la atmosférica reduce la cantidad de compresión de la corriente de combustible necesaria antes de la combustión y la expansión, aumentando de esta manera la eficiencia con la que se produce la energía. Tal como se ha indicado anteriormente, la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> puede ser obtenida a una presión superior a la atmosférica adecuada para la combustión en la turbina de gas (u otro sistema usado para quemar la corriente de combustible y expandir el efluente de combustión resultante para generar energía) sin ninguna compresión adicional. En dichas circunstancias, y dependiendo de las presiones de cualquier otro gas (si hay alguno) combinado con la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> para formar la corriente de combustible, puede evitarse completamente la necesidad de cualquier compresión adicional de la corriente de combustible antes de la combustión y la expansión.

La corriente de combustible puede ser formada únicamente a partir de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>. Preferiblemente, sin embargo, la parte de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> para formar la corriente de combustible es combinada con un diluyente adecuado, tal como N<sub>2</sub> y/o vapor de agua, para reducir la formación de NO<sub>x</sub>. La corriente de combustible puede ser calentada o enfriada según se requiera a una temperatura de entrada aceptable para maximizar la producción de energía (por ejemplo, aproximadamente 100-400°C).

Tal como se ha indicado anteriormente, en realizaciones preferidas, la corriente de combustible es quemada y el efluente de combustión resultante es expandido en una turbina de gas. Tal como se conoce en la técnica, una turbina de gas comprende una cámara de combustión en conexión de flujo de fluido con una turbina. La corriente de combustible a la turbina de gas es mezclada con una corriente de oxidante (por ejemplo aire) y es quemada en la cámara de combustión para producir un efluente de combustión calentado a una presión superior a la atmosférica y, a continuación, la energía es extraída del efluente de combustión haciendo pasar el efluente a través de la turbina para generar energía y un efluente de combustión expandido. Típicamente, la turbina de gas comprende además un compresor para comprimir el aire (u otra corriente de oxidante) antes de que dicha corriente entre en la cámara de combustión, en el que dicho compresor es accionado típicamente por la turbina (además de la turbina de generación de energía eléctrica y/o energía para otros usos), por ejemplo, al estar conectado directamente a la turbina a través de un eje de accionamiento común.

El producto de H<sub>2</sub>, obtenido desde el segundo sistema de PSA, está enriquecido en H<sub>2</sub> con respecto a la mezcla

enriquecida en H<sub>2</sub> y, de esta manera, enriquecido adicionalmente en H<sub>2</sub> con relación a la mezcla gaseosa; y está empobrecido en CO<sub>2</sub> con respecto a la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> y, de esta manera, empobrecido adicionalmente en CO<sub>2</sub> con relación a la mezcla gaseosa. Preferiblemente, el producto de H<sub>2</sub> está también empobrecido en todos y cada uno de los componentes distintos de H<sub>2</sub> que están presentes en la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>, tal como todos y cada uno de los componentes carbonosos residuales (además de CO<sub>2</sub>), cualquier componente sulfuroso residual, cualquier agua restante, y cualquier componente inerte (por ejemplo, Ar y N<sub>2</sub>). Preferiblemente, la pureza del producto de H<sub>2</sub> es tal que es adecuada para uso en aplicaciones de refinería, de productos químicos o de células de combustible. Preferiblemente, el producto de H<sub>2</sub> es esencialmente H<sub>2</sub> puro. Por ejemplo, el producto de H<sub>2</sub> comprende preferiblemente al menos aproximadamente el 99,9% en moles de H<sub>2</sub>, más preferiblemente al menos aproximadamente el 99,99% en moles de H<sub>2</sub>. Más preferiblemente, el producto de H<sub>2</sub> comprende al menos aproximadamente el 99,9999% en moles de H<sub>2</sub> (es decir, en el que las cantidades combinadas de cualesquiera otros componentes todavía presentes en el producto representan aproximadamente 1 ppm o menos).

Por ejemplo, el producto de H<sub>2</sub> puede ser retirado y enviado directamente a uno o más métodos aguas abajo o para su suministro a un cliente, o puede ser enviado a almacenamiento. La capacidad para almacenar el producto de H<sub>2</sub> es beneficioso, en particular, cuando la división de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> entre una parte para formar la corriente de combustible y otra parte a ser alimentada al segundo sistema de PSA es ajustable, ya que el uso de almacenamiento puede mitigar, en este caso, el impacto de las variaciones en la alimentación al segundo sistema de PSA. Por ejemplo, el uso de almacenamiento puede ser deseable o incluso necesario cuando el producto de H<sub>2</sub> es para el suministro a un cliente que requiere un caudal constante de H<sub>2</sub> de alta pureza (y en cuyo caso el almacenamiento debería estar dimensionado apropiadamente para gestionar las variaciones de caudal esperadas). Por ejemplo, el producto de H<sub>2</sub> puede ser almacenado como un gas o un líquido en un depósito, bajo tierra, o en el sistema de canalización (permitiendo que la presión de la tubería varíe).

Cada uno de entre los sistemas de PSA primero y segundo comprende uno o más lechos de adsorbente, tal como se conoce en la técnica. Por ejemplo, cada sistema puede comprender una pluralidad de lechos, en el que los ciclos de PSA de los lechos individuales están escalonados adecuadamente de manera que, en cualquier punto en el tiempo, siempre hay al menos un lecho sometido a adsorción y al menos un lecho sometido a regeneración, de manera que el sistema puede separar de manera continua la corriente alimentada al mismo. El sistema puede comprender también, por ejemplo, más de un lecho dispuesto en serie, en el que los lechos en serie son sometidos a adsorción al mismo tiempo, en el que el gas que pasa a través de un lecho se hace pasar al siguiente lecho en la serie, y en el que los gases desorbidos desde los lechos durante la regeneración son combinados de manera apropiada.

Cada sistema de PSA puede comprender un único tipo de adsorbente, selectivo para todos los componentes que deben ser adsorbidos selectivamente por dicho sistema, o más de un tipo de adsorbente cuyos adsorbentes en combinación proporcionan la adsorción selectiva deseada. Cuando hay presente más de un tipo de adsorbente, estos pueden estar mezclados y/o dispuestos en capas/zonas separadas de un lecho, o presentes en lechos separados dispuestos en serie, o dispuestos de cualquier otra forma según sea apropiado y se conoce en la técnica.

El primer sistema de PSA es usado, tal como se ha indicado anteriormente, para separar la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> desde la mezcla gaseosa y, por lo tanto, comprende adsorbente que adsorbe selectivamente CO<sub>2</sub> (es decir, que adsorbe CO<sub>2</sub> más preferiblemente que H<sub>2</sub> o, en otras palabras, que adsorbe CO<sub>2</sub> con mayor afinidad que H<sub>2</sub>) desde la mezcla gaseosa a la presión o presiones superiores a la atmosférica a las que la mezcla gaseosa es alimentada al primer sistema de PSA. Cuando la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> está también empobrecida en uno o más de otros componentes carbonosos, en uno o más componentes sulfurosos y/o en agua con relación a la mezcla gaseosa, entonces el primer sistema de PSA comprende adsorbente o adsorbentes que adsorben selectivamente (es decir, adsorben preferiblemente con relación a H<sub>2</sub>) estos componentes también a dicha presión o presiones. Típicamente, los adsorbentes usados en el primer sistema de PSA no son selectivos para los gases inertes, tales como N<sub>2</sub> y Ar, y si este es el caso, entonces cuando estos gases están presentes en la mezcla gaseosa pasarán preferiblemente a través del primer sistema de PSA junto el H<sub>2</sub>.

