

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 910**

51 Int. Cl.:

B01D 53/047 (2006.01)

B01D 53/06 (2006.01)

C01B 3/38 (2006.01)

C01B 3/56 (2006.01)

H01M 8/0612 (2006.01)

H01M 8/0662 (2006.01)

B01D 53/26 (2006.01)

H01M (2006.01)

H01M (2006.01)

H01M (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.10.2001 PCT/CA2001/01523**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2002 WO02035623**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2001 E 01983346 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 1344270**

54 Título: **Sistemas y procesos para proporcionar hidrógeno a células de combustible**

30 Prioridad:

27.10.2000 CA 2324699

27.10.2000 CA 2324702

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

07.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KEEFER, BOWIE, G.;
SAWADA, JAMES, A.;
JOHANNES, ERIK, P.;
ROY, SURAJIT y
BROWN, MICHAEL, J.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 640 910 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

Sistemas y procesos para proporcionar hidrógeno a células de combustible

5 CAMPO DE LA DESCRIPCIÓN

La presente descripción se refiere a un sistema de generación eléctrica basado en células de combustible que mejora la eficiencia y durabilidad de la célula de combustible.

ANTECEDENTES

10 Las células de combustible proporcionan una fuente ambientalmente amigable de corriente eléctrica. Una forma de célula de combustible usada para generar energía eléctrica, particularmente para propulsión vehicular y para generación de energía estacionaria a pequeña escala, incluye un canal de ánodo para recibir un flujo de gas de hidrógeno, un canal de cátodo para recibir un flujo de gas de oxígeno, y una membrana de electrolito polimérico (PEM, por sus siglas en inglés) que separa el canal de ánodo del canal de cátodo. El gas de oxígeno que entra en el cátodo reacciona con iones de hidrógeno que cruzan el electrolito para generar un flujo de electrones. Se produce vapor de agua ambientalmente seguro como un producto derivado.

La producción externa, purificación, despacho y almacenamiento de hidrógeno (tanto como gas comprimido como líquido criogénico) requiere infraestructura costosa, mientras que el almacenamiento de combustible de hidrógeno en vehículos presenta barreras técnicas y económicas considerables. Por consiguiente, para la generación de energía estacionaria se prefiere generar hidrógeno a partir de gas natural por reformado con vapor húmedo u oxidación parcial seguido por reacción de desplazamiento gas de agua. Para vehículos de célula de combustible que usan un combustible líquido, se prefiere generar hidrógeno a partir de metanol por reformado con vapor húmedo o a partir de gasolina por oxidación parcial o reformado autotérmico, nuevamente seguido por reacción de desplazamiento gas de agua. Sin embargo, el hidrógeno resultante contiene contaminantes, tales como impurezas de monóxido de carbono y dióxido de carbono, que no pueden ser toleradas respectivamente por los electrodos catalíticos de célula de combustible PEM en más que niveles de trazas.

El método convencional para eliminar monóxido de carbono residual a partir de la alimentación de hidrógeno a células de combustible PEM ha sido la oxidación selectiva catalítica, lo que compromete la eficiencia ya que tanto el monóxido de carbono como una fracción del hidrógeno se consumen por oxidación a baja temperatura, sin ninguna recuperación de calor de combustión. Las membranas de difusión de paladio pueden usarse para la purificación de hidrógeno, pero tienen las desventajas de suministrar hidrógeno purificado a baja presión, y también el uso de materiales raros y costosos. Vanderborgh et al. (Documento de Patente de EE.UU n° 5.271.916) hace público un método de dos etapas para oxidar selectivamente monóxido de carbono en una corriente de alimentación rica en hidrógeno para un sistema de célula de combustible. Los sistemas de adsorción de oscilación de presión (PSA, por sus siglas en inglés) tienen las características atrayentes de ser capaces de proporcionar fuentes continuas de oxígeno y gas de hidrógeno, sin niveles significativos de contaminante. Los sistemas de PSA y sistemas de adsorción de oscilación de presión al vacío (VPSA, por sus siglas en inglés) separan fracciones de gas a partir de una mezcla de gas coordinando ciclos de presión y reversiones de flujo sobre un lecho adsorbedor o adsorbente, que preferentemente adsorbe un componente de gas adsorbido más fácilmente con relación a un componente de gas adsorbido menos fácilmente de la mezcla. La presión total de la mezcla de gas en el adsorbedor se eleva mientras la mezcla de gas fluye a través del adsorbedor a partir de un primer extremo hasta un segundo extremo del mismo, y se reduce mientras la mezcla de gas fluye a través del adsorbente a partir del segundo extremo hacia atrás hasta el primer extremo. Cuando se repite el ciclo de PSA, el componente adsorbido menos fácilmente se concentra adyacente al segundo extremo del adsorbedor, mientras que el componente adsorbido más fácilmente se concentra adyacente al primer extremo del adsorbedor. Como resultado, un producto "ligero" (una fracción de gas empobrecido en el componente adsorbido más fácilmente y enriquecido en el componente adsorbido menos fácilmente) se suministra desde el segundo extremo del adsorbedor, y un producto "pesado" (una fracción de gas enriquecido en el componente adsorbido más fuertemente) se evacúa desde el primer extremo del adsorbedor.

Numerosos adsorbentes selectivos de CO a base de cobre han sido descritos por Rabo et al. (Documento de Patente de EE.UU n° 4.019.879), Hirai (Documento de Patente de EE.UU n° 4.587.114), Nishida et al. (Documento de Patente de EE.UU n° 4.743.276), Tajima et al. (Documento de Patente de EE.UU n° 4.783.433), Tsuji et al. (Documento de Patente de EE.UU n° 4.914.076), Xie et al. (Documento de Patente de EE.UU n° 4.917.711), Golden et al. (Documentos de Patente de EE.UU n° 5.126.310; 5.258.571; y 5.531.809), y Hable et al. (Documento de Patente de EE.UU n° 6.060.032). El uso de tales adsorbentes selectivos de CO en procesos de adsorción de oscilación de presión para remoción o concentración de CO ha sido establecido comercialmente a escala industrial.

Usar ciertos adsorbentes para eliminar CO a partir del reformado para células de combustible PEM ha sido investigado por investigadores en el Laboratorio Nacional Argonne, como se informó en el informe anual de 1998 de las Células de Combustible para el Programa de Transporte del Departamento de Energía de EE.UU, Oficina de Tecnologías de Transporte Avanzadas. Bellows (Documento de Patente de EE.UU n° 5.604.047) hace público el uso de metales nobles seleccionados, y los carburos y nitritos de ciertos metales como adsorbentes de monóxido de carbono en un ciclo de purga de desplazamiento de vapor húmedo para eliminar CO de alimentación de reformado a células de combustible.

Sin embargo, el sistema convencional para implementar adsorción de oscilación de presión o adsorción de oscilación de presión al vacío usa dos o más adsorbedores estacionarios en paralelo, con una válvula direccional en cada extremo de cada adsorbedor para conectar los adsorbedores en secuencia alternada a fuentes de presión y sumideros. Este sistema es engorroso y caro de implementar debido al gran tamaño de los adsorbedores y la complejidad de la válvula requerida. Adicionalmente, el sistema de PSA convencional hace uso de energía aplicada ineficientemente, debido a que etapas de expansión de gas irreversibles como adsorbedores son presurizadas y despresurizadas cíclicamente dentro de los procesos de PSA. Los sistemas de PSA convencionales no podían aplicarse a plantas de energía de célula de combustible para vehículos, ya que tales sistemas de PSA son muy voluminosos y pesados debido a su baja frecuencia de ciclo, y consecuentemente, debido a su gran inventario de adsorbentes.

Otro problema es la necesidad de compresión de aire con una carga parásita mecánica sustancial para alcanzar alta densidad de energía y alta eficiencia de voltaje con células de combustible PEM, ya sea en la ausencia de PSA en sistemas de célula de combustible de la técnica anterior, o en menor medida, con el uso de la PSA para aumentar la concentración de oxígeno. Si, como es común el caso, la energía mecánica se proporciona mediante un motor eléctrico alimentado por la célula de combustible, ocurren pérdidas de energía significativas en la conversión de energía eléctrica y acondicionamiento para accionamiento de compresor de velocidad variable, y la pila de células de combustible debe ser sustancialmente más grande para soportar esta carga parásita, así como la carga de aplicación a la cual se suministra energía útil. En plantas de energía de célula de combustible PEM de la técnica anterior para aplicaciones de automoción y otras aplicaciones de transporte, aproximadamente 20% de la potencia bruta de salida de la célula de combustible se desvía a la carga parásita de compresión de aire.

Aún otro problema surge de la necesidad de proporcionar calor para reacciones de procesamiento de combustible endotérmico para generar hidrógeno de reformado de baja pureza a partir de combustibles de hidrocarburos (por ejemplo, gas natural, gasolina o combustible diésel) o combustibles oxigenados (por ejemplo, metanol, etanol o éter dimetílico). En la técnica anterior, el calor necesario para el reformado con vapor húmedo de gas natural o metanol se proporciona, por lo menos en parte, quemándose hidrógeno proporcionado como gas residual del ánodo de la célula de combustible. Especialmente en el caso de reformado de metanol, que puede ser realizado a temperatura relativamente baja, la combustión de hidrógeno valioso para generar tal calor de bajo grado es extremadamente perjudicial para la eficiencia energética global.

Del mismo modo, el calor necesario para procesar combustibles más pesados, tal como la gasolina, se alcanza por combustión de una porción del combustible en un proceso de oxidación parcial o reformado autotérmico. Nuevamente, una porción del combustible de alto grado se consume para mejorar el resto de ese combustible a hidrógeno de baja pureza que puede ser purificado para usarse en la célula de combustible. Con una célula de combustible de baja temperatura, la eficiencia térmica de los sistemas de procesamiento de combustible de la técnica anterior han sido extremadamente bajos, ya que se consume combustible de alto grado. No se ha encontrado ninguna oportunidad para una integración térmica eficiente entre un procesador de combustible de alta temperatura y una célula de combustible de baja temperatura en aplicaciones de transporte.

Se han descrito plantas de energía de ciclo combinado con un ciclo de turbina de gas integrado con un sistema de célula de combustible. Se han propuesto unidades de energía auxiliar de célula de combustible para automóviles y vagones de pasajeros con motores de combustión interna como plantas de energía primarias. La Publicación de Solicitud de Patente PCT n° WO 00/16425 proporciona ejemplos de cómo unidades PSA pueden ser integradas con plantas de energía de turbina de gas, o con plantas de energía de célula de combustible que tienen un motor auxiliar de turbina de gas.

COMPENDIO DE LA DESCRIPCIÓN

Los sistemas y procesos de generación eléctrica a base de célula de combustible descritos según las reivindicaciones satisfacen las deficiencias de los sistemas de generación eléctrica de célula de combustible de la técnica anterior. Esto es particularmente verídico para la purificación de hidrógeno de reformado, enriquecimiento de oxígeno en la PSA energéticamente eficiente, recuperación de calor a partir de la pila de células de combustible y/o a partir de combustión de gas residual de la PSA de hidrógeno, y alimentación térmica de compresión de aire para la PSA de oxígeno y de cualquier bombeo al vacío de PSA para minimizar el tamaño de la pila de células de combustible costosa mientras maximiza la eficiencia energética global de conversión de energía a partir del combustible en bruto.

En general, los sistemas de generación de corriente eléctrica descritos comprenden una célula de combustible, un sistema de suministro de gas de oxígeno, y un sistema de suministro de gas de hidrógeno. La célula de combustible puede incluir un canal de ánodo que tiene una entrada de gas anódico para recibir un suministro de gas de hidrógeno, un canal de cátodo que tiene una entrada de gas catódico y una salida de gas catódico, y un electrolito en comunicación con el ánodo y el canal de cátodo para facilitar transporte de iones entre el ánodo y el canal de cátodo. El sistema de suministro de gas de oxígeno se acopla a la entrada de gas catódico y suministra aire u oxígeno (por ejemplo, aire enriquecido con oxígeno) al canal de cátodo.