El adsorbente o los adsorbentes usados en el primer sistema de PSA se elegirán con el fin de proporcionar la pureza deseada de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>, y los adsorbentes adecuados son conocidos en la técnica. Los ejemplos de tipos de adsorbente adecuados para su uso en el primer sistema de PSA incluyen alúminas, geles de sílice, carbonos activados y tamices moleculares. Cuando no se requiere la adsorción selectiva de H<sub>2</sub>S y/u otros componentes sulfurosos, un adsorbente preferido puede ser carbón activado ya que tiene una alta afinidad por el CO<sub>2</sub> (y otros componentes carbonosos) con relación a H<sub>2</sub>. Cuando se requiere la adsorción selectiva de H<sub>2</sub>S y/u otros componentes sulfurosos, entonces un adsorbente preferido sería gel de sílice, que tiene afinidad y estabilidad para adsorber tanto CO<sub>2</sub> como H<sub>2</sub>S, o una fracción de gel de sílice/carbón. Un tipo adecuado de gel de sílice para su uso como un adsorbente para H<sub>2</sub>S es, por ejemplo, el gel de sílice de alta pureza (mayor del 99% SiO<sub>2</sub>) descrito en el documento US-A1-2010/0011955.

Si el primer sistema de PSA debe efectuar una reacción SEWGS (en la que el sistema de PSA efectúa una reacción de desplazamiento agua-gas al mismo tiempo que adsorbe tanto el CO<sub>2</sub> desde la mezcla gaseosa como el CO<sub>2</sub> recién formado a partir de la mezcla gaseosa por la reacción de desplazamiento), entonces el sistema de PSA debe comprender un material que es también catalíticamente activo en términos de la reacción de desplazamiento agua-gas.

5 Una hidrotalcita promovida por K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tal como se describe en los documentos EP-B1-1006079 y WO-A1-2010/059055 es un material preferido en este caso. El documento US-B2-7354562 describe un método SEWGS ejemplar que podría ser llevado a cabo por el primer sistema de PSA.

El segundo sistema de PSA es usado, tal como se ha indicado anteriormente, para separar el producto de H<sub>2</sub> desde la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> alimentada a dicho sistema y, por lo tanto, comprende adsorbente o adsorbentes que adsorben selectivamente CO<sub>2</sub> (es decir, que adsorbe CO<sub>2</sub> preferiblemente a H<sub>2</sub>O, en otras palabras, que adsorbe CO<sub>2</sub> con mayor afinidad que H<sub>2</sub>), y preferiblemente todos y cada uno de los componentes distintos de H<sub>2</sub> todavía presentes en la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>, a la presión o las presiones superiores a la atmosférica a las que la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> es alimentada al segundo sistema de PSA. El adsorbente o los adsorbentes usados en la segunda PSA se elegirán con el fin de proporcionar la pureza deseada del producto de H<sub>2</sub> y, una vez más, los tipos de adsorbente adecuados son conocidos en la técnica. Típicamente, se usarán una o más capas de adsorbente, seleccionadas de entre alúminas, geles de sílice, carbones activados y tamices moleculares de zeolita. Con el fin de producir un producto de H<sub>2</sub> de alta pureza, puede ser preferible, por ejemplo, una fracción de gel de sílice/carbono/zeolita 5A.

En circunstancias en las que se desean una pluralidad de productos de H<sub>2</sub> con diferentes grados de pureza, el segundo sistema de PSA puede estar diseñado también para producir dicha pluralidad de productos de H<sub>2</sub>. En este caso, el segundo sistema de PSA puede comprender, por ejemplo, más de un lecho o conjuntos de lechos operados en paralelo, que comprenden diferentes adsorbentes y/o son operados bajo diferentes condiciones de reacción, a fin de producir productos de H<sub>2</sub> de diferentes grados de pureza.

Cada uno de los sistemas de PSA primero y segundo puede ser operado de la misma manera que los sistemas de PSA conocidos para separar H<sub>2</sub> (denominados también en la presente memoria sistemas H<sub>2</sub>-PSA), con todas las opciones de los ciclos de PSA conocidos (por ejemplo, sincronización de ciclos y etapas, uso, orden y operación de adsorción, igualación, re-presurización, despresurización y etapas de purgado, y así sucesivamente) apropiadas a esta área tecnológica. Las condiciones de operación adecuadas para los sistemas de PSA, con el fin de obtener purezas/composiciones de H<sub>2</sub> como las deseadas en la actualidad para la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> y el producto de H<sub>2</sub>, son igualmente conocidas en la técnica.

Por supuesto, los ciclos de PSA llevados a cabo en los sistemas de PSA primero y segundo incluirán típicamente al menos etapas de adsorción, purgado/despresurización y de purgado. En el caso del primer sistema de PSA, durante la etapa de adsorción la mezcla gaseosa es alimentada a presión superior a la atmosférica al lecho o los lechos sometidos a la etapa de adsorción y el CO<sub>2</sub> (y cualquier otro componente de la mezcla gaseosa en el que deberá empobrecerse la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>) es adsorbido selectivamente, el gas es empujado a través del lecho o los lechos durante esta etapa de formación de la totalidad o al menos una parte de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>. Durante la etapa o las etapas de purgado/despresurización y la etapa de purgado, la presión en el lecho o los lechos se reduce, y se hace pasar un gas de purgado a través del lecho o los lechos, para desorber el CO<sub>2</sub> y otros componentes adsorbidos durante la etapa de adsorción anterior, regenerando de esta manera el lecho o los lechos en preparación para la siguiente etapa de adsorción.

De manera similar, en el caso del segundo sistema de PSA, durante la etapa de adsorción la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> es alimentada a presión superior a la atmosférica al lecho o los lechos sometidos a la etapa de adsorción y el CO<sub>2</sub>, y preferiblemente todos los componentes distintos de H<sub>2</sub> todavía presentes en la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>, son adsorbidos selectivamente, en el que el gas empujado a través del lecho o los lechos durante esta etapa forma la totalidad o al menos una parte del producto de H<sub>2</sub>. Durante la etapa o las etapas de purgado/despresurización y la etapa de purgado, la presión en el lecho o los lechos se reduce, y un gas de purgado se hace pasar a través del lecho o los lechos, para desorber el CO<sub>2</sub> y otros componentes adsorbidos durante la etapa de adsorción anterior, regenerando de esta manera el lecho o los lechos en preparación para la siguiente etapa de adsorción.

Las presiones superiores a la atmosférica preferidas y las temperaturas a las que la mezcla gaseosa y la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> son alimentadas durante la etapa de adsorción se han descrito anteriormente. Las etapas de purgado/despresurización y purgado usadas en los sistemas de PSA primero y segundo pueden ser llevadas a cabo, por ejemplo, por debajo de y a, respectivamente, aproximadamente la presión atmosférica, es decir aproximadamente 0,1 MPa (1 bar) absoluta, o por debajo de y algo por encima de la presión atmosférica, tal como en el intervalo de aproximadamente 0,1 a 0,5 MPa (1 a 5 bar) absolutos. De manera alternativa, los sistemas de PSA primero y/o segundo podrían emplear un ciclo de adsorción por cambio de presión en vacío (VPSA), en cuyo caso el lecho o los lechos del sistema de PSA se despresurizarían y se purgarían a presiones inferiores a la atmosférica.

La mezcla enriquecida en CO<sub>2</sub>, obtenida desde el primer sistema de PSA y denominada también en la presente memoria gas residual de la primera PSA, se forma preferiblemente a partir de los gases obtenidos desde el primer sistema de PSA durante las etapas de purgado/despresurización y/o de purgado del ciclo de PSA. Por lo tanto, típicamente, se obtiene a aproximadamente una presión igual a, un poco por encima de o por debajo de, la presión atmosférica, tal como se ha descrito anteriormente. La mezcla enriquecida en CO<sub>2</sub> está enriquecida en CO<sub>2</sub> con respecto a la mezcla gaseosa, pero típicamente contiene cierta cantidad de H<sub>2</sub>. Esto es debido a que, aunque el adsorbente en el primer sistema de PSA es, tal como se ha indicado anteriormente, selectivo para CO<sub>2</sub> (es decir, adsorbe CO<sub>2</sub> preferiblemente a H<sub>2</sub>) a la presión a la que la mezcla gaseosa es alimentada al primer sistema de PSA, el adsorbente típicamente adsorberá también algo de H<sub>2</sub> desde la mezcla gaseosa. Además, típicamente, habrá también cierta cantidad de H<sub>2</sub> presente en los huecos, es decir, el espacio en y alrededor del lecho o los lechos adsorbentes no ocupados por material adsorbente, cuando se inicia la generación de la mezcla enriquecida en CO<sub>2</sub> (por ejemplo, al comienzo de la etapa de despresurización y/o de purgado). Cuando la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> está también empobrecida en uno o más de otros componentes carbonosos, en H<sub>2</sub>S, en uno o más de otros componentes sulfurosos y/o en agua, entonces la mezcla enriquecida en CO<sub>2</sub> puede estar enriquecida (con respecto a la mezcla gaseosa) en uno, más de uno, o todos los componentes también. Preferiblemente, la mezcla enriquecida en CO<sub>2</sub> comprende al menos aproximadamente el 70% en moles de CO<sub>2</sub>, más preferiblemente al menos aproximadamente el 80% en moles de CO<sub>2</sub>. La composición exacta de la mezcla enriquecida en CO<sub>2</sub> dependerá de las condiciones del método bajo las que se produce, tales como la presión a la que se lleva a cabo la desorción y la composición de cualquier gas de purgado.

La mezcla que contiene H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, obtenida desde el segundo sistema de PSA y denominada también en la presente memoria gas residual de la segunda PSA, se forma preferiblemente a partir de los gases obtenidos desde el segundo sistema de PSA durante las etapas de purgado/despresurización y/o de purgado del ciclo de PSA. Por lo tanto, se obtiene típicamente a una presión aproximadamente igual a, un poco por encima o por debajo de, la presión atmosférica, tal como se ha descrito anteriormente. La mezcla que contiene H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> contiene también H<sub>2</sub>, una vez más debido a que el adsorbente en el segundo sistema de PSA, a pesar de ser selectivo para CO<sub>2</sub> (es decir, adsorbe CO<sub>2</sub> preferiblemente a H<sub>2</sub>), adsorbe también cierta cantidad de H<sub>2</sub> desde la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>, y/o debido a cierta cantidad de H<sub>2</sub> presente en los huecos cuando se inicia la generación de la mezcla que contiene H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. De hecho, aunque como resultado de la selectividad del adsorbente, la proporción del CO<sub>2</sub> presente en la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> adsorbido por el segundo sistema de PSA será mayor que la proporción del H<sub>2</sub> presente en la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> adsorbido por el segundo sistema de PSA, debido al contenido relativamente alto (preferiblemente el 90% en moles o superior) de H<sub>2</sub> en la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>, la cantidad real de H<sub>2</sub> adsorbida por el segundo sistema de PSA puede ser mayor que la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida por el segundo sistema de PSA. La mezcla que contiene H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> puede comprender, por ejemplo, al menos el 40% en moles de H<sub>2</sub>. Cuando, tal como es preferible, el producto de H<sub>2</sub> está también empobrecido en cada uno de los componentes distintos de H<sub>2</sub> todavía presentes en la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>, entonces la mezcla que contiene H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> contendrá típicamente también estos componentes. La composición exacta de la mezcla que contiene CO<sub>2</sub> dependerá de las condiciones de método bajo las cuales se produce, tales como la presión a la que se lleva a cabo la desorción y la composición de cualquier gas de purgado.

La mezcla enriquecida en CO<sub>2</sub> (gas residual de la primera PSA) y la mezcla que contiene H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (gas residual de la segunda PSA) pueden ser procesadas adicionalmente y/o usadas de una diversidad de maneras.

El CO<sub>2</sub> desde el gas residual de la primera PSA es usado preferiblemente para una recuperación de petróleo mejorada (Enhanced Oil Recovery, EOR) o es almacenado geológicamente. En circunstancias en las que el gas residual de la primera PSA está compuesto por CO<sub>2</sub> de pureza relativamente alta, el gas residual puede ser usado para EOR o puede ser almacenado geológicamente sin purificación adicional. En circunstancias en las que el gas residual de la primera PSA contiene cantidades significativas de H<sub>2</sub>, otros componentes carbonosos y/o componentes sulfurosos (tales como H<sub>2</sub>S), puede requerirse una purificación adicional del CO<sub>2</sub> presente en el gas residual.

En particular, cuando el gas residual de la primera PSA contiene uno o más componentes combustibles, tales como H<sub>2</sub>, uno o más componentes combustibles carbonosos (tales como CH<sub>4</sub> o CO) y/o uno o más componentes combustibles sulfurosos (tales como H<sub>2</sub>S), al menos una parte de dicho gas residual puede ser procesada adicionalmente, por ejemplo, quemada en presencia de O<sub>2</sub> para producir un producto de CO<sub>2</sub> que comprende los productos de combustión de dichos componentes combustibles.

El producto de la combustión de H<sub>2</sub> será agua (que puede ser eliminada por condensación o secado), el producto o los productos de combustión de cualquier componente carbonoso combustible incluirán CO<sub>2</sub> (proporcionando de esta manera CO<sub>2</sub> adicional para EOR o almacenamiento), y un producto de combustión de los componentes sulfurosos combustibles será también SO<sub>x</sub>. Cuando el producto o los productos de combustión incluyen SO<sub>x</sub>, entonces el SO<sub>x</sub> puede ser eliminado de dicho efluente de combustión enfriando el efluente de combustión para condensar el agua y convertir el SO<sub>3</sub> en ácido sulfúrico, y manteniendo el efluente de combustión enfriado a presión o presiones elevadas

en presencia de O<sub>2</sub>, agua y NO<sub>x</sub> durante un tiempo suficiente para convertir el SO<sub>2</sub> en ácido sulfúrico y el NO<sub>x</sub> en ácido nítrico. El método mediante el cual se elimina el SO<sub>x</sub> puede ser, en particular, tal como se describe más detalladamente en el documento US2007/0178035.

5 De manera alternativa, el gas residual de la primera PSA puede ser procesado adicionalmente de cualquier otra manera adecuada para obtener el nivel deseado de pureza de CO<sub>2</sub>. Por ejemplo, el H<sub>2</sub>S, cuando está presente, podría ser eliminado mediante el método Claus conocido. De manera alternativa o adicional, el H<sub>2</sub>S y/u otros componentes sulfurosos podrían ser eliminados mediante métodos de adsorción adicionales (usando un adsorbente desechable o un método regenerativo, tal como adsorción por cambio de temperatura y/o una PSA adicional). El CO<sub>2</sub> podría ser separado adicionalmente del H<sub>2</sub> y otros componentes gaseosos no ácidos (tales como otros componentes carbonosos, tales como CO y CH<sub>4</sub>) mediante métodos conocidos de eliminación de gas ácido mediante absorción. El CO<sub>2</sub> podría ser separado también adicionalmente del H<sub>2</sub> y/u otros componentes carbonosos, tales como CO y/o CH<sub>4</sub>, mediante una PSA adicional, mediante una separación de membrana y/o mediante métodos de condensación parcial.

10 Una parte del gas residual de la segunda PSA puede ser usada para formar una corriente de combustible adicional. La corriente de combustible adicional puede ser usada para cualquier método deseado, en las instalaciones o fuera de las instalaciones. La corriente de combustible puede ser usada, por ejemplo, como una corriente de combustible a ser quemada para proporcionar calor para un reformador (tal como un reformador de metano con vapor) o gasificador usado para producir la mezcla gaseosa, tal como se ha descrito anteriormente.

15 Una parte del gas residual de la segunda PSA puede ser procesada adicionalmente de la misma manera que la descrita anteriormente para el gas residual de la primera PSA. De esta manera, por ejemplo, una parte del gas residual de la segunda PSA puede ser quemada en presencia de O<sub>2</sub> para producir un producto de CO<sub>2</sub> que comprende los productos de la combustión de H<sub>2</sub> y cualquier otro componente combustible que pueda estar presente en el gas residual de la segunda PSA (tal como CH<sub>4</sub>, CO y/o H<sub>2</sub>S). A continuación, si es necesario, dichos productos de combustión pueden ser tratados de la misma manera que la descrita anteriormente con relación a los productos de combustión presentes en un producto de CO<sub>2</sub> obtenido a partir de la combustión del gas residual de la primera PSA.