El sistema de suministro de gas de oxígeno puede simplemente ser un soplador. Sin embargo, en ciertas realizaciones puede incorporar un sistema de adsorción de oscilación de presión de oxígeno. Por ejemplo, puede usarse un sistema de PSA giratoria que comprende un módulo giratorio que tiene un estátor y un rotor que puede girar con relación al

estátor, para enriquecer el gas de oxígeno de aire. El rotor incluye un número de caminos de flujo para recibir material adsorbente en ellos, para adsorber preferentemente un primer componente de gas en respuesta al aumento de presión en los caminos de flujo con relación a un segundo componente de gas. El sistema de adsorción de oscilación de presión también puede incluir maquinaria de compresión acoplada al módulo giratorio para facilitar el flujo de gas a través de los caminos de flujo para separar el primer componente de gas a partir del segundo componente de gas. Las realizaciones descritas del sistema de PSA incluyen un estátor que tiene una primera superficie de válvula de estátor, una segunda superficie de válvula de estátor, y una pluralidad de compartimientos de función que se abren en las superficies de válvula de estátor. Los compartimientos de función incluyen un compartimiento de alimentación de gas, un compartimiento de salida de reflujo ligero y un compartimiento de retorno de reflujo ligero.

En una variación, la maquinaria de compresión comprende un compresor para suministrar aire presurizado al compartimiento de alimentación de gas, y un expansor de reflujo ligero posicionado entre y acoplado fluidamente al compartimiento de salida de reflujo ligero y el compartimiento de retorno de reflujo ligero. Un compresor de recirculación de gas se acopla al expansor de reflujo ligero para abastecer gas de oxígeno, evacuado desde la salida de gas catódico bajo presión hacia la entrada de gas catódico. Como resultado, la energía recuperada del sistema de adsorción de oscilación de presión puede aplicarse para elevar la presión de gas de oxígeno suministrada en la entrada de gas catódico.

El sistema de suministro de gas de oxígeno se acopla a la entrada de gas catódico y suministra gas de oxígeno al canal de cátodo. El sistema de suministro de gas de hidrógeno abastece gas de hidrógeno purificado a la entrada de gas anódico, y puede recircular gas de hidrógeno desde la salida de gas anódico de vuelta a la entrada de gas anódico con una pureza aumentada para evitar la acumulación de impurezas en el canal de ánodo.

En una variante de las realizaciones anteriormente descritas, el sistema de separación de gas de oxígeno comprende un sistema de adsorción de oscilación de presión de oxígeno, en donde el sistema de separación de gas de hidrógeno comprende un reactor para producir una primera alimentación de gas de hidrógeno a partir de combustible de hidrocarburo, y un sistema de adsorción de oscilación de presión de hidrógeno se acopla al reactor para purificar gas de hidrógeno recibido de la primera alimentación de gas de hidrógeno. El gas de hidrógeno de la salida de ánodo puede ser recirculado en el sistema de adsorción de oscilación de presión de hidrógeno como una segunda alimentación de gas de hidrógeno. Ambos sistemas de adsorción de oscilación de presión pueden incluir un módulo giratorio que tiene un estátor y un rotor que puede girar con relación al estátor. El rotor incluye un número de caminos de flujo para recibir material adsorbente en ellos, para adsorber preferentemente un primer componente de gas en respuesta al aumento de presión en los caminos de flujo con relación a un segundo componente de gas. Los compartimientos de función incluyen un compartimiento de alimentación de gas y un compartimiento de producto pesado.

El gas de alimentación para el sistema de PSA de hidrógeno es gas de reformado o gas de síntesis, generado por métodos de procesamiento de combustible alternativos conocidos en la técnica por reformado con vapor húmedo (por ejemplo, de metanol o gas natural o hidrocarburos ligeros), o por reformado autotérmico u oxidación parcial ("POX") (por ejemplo, de gas natural, gasolina o combustible diésel). El contenido de CO de reformado de metanol (generado por reformado con vapor húmedo de temperatura relativamente baja de metanol) es típicamente aproximadamente 1% o un tanto menor. Otros procesadores de combustible (por ejemplo, reformadores de metano de vapor húmedo y POX o reformadores autotérmicos que operan en cualquier carga de alimentación) operan a una temperatura mucho mayor, y preferiblemente incluyen una fase de reactor de desplazamiento de gas de agua a temperatura más baja para reducir el contenido de CO hasta aproximadamente 1% o menos.

El gas de reformado contiene hidrógeno más los componentes de impureza básicos de CO₂, CO y vapor de agua. Si se genera por POX por soplado de aire o reformado autotérmico, el gas de reformado también contendrá una fracción inerte grande de nitrógeno y argón. La fracción de gases atmosféricos inertes puede ser reducida considerablemente si se usa un sistema de PSA de oxígeno para alimentar la POX o reformador autotérmico, ya sea directamente de la PSA, o como aire húmedo y aún enriquecido con oxígeno que ha pasado a través del canal de cátodo de célula de combustible, que fue directamente alimentado con aire enriquecido con oxígeno de la PSA.

En una variación, el sistema de adsorción de oscilación de presión de oxígeno incluye un compresor acoplado al compartimiento de alimentación de gas para suministrar aire presurizado al compartimiento de alimentación de gas, y una bomba de vacío acoplada al compresor para extraer gas producto de nitrógeno a partir del compartimiento de producto pesado. El reactor de hidrógeno comprende un reformador de vapor húmedo que incluye un quemador para producir gas de síntesis, y un reactor de desplazamiento de gas de agua acoplado al reformador de vapor húmedo para convertir un poco de CO en hidrógeno. El sistema de adsorción de oscilación de presión de hidrógeno incluye una bomba de vacío para suministrar gas de combustible desde el compartimiento de producto pesado al quemador. El gas de combustible se quema en el quemador, y el calor generado de ahí se usa para abastecer el calor endotérmico de reacción necesario para la reacción del reformador de vapor húmedo. El gas de reformado resultante se suministra al reactor de desplazamiento de gas de agua para remoción de impurezas, y después se suministra como la alimentación de gas de hidrógeno impuro al sistema de adsorción de oscilación de presión de hidrógeno.

En otra variación, la invención incluye un quemador para quemar combustible. El reactor comprende un reformador

autotérmico para producir gas de síntesis y un reactor de desplazamiento de gas de agua acoplado al reformador autotérmico para convertir el gas de síntesis en la alimentación de gas de hidrógeno impuro. El compresor del sistema de adsorción de oscilación de presión de oxígeno suministra aire presurizado al quemador, y el gas de producto pesado se suministra a partir del sistema de adsorción de oscilación de presión de hidrógeno como gas residual a ser quemado en el quemador. La máquina de compresión del sistema de adsorción de oscilación de presión de oxígeno también incluye un expansor acoplado al compresor para accionar el compresor de gas caliente de combustión emitido desde el quemador. El compresor de alimentación con el expansor puede estar sobre un eje común con un accionamiento motorizado, o puede consistir en un rotor libre similar a una turbina alimentadora automotiva. El mismo expansor u otro expansor puede acoplarse a una bomba de vacío para ayudar en los procesos de PSA. Nuevamente, la bomba de vacío con su expansor puede suministrarse como un rotor libre similar a una turbina alimentadora automotiva. El calor del quemador también puede alimentarse para precalentar aire y/o combustible abastecido en el reformador autotérmico.

Independientemente de si el PSA se usa para enriquecimiento con oxígeno, los procesos y sistemas descritos proporcionan un aparato de PSA de hidrógeno para purificar el reformado. La PSA de hidrógeno puede diseñarse para suministrar hidrógeno de alta pureza o también puede diseñarse menos rigurosamente para alcanzar adecuadamente una eliminación alta de componentes nocivos o contaminantes (perjudiciales para la célula de combustible) tales como CO, H₂S, halógenos, metanol, etc. En el último caso, la PSA de hidrógeno podría en su primer paso sólo alcanzar una eliminación parcial de constituyentes menos perjudiciales (por ejemplo, N₂, Ar y CO₂). En ese caso, el gas residual de ánodo puede ser reciclado hacia el extremo de alimentación de la entrada de PSA para usarlo en una etapa de presurización de alimentación, evitando de ese modo cualquier necesidad de recompresión mecánica. Incluso cuando se especifica la pureza de hidrógeno alta para la PSA, esta característica permite una pequeña purga desde el extremo del canal de ánodo de vuelta a la etapa de presurización de alimentación de la PSA de hidrógeno, como sería deseable para evitar una configuración incomunicada estricta con el riesgo de acumulación en el canal de ánodo de cualquier deslizamiento de contaminante debido a imperfecciones de equipos o trastornos transitorios operacionales.

Por consiguiente, una primera realización de los procesos y sistemas descritos contempla proporcionar una corriente de gas que contiene hidrógeno que incluye monóxido de carbono, introducir la corriente de gas que contiene hidrógeno en un módulo de adsorción de oscilación de presión que incluye por lo menos un adsorbente selectivo de monóxido de carbono para producir una corriente de gas purificada que contiene hidrógeno, e introducir la corriente de gas purificada que contiene hidrógeno en el ánodo de célula de combustible. Un proceso y sistema descrito adicionalmente para proporcionar una corriente de gas que contiene hidrógeno a un ánodo de célula de combustible implica introducir una corriente de gas de alimentación que contiene hidrógeno en un módulo de adsorción que tiene por lo menos un primer adsorbente y por lo menos un segundo material seleccionado a partir de un segundo adsorbente, un catalizador de reformado con vapor húmedo y un catalizador para la reacción de desplazamiento de gas de agua, en donde el primer adsorbente y el segundo adsorbente son distintos químicamente, y por lo menos uno del primer adsorbente o el segundo adsorbente preferentemente adsorbe un contaminante en la corriente de gas de alimentación que contiene hidrógeno para producir una corriente de gas purificada que contiene hidrógeno y en donde por lo menos uno del primer adsorbente o segundo adsorbente comprende gel de alúmina, zeolita 13X, zeolita 5A, carbón activo, Na-LSX, Ca-LSX, Li-LSX, chabazita intercambiada con Li, chabazita intercambiada con Ca, chabazita intercambiada con Sr, una zeolita intercambiada con Cu(I), gel de alúmina impregnado con Cu(I), carbono activo impregnado con Cu(I), un material que contiene Cu(I), un material que contiene Ag(I), carbono activo, zeolita de tipo Y, silicalita, zeolita de tipo Y desaluminada o una mezcla de los mismos; e introducir la corriente de gas purificada que contiene hidrógeno en el ánodo de célula de combustible.

La temperatura de funcionamiento de los adsorbedores en la unidad de PSA de hidrógeno puede elevarse muy por encima de la temperatura ambiente conforme el gas de reformado se alimenta a una temperatura después del cambio de gas de agua típicamente de aproximadamente 200° C, mientras las temperaturas de funcionamiento de células de combustible de PEM pueden extenderse desde aproximadamente 80° C a aproximadamente 100° C. Alternativamente, los adsorbedores pueden operarse a una temperatura más baja si el reformado se enfría, proporcionando de ese modo una oportunidad para la eliminación parcial de agua y de cualquier vapor de metanol por condensación antes de la admisión en la unidad de PSA de hidrógeno. Las ventajas del funcionamiento a temperatura moderadamente elevada son (1) pueden evitarse los enfriadores de reformado y condensadores de agua aguas arriba de la PSA de hidrógeno, (2) puede alcanzarse más fácilmente la eliminación de PSA de vapor de agua y CO₂ a temperatura moderadamente elevada en comparación con temperatura ambiente, (3) el CO puede adsorberse más selectivamente que el CO₂ sobre adsorbentes cargados con Cu(I), particularmente a temperatura elevada, y (4) la cinética de sorción y desorción de CO sobre sorbentes selectivos de CO puede ser considerablemente mejorada a temperatura más alta. Consecuentemente, en ciertas realizaciones el intervalo de temperatura de funcionamiento para los adsorbedores es a partir de aproximadamente 80° C a aproximadamente 200° C, y un intervalo más particular de funcionamiento es a partir de aproximadamente 100° C a aproximadamente 160° C. Como se emplea en esta memoria, "temperatura de funcionamiento de los adsorbedores" designa la temperatura de un gas que fluye a través de los adsorbedores y/o la temperatura de los lechos adsorbedores.

La unidad de PSA de hidrógeno puede configurarse para soportar un gradiente de temperatura a lo largo de la longitud de los canales de flujo, de modo tal que la temperatura en el primer extremo de los adsorbedores es mayor que la temperatura en el segundo extremo de los adsorbedores.

Especialmente para hidrógeno de baja pureza con un reciclado de ánodo, la PSA de hidrógeno puede usar adsorbentes selectivos de CO con iones complejantes de CO, tales como Cu(I) o Ag (por ejemplo, Ag(I)), introducidos por intercambio o impregnación de ion en un vehículo adsorbente o soporte adecuado. En la técnica anterior adsorbentes selectivos de CO han usado una amplia diversidad adsorbentes de zeolitas, alúmina o carbono activado como vehículos o polímeros como soportes. Con adsorbentes selectivos de CO, la recuperación de hidrógeno mejorado puede alcanzarse mientras se tolera alguna acumulación de impurezas que no son CO, circuladas a través del bucle de ánodo de célula de combustible.

Posibles problemas con adsorbentes selectivos de CO usados para purificar hidrógeno a partir de reformado incluyen (1) compatibilidad con vapor de agua que puede desactivar el adsorbente o provocar lixiviación de constituyentes impregnados, (2) sobrerreducción por hidrógeno provocando que el ion complejante de CO se reduzca a una forma metálica inerte, y (3) cinética relativamente lenta de complejante de CO en comparación con la adsorción física.

El adsorbente activo en los procesos y sistemas descritos (tal como un componente selectivo de CO) puede soportarse sobre hojas adsorbentes delgadas que están en capas y espaciadas por espaciadores para definir canales de flujo, proporcionando de esa manera un soporte de pasaje paralelo de área de superficie mayor con resistencia de transferencia de masa y caída de presión de canal de flujo mínimas. Con adsorbentes cristalinos tales como zeolitas y adsorbentes amorfos tales como gel de alúmina o gel de sílice, la hoja adsorbente se forma por revestimiento o síntesis in situ del adsorbente sobre una hoja de refuerzo de material inerte, por ejemplo, una malla de alambre, una lámina metálica, un vidrio o papel de fibra mineral, o una tela tejida o no tejida. El adsorbente de carbono activo también puede ser revestido en una hoja de refuerzo de material inerte, pero las hojas adsorbentes de carbono activo también pueden proporcionarse como papel de fibra de carbono o tejido autoportante. Los adsorbentes del material de hoja adsorbente en capas pueden formarse apilando hojas planas o curvadas. Alternativamente, los adsorbentes pueden ser un cilindro en espiral, con los canales de flujo entre las hojas que se extienden desde el primer extremo del adsorbente hasta el segundo extremo del mismo. Los adsorbentes generalmente llenan el volumen de la carcasa de adsorbente de la forma deseada. Ejemplos de métodos y estructuras con adsorbentes envasados y enrollados en espiral se describen en la Solicitud de Patente Provisional de EE.UU de propiedad común, en tramitación con la presente, nº 60/285,527, presentada el 20 de abril de 2001. El espesor típico de la hoja adsorbente puede estar en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 200 micrones, mientras que el espaciamiento de canal de flujo entre las hojas puede estar en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 200 micrones.

De acuerdo con una variación de las unidades de PSA descritas, el material adsorbente que contacta los canales de flujo entre los primer y segundo extremos de los adsorbentes puede, en general, seleccionarse para ser diferente en distintas zonas de los canales de flujo, de modo tal que los adsorbentes podrían tener una serie de zonas (por ejemplo, una primera zona, una segunda zona, una tercera zona, unas zonas adicionales tal vez) con distinto procedimiento de adsorbentes a lo largo de los canales de flujo desde el primer extremo hasta el segundo extremo. Como una alternativa a las distintas zonas de adsorbentes, los diferentes adsorbentes pueden suministrarse en capas o mezclas que incluyen gradientes variables de concentraciones de adsorbente a lo largo del camino de flujo de gas. La transición de un adsorbente para otro también puede ser una mezcla combinada de los dos adsorbentes en lugar de una transición distinta. Una opción adicional es proporcionar una mezcla de los diferentes adsorbentes que puede ser o no ser homogénea y tal mezcla puede combinarse con una zona o zonas discretas.

En una primera variante configurada para suministrar hidrógeno de alta pureza, el adsorbente en una primera zona de los adsorbentes adyacente al primer extremo será un desecante para alcanzar la eliminación en grandes cantidades de vapor de agua en esa primera zona, el adsorbente en una segunda zona en la porción central de los adsorbentes será seleccionado para alcanzar la eliminación en grandes cantidades de CO₂ y alguna eliminación de CO, y el adsorbente en una tercera zona de los adsorbentes será seleccionado para alcanzar la eliminación final de CO y la eliminación sustancial de cualesquier componentes inertes adicionales, tales como nitrógeno y argón. Un desecante adecuado, sin limitación, para la primera zona es gel de alúmina. Un adsorbente adecuado para la segunda zona es zeolita 13X, o 5A, o carbón activo. Adsorbentes adecuados para la tercera zona, de nuevo, sin limitación, pueden ser un monóxido de carbono fuerte y un adsorbente selectivo de nitrógeno seleccionado del grupo, que incluye pero sin limitarse, Na-LSX, Ca-LSX, Li-LSX, chabazita intercambiada con Li, chabazita intercambiada con Ca, chabazita intercambiada con Sr. Los adsorbentes de zeolita de este grupo se caracterizan por una hidrofiliidad fuerte que corresponde con la selectividad para moléculas polares. Esta primera variante que depende de la adsorción física funcionará más efectivamente a temperaturas relativamente más bajas, siendo improbable que exceda mucho más que aproximadamente 100° C si bien ciertos adsorbentes tales como Ca- o chabazita intercambiada con Sr permanecerían adecuadamente eficaces para la eliminación de CO y N₂ a temperaturas de aproximadamente 150° C.

En una segunda variante similar configurada también para suministrar hidrógeno de alta pureza, el adsorbente en la segunda o tercera zona puede ser un adsorbente selectivo de monóxido de carbono más fuerte, tal como una zeolita intercambiada con Cu(I). La zeolita puede ser, por ejemplo, una zeolita de tipo X o de tipo Y, modernita, o chabazita. Para la estabilidad frente a la sobrerreducción mientras hace contacto con hidrógeno casi puro, los iones intercambiables de la zeolita pueden ser una mezcla de Cu(I) y otros iones, tales como Na, Li, Ca, Sr, otros metales de grupo de transición o metales de grupo de lantánido. Los iones mezclados pueden incluir también o alternativamente Ag como un componente menor para mayor selectividad de CO.

En una tercera variante configurada para suministrar por lo menos hidrógeno parcialmente purificado con CO casi completamente eliminado, el adsorbente en una primera zona de los adsorbedores adyacentes al primer extremo será un desecante para alcanzar la eliminación en grandes cantidades de vapor de agua en esa primera zona, el adsorbente en una segunda zona en la porción central de los adsorbedores será seleccionado para alcanzar la eliminación en grandes cantidades de CO₂ y alguna eliminación de CO, y el adsorbente en una tercera zona de los adsorbedores será seleccionado para alcanzar la eliminación final de CO y eliminación parcial de cualquier nitrógeno y argón. Un desecante adecuado para la primera zona, sin limitación, es gel de alúmina. Un adsorbente adecuado para la segunda zona, de nuevo, sin limitación, es gel de alúmina impregnado con Cu(I), o carbono activo impregnado con Cu(I). Los adsorbentes adecuados para la tercera zona pueden ser similares a aquellos usados en la segunda zona, o pueden ser un adsorbente selectivo de CO- y nitrógeno, como en las primera y segunda variantes anteriormente mencionadas.

En una cuarta variante configurada para suministrar por lo menos hidrógeno parcialmente purificado con CO casi completamente eliminado, el adsorbente en algunas o todas las zonas de los adsorbedores será un adsorbente moderadamente hidrofóbico seleccionado del grupo que incluye, pero sin limitarse, carbono activo y zeolita de tipo Y, y que preferiblemente contiene Cu(I) para selectividad de CO- mejorada en una zona adyacente al segundo extremo de los adsorbedores.

En una quinta variante configurada para suministrar por lo menos hidrógeno parcialmente purificado con CO casi completamente eliminado, el adsorbente en algunas o todas las zonas de los adsorbedores puede ser un adsorbente hidrofóbico fuertemente seleccionado del grupo que incluye, pero sin limitarse, silicalita y zeolita de tipo Y desaluminada. El adsorbente hidrofóbico puede contener preferiblemente Cu(I) para selectividad de CO mejorada.

En una sexta variante configurada para suministrar por lo menos hidrógeno parcialmente purificado con CO casi completamente eliminado, el adsorbente en la primera o segunda zona de los adsorbedores incluirá un componente activo catalíticamente a la temperatura de funcionamiento de esa zona para la reacción de desplazamiento gas de agua. El componente activo catalíticamente puede ser cualquier catalizador de desplazamiento de gas de agua conocido, por ejemplo, catalizadores a base de Cu-ZnO. Preferiblemente, el componente activo catalíticamente puede ser complejos de carbonilo de metal de un metal de grupo de transición o una mezcla de metales de grupo de transición (por ejemplo, Cu, Ag, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru, Fe, Mo, etc.) que se insertan en las jaulas de zeolita de, por ejemplo, una zeolita de tipo X o de tipo Y. Una porción del monóxido de carbono sorbido en el componente activo catalíticamente puede reaccionar después con vapor de agua por la reacción de desplazamiento gas de agua para generar dióxido de carbono e hidrógeno adicional. Se sabe [J. J. Verdonck, P.A. Jacobs, J.B. Uytterhoeven, "Catalysis by a Ruthenium Complex Heterogenized in Faujasite-type Zeolites: the Water Gas-shift Reaction", J.C.S. Chem. Comm., pp. 181-182, 1979] que complejos de rutenio estabilizados con zeolitas de tipo X o de tipo Y proporcionan mayor actividad catalítica de desplazamiento de gas de agua que los catalizadores a base de cobre convencionales. Otros catalizadores de desplazamiento de gas de agua conocidos en la técnica incluyen platino soportado sobre ceria y carburos de metal de transición. Son usados catalizadores de hierro-cromo para reacciones de cambio de gas de agua industrial a temperaturas más altas.

En una séptima variante configurada para suministrar por lo menos hidrógeno parcialmente purificado con CO casi completamente eliminado, el adsorbente en la primera zona de los adsorbedores es un adsorbente selectivo a la temperatura elevada de funcionamiento de la primera zona para dióxido de carbono, en preferencia al vapor de agua. Tales adsorbentes adecuados conocidos en la técnica incluyen materiales promovidos con álcali. Materiales ilustrativos promovidos con álcali incluyen aquellos que contienen cationes de metales de álcali, tales como Li, Na, K, Cs, Rb, y/o metales alcalinotérreos, tales como Ca, Sr, y Ba. Los materiales típicamente pueden suministrarse como el compuesto de hidróxido, carbonato, bicarbonato, acetato, fosfato, nitrato o sal de ácido orgánica de los metales álcali o metales alcalinotérreos. Tales compuestos pueden depositarse sobre cualquier sustrato adecuado, tal como alúmina. Ejemplos de materiales específicos incluyen la alúmina impregnada con carbonato potásico e hidrotalcita promovida con carbonato potásico. El adsorbente en la segunda zona de los adsorbedores incluirá un componente activo catalíticamente a la temperatura de funcionamiento de esa zona para la reacción de desplazamiento gas de agua, y opcionalmente también para una reacción de reformado con vapor húmedo de, por ejemplo, metanol o metano. Como en la sexta variante mencionada anteriormente, el componente activo catalíticamente en la segunda zona puede ser un catalizador de desplazamiento de gas de agua o de reformado con vapor húmedo conocido, o puede ser un metal de grupo de transición dispersado en jaulas de zeolita y que forma reversiblemente un complejo de carbonilo de metal a la temperatura de funcionamiento de la segunda zona. La segunda, o preferiblemente, la tercera zona de los adsorbedores contiene adsorbente con alguna capacidad de trabajo útil para el monóxido de carbono y otros componentes de impureza a la temperatura de funcionamiento de esa zona. Debido a que el dióxido de carbono se adsorbe fuertemente en la primera zona, la concentración de dióxido de carbono en la segunda zona se mantiene a un nivel reducido por los procesos de PSA, mientras que las concentraciones de vapor de agua permanecen relativamente altas en la segunda zona. Por lo tanto, en esta sexta variante el equilibrio de la reacción de desplazamiento gas de agua (y el equilibrio de reformado con vapor húmedo si aplica) se desplaza continuamente por los procesos de PSA, que eliminan continuamente tanto el hidrógeno como el dióxido de carbono de la segunda zona activa catalíticamente mientras evita el paso de monóxido de carbono en el producto de hidrógeno que pasa a la tercera zona, de modo tal que esencialmente se consume todo el monóxido de carbono para generar dióxido de carbono e hidrógeno adicional. Este es un ejemplo de un reactor de PSA o "reactor mejorado de sorción", conduciendo la reacción de desplazamiento

gas de agua sustancialmente hasta su finalización mientras alcanza una purificación del hidrógeno adecuada.