20 Cuando la totalidad o una parte del gas residual de la primera PSA y una parte del gas residual de la segunda PSA se queman de la manera anterior, esto podría realizarse combinando el gas residual de la primera PSA y la parte del gas residual de la segunda PSA y, a continuación, quemando los gases combinados en presencia de O<sub>2</sub> para producir un producto de CO<sub>2</sub> que comprende los productos de combustión de dichos componentes combustibles. En este caso, el gas residual de la primera PSA y la parte del gas residual de la segunda PSA podrían compartir un conjunto de depósito de compensación/acumulación, que podría permitir un mezclado y un promediado mejores de las composiciones y los flujos de gas. De manera alternativa, el gas residual de la primera PSA y la parte del gas residual de la segunda PSA (o partes de los mismos) podrían ser quemados como corrientes separadas en el mismo horno, en cuyo caso la parte del gas residual de la segunda PSA podría ser quemada, por ejemplo, para proporcionar una llama para la combustión estable del componente o los componentes combustibles en el gas residual de la primera PSA. De manera alternativa, tanto el gas residual de la primera PSA como la parte del gas residual de la segunda PSA podrían ser quemados en hornos separados.

25 En cualquiera de estas disposiciones, el calor desde la combustión del gas residual de la primera PSA y/o parte del gas residual de la segunda PSA podría ser usado en una diversidad de maneras. Podría ser usado, por ejemplo, para elevar la temperatura de la corriente de combustible (es decir, la corriente de combustible formada a partir de una parte o la totalidad de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> obtenida desde la primera PSA) antes de que dicha corriente de combustible sea quemada y el efluente de combustión resultante sea expandido para generar energía. De manera alternativa o adicional, podría ser usado, por ejemplo, para alimentar un sistema de HRSG (generador de vapor de recuperación de calor), para producir vapor de alta presión que, a continuación, es alimentado a una turbina de vapor para generar energía adicional.

30 Tal como se ha indicado anteriormente, la totalidad o una parte del gas residual de la segunda PSA puede ser comprimida y reciclada al primer sistema de PSA para una separación adicional. Esto puede realizarse para recuperar H<sub>2</sub> adicional desde el gas residual de la segunda PSA, y/o para separar CO<sub>2</sub> adicional y/o, si están presentes, H<sub>2</sub>S y/o cualquier otro componente sulfuroso. El gas residual puede ser reciclado en una serie de maneras. Por ejemplo, la totalidad o una parte del gas residual de la segunda PSA puede ser:

35 a) comprimida a la misma presión superior a la atmosférica que la mezcla gaseosa, y puede ser añadida a dicha mezcla antes de que la mezcla sea alimentada al primer sistema de PSA para la adsorción de CO<sub>2</sub> y la generación de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>.

40 b) comprimida a la misma presión superior a la atmosférica que la mezcla gaseosa, y puede ser alimentada al lecho o los lechos del primer sistema de PSA antes o después de la etapa de adsorción durante la cual la

mezcla gaseosa es alimentada al lecho o los lechos del primer sistema de PSA. Si la fracción molar de CO<sub>2</sub> en el gas residual de la segunda PSA es mayor que la fracción en la mezcla gaseosa, entonces preferiblemente el gas residual es alimentado al primer sistema de PSA después de la etapa de adsorción. Si la fracción molar de CO<sub>2</sub> en el gas residual de la segunda PSA es menor que la fracción en la mezcla gaseosa, entonces preferiblemente el gas residual es alimentado al primer sistema de PSA antes de la etapa de adsorción. En cualquier caso, el gas adicional empujado a través del lecho o los lechos del primer sistema de PSA durante la etapa de alimentación del gas residual de la segunda PSA puede formar una parte adicional de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>. De manera alternativa, el gas empujado a través de un lecho del primer sistema de PSA durante esta etapa puede ser usado para re-presurizar otro lecho del primer sistema de PSA sometido a una etapa de re-presurización.

c) comprimida a una presión intermedia entre la presión a la que se obtiene el gas residual de la segunda PSA y la presión superior a la atmosférica a la que la mezcla gaseosa es alimentada al primer sistema de PSA, y puede ser alimentada a los lechos del primer sistema de PSA después de una etapa de igualación de presión entre los lechos del primer sistema de PSA. Si la fracción molar de CO<sub>2</sub> en el gas residual de la segunda PSA es mayor que la fracción en la mezcla gaseosa, entonces preferiblemente el gas residual es añadido a un lecho que ha experimentado una disminución de presión durante la etapa de igualación anterior. Si la fracción molar de CO<sub>2</sub> en el gas residual de la segunda PSA es menor que la fracción en la mezcla gaseosa, entonces preferiblemente el gas residual es añadido a un lecho que ha experimentado un aumento de presión durante la etapa de igualación anterior. El extremo de producto del lecho (es decir, el extremo opuesto del lecho al extremo en el que se añade la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> durante la etapa de adsorción) puede mantenerse cerrado de manera que la presión en el lecho aumente. De manera alternativa, el extremo de producto del lecho puede permanecer conectado al lecho al que estaba conectado en la etapa de igualación anterior, de manera que al añadir el gas residual las presiones en los dos lechos aumentan, pero siguen siendo aproximadamente iguales entre sí. De manera alternativa, el extremo de producto del lecho puede permanecer abierto y el gas que sale desde el extremo de producto puede ser usado para purgar otro lecho en el primer sistema de PSA.

Tal como se ha indicado anteriormente, la totalidad o una parte del gas residual de la segunda PSA puede ser usada como un gas de purgado o como un gas de purgado adicional para el primer sistema de PSA. Esto puede tener el efecto de mejorar el rendimiento del primer sistema de PSA, al aumentar la capacidad dinámica del primer sistema de PSA para CO<sub>2</sub> y otros componentes de la mezcla gaseosa que deben ser adsorbidos selectivamente. Este uso de la totalidad o una parte del gas residual de la segunda PSA puede ser preferible, en particular, cuando el CO<sub>2</sub> y otros componentes para los que el primer sistema de PSA es selectivo están presentes en concentraciones relativamente bajas. El gas de purgado puede ser añadido en el extremo de producto del lecho o los lechos del primer sistema de PSA, en la manera descrita en el documento FR-A1-2899890. De manera alternativa, el gas de purga puede ser suministrado a una posición intermedia (punto medio) dentro del lecho o los lechos del primer sistema de PSA. Cuando el gas residual de la segunda PSA es usado como un gas de purgado adicional, entonces este gas de purgado adicional puede ser añadido antes, durante (tal como se describe por ejemplo en el documento FR-A1-2899890) o después del purgado con un gas de purgado obtenido, por ejemplo, desde el propio primer sistema de PSA.

Una parte del gas residual de la segunda PSA puede ser comprimida a la presión superior a la atmosférica a la que la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> es alimentada al segundo sistema de PSA, y puede ser alimentada de nuevo al segundo sistema de PSA para una separación adicional. Dicha parte del gas residual puede ser mezclada con la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> e introducida al segundo sistema de PSA como una mezcla combinada. De manera alternativa, dicha parte del gas residual podría ser introducida por separado al lecho o los lechos del segundo sistema de PSA después de la etapa de adsorción durante la cual se introduce la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>, y el gas adicional empujado a través del lecho o los lechos del segundo sistema de PSA durante la introducción del gas residual de la segunda PSA puede formar una parte adicional del producto de H<sub>2</sub>. En cualquier caso, esto permitirá una mayor recuperación de H<sub>2</sub> desde la segunda PSA, mientras que aumenta la concentración de CO<sub>2</sub> y, preferiblemente, cada uno de los componentes de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> distintos de H<sub>2</sub> en el gas residual. La parte o las partes restantes del gas residual de la segunda PSA pueden ser usadas o procesadas en cualquiera de las otras maneras descritas en la presente memoria.