El reformado y/o catalizador(es) para la reacción de desplazamiento de gas de agua descritos anteriormente pueden incluirse en cualquier parte del lecho adsorbedor, pero típicamente se incluyen en la sección antes de la eliminación del vapor de agua, debido a que el vapor de agua es un reactante para el reformado y reacciones de desplazamiento de gas de agua.

La PSA de H₂ industrial normalmente se realiza a presiones considerablemente elevadas (> 1 MPa (10 Bar)) para alcanzar simultáneamente alta pureza y alta recuperación (~ 80%-85%). Los sistemas de célula de combustible que funcionan con reformadores de metanol presurizado o integrado con ciclos de turbina de gas pueden funcionar a presiones relativamente altas. Sin embargo, la mayoría de sistemas de célula de combustible de PEM funcionan en ambiente a aproximadamente 0,3 MPa (3 Bar) de presión. Cuando se reducen la presión de alimentación y la relación de presión de trabajo global del PSA, se deteriora la productividad y recuperación de un ciclo sencillo. En las condiciones de presión dadas, el uso de adsorbentes selectivos de CO podría mejorar significativamente la recuperación en una concentración de CO de producto especificado, si se puede atenuar la pureza de hidrógeno con respecto a otras impurezas tales como nitrógeno y dióxido de carbono.

A presiones de alimentación muy bajas (por ejemplo, 0,2-0,3 MPa (2-3 Bar)), la PSA de H₂ puede necesitar una compresión suplementaria para alcanzar una recuperación alta. El bombeo al vacío puede usarse para ampliar la relación de presión de trabajo o alternativamente un "reflujo pesado," que es recompresión y reciclaje para la alimentación de PSA de una fracción de su corriente de escape a presión total. Las opciones al vacío y de reflujo pesado pueden combinarse en sistemas de PSA para purificación de reformado. La opción de reflujo pesado usando adsorbente de zeolita 13X, que no es particularmente selectivo de CO, alcanzó ~ 95% de recuperación a partir de reformado de metanol sintético a ~0,3 MPa (3 Bar) de presión de alimentación y escape atmosférico sin bombeo al vacío.

Para obtener reflujo pesado a una presión de PSA muy baja, la bomba de vacío puede configurarse, de modo tal que parte de su flujo se reinyecta en la alimentación de PSA. Puede obtenerse entonces una recuperación de hidrógeno extremadamente alta (incluso a una relación de presión global bastante baja) al bombearse suficiente reflujo pesado. El nivel de vacío puede intercambiarse frente al flujo de masa de reflujo pesado.

Una célula de combustible puede ser una planta de energía autosuficiente, o también puede integrarse con algún tipo de motor de combustión. En el caso de una célula de combustible autosuficiente, toda la energía mecánica para la compresión de manejo de aire y cualesquiera unidades de PSA de oxígeno y/o hidrógeno debe proporcionarse como energía eléctrica por la pila de células de combustible adecuadamente dimensionada. En este caso, restricciones estrictas aplican al nivel de recuperación que debe ser alcanzado por la PSA de H₂ a una pureza especificada. En la ausencia de cualquier uso útil para la exportación calor de alto grado, un balance térmico eficiente requiere que el valor calorífico de gases de residuo combustibles (H₂, CO y combustible sin reacción) corresponda con la demanda de calor del procesador de combustible. Para una célula de combustible con reformado con vapor húmedo (por ejemplo, metanol o gas natural), la recuperación de hidrógeno nominal por el PSA de H₂ tiene que ser aproximadamente 75% a 80% cuando el gas residual de la PSA se quema para calentar el reformador; mientras que para una POX o reformador autotérmico, la recuperación de hidrógeno por la PSA necesita ser extremadamente alta (por lo menos de 90% a 95%) ya que tales reformadores sólo pueden usar una cantidad limitada de calor de combustión externa de la quema de gas residual de la PSA o gas residual de ánodo de célula de combustible, por ejemplo, para precalentar oxígeno/aire de alimentación y reactantes de combustible para el reformador.

Para alcanzar una alta eficiencia de proceso y una alta recuperación de las unidades de PSA junto con una alta eficiencia global del sistema de célula de combustible, el gas residual de la PSA de hidrógeno puede quemarse en un motor de combustión auxiliar para accionar el compresor de sistema de manejo de aire y cualesquier bombas de vacío para las unidades de PSA de oxígeno e hidrógeno. De ese modo, de acuerdo con otra realización descrita en seguida, se describen un proceso y sistema que incluye proporcionar por lo menos un primer módulo de adsorción de oscilación de presión que produce una corriente de gas enriquecida con oxígeno, en donde el primer módulo de adsorción de oscilación de presión incluye por lo menos un dispositivo seleccionado a partir de un primer compresor o primera bomba de vacío; proporcionar por lo menos un segundo módulo de adsorción de oscilación de presión que produce una corriente de gas de hidrógeno purificado y una corriente de gas de escape de separación, en donde el segundo módulo de adsorción de oscilación de presión incluye por lo menos un dispositivo seleccionado a partir de un segundo compresor o segunda bomba de vacío; introducir la corriente de gas enriquecida con oxígeno y la corriente de gas de hidrógeno purificado en una célula de combustible; e introducir la corriente de gas de escape de separación como un combustible en un motor de combustión para accionar por lo menos un dispositivo auxiliar seleccionado típicamente del primer compresor, primera bomba de vacío, segundo compresor, segunda bomba de vacío, o un generador eléctrico.

Para plantas más pequeñas, los motores de combustión interna pueden ser atractivos con relación a configuraciones de turbinas de gas. De cualquier manera, alimentando el compresor y bomba(s) de vacío quemando el gas residual se evita el recargo del coste de una pila de células de combustible más grande para ejecutar maquinaria de compresión como cargas eléctricas parásitas. El calor de escape de motor y/o calor de chaqueta de enfriamiento puede recuperarse adicionalmente para precalentar y vaporizar reactantes de combustible y para proporcionar algún o todo el calor de

reformado para un reformador de metanol como se describe más adelante en mayor detalle.

El motor podría ser un motor alternativo o un motor rotativo. Puede aspirar el gas residual de la PSA de hidrógeno directamente como combustible, o también ser turbocargado para extraer mayor vacío del escape de PSA. Los motores derivados Wankel modernos tienen desplazamiento específico favorable y densidad de potencia. De ese modo, un motor de combustión interno auxiliar podría actuar como su propia bomba de vacío, en donde el gas residual se incorpora directamente como combustible. Algo de gas residual enriquecido con oxígeno del cátodo de célula de combustible podría alimentarse como un suplemento para admitir aire para compensar la carga de CO₂ pesada. En vista del hidrógeno, contenido de agua y dióxido de carbono del gas residual llenando de combustible este motor, las condiciones son favorables para emisiones extremadamente bajas de NO_x y otros contaminantes nocivos. Aquí, las anteriores restricciones de balance térmico estrictas de la recuperación de hidrógeno necesaria a ser alcanzada por la PSA pueden moderarse en el diseño para una técnica más deseable, emisiones y desempeño económico de la planta de energía, debido a que la combustión de gas residual puede alimentar térmicamente cargas de compresión auxiliares, así como proporcionar calor endotérmico del procesamiento de combustible. El motor de combustión puede alimentar todos los compresores y bombas de vacío para la PSA de O₂, junto con la compresión de bomba de vacío y/o reflujo pesado para la PSA de H₂. Este ciclo de turbina de gas auxiliar permite que una bomba de vacío y compresor de reflujo pesado se accionen por el turboexpansor que expande los productos de combustión de gas residual de PSA de hidrógeno. De este modo, una característica de los procesos y sistemas descritos es la integración de la bomba(s) de vacío con el motor de combustión alimentado por combustión de gas residual. Cualesquiera configuraciones de turbina de gas de carrete sencillo o múltiple pueden considerarse en conexión con el motor de combustión. Máquinas centrífugas o axiales pueden usarse como los compresores y bombas. Enfoques basados en la integración de turbinas de gas y células de combustible son particularmente favorables para niveles de energía más grandes.

Las realizaciones descritas adicionalmente de la descripción se dirigen a procesos de reformado con vapor húmedo mejorados (particularmente reformado de metanol) cuando se acoplan a una célula de combustible. El enfoque convencional para reformado de metanol es aumentar la presión de reactantes líquidos a una presión elevada para vaporización y reacción de reformado de metanol en fase de vapor. Este enfoque permite que el reactor en sí sea compacto, y proporciona presión motriz para la purificación de hidrógeno por PSA o membranas de difusión de paladio.

Un proceso de presión baja novedoso se describe en la presente memoria para reformado de metanol con vapor húmedo que puede obtener recuperación de calor mejorada a partir de una célula de combustible de baja presión. Más de 60% del calor endotérmico de metanol de reformado con vapor húmedo es el calor de vaporización para hervir el metanol y la entrada de agua. Si la célula de combustible se enfría para vaporizar combustible líquido de alimentación y agua a la temperatura de trabajo de pila de célula de combustible, el sistema puede ser más eficiente debido a la recuperación de calor, que libera hidrógeno para generar electricidad mientras absorbe aproximadamente 25% de la carga de enfriamiento de pila. Una mezcla rica en agua de metanol al 14% en agua hierve a presión atmosférica y 85° C para generar una mezcla de vapor 50/50 como se requiere por estequiometría, o a una temperatura modestamente mayor con un exceso más grande de agua en la fase líquida para obtener un pequeño exceso de vapor húmedo como se necesita realmente para garantizar una concentración de CO baja. Por lo tanto, la mezcla líquida de agua que contiene una fracción de metanol puede recircularse como refrigerante de pila de célula de combustible y después se evapora instantáneamente para generar una mezcla de vapor de metanol y H₂O a admitirse en la cámara catalizadora de reformado a presión de trabajo de sistema de célula de combustible. Si la célula de combustible funciona a menos de 85° C, la evaporación instantánea probablemente podría realizarse al vacío o también con una concentración más alta de metanol (que también es deseable para características anticongelantes en condiciones de invierno), de modo tal que sólo una fracción del agua requerida para el reformado de metanol se proporciona por vaporización usando calor residual de pila de células de combustible. Cuando se consideran temperaturas de funcionamiento de célula de combustible de PEM más altas, este enfoque se vuelve más viable ya que permite o bien presión atmosférica o más alta para la evaporación instantánea, o también un diferencial de temperatura más grande impulsando el intercambio de calor en los canales de refrigeración de pila. De esa forma, se describe en la presente memoria un proceso y sistema que implica proporcionar una célula de combustible que define un paso de refrigerante y una entrada de ánodo para recibir una corriente de gas que contiene hidrógeno; mezclar agua líquida y una corriente de combustible de hidrocarburos que resulta en una mezcla refrigerante; introducir la mezcla refrigerante en el paso de refrigerante de la célula de combustible; vaporizar la mezcla refrigerante para formar una mezcla de vapor húmedo/vapor de combustible; someter la mezcla de vapor húmedo/vapor de combustible a condiciones de reacción suficientes para generar una corriente de gas que contiene hidrógeno; e introducir la corriente de gas que contiene hidrógeno en la entrada de ánodo de célula de combustible.

Usar recuperación de calor de pila para hervir los reactantes de reformado de metanol es más atractivo para una célula de combustible a presión relativamente baja (por ejemplo, que funciona a una presión por debajo de aproximadamente 0,2 MPa (2 Bar) absolutos), a menos que la temperatura de trabajo se aumente considerablemente. Si toda la alimentación de vapor húmedo al reformador de metanol se genera por recuperación de calor de pila, generalmente se necesita algo de compresión mecánica de la mezcla de vapor de reactante de reformador, excepto para una célula de combustible de PEM a presión muy baja (por ejemplo, que funciona a una presión por debajo de 0,15 MPa (1,5 Bar) absolutos). Podría esperarse que tal célula de combustible a presión muy baja beneficie considerablemente el enriquecimiento de O₂ de la PSA ya que permite alta densidad de energía a una presión total baja. Sin embargo, el bombeo al vacío puede requerirse después tanto para la PSA de oxígeno como una unidad de PSA de hidrógeno,

particularmente para obtener alta recuperación de hidrógeno en la PSA de hidrógeno.

Un enfoque alternativo dentro de la descripción es operar la célula de combustible a una presión un tanto más alta (por ejemplo, funcionando a una presión de aproximadamente 0,2 o 0,3 (2 o 3 Bar) absolutos), con la mezcla líquida de refrigerante de pila de agua y metanol que contiene una concentración más alta de metanol, de modo tal que la mezcla de vapor generada de ese modo contiene todo el vapor de metanol para el reformador de metanol, además de que sólo se requiere una porción del vapor húmedo para reformar ese metanol. El vapor húmedo adicional se genera después por una fuente de calor alternativa, por ejemplo calor de escape o calor de chaqueta de enfriamiento desde un motor de combustión o turbina usada para accionar el compresor de aire de alimentación y cualesquiera bombas de vacío requeridas para operar el equipo de PSA.

En el caso de una POX o procesador de gasolina autotérmico, el calor endotérmico para la reacción de reformado se genera quemando una porción del corriente de combustible dentro del reactor de reformado. Por lo tanto, hay como mucho una oportunidad muy limitada de quemar el gas residual de la PSA de hidrógeno útil para soportar el proceso de reformado (por ejemplo, para precalentar aire entrante y corrientes de combustible), debido a un calor de alto grado amplio que se genera dentro de la POX y los reformadores autotérmicos. Si no hay otro uso para el calor de combustión de la quema de gas residual de la PSA de hidrógeno, la PSA de hidrógeno alcanza una recuperación de hidrógeno extremadamente alta (en el intervalo de, por ejemplo, 90% a 99%) para alcanzar el balance térmico y la utilización completa de combustible. En el caso de un reformador de metanol con recuperación de calor de pila para hervir los reactantes como se proporcionó anteriormente dentro de la presente invención, la PSA de hidrógeno tendría que alcanzar una recuperación de hidrógeno muy alta (~ 90%) en vista de la recuperación de calor sustancial de la pila para reducir la demanda de calor de reformador de metanol.

Un motor de combustión auxiliar o turbina se describe, por tanto, cooperando con la planta de energía de célula de combustible para por lo menos ayudar a la compresión de aire de alimentación y cualesquier cargas de bombeo al vacío. El gas residual de la unidad de PSA de hidrógeno ahora se consume útilmente como combustible por el motor de combustión auxiliar o turbina, de modo tal que la recuperación de hidrógeno necesaria alcanzada por la unidad de PSA puede moderarse en el intervalo de, por ejemplo, 70% a 90% cuando se abren las restricciones de balance térmico y utilización de combustible. Por lo tanto, se reduce o se elimina la necesidad de compresión de reflujo pesado y bombeo al vacío para ayudar a la unidad de PSA de hidrógeno. Simultáneamente, el motor de combustión auxiliar o turbina descarga la compresión de la PSA y cualquier carga de bombeo al vacío desde la salida eléctrica de célula de combustible, reduciendo de ese modo el tamaño y coste de la célula de combustible.

La combinación integrada térmicamente del motor de combustión auxiliar o turbina con el procesador de combustible proporciona fuentes de calor residual alternativas para vaporizar vapor húmedo directamente en la presión de reformado, para calentar un reactor endotérmico, y para recuperar calor exotérmico, por ejemplo, de desplazamiento de gas de agua. Un diseño integrado térmicamente también puede ser configurado para minimizar ineficiencias térmicas, por ejemplo, de pérdida de calor por transmisión al ambiente simplemente al colocar componentes calientes del procesador de combustible y el motor térmico auxiliar dentro de una carcasa común y con componentes a temperaturas de funcionamiento similares en una proximidad adyacente cercana.

Las características y ventajas anteriormente mencionadas se volverán más evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de varias realizaciones que se desarrollan con referencia a las figuras en anexo.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIGURA 1 muestra una sección axial de un módulo de PSA giratorio.

Las Figuras 2 a 5B muestran secciones transversales del módulo de la FIGURA 1.

La FIGURA 6 es un esquema simplificado de una planta de energía de célula de combustible con un procesador de combustible de reformado con vapor húmedo, una unidad de PSA para la purificación de reformado de hidrógeno mediante por lo menos la eliminación de CO, y una unidad de VPSA para el enriquecimiento con oxígeno.

La FIGURA 7 es un esquema simplificado de una realización adicional de una planta de energía de célula de combustible que incluye un procesador de combustible de reformado con vapor húmedo modificado.

La FIGURA 8 es un esquema simplificado de otra realización de una planta de energía de célula de combustible que incluye una bomba de vacío.

La Figura 9 es un esquema simplificado de una realización adicional de una planta de energía de célula de combustible que incluye un motor de combustión interna y una pila de células de combustible modificada.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE VARIAS REALIZACIONES

Figuras 1-5

Se describe una realización de un módulo de PSA giratorio de enriquecimiento con oxígeno para usarse con los métodos y sistemas descritos según las reivindicaciones a continuación en conexión con las FIGURAS 1-5B, pero la configuración de módulo de PSA giratorio igual o similar podría utilizarse para el enriquecimiento de hidrógeno (es decir, separación) en los sistemas de generación de corriente eléctrica descritos. Como se emplea en esta memoria, una "PSA giratoria" incluye, pero no se limita, o bien una PSA en donde el lecho adsorbente gira con relación a una

cara de válvula fija o estátor o una PSA en donde la cara de válvula o estátor gira con relación a un lecho adsorbente fijo.

La FIG 1 muestra un módulo 1 de PSA giratorio, que incluye un número "N" de adsorbedores 3 en el cuerpo de carcasa adsorbedor 4. Cada adsorbedor tiene un primer extremo 5 y un segundo extremo 6, con un camino de flujo entre ellos que contacta un adsorbente selectivo de nitrógeno (para enriquecimiento con oxígeno). Los adsorbedores se forman alrededor del eje 7 del cuerpo de carcasa de adsorbedor. El cuerpo de carcasa 4 está en movimiento de rotación relativo alrededor del eje 7 con los primer y segundo cuerpos funcionales 8 y 9, en donde se encaja a través de una primera cara de válvula 10 con el primer cuerpo funcional 8 al cual se alimenta la mezcla de gas de alimentación y desde el cual se retira el producto pesado, y a través de una segunda cara de válvula 11 con el segundo cuerpo funcional 9 desde el cual se retira el producto ligero.

En realizaciones como las que se representan particularmente en las FIGURAS 1-5, la carcasa de adsorbedor 4 gira y se referirá en lo sucesivo como el rotor adsorbedor 4, mientras que los primer y segundo cuerpos funcionales son estacionarios y constituyen en conjunto, un conjunto de estátor 12 del módulo. El primer cuerpo funcional se referirá en lo sucesivo como el primer estátor de válvula 8, y el segundo cuerpo funcional se referirá en lo sucesivo como el segundo estátor de válvula 9. En otras realizaciones, la carcasa de adsorbedor puede ser estacionaria, mientras que los primer y segundo cuerpos de función pueden ser los rotores de válvulas distribuidoras giratorias.

En las realizaciones mostradas en las FIGURAS 1-5, el camino de flujo a través de los adsorbedores es paralelo al eje 7, de modo tal que la dirección de flujo es axial, mientras que las primera y segunda caras de válvula se muestran como discos anulares planos normales al eje 7. Sin embargo, más generalmente, la dirección de flujo en los adsorbedores puede ser axial o radial, y las primera y segunda caras de válvula pueden ser cualquier figura de revolución centrada sobre el eje 7. Las etapas del proceso y los compartimientos funcionales a ser definidos serán en la misma relación angular independientemente de una dirección de flujo radial o axial en los adsorbedores.

Las Figuras 2-5 son secciones transversales de módulo 1 en los planos definidos por las flechas 12'-13', 14-15', y 16'-17'. La flecha 20 en cada sección muestra la dirección de rotor 4. La FIGURA 2 muestra la sección 12'-13' a través de la FIGURA 1, que atraviesa el rotor adsorbedor. En este ejemplo, "N" = 72. Los adsorbedores 3 se montan entre la pared exterior 21 y la pared interior 22 de la rueda de adsorbedor 208. Cada adsorbedor 3 comprende un paquete plano rectangular de hojas adsorbentes 23, con espaciadores 24 entre las hojas para definir canales de flujo en este punto en la dirección axial. Se proporcionan separadores 25 entre los adsorbedores para llenar espacio vacío y evitar fugas entre los adsorbedores. En otras configuraciones, las hojas de adsorbente pueden formarse en paquetes curvos o cilindros en espiral.

Se han hecho hojas adsorbentes satisfactorias revistiendo una suspensión de cristales de zeolita con constituyentes de aglutinante en el material de refuerzo, con ejemplos exitosos que incluyen rejillas de fibra de vidrio no tejidas, telas de metal tejidas y láminas de aluminio expandido. Las hojas de adsorbente comprenden un material de refuerzo, en realizaciones preferidas fibra de vidrio, lámina metálica o malla de alambre, a las cuales se adhiere el material adsorbente con un aglutinante adecuado. Para aplicaciones tales como la purificación de hidrógeno, algo o todo el material adsorbente puede suministrarse como fibras de carbono, en forma tejida o no tejida para que sirva como su propio material de refuerzo. Los espaciadores 24 se proporcionan por impresión o estampado de la hoja adsorbente 23 con un patrón en relieve, o colocando un espaciador fabricado entre pares adyacentes de hojas adsorbentes. Se han proporcionado espaciadores 24 satisfactorios alternativos como pantallas metálicas tejidas, rejillas de fibra de vidrio no tejidas, y láminas metálicas con canales de flujo grabados en un patrón fotolitográfico.

Los espesores de hojas experimentales típicos han sido de 150 micrones, con alturas de espaciador en el intervalo de 100 a 150 micrones, y longitud de canal de flujo de adsorbedor de aproximadamente 20 cm. Se ha alcanzado un excelente desempeño usando zeolitas de tipo X en la separación de oxígeno a partir de aire y purificación de hidrógeno a partir de reformado a frecuencias de ciclo de PSA en el intervalo de 1 a por lo menos 150 ciclos por minuto, particularmente por lo menos 25 ciclos por minuto.

Como se muestra en la FIGURA 1, los adsorbedores 3 pueden comprender una pluralidad de distintas zonas entre el primer extremo 5 y el segundo extremo 6 de los canales de flujo. La FIGURA 1 ilustra una primera zona 26 adyacente al primer extremo 5, una segunda zona 27 en el medio de los adsorbedores, y una tercera zona 28 adyacente al segundo extremo 6. Esas zonas pueden ser completamente distintas en cuanto a la composición local de adsorbente (incluyendo cualquier catalizador), o también pueden combinarse con un gradiente continuo de composición de adsorbente. Puede suministrarse menos o más zonas según se desee. La primera zona típicamente contiene un adsorbente o desecante seleccionado para eliminar componentes adsorbidos muy fuertemente de la mezcla de gas de alimentación, tales como agua o vapor de metanol, y algo de dióxido de carbono. La segunda zona contiene un adsorbente seleccionado típicamente para la separación en grandes cantidades de impurezas a una concentración relativamente alta, y la tercera zona contiene un adsorbente seleccionado típicamente para eliminar impurezas en concentraciones relativamente bajas.

En realizaciones con múltiples zonas, puede preseleccionarse el volumen de cada zona para alcanzar un resultado deseado. Por ejemplo, con una realización de tres zonas, la primera zona puede ser el primer 10% a 20% de la longitud

de canal de flujo a partir del primer extremo, la segunda zona puede ser más o menos el siguiente 40% a 50% de la longitud de canal, y la tercera zona el restante. En realizaciones con sólo dos zonas adsorbedoras, la primera zona puede ser el primer 10% a 30% de la longitud de canal de flujo a partir del primer extremo, y la segunda zona el restante. Las zonas pueden formarse revistiendo los diferentes adsorbentes en el material de hoja de soporte adsorbente en bandas de la misma anchura que la longitud del canal de flujo de la zona correspondiente. La composición de material adsorbente puede cambiar abruptamente en el límite de zona, o puede ser combinada suavemente a través del límite. Particularmente en la primera zona del adsorbedor, el adsorbente debe ser compatible con concentraciones significativas de vapor de agua.

Para que la separación de aire produzca oxígeno enriquecido, puede usarse gel de alúmina en la primera zona para eliminar vapor de agua, mientras que adsorbentes típicos en la segunda y tercera zonas son zeolitas de tipo X, A o tipo chabazita, típicamente intercambiadas con litio, calcio, estroncio, magnesio y/u otros cationes, y con relaciones de silicio/aluminio que son bien conocidas en la técnica. Los cristales de zeolita se unen con sílice, arcilla y otros aglutinantes, o se autounen dentro de la matriz de hoja adsorbente.