Una parte del gas residual de la segunda PSA puede ser ventilado o quemado, lo cual puede ser en particular una opción preferida cuando la cantidad de componentes inertes, tales como N<sub>2</sub> o Ar, en el gas residual es relativamente alta. Esto puede realizarse, por ejemplo, mediante un sistema de inyección de combustible ("duct firing") en un HRSG. Más específicamente, la totalidad o una parte del gas residual puede ser quemada, por ejemplo en aire, aire enriquecido con oxígeno, u oxígeno de alta pureza, y el efluente de combustión resultante combinado con el gas efluente de combustión expandido obtenido (mediante combustión y expansión, preferiblemente en una turbina de gas, tal como se ha descrito anteriormente) desde la corriente de combustible formada a partir de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>; y los gases combinados usados para generar vapor en un HRSG, cuyo vapor puede ser expandido, a continuación, en una turbina de vapor para generar energía. En un ciclo combinado (tal como en un IGCC, por ejemplo) el calor

desde el gas de combustión de la turbina de gas es usado para generar vapor en un HRSG, y el vapor es suministrado a continuación a una turbina de vapor, que expande el vapor y genera energía (típicamente, energía eléctrica). Al inyectar el gas residual de la segunda PSA y combinar el efluente de combustión resultante con el gas de combustión de la turbina de gas, formando de esta manera un gas de combustión combinado de temperatura más alta, puede producirse más vapor de agua a una temperatura/presión más alta, resultando en más energía desde la turbina de vapor.

Una parte del gas residual de la segunda PSA puede ser comprimida y añadida a la parte de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> usada para formar la corriente de combustible que es quemada a continuación (preferiblemente, en una turbina de gas) y el efluente de combustión resultante es expandido para generar energía. Si hay presentes H<sub>2</sub>S y/u otros componentes sulfurosos en la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> alimentada al segundo sistema de PSA, entonces el gas residual de la segunda PSA estará típicamente enriquecido en estos componentes sulfurosos con relación a la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>. Cuando este es el caso, puede ser necesario adoptar medidas adicionales con el fin de garantizar que el contenido total de azufre de la corriente de combustible sea tal que, cuando se quema, no se superen los límites de emisiones de SO<sub>x</sub>.

Esto puede comprender además, por ejemplo, hacer pasar la totalidad o una parte del gas residual de la segunda PSA a través de un sistema sorbente (por ejemplo, una unidad desechable que comprende adsorbente ZnO) para reducir o eliminar cualquier componente sulfuroso antes de que dicho gas residual sea combinado con la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> para formar la corriente de combustible.

De manera alternativa, el primer sistema de PSA puede ser operado de manera que la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> obtenida a partir del mismo contenga una concentración menor de componentes sulfurosos de la que sería necesario si dicha mezcla se quemara individualmente. Más específicamente, en este caso la concentración de componentes sulfurosos en la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> es suficientemente baja de manera que, después de que dicha mezcla ha sido combinada con el gas residual de la segunda PSA, la corriente de combustible resultante formada a partir de la misma todavía tiene una concentración de componentes sulfurosos que es adecuada para satisfacer los requisitos de SO<sub>x</sub> durante su combustión.

En aquellas realizaciones en las que la división de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> entre una parte para formar la corriente de combustible y una parte para ser alimentada al segundo sistema de PSA es ajustable, y (cuando parte de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> es alimentada al segundo sistema de PSA) una parte del gas residual de la segunda PSA es comprimida y añadida a la parte de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> usada para formar la corriente de combustible, pueden requerirse asimismo medidas adicionales para controlar la composición de la corriente de combustible cuando la división de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> es ajustada. Por ejemplo:

a) El primer sistema de PSA puede ser operado de manera continua de manera que el contenido de componentes sulfurosos en la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> sea suficientemente bajo de manera que, independientemente de la cantidad (dentro de los parámetros de funcionamiento normales) del gas residual de la segunda PSA añadida a la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> para formar la corriente de combustible, la combustión de la corriente de combustible no conduce a la superación de los límites de emisión de SO<sub>x</sub>.

b) El primer sistema de PSA puede ser operado de manera que, a medida que la división de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> es alterada para aumentar la cantidad de dicha mezcla alimentada al segundo sistema de PSA (aumentando de esta manera la cantidad de gas residual de la segunda PSA producida e incorporada a la corriente de combustible), la operación del primer sistema de PSA es alterada de manera que la cantidad de componentes sulfurosos en la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> se reduce, manteniendo de esta manera la cantidad de componentes sulfurosos en la corriente de combustible a niveles en los que no se superan los límites de emisión de SO<sub>x</sub>. El funcionamiento del primer sistema de PSA puede ser modificado, por ejemplo, mediante una o más de las siguientes acciones: (i) reducir el tiempo de ciclo de PSA empleado en el primer sistema de PSA (lo que reducirá la concentración de H<sub>2</sub>S en la corriente enriquecida en H<sub>2</sub>, aunque a costa de reducir también la recuperación de H<sub>2</sub>); (ii) reducir el caudal de la mezcla gaseosa al primer sistema de PSA (a fin de reducir la carga de H<sub>2</sub>S en cada ciclo de PSA, reduciendo de esta manera, una vez más, la concentración de H<sub>2</sub>S en la corriente enriquecida en H<sub>2</sub>); (iii) aumentar la cantidad de gas de purgado usada para purgar el primer sistema de PSA (una vez más, esto puede reducir la concentración de H<sub>2</sub>S en la corriente enriquecida en H<sub>2</sub>, aunque a costa de reducir también la recuperación de H<sub>2</sub>); (iv) usar parte del gas residual de la segunda PSA como un gas de purgado adicional para purgar el primer sistema de PSA (lo que puede aumentar el capacidad de H<sub>2</sub>S del primer sistema de PSA, reduciendo de esta manera, una vez más, la concentración de H<sub>2</sub>S en la corriente enriquecida en H<sub>2</sub>).

c) En el caso de que el ajuste de la división de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> resulta en un cambio del contenido de CO<sub>2</sub> de la corriente de combustible, la cantidad de cualquier N<sub>2</sub> añadido para formar la corriente de

combustible puede ser alterada para mantener el mismo rendimiento (en particular, en lo que se refiere a la temperatura de la llama) de la turbina de gas (u otro sistema de combustión).

5 d) Si el funcionamiento del primer sistema de PSA es alterado (tal como se ha descrito en la opción (b) anterior) en respuesta al ajuste de la división de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>, entonces a medida que el contenido de componente sulfuroso en la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> disminuye, también puede hacerlo el contenido de CO<sub>2</sub>. Si el gas residual de la primera PSA es tratado para purificar el CO<sub>2</sub> contenido en el mismo, entonces una parte de este CO<sub>2</sub> purificado puede ser añadida a la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> para formar la corriente de combustible, en lugar de o además de añadir N<sub>2</sub> (tal como se ha descrito en la opción (c) anterior).

10 Además de cualquiera de los usos descritos anteriormente, la temperatura del gas residual de la segunda PSA puede ser aumentada (por ejemplo, antes de ser usado de otra manera en cualquiera de las maneras descritas anteriormente) cuando es usado como un refrigerante en uno o más intercambiadores de calor usados (tal como se ha descrito anteriormente) para reducir, mediante intercambio indirecto de calor, la temperatura de la mezcla de gas enriquecida en H<sub>2</sub> alimentada al segundo sistema de PSA.

15 El gas residual de la segunda PSA puede ser alimentado directamente para su uso en cualquiera de los métodos descritos anteriormente, o puede ser recogido en un depósito de compensación/acumulación (por ejemplo, para permitir que una corriente constante de gas sea eliminada desde el depósito con el fin de mitigar las variaciones en el flujo y la presión desde el segundo sistema de PSA).