En una primera variante configurada para suministrar hidrógeno de alta pureza, el adsorbente en una primera zona de los adsorbedores adyacente al primer extremo será un desecante para alcanzar la eliminación en grandes cantidades de vapor de agua en esa primera zona, el adsorbente en una segunda zona en la porción central de los adsorbedores será seleccionado para alcanzar la eliminación en grandes cantidades de CO₂ y alguna eliminación de CO, y el adsorbente en una tercera zona de los adsorbedores será seleccionado para alcanzar la eliminación final de CO y eliminación sustancial de cualquier nitrógeno y argón. Un desecante adecuado para la primera zona es gel de alúmina. Los adsorbentes adecuados ilustrativos para la segunda zona son zeolita 13X, o 5A, o carbón activo. Los adsorbentes adecuados para la tercera zona pueden ser un monóxido de carbono fuerte y un adsorbente selectivo de nitrógeno seleccionado del grupo que incluye, pero sin limitarse, Na-LSX, Ca-LSX, Li-LSX, chabazita intercambiada con Li, chabazita intercambiada con Ca, chabazita intercambiada con Sr. Los adsorbentes de zeolita de este grupo se caracterizan por una hidrofiliencia fuerte que corresponde con la selectividad para moléculas polares. Esta primera variante que depende de adsorción física funcionará más efectivamente a temperaturas relativamente más bajas, es poco probable que exceda mucho más que aproximadamente 100° C, aunque ciertos adsorbentes tales como chabazita intercambiada con Ca o con Sr permanecen adecuadamente eficaces para la eliminación de CO y N₂ a temperaturas de hasta aproximadamente 150° C.

En una segunda variante similar configurada también para suministrar hidrógeno de alta pureza, el adsorbente en la segunda o tercera zona puede ser un adsorbente selectivo de monóxido de carbono más fuerte, tal como una zeolita intercambiada con Cu(I). La zeolita puede, por ejemplo, ser una zeolita de tipo X o de tipo Y, modernita, o chabazita. Para la estabilidad frente a la sobrerreducción mientras hace contacto con hidrógeno casi puro, los iones intercambiables de la zeolita pueden ser una mezcla de Cu(I) y otros iones, tales como Na, Li, Ca, Sr, otros metales de grupo de transición o metales de grupo de lantánido. Los iones mezclados también pueden, o alternativamente, incluir Ag(I) como un componente menor para mayor selectividad de CO.

En una tercera variante configurada para suministrar por lo menos hidrógeno parcialmente purificado con CO casi completamente eliminado, el adsorbente en una primera zona de los adsorbedores adyacente al primer extremo será un desecante para alcanzar la eliminación en grandes cantidades de vapor de agua en esa primera zona, el adsorbente en una segunda zona en la porción central de los adsorbedores será seleccionado para alcanzar la eliminación en grandes cantidades de CO₂ y alguna eliminación de CO, y el adsorbente en una tercera zona de los adsorbedores será seleccionado para alcanzar la eliminación final de CO y la eliminación parcial de cualquier nitrógeno y argón. Un desecante adecuado para la primera zona es gel de alúmina. Un adsorbente adecuado para la segunda zona es gel de alúmina impregnado con Cu(I), o carbono activo impregnado con Cu(I). Los adsorbentes adecuados para la tercera zona pueden ser similares a aquellos usados en la segunda zona, o puede ser un adsorbente selectivo de CO- y nitrógeno como en las primera y segunda variantes anteriormente mencionadas.

En una cuarta variante configurada para suministrar por lo menos hidrógeno parcialmente purificado con CO casi completamente eliminado, el adsorbente en algunas o todas las zonas de los adsorbedores será un adsorbente moderadamente hidrofóbico seleccionado del grupo que incluye, pero sin limitarse, carbono activo y zeolita de tipo Y, y que contiene preferiblemente Cu(I) para mayor selectividad de CO- en una zona adyacente al segundo extremo de los adsorbedores.

En una quinta variante configurada para suministrar por lo menos hidrógeno parcialmente purificado con CO casi completamente eliminado, el adsorbente en algunas o todas las zonas de los adsorbedores será un adsorbente hidrofóbico fuertemente seleccionado del grupo que incluye, pero sin limitarse, silicalita y zeolita de tipo Y desaluminificada. El adsorbente hidrofóbico puede contener preferiblemente Cu(I) para mayor selectividad de CO.

En una sexta variante configurada para suministrar por lo menos hidrógeno parcialmente purificado con CO casi completamente eliminado, el adsorbente en la primera o segunda zona de los adsorbedores incluirá un componente activo catalíticamente a la temperatura de funcionamiento de esa zona para la reacción de desplazamiento gas de agua. El componente activo catalíticamente puede ser cualquier catalizador de desplazamiento de gas de agua, por ejemplo, catalizadores a base de Cu-ZnO. Preferiblemente, el componente activo catalíticamente puede ser complejos

de carbonilo de metal de un metal de grupo de transición o una mezcla de metales de grupo de transición (por ejemplo, Cu, Ag, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru, Fe, Mo, etc.) que se insertan en la jaulas de zeolita de, por ejemplo, una zeolita de tipo X o Y. Una porción del monóxido de carbono sorbido en el componente activo catalíticamente puede reaccionar después con vapor de agua por la reacción de desplazamiento gas de agua para generar dióxido de carbono e hidrógeno adicional.

En una séptima variante configurada para suministrar por lo menos hidrógeno parcialmente purificado con CO casi completamente eliminado, el adsorbente en la primera zona de los adsorbedores es un adsorbente selectivo a la temperatura elevada de funcionamiento de la primera zona para dióxido de carbono con preferencia al vapor de agua. Tales adsorbentes adecuados conocidos en la técnica incluyen alúmina impregnada con carbonato potásico, e hidrotalcita promovida con carbonato potásico. El adsorbente en la segunda zona de los adsorbedores incluirá un componente activo catalíticamente a la temperatura de funcionamiento de esa zona para la reacción de desplazamiento gas de agua y si se desea, una reacción de reformado con vapor húmedo. Como en la sexta variante mencionada anteriormente, el componente activo catalíticamente en la segunda zona puede ser un catalizador de desplazamiento de gas de agua conocido, o puede ser un metal de grupo de transición dispersado en jaulas de zeolita y que forma reversiblemente un complejo de carbonilo de metal a la temperatura de funcionamiento de la segunda zona. La segunda o preferiblemente la tercera zona de los adsorbedores contiene adsorbente con alguna capacidad de trabajo útil para el monóxido de carbono y otros componentes de impureza a la temperatura de funcionamiento de esa zona. La tercera zona de los adsorbedores preferiblemente contiene un adsorbente con capacidad de trabajo útil para vapor de agua a la temperatura de funcionamiento de esa zona. Debido a que el dióxido de carbono se adsorbe fuertemente en la primera zona, la concentración de dióxido de carbono en la segunda zona se mantiene a un nivel reducido por los procesos de PSA, mientras que las concentraciones de vapor de agua permanecen relativamente altas en la segunda zona. Por lo tanto, en esta sexta variante el equilibrio de la reacción de desplazamiento gas de agua se desplaza continuamente por los procesos de PSA que eliminan continuamente tanto hidrógeno como dióxido de carbono de la segunda zona activa catalíticamente mientras que evitan el paso de monóxido de carbono en el producto de hidrógeno que pasa a la tercera zona, de modo tal que esencialmente todo el monóxido de carbono se consume para generar dióxido de carbono e hidrógeno adicional. La reacción de desplazamiento gas de agua se conduce de este modo sustancialmente hasta su finalización, mientras alcanza una purificación del hidrógeno adecuada.

La reacción de desplazamiento gas de agua es exotérmica, y consecuentemente, el calor debería ser eliminado de la segunda zona reactiva de los adsorbedores en la cual está contenido el catalizador. Como se describe en la publicación PCT de Solicitud de Patente en tramitación con la presente nº WO 00/76629, la carcasa de adsorbedor puede configurarse como un intercambiador de calor, de modo tal que el calor puede transferirse a través de las paredes de contención de los adsorbedores individuales. El calor también puede ser eliminado permitiendo que la temperatura de la segunda zona se eleve por encima de la temperatura de los primeros extremos de los adsorbedores, de modo tal que el calor se elimina por el producto de dióxido de carbono de reacción y por conducción axial a través del preferiblemente soporte metálico del laminado de adsorbente, y/o permitiendo que la temperatura de la segunda zona se eleve por encima de la temperatura de los segundos extremos de los adsorbedores, de modo tal que el calor se elimina por el producto de hidrógeno como calor sensible y por conducción axial a través del preferiblemente soporte metálico del laminado de adsorbente.

La séptima variante descrita anteriormente puede ser fácilmente adaptada para la importante aplicación de metanol de reformado con vapor húmedo. El adsorbente en la primera zona puede ser hidrotalcita promovida, que preferentemente adsorbe dióxido de carbono. El catalizador en la segunda zona puede ser cualquier catalizador activo para las reacciones de reformado con vapor húmedo de metanol y desplazamiento de gas de agua, por ejemplo, Cu-ZnO o un catalizador de metal noble. El adsorbente en la tercera zona es selectivo para agua y vapor de metanol. Consecuentemente, la concentración de dióxido de carbono se rebaja, mientras las concentraciones de vapor húmedo y vapor de metanol se elevan sobre la segunda zona para desplazar los equilibrios de reacción para una alta conversión de metanol y eliminación de monóxido de carbono por desplazamiento de gas de agua. A una temperatura dada, la relación de reacción se mejorará en comparación con el mismo catalizador en un reactor convencional.

La reacción de reformado con vapor húmedo en fase de vapor es endotérmica, y consecuentemente el calor debe proporcionarse en la segunda zona reactiva de los adsorbedores en la cual está contenido el catalizador. Como se describe en nuestra publicación PCT de Solicitud de Patente en tramitación con la presente WO 00/76629, la carcasa de adsorbedor puede configurarse como un intercambiador de calor, de modo tal que el calor puede transferirse a través de las paredes de contención de los adsorbedores individuales. El calor también puede alimentarse permitiendo que la temperatura de la segunda zona caiga por debajo de la temperatura de los primeros extremos de los adsorbedores, de modo tal que el calor se suministra a la segunda zona como calor sensible de los reactantes y también por conducción axial a través del preferiblemente soporte metálico del laminado de adsorbente a partir del primer extremo de los adsorbedores.

La FIGURA 3 muestra la abertura de rotor 4 en las primera y segunda caras de válvula respectivamente, en los planos definidos por las flechas 14'-15', y 16'-17'. Un puerto adsorbedor 30 proporciona comunicación de fluido directamente desde el primer o segundo extremo de cada adsorbedor a respectivamente la primera o segunda cara de válvula.

Las Figuras 4A y 4B muestran la primera cara de válvula de estátor 100 del primer estátor 8 en la primera cara de

válvula 10, en el plano definido por las flechas 14-15. Las conexiones de fluido se muestran para un compresor de alimentación 101 que acepta gas de alimentación a través del filtro de entrada 102 y para un extractor 103 que suministra un segundo producto a un segundo conducto de suministro de producto 104. El compresor 101 y extractor 103 se muestran acoplados en un motor de impulsión 105.

La flecha 20 indica la dirección de rotación por el rotor adsorbedor. En la cara de válvula anular entre sellos circunferenciales 106 y 107, el área abierta de la primera cara de válvula de estátor 100 comunicada con los compartimientos de alimentación y escape está indicada por los segmentos 111-116 angulares claros que corresponden a los primeros puertos funcionales que comunican directamente con los compartimientos funcionales identificados con las mismas referencias numéricas 111-116. El área sustancialmente cerrada de la cara de válvula 100 entre los compartimientos funcionales está indicada por los sectores 118 y 119 sombreados, que son zapatas con cero holgura, o preferiblemente una holgura estrecha para reducir fricción y desgaste sin fugas excesivas. Un sector 118 cerrado típico proporciona una transición para un adsorbedor entre estar abierto al compartimiento 114 y abierto al compartimiento 115. La abertura gradual se proporciona por un canal de despeje cónico entre la zapata y la cara de sellado para alcanzar ecuilibración de presión suave de un adsorbedor que se abre a un nuevo compartimiento. Se proporcionan sectores cerrados mucho más amplios (por ejemplo, 119) para cerrar sustancialmente el flujo hacia o a partir de un extremo de los adsorbedores cuando se está realizando presurización o purga desde el otro extremo.