20 En otro aspecto, la presente invención proporciona un aparato para llevar a cabo los métodos de la presente invención. Más particularmente, se proporciona un aparato para producir energía y H<sub>2</sub> a partir de una mezcla gaseosa que comprende H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, en el que el aparato comprende:

25 un primer sistema de adsorción por cambio de presión (PSA), que comprende adsorbente que adsorbe selectivamente CO<sub>2</sub> a presión superior a la atmosférica;

30 una disposición de conductos para alimentar a presión superior a la atmosférica la mezcla gaseosa al primer sistema de PSA;

una turbina de gas para quemar una corriente de combustible y expandir el efluente de combustión resultante para generar energía;

35 un segundo sistema de PSA, que comprende adsorbente que adsorbe selectivamente CO<sub>2</sub> a presión superior a la atmosférica;

40 una disposición de conductos para retirar a una presión superior a la atmosférica una mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> desde el primer sistema de PSA, introducir una corriente de combustible a la turbina de gas formada a partir de una parte de dicha mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>, e introducir otra parte de dicha mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> al segundo sistema de PSA;

una disposición de conductos para retirar un producto de H<sub>2</sub> desde el segundo sistema de PSA

45 una disposición de conductos para retirar una mezcla enriquecida en CO<sub>2</sub> desde el primer sistema de PSA a una presión inferior a dicha presión a la que se adsorbió selectivamente el CO<sub>2</sub> desde la mezcla gaseosa;

50 una disposición de conductos para retirar una mezcla que contiene H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> desde el segundo sistema de PSA a una presión inferior a dicha presión a la que se adsorbió selectivamente el CO<sub>2</sub> desde la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>; y

55 una disposición de conductos (a) para introducir la totalidad o una parte de la mezcla que contiene H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> al primer sistema de PSA como un gas de purgado para el primer sistema de PSA y/o (b) para introducir la totalidad o una parte de la mezcla que contiene H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> a un compresor y para reciclar dicha mezcla comprimida que contiene H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> al primer sistema de PSA para una separación adicional.

60 En realizaciones preferidas, dicha disposición de conductos para retirar la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> desde el primer sistema de PSA, introducir a la turbina de gas una corriente de combustible formada a partir de una parte de la misma, e introducir otra parte de la misma al segundo sistema de PSA, incluye un sistema de válvulas para controlar, de manera ajustable, la división de la corriente enriquecida en H<sub>2</sub> entre la turbina de gas y el segundo sistema de PSA.

En realizaciones preferidas, dicho sistema de válvulas es ajustable entre un ajuste, mediante el cual toda la mezcla

enriquecida en H<sub>2</sub> es enviada a la turbina de gas, y un ajuste, mediante el cual toda la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> es enviada al segundo sistema de PSA.

5 Otras realizaciones preferidas del aparato serán evidentes a partir de la descripción anterior de las realizaciones de los métodos de la presente invención. Por ejemplo, el aparato puede comprender además uno o más intercambiadores de calor para enfriar, mediante intercambio de calor indirecto (usando, por ejemplo, agua o gas residual de la segunda PSA como refrigerante), la parte de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> a ser introducida al segundo sistema de PSA. La disposición de conductos para retirar la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> y/o la disposición de conductos para retirar el producto de H<sub>2</sub> puede comprender además uno o más depósitos de compensación/acumulación para almacenar la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> y/o el producto de H<sub>2</sub> de las maneras descritas anteriormente. El aparato puede comprender además disposiciones de conductos y sistemas adecuados para retirar y procesar/usar adicionalmente los gases residuales de las PSA primera y segunda en cualquiera/todas las maneras descritas anteriormente.

10 Tal como se ha indicado anteriormente, los métodos y aparatos de la presente invención, en los que dos sistemas de PSA se usan en serie para separar un producto de H<sub>2</sub> desde la mezcla gaseosa, con una parte de la mezcla intermedia enriquecida en H<sub>2</sub> obtenida a una presión superior a la atmosférica desde el primer sistema de PSA usada para formar una corriente de combustible para generar energía, y en el que la división de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> entre una parte para ser usada para formar una corriente de combustible y una parte para ser separada adicionalmente en el segundo sistema de PSA es preferiblemente ajustable, proporciona beneficios en términos de la eficiencia y la flexibilidad con la que pueden generarse tanto la energía como un producto de H<sub>2</sub> de alta pureza. En particular, estos métodos/aparatos proporcionan beneficios de eficiencia en comparación con las disposiciones alternativas que pudieran ser concebidas usando un único sistema de PSA, dos sistemas de PSA en paralelo, o dos sistemas de PSA en serie con la corriente de combustible formada de manera alternativa.

15 Más específicamente, en los métodos y los aparatos según la presente invención, sólo es necesario diseñar el primer sistema de PSA para eliminar la mayor parte del CO<sub>2</sub>, cualquier otro componente y/o cualquier otro componente sulfuroso que puedan estar presentes en la mezcla gaseosa. Este sistema puede hacerse funcionar también a plena capacidad durante todo el tiempo para producir un mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> de pureza suficiente (pero no innecesariamente excesiva) de H<sub>2</sub> para su combustión y su expansión para generar energía, en el que la disponibilidad de esta mezcla ya a una presión superior a la atmosférica reduce por otra parte los requisitos de compresión para la turbina de gas (u otro sistema en el que la mezcla debe ser quemada y el efluente de combustión resultante expandido). A continuación, el segundo sistema de PSA solo debe purificar adicionalmente aquella parte de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> a partir de la cual debe producirse el producto de H<sub>2</sub> de mayor pureza deseado.

20 Por otra parte, en circunstancias en las que se desea alterar (por cualquier razón) la relación de producción de energía a producción de producto de H<sub>2</sub>, esto puede conseguirse simplemente ajustando la división de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> entre la turbina de gas (u otro sistema de producción de energía) y el segundo sistema de PSA. De esta manera, el segundo sistema de PSA puede encenderse y apagarse, o aumentarse o reducirse, y la turbina o las turbinas de gas (u otro sistema de producción de energía) pueden encenderse y apagarse correspondientemente, o aumentarse o reducirse, para aumentar la producción de producto de H<sub>2</sub> a costa de la producción de energía y viceversa, como sea necesario y cuando sea necesario (necesariamente) ajustando el funcionamiento del primer sistema de PSA. El uso de los dos sistemas de PSA en serie ofrece también oportunidades para los usos del gas residual de la segunda PSA que permiten una mayor integración del funcionamiento de los dos sistemas de PSA, mejorando de esta manera el rendimiento del método global, que no sería posible usando solo los sistemas de PSA en paralelo.

25 Por el contrario, si se va a usar un único sistema de PSA para separar la mezcla gaseosa para obtener un solo producto de H<sub>2</sub> (por ejemplo, en la manera descrita en el documento US2007/0178035) y, a continuación, este producto se va a dividir para proporcionar una corriente de combustible y una corriente para aplicaciones de refinería/productos químicos/células de combustible, la PSA en el sistema tendría que ser diseñada de manera que el producto de H<sub>2</sub> cumpla con las especificaciones mínimas de pureza para las aplicaciones de refinería/productos químicos/células de combustible y, como resultado, la pureza de la corriente de combustible probablemente sería mayor de la necesaria. La generación de H<sub>2</sub> de mayor pureza necesita más adsorbente, lo que resulta en tamaños de recipiente más grandes y mayores costos de capital, y el adsorbente debe ser purgado adicionalmente también para eliminar las impurezas, lo que significa una menor recuperación de H<sub>2</sub>.

30 De manera similar, si se van a usar dos sistemas PSA en paralelo para separar la mezcla gaseosa, con un sistema de PSA diseñado y operado para proporcionar una corriente de H<sub>2</sub> de menor pureza para su uso como una corriente de combustible, y el otro sistema diseñado y operado para generar producto de H<sub>2</sub> de mayor pureza para aplicaciones de refinería/productos químicos/células de combustible, ambos sistemas deberían ser diseñados y operados para eliminar la mayor parte del CO<sub>2</sub> y cualquier otro componente carbonoso o sulfuroso desde la mezcla gaseosa, lo que se sumaría una vez más a los costes de capital. El método tendría también una flexibilidad más limitada en lo que se refiere a la capacidad de adaptarse a los cambios en la demanda de producción de energía frente a un producto de H<sub>2</sub>

de alta pureza. Por ejemplo, si se desea que la planta sea capaz de variar la producción entre el 100% de producción de energía y el 50%/50% de energía y de producto de H<sub>2</sub> de alta pureza, entonces con dos sistemas de PSA en paralelo el sistema que produce un producto de H<sub>2</sub> para su uso como combustible tendrá que ser dimensionado para la cantidad de alimentación que debe recibir cuando la planta debe ser operada para el 100% de producción de energía.