El compresor de alimentación proporciona gas de alimentación para alimentar los compartimientos 111 y 112 de presurización, y para alimentar el compartimiento de producción 113. Los compartimientos 111 y 112 han aumentado sucesivamente presiones de trabajo, mientras que el compartimiento 113 está a la presión de trabajo más alta del ciclo de PSA. El compresor 101 puede de ese modo ser un sistema de compresor multietapa o de corriente dividida suministrando el volumen apropiado de flujo de alimentación para cada compartimiento para alcanzar la presurización de adsorbedores a través de niveles de presión intermedios de los compartimientos 111 y 112, y después la presurización final y producción a través del compartimiento 113. Un sistema de compresor de corriente dividida puede suministrarse en serie como un compresor multietapa con puertos de suministro entre etapas; o como una pluralidad de compresores o cilindros de compresión en paralelo, en donde cada uno suministra aire de alimentación a la presión de trabajo de un compartimiento 111 a 113. Alternativamente, el compresor 101 puede suministrar todo el gas de alimentación a la presión más alta, con la estrangulación de parte de ese gas y 112 a sus presiones intermedias respectivas.

De forma similar, el extractor 103 extrae gas de producto pesado del compartimientos 114 y 115 de purga en contracorriente a las presiones de trabajo que disminuyen sucesivamente de aquellos compartimientos, y finalmente del compartimiento de escape 116, que está a la presión más baja del ciclo. Similarmente al compresor 101, el extractor 103 puede suministrarse como una máquina multietapa o de corriente dividida, con etapas en serie o en paralelo para aceptar cada flujo a la presión intermedia apropiada que desciende a la presión más baja.

En el ejemplo de realización de la FIGURA 4A, la presión más baja es presión ambiente, por lo que el compartimiento de escape 116 se comunica directamente con el conducto de suministro de producto pesado 104. El extractor 103, por lo tanto, es un expansor que proporciona una descarga de presión con recuperación de energía para ayudar al motor 105 desde los compartimientos 114 y 115 de purga en contracorriente. Por simplicidad, el extractor 103 puede ser reemplazado por orificios de estrangulación como medios de descarga de presión de purga en contracorriente de los compartimientos 114 y 115.

En algunas realizaciones, la presión más baja del ciclo de PSA es subatmosférica. El extractor 103 se proporciona entonces como una bomba de vacío, como se muestra en la FIGURA 4B. Nuevamente, la bomba de vacío puede ser corriente multietapa o dividida, con etapas separadas en serie o en paralelo para aceptar corrientes de purga en contracorriente que salen de sus compartimientos a presiones de trabajo mayores que la presión más baja que es la presión al vacío más profunda. En la FIGURA 4B, la corriente de purga en contracorriente temprana del compartimiento 114 se libera a presión ambiente directamente al conducto de suministro de producto pesado 104. Si por simplicidad se usa una bomba de vacío de una sola fase, la corriente de purga en contracorriente del compartimiento 115 se estrangularía hasta la presión más baja sobre un orificio para unir la corriente del compartimiento 116 con la entrada de la bomba de vacío.

Si se proporciona el gas de alimentación a una presión elevada por lo menos igual a la presión más alta del ciclo de PSA, como puede ser convenientemente el caso de un PSA de hidrógeno que funciona con, por ejemplo, alimentación de reformado de metanol, podría eliminarse el compresor 101. Para reducir pérdidas de energía por la estrangulación irreversible sobre orificios para abastecer compartimientos de presurización de alimentación, por ejemplo el 111, el número de etapas de presurización de alimentación puede reducirse, de modo tal que la represurización de adsorbedor se alcanza en gran parte por presurización de producto por relleno de etapas de reflujo ligero. Alternativamente, el compresor 101 puede ser reemplazado en parte por un expansor que expande gas de alimentación a un compartimiento de presurización de alimentación, por ejemplo, 111, desde la presión de abastecimiento de alimentación de la presión más alta a la presión intermedia de ese compartimiento, para recuperar energía para accionar una bomba de vacío 103, que reduce la presión más baja por debajo de la presión ambiente para mejorar el desempeño de procesos de PSA.

Las Figuras 5A y 5B muestran la segunda cara de válvula de estátor en la sección 16'-17' de la FIGURA 1. Los puertos abiertos de la cara de válvula son segundos puertos de función de válvula que comunican directamente con un compartimiento de suministro de producto ligero 121; un número de compartimientos de salida de reflujo ligero 122, 123, 124 y 125; y el mismo número de compartimientos de retorno de reflujo ligero 126, 127, 128 y 129 dentro del segundo estátor. Los segundos puertos de función de válvula están en el anillo anular definido por sellos circunferenciales 131 y 132. Cada par de compartimientos de salida y retorno de reflujo ligero proporciona una fase de descarga de presión de reflujo ligero respectivamente para las funciones de proceso de PSA de abastecer para rellenar, ecuilización de presión completa o parcial, y purga en paralelo para purgar.

En las Figuras 1 y 5A se ilustra la opción de descarga de presión de reflujo ligero con recuperación de energía, un expansor de reflujo ligero de corriente dividida 140 para proporcionar descarga de presión de cuatro fases de reflujo ligero con recuperación de energía. El expansor de reflujo ligero 140 proporciona descarga de presión de cada una de las cuatro fases de reflujo ligero, como se ilustra respectivamente entre los compartimientos de salida y retorno de reflujo ligero 122 y 129, 123 y 128, 124 y 127, y 125 y 126. El expansor de reflujo ligero 140 puede alimentar un compresor elevador de producto ligero 145 mediante el eje impulsor 146, que suministra el producto ligero enriquecido con oxígeno al conducto de suministro de oxígeno 147 comprimido a una presión de suministro por encima de la presión más alta del ciclo de PSA.

Debido a que el reflujo ligero y producto ligero tienen aproximadamente la misma pureza, el expansor 140 y el compresor de producto ligero 145 pueden encerrarse herméticamente en una carcasa única, que puede integrarse convenientemente en el segundo estátor como se muestra en la FIGURA 1. Esta configuración de un elevador de producto ligero de "turbocompresor" sin un motor de impulsión separado es ventajoso, como un elevador de presión útil del producto ligero que puede alcanzarse sin un motor externo y los correspondientes sellos del eje y también puede ser muy compacto cuando se diseña para que funcione a velocidades de eje muy altas.

La FIGURA 5B muestra la alternativa más sencilla de usar un orificio de estrangulación 150 como el medio de descarga de presión para cada una de las fases del reflujo ligero.

Volviendo a la FIGURA 1, el gas de alimentación comprimido se abastece al compartimiento 113 como se indica con la flecha 125, mientras que el producto pesado se evacua del compartimiento 117 como se indica con la flecha 126. El rotor se soporta mediante el cojinete 160 con el sello de eje 161 sobre el rotor eje impulsor 162 en el primer estátor 8 que se ensambla integralmente con los primero y segundo estátors de válvula. El rotor adsorbedor se acciona por el motor 163 como medio de accionamiento de rotor.

Debido a que la fuga a través del sello 131 circunferencial exterior sobre la segunda cara de válvula 11 puede comprometer la pureza de producto ligero, y más importante, puede permitir el ingreso de humedad en los segundos extremos de los adsorbedores, lo que podría desactivar el adsorbente selectivo de nitrógeno o selectivo de CO-, puede incluirse un sello de amortiguamiento 170 para proporcionar un sellado más positivo de la cámara de amortiguamiento 171 entre los sellos 131 y 171. Incluso cuando la presión de trabajo en algunas zonas de la segunda cara de válvula puede ser subatmosférica (en el caso en que una bomba de vacío se usa como extractor 103), la cámara de amortiguamiento se llena con gas de producto ligero seco a una presión de amortiguamiento positivamente por encima de la presión ambiente. Por lo tanto, puede haber una fuga menor de producto hacia fuera, pero no se puede filtrar el gas de alimentación húmedo en la cámara de amortiguamiento. Para minimizar adicionalmente la fuga y reducir torque de fricción de sellado, el sello de amortiguamiento 171 sella sobre una cara de sellado 172 a un diámetro mucho más pequeño que el diámetro de sello circunferencial 131. El sello de amortiguamiento 170 sella entre una extensión de rotor 175 de rotor de adsorbedor 4 y la cara de sellado 172 sobre el segundo estátor de válvula 9, con la extensión de rotor 175 que envuelve la porción trasera del segundo estátor de válvula 9 para formar la cámara de amortiguamiento 171. Se proporciona un miembro de carcasa de estátor 180 como conexión estructural entre el primer estátor de válvula 8 y el segundo estátor de válvula 9. La abertura directa de adsorbedores hacia la cara de estátor es una alternativa para proporcionar tales sellos y se describe en la Solicitud de Patente provisional de EE.UU. de propiedad común, en tramitación con la presente nº 60/301,723, presentada en junio 28 de 2001, y que se incorpora por referencia en la presente memoria.

En las siguientes figuras de sistema de esta descripción, los diagramas simplificados representarán un aparato o módulo de PSA. Esos diagramas altamente simplificados indicarán sólo un conducto de alimentación único 181, y un conducto de producto pesado único 182 desde la primera cara de válvula 10; y el conducto de suministro de producto ligero 147 y una sola fase 184 de reflujo ligero representativa con un medio de descarga de presión que comunica con la segunda cara de válvula 11. Las referencias numéricas que pertenecen a unidades de PSA como se ha descrito anteriormente, no se cebarán para una unidad de enriquecimiento con oxígeno PSA o VPSA, y se cebarán para una unidad de purificación de PSA de hidrógeno o VPSA. Cualquier tipo de dispositivo de separación de gas podría sustituirse por la PSA, incluyendo otros tipos de módulos de adsorción o sistemas de separación de membrana de gas, aunque los sistemas de PSA giratorios actualmente son considerados sistemas preferidos. Los sistemas y procesos descritos también podrían ser usados con tipos de célula de combustible, además de las células de combustible PEM.

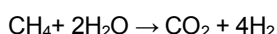
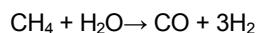
FIGURA 6

La FIGURA 6 muestra una planta de energía de célula de combustible 200 que comprende una célula de combustible

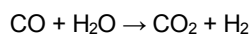
202, un procesador de combustible de reformado con vapor húmedo 204, un sistema de PSA de purificación de hidrógeno 205, y un sistema de VPSA de enriquecimiento con oxígeno 206. La célula de combustible 202 comprende un canal de ánodo 208 que incluye una entrada de gas anódico 210 y una salida de gas anódico 212, un canal de cátodo 214 que incluye una entrada de gas catódico 216 y una salida de gas catódico 218, y una membrana de electrolito de PEM 220. La membrana 220 coopera con el canal de ánodo 208 y el canal de cátodo 214 para facilitar el intercambio de ion entre el canal de ánodo 208 y el canal de cátodo 214.

El sistema de VPSA de oxígeno 206 extrae gas de oxígeno a partir del aire de alimentación, y típicamente comprende un módulo 1 giratorio de PSA y un compresor por 101 para suministrar aire de alimentación presurizado a los compartimientos de alimentación del módulo 1 giratorio. El sistema de VPSA de oxígeno 206 incluye una bomba de vacío 103 acoplada al compresor 101 para sacar gas enriquecido con nitrógeno como gas de producto pesado de los compartimientos de escape y purga del módulo 1 giratorio, y descargar el gas enriquecido con nitrógeno del conducto 225. Los adsorbedores 3 de módulo 1 giratorio tienen una primera zona 26 cargada con un desecante adecuado, tal como gel de alúmina, para eliminar sustancialmente vapor de agua, y una segunda zona 27 cargada con una zeolita, generalmente zeolita selectiva de nitrógeno. El aire enriquecido con oxígeno seco a medida como gas de producto ligero de módulo 1 de VPSA, se suministra por el conducto 147 a la cámara de gestión de agua 230 para humidificación, y de allí por el conducto 231 a la entrada de cátodo 216. Una porción del oxígeno reacciona con iones de hidrógeno cuando se genera corriente eléctrica para formar agua en el cátodo. El gas de escape de cátodo que ahora contiene una cantidad reducida de oxígeno (pero aún típicamente enriquecido con oxígeno, muy por encima de la composición de aire ambiente) se retira de la salida de cátodo 218 por el conducto 232. Se elimina una porción del gas de escape de cátodo del conducto 232 por el conducto 233 y la válvula de control de flujo 234, y puede también ventilarse a la atmósfera para purgar acumulaciones de nitrógeno y argón, o también retornar a la primera cara de válvula 10 del módulo 1 de PSA como una corriente de presurización de alimentación a una presión intermedia por debajo de la presión más alta del ciclo de PSA. El gas de escape de cátodo restante se abastece al puerto de succión 240 de un eyector 242, que sirve como medio de recirculación de gas catódico. El eyector 242 recibe oxígeno enriquecido del conducto 147 a través de la boquilla 244, que acciona la recirculación de gas de escape de cátodo del puerto de succión 240, mezcla el oxígeno enriquecido y recircula gas de escape de cátodo antes de la recuperación de presión en el difusor 246 y suministra la corriente de gas enriquecido con oxígeno combinado a la cámara de gestión de agua 230 en donde se condensa el exceso de agua. El exceso de agua también se evacua a través de la válvula 250, o también se suministra como reactante de agua al procesador de combustible 204 por la bomba de agua 252 a través de conducto 254.

Un combustible de hidrocarburo, abastecido en el procesador de combustible 204 por una bomba de alimentación o compresor 260, se combina con agua del conducto 254, y se vaporiza y precalienta en el intercambiador de calor 262. La corriente precalentada de combustible y vapor húmedo se admite después en la cámara catalítica 264 de reformado con vapor húmedo que se calienta por el quemador 266 cuyo gas de combustión calienta el intercambiador de calor 262. En el ejemplo en el que el combustible es metano, ocurren las siguientes reacciones de reformado con vapor húmedo:



El reformado resultante o "gas de síntesis" (composición seca de aproximadamente 70% de H₂ con cantidades prácticamente iguales de CO y CO₂ como mayores impurezas, y CH₄ y N₂ no reaccionados como menores impurezas) se enfría a aproximadamente 250° C, y después pasa a la zona de reacción de desplazamiento gas de agua 268 para reaccionar la mayor parte de CO con vapor húmedo para producir más H₂ y CO₂:



El reformado rico en hidrógeno aún contiene aproximadamente 1% a 2% de CO después del desplazamiento de gas de agua, junto con cantidades sustanciales de dióxido de carbono y vapor de agua. Para un alto desempeño y longevidad de una célula de combustible de PEM, la concentración de CO debería reducirse muy por debajo de 100 ppm y preferiblemente por debajo de 10 ppm. Consecuentemente, el reformado impuro se admite por el conducto 270 en el puerto de alimentación de presión más alta de la unidad 205 de PSA de hidrógeno que incluye el módulo 1 de PSA giratorio'. Los adsorbedores 3' del módulo 1 giratorio' tienen una primera zona 26' cargada con un desecante adecuado, tal como gel de alúmina, para eliminación sustancial de vapor de agua, una segunda zona 27' cargada con un adsorbente selectivo para eliminación de CO, y por lo menos eliminación parcial en grandes cantidades de CO₂, y una tercera zona 28' cargada con un adsorbente adecuado para la eliminación adicional de CO y por lo menos eliminación parcial de otras impurezas, tal como N₂. Pueden haber numerosas combinaciones y variaciones de adsorbentes adecuados para las tres zonas de los adsorbedores de PSA de hidrógeno, como ya fue mencionado anteriormente. Esas zonas pueden ser discretas, pueden tener límites difusos, o en algunas realizaciones los materiales seleccionados para cada zona pueden moverse homogéneamente.

El producto ligero de hidrógeno purificado del módulo 1' de PSA de hidrógeno se suministra por el conducto 147' a un eyector 242' que es un medio de recirculación para la recirculación parcial de gas anódico rico en hidrógeno a través del canal de ánodo de célula de combustible 208. El gas rico en hidrógeno del eyector 242' se suministra a la entrada de ánodo 210, se pasa a través de canal de ánodo 208, y después se evacúa desde la salida de ánodo 212 en parte de nuevo a la entrada de succión de eyector 242'. La recirculación de gas anódico a través del eyector 242' es opcional,

por lo que se puede omitir este eyector. La porción restante del gas de escape de ánodo (o todo, en el caso en el que se omite el eyector 242') se transporta por el conducto 280 de nuevo a un puerto de presurización de alimentación en la primera superficie de válvula 10' del módulo 1' de PSA de hidrógeno, para retener hidrógeno dentro del sistema mientras se usa la unidad de PSA de hidrógeno para rechazar impurezas del bucle de gas anódico. Una fracción más grande de gas anódico se recicla de esta forma de nuevo a la unidad de PSA cuando se seleccionan combinaciones de adsorbente y de proceso de PSA que eliminan casi completamente CO mientras que permiten algún paso de otras impurezas tales como N₂ y tal vez algo de CO₂. En cambio, sólo una pequeña cantidad de gas de escape de ánodo se recicla de nuevo a la PSA para evitar que accidentales acumulaciones de impurezas cuando se diseñan los adsorbentes y el ciclo de PSA para alcanzar hidrógeno de alta pureza con una eliminación casi completa de CO y también otras impurezas.

La extracción del segundo gas de producto del módulo 1' de PSA de hidrógeno se evacúa desde la cara de válvula 10' por el conducto 285 al quemador 266.

Todos los expertos en la técnica entenderán que la unidad de PSA de hidrógeno de esta invención, con las combinaciones y variaciones especificadas anteriormente de adsorbentes en las zonas secuenciales de los adsorbedores, puede aplicarse conjuntamente con procesadores de combustible alternativos, que incluyen oxidación parcial o reactores autotérmicos para el procesamiento de combustibles de hidrocarburos pesados así como ligeros, para generar un reformado rico en hidrógeno del cual se deben eliminar CO y otras impurezas.

Figuras 7-9

Las Figuras 7-9 muestran una planta de energía de célula de combustible 200 que incluye una célula de combustible 202, un procesador de combustible de reformado con vapor húmedo 204, un sistema de PSA de purificación de hidrógeno 205, y un sistema de PSA o VPSA de enriquecimiento con oxígeno 206. La célula de combustible 202 comprende un canal de ánodo 208 que incluye una entrada de gas catódico 210 y una salida de gas anódico 212, un canal de cátodo 214 que incluye una entrada de gas catódico 216 y una salida de gas catódico 218, y una membrana de electrolito de PEM 220. La membrana 220 coopera con el canal de ánodo 208 y el canal de cátodo 214 para facilitar el intercambio de ion entre el canal de ánodo 208 y el canal de cátodo 214.

El sistema de PSA o VPSA de oxígeno 206 extrae gas de oxígeno a partir del aire de alimentación, y comprende un módulo 1 de PSA, típicamente un módulo 1 giratorio, y un compresor 101 para suministrar aire de alimentación presurizado a los compartimientos de alimentación del módulo 1 giratorio. El gas enriquecido con nitrógeno como gas de producto pesado de la purga y compartimientos de escape del módulo 1 giratorio se retira por el conducto 182, bien para descargarlo directamente a la atmósfera como en la FIGURA 7 o a una bomba de vacío 103 para descargarlo como en la FIGURA 8. Los adsorbedores 3 del módulo 1 giratorio tienen una primera zona 26 cargada con un desecante adecuado, tal como gel de alúmina, para la eliminación sustancial de vapor de agua, y una segunda zona 27 cargada con una zeolita selectiva de nitrógeno. El aire enriquecido con oxígeno seco como el gas de producto ligero de módulo 1 de VPSA se suministra por el conducto 147 a la cámara de humidificación 230 y de allí por el conducto 231 a la entrada de cátodo 216. Una porción del oxígeno reacciona con iones de hidrógeno cuando se genera corriente eléctrica para formar agua en el cátodo. El gas de escape de cátodo que ahora contiene una cantidad reducida de oxígeno (pero aún típicamente enriquecida con oxígeno muy por encima de la composición de aire ambiente) más agua se retira de la salida de cátodo 218 por el conducto 232 hacia el separador 233.

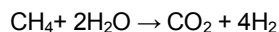
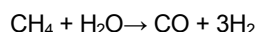
En las Figuras 7 y 8, una porción del gas de escape de cátodo húmedo (o agua de condensado) se elimina del separador 233 por el conducto 234, que transfiere agua y cualquier oxígeno de reciclaje de nuevo a la cámara de humidificación 230 para la recirculación a través del canal de cátodo 214. Cualquier recirculación de oxígeno a través del conducto 234 debe conducirse por medio de elevación de presión de recirculación apropiado, tal como un soplador o un eyector.

Si el procesador de combustible 204 en las Figuras 7 y 8 es un reformador de oxidación parcial o autotérmico, el oxígeno restante (sumado a cualquier argón y nitrógeno acumulados) y el agua de producto de célula de combustible se suministran desde el separador 233 por el conducto 235 al procesador de combustible 204. Este suministro de escape de cátodo al reformador proporciona oxígeno enriquecido para ayudar al proceso de reformado de oxidación parcial o autotérmico, junto con producto de agua de la célula de combustible como vapor y condensado, y también transporta algún calor residual de célula de combustible para ayudar al enfriamiento de la pila de célula de combustible mientras precalienta reactantes para el reformador. Si el procesador de combustible 204 en las Figuras 7 y 8 es un reactor de reformado con vapor húmedo, el agua de producto de célula de combustible de condensado se suministra a partir del separador 233 por el conducto 235 al procesador de combustible 204. En ese caso, las acumulaciones de argón y nitrógeno en el canal de cátodo 214 pueden reciclarse desde el separador 233 de nuevo hacia la unidad 1 de PSA de oxígeno, como se muestra en la FIGURA 9 por el conducto 236 a la primera cara de válvula 10 del módulo 1 de PSA como una corriente de presurización de alimentación a una presión intermedia por debajo de la presión más alta del ciclo de PSA, o también purgado a la atmósfera.

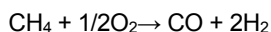
Se abastece un combustible de hidrocarburo al procesador de combustible 204 por una bomba de alimentación o compresor 260, combinado con agua del conducto 235, y vaporizado y precalentado en el intercambiador de calor 262. La corriente precalentada de combustible y vapor húmedo se admite entonces en la cámara catalítica de reformado

ES 2 640 910 T3

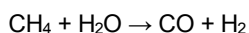
264. En el ejemplo en el que el combustible es metano, ocurren las siguientes reacciones de reformado con vapor húmedo,



Adicionalmente a la combustión parcial, en el caso de un reformador autotérmico:



El reformado resultante o "gas de síntesis" (composición seca de aproximadamente 70% de H₂ con cantidades prácticamente iguales de CO y CO₂ como mayores impurezas, y CH₄ y N₂ sin reaccionar como menores impurezas) se enfría a aproximadamente 250° C, y después pasa a la zona de reacción de desplazamiento gas de agua 268 para reaccionar la mayor parte de CO con vapor húmedo para producir más H₂ y CO₂:



El reformado rico en hidrógeno aún contiene aproximadamente 1% a 2% de CO después del desplazamiento de gas de agua, junto con cantidades sustanciales de dióxido de carbono y vapor de agua. Para un alto desempeño y longevidad de una célula de combustible de PEM, la concentración de CO debería reducirse muy por debajo de 100 ppm y preferiblemente por debajo de 10 ppm. Consecuentemente, el reformado impuro se admite por el conducto 270 en el puerto de alimentación de presión más alta de la unidad 205 de PSA de hidrógeno que incluye el módulo 1 de PSA giratorio'. Como se ha descrito anteriormente, los adsorbedores 3' de módulo 1 giratorio' tienen una primera zona 26' cargada con un desecante adecuado, tal como gel de alúmina, para la eliminación sustancial de vapor de agua, una segunda zona 27' cargada con un adsorbente selectivo para eliminación de CO, y por lo menos eliminación parcial en grandes cantidades de CO₂, y una tercera zona 28' cargada con un adsorbente adecuado para eliminación adicional de CO residual y por lo menos eliminación parcial de otras impurezas, tal como N₂.

El producto ligero de hidrógeno purificado del módulo 1' de PSA de hidrógeno se suministra por el conducto 147' en la entrada de ánodo 210, se pasa a través de canal de ánodo 208, y después se evacúa a partir de la salida de ánodo 217 de nuevo hacia un compartimiento de presurización de alimentación en la primera superficie de válvula 10' del módulo 1' de PSA de hidrógeno. Este sistema retiene hidrógeno dentro del bucle de ánodo de célula de combustible, que incluye conductos 147' y 280, y el canal de ánodo 208, mientras usa la unidad de PSA de hidrógeno 1' para rechazar impurezas que de lo contrario podrían acumularse en el ánodo 208.

La evacuación del segundo gas de producto del módulo 1' de PSA de hidrógeno contiene vapor de agua, CO₂, y valores de combustible que incluyen H₂ y CO y cualquier combustible sin reaccionar del reformador. Este gas se evacúa a partir de la cara de válvula 10' por el conducto 285 al quemador a baja presión 290, en donde este combustible se oxida