5 Sin embargo, este sistema de PSA sólo usará entonces la mitad de la alimentación cuando la planta es operada a 50%/50% de producción de energía y de producción de H<sub>2</sub> de alta pureza, con una infra-utilización muy alta del adsorbente disponible.

10 Finalmente, si (adoptando una disposición similar a la descrita, por ejemplo, en el documento US4171206) se van a usar dos sistemas de PSA en serie, pero toda la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> obtenida desde el primer sistema de PSA es alimentada al segundo sistema de PSA para una separación adicional en un producto de H<sub>2</sub> de pureza adecuada, por ejemplo, para aplicaciones de refinería/productos químicos/células de combustible, entonces o bien una parte de este producto de H<sub>2</sub> de alta pureza tendría que ser usada para formar una corriente de combustible para generar energía, o bien una parte o la totalidad del gas residual de la segunda PSA tendría que ser usada para formar una corriente de combustible. Es probable que el uso de una parte del producto de H<sub>2</sub> de alta pureza como una corriente de combustible (tal como se ha indicado anteriormente con relación a los problemas asociados con el uso de un sistema de una única PSA) sea ineficiente debido a que dicho producto tiene innecesariamente una alta pureza de H<sub>2</sub> para una corriente de combustible. De manera similar, es poco probable que el uso del gas residual de la segunda PSA sea óptimo, ya que aunque este puede contener cantidades significativas de H<sub>2</sub> y, de esta manera, puede tener buen valor como combustible, sin embargo, el gas contendrá inherentemente mayores concentraciones de componentes carbonosos y (cuando están presentes en la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>) componentes sulfurosos en comparación con los presentes en la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>. Además, el gas residual estará a una presión significativamente más baja que la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>. De esta manera, es probable que el uso del gas residual de la segunda PSA implique requisitos de purificación y de compresión adicionales, que se sumarán una vez más a los costes de explotación.

25 Únicamente a modo de ejemplo, a continuación se describirán un método y un aparato para producir energía e hidrógeno, con referencia a los dibujos adjuntos, que ilustran algunas de las características de un método y un aparato según la presente invención.

30 Con referencia a la Figura 1, en la misma se representa un método en el que se producen al mismo tiempo energía y un producto de H<sub>2</sub> de alta pureza a partir de una mezcla gaseosa que comprende un gas natural sintético ácido. La corriente (1) de gas natural sintético ácido obtenida a partir de un gasificador y de un reactor de desplazamiento agua-gas (no mostrados) es alimentada a una presión superior a la atmosférica a un primer sistema (101) de PSA que comprende adsorbente selectivo para CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S. La corriente de gas natural sintético ácido comprende el 60% de H<sub>2</sub>, el 38% de CO<sub>2</sub>, el 2% de H<sub>2</sub>S y pequeñas cantidades de N<sub>2</sub>, Ar, CH<sub>4</sub> y CO. El primer sistema de PSA separa la corriente de gas natural sintético ácido en una mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>, obtenida a aproximadamente la misma presión superior a la atmosférica que la corriente de gas natural sintético ácido y retirada como la corriente (3) enriquecida en H<sub>2</sub>, y un gas (2) residual de la primera PSA obtenido a aproximadamente la presión atmosférica. El gas residual de la primera PSA comprende el 14% de H<sub>2</sub>, el 81% de CO<sub>2</sub> y el 5% de H<sub>2</sub>S. La corriente enriquecida en H<sub>2</sub> comprende el 93% de H<sub>2</sub>, el 7% de CO<sub>2</sub>, 3 ppm H<sub>2</sub>S y pequeñas cantidades de N<sub>2</sub>, Ar, CH<sub>4</sub> y CO, cuya composición hace que la corriente sea adecuada para su uso como combustible de turbina de gas.

45 La corriente (3) enriquecida en H<sub>2</sub> es dividida en una corriente (6) de combustible, y una corriente (7) de alimentación a un segundo sistema (102) de PSA que comprende adsorbente selectivo para CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub>, Ar, CH<sub>4</sub> y CO, teniendo ambas corrientes restantes la misma composición y estando ambas a la misma presión que la corriente enriquecida en H<sub>2</sub>. La corriente de combustible es enviada a una o más turbinas de gas (no mostradas) que forman parte de un IGCC (no mostrado) en el que es quemada y el efluente de combustión resultante es expandido con el fin de generar energía eléctrica. El segundo sistema de PSA separa la corriente (7) de alimentación de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> en una corriente (8) de producto de H<sub>2</sub>, obtenida a aproximadamente la misma presión superior a la atmosférica que la corriente (7) de alimentación, y un gas (9) residual de la segunda PSA obtenido a aproximadamente la presión atmosférica. El gas residual de la segunda PSA comprende el 59% de H<sub>2</sub>, el 41% de CO<sub>2</sub>, 19 ppm de H<sub>2</sub>S y pequeñas cantidades de N<sub>2</sub>, Ar, CH<sub>4</sub> y CO. La corriente de producto de H<sub>2</sub> comprende el 99,99+% de H<sub>2</sub>, <1 ppm de CO<sub>2</sub> y <1 ppb de H<sub>2</sub>S.

55 Si se desea una gran diversidad de corrientes de producto de H<sub>2</sub>, el segundo sistema (102) de PSA podría estar compuesto también de un conjunto de unidades de PSA paralelas, entre las cuales se dividiría la corriente (7) de alimentación, en el que cada unidad de PSA generaría un producto de H<sub>2</sub> de pureza diferente. Dependiendo de la cantidad de gas de alimentación a procesar, podrían requerirse también más de una unidad de PSA incluso si se desea producir un solo producto de H<sub>2</sub>.

60

## REIVINDICACIONES

1. Un método para generar al mismo tiempo energía y H<sub>2</sub> a partir de una mezcla gaseosa que comprende H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, en el que el método comprende:

5

alimentar la mezcla gaseosa a una presión superior a la atmosférica a un primer sistema de adsorción por cambio de presión (PSA) que comprende adsorbente que adsorbe selectivamente CO<sub>2</sub> a dicha presión, y adsorber selectivamente CO<sub>2</sub> desde la mezcla gaseosa con dicho adsorbente y a dicha presión, obteniendo de esta manera una mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> a una presión superior a la atmosférica;

10

formar una corriente de combustible a partir de una parte de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>, quemar dicha corriente de combustible y expandir el efluente de combustión resultante para generar energía;

alimentar otra parte de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> a una presión superior a la atmosférica a un segundo sistema de PSA que comprende adsorbente que adsorbe selectivamente CO<sub>2</sub> a dicha presión, y adsorber selectivamente CO<sub>2</sub> desde dicha parte de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> con dicho adsorbente y a dicha presión, obteniendo de esta manera un producto de H<sub>2</sub>;

desorber CO<sub>2</sub> desde el primer sistema de PSA, a una presión inferior a dicha presión a la que se adsorbió selectivamente el CO<sub>2</sub> desde la mezcla gaseosa, para formar una mezcla enriquecida en CO<sub>2</sub>; y

desorber CO<sub>2</sub> desde el segundo sistema de PSA a una presión inferior a dicha presión a la que se adsorbió selectivamente el CO<sub>2</sub> desde la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>, para formar una mezcla que contiene H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>;

en el que la totalidad o una parte de la mezcla que contiene H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> es usada como gas de purgado para el primer sistema de PSA y/o es comprimida y reciclada al primer sistema de PSA para una separación adicional.

2. Método según la reivindicación 1, en el que la división de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> entre la parte para formar la corriente de combustible y la parte alimentada al segundo sistema de PSA es ajustable, permitiendo de esta manera que la proporción de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> usada para formar la corriente de combustible sea aumentada reduciendo la proporción alimentada al segundo sistema de PSA, y viceversa, sin detener la alimentación de la mezcla gaseosa al primer sistema de PSA.

25

3. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla gaseosa comprende además H<sub>2</sub>S, y el primer sistema de PSA comprende adsorbente que adsorbe selectivamente CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S a la presión superior a la atmosférica a la que la mezcla gaseosa es alimentada al primer sistema de PSA, en el que el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>S son adsorbidos selectivamente desde la mezcla gaseosa con dicho adsorbente y a dicha presión para obtener de esta manera la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>.

30

4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> es obtenida a una presión que es la misma o sustancialmente la misma que la presión superior a la atmosférica a la que la mezcla gaseosa es alimentada al primer sistema de PSA.

35

5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> alimentada al segundo sistema de PSA es enfriada antes de ser introducida al segundo sistema de PSA.

40

6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la corriente de combustible es quemada y el efluente de combustión es expandido en una turbina de gas.

7. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> es combinada con N<sub>2</sub> y/o vapor para formar la corriente de combustible.

45

8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla enriquecida en CO<sub>2</sub> contiene uno o más componentes combustibles, y al menos una parte de dicha mezcla es quemada en presencia de O<sub>2</sub> para producir un producto de CO<sub>2</sub> que comprende productos de combustión de dichos componentes combustibles.

50

9. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que una parte de la mezcla que contiene H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> es quemada en presencia de O<sub>2</sub> para producir un producto de CO<sub>2</sub> que comprende productos de combustión de H<sub>2</sub> y cualquier otro componente combustible presente en dicha mezcla.

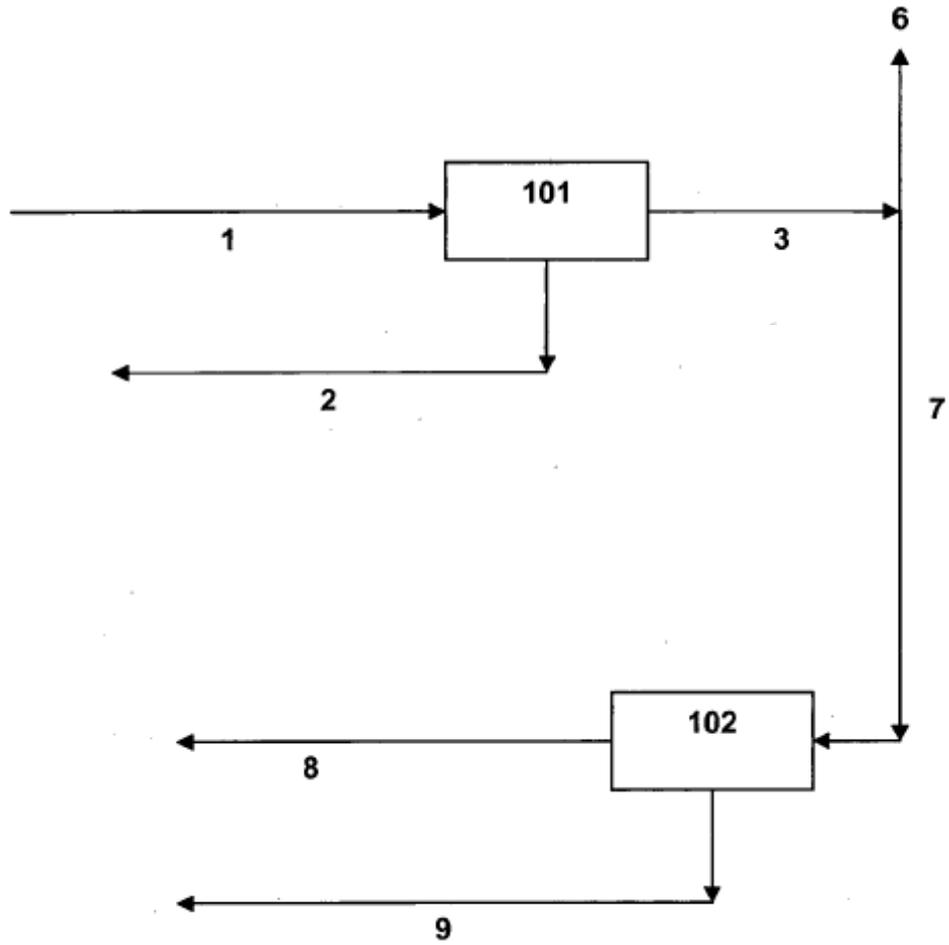
55

10. Método según la reivindicación 8 o 9, en el que el calor de la combustión de dicha mezcla enriquecida en CO<sub>2</sub> y dicha mezcla que contiene H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> es usado para elevar la temperatura de la corriente de combustible formada a partir de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>, y/o para generar vapor que es alimentado a una turbina de vapor para generar energía adicional.

60

11. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que una parte de la mezcla que contiene H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> es comprimida y reciclada al segundo sistema de PSA para una separación adicional.

- 5 12. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que una parte de la mezcla que contiene H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> es quemada, el efluente de combustión resultante es combinado con el efluente de combustión expandido obtenido a partir de la corriente de combustible formada a partir de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>, y los gases combinados son usados para generar vapor en un generador de vapor de recuperación de calor.
- 10 13. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que una parte de la mezcla que contiene H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> es comprimida y es añadida a la parte de la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> usada para formar la corriente de combustible.
14. Aparato para producir energía y H<sub>2</sub> a partir de una mezcla gaseosa que comprende H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> según el método de la reivindicación 1, en el que el aparato comprende:
- 15 un primer sistema de adsorción por cambio de presión (PSA), que comprende adsorbente que adsorbe selectivamente CO<sub>2</sub> a una presión superior a la atmosférica;
- una disposición de conductos para alimentar a una presión superior a la atmosférica la mezcla gaseosa al primer sistema de PSA;
- una turbina de gas para quemar una corriente de combustible y expandir el efluente de combustión resultante para generar energía;
- 20 un segundo sistema de PSA, que comprende adsorbente que adsorbe selectivamente CO<sub>2</sub> a una presión superior a la atmosférica;
- una disposición de conductos para retirar a una presión superior a la atmosférica una mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> desde el primer sistema de PSA, introducir una corriente de combustible a la turbina de gas formada a partir de una parte de dicha mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>, e introducir otra parte de dicha mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> al segundo sistema de PSA;
- 25 una disposición de conductos para retirar un producto de H<sub>2</sub> desde el segundo sistema de PSA
- una disposición de conductos para retirar una mezcla enriquecida en CO<sub>2</sub> desde el primer sistema de PSA a una presión inferior a dicha presión a la que se adsorbió selectivamente el CO<sub>2</sub> desde la mezcla gaseosa;
- una disposición de conductos para retirar una mezcla que contiene H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> desde el segundo sistema de PSA a una presión inferior a dicha presión a la que se adsorbió selectivamente el CO<sub>2</sub> desde la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>; y
- 30 una disposición de conductos (a) para introducir la totalidad o una parte de la mezcla que contiene H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> al primer sistema de PSA como un gas de purgado para el primer sistema de PSA y/o (b) para introducir la totalidad o una parte de la mezcla que contiene H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> a un compresor y para reciclar dicha mezcla comprimida que contiene H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> al primer sistema de PSA para una separación adicional.
- 35
15. Aparato según la reivindicación 14, en el que dicho sistema de conductos para retirar desde el primer sistema de PSA la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub>, introducir en la turbina de gas una corriente de combustible formada a partir de una parte de la misma, e introducir otra parte de la misma al segundo sistema de PSA, incluye un sistema de válvulas para controlar de manera ajustable la división de la corriente enriquecida en H<sub>2</sub> entre la turbina de gas y el segundo sistema de PSA.
- 40
16. Aparato según la reivindicación 15, en el que dicho sistema de válvulas es ajustable entre un ajuste mediante el cual toda la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> es enviada a la turbina de gas y un ajuste mediante el cual toda la mezcla enriquecida en H<sub>2</sub> es enviada al segundo sistema de PSA.
- 45



**FIG.1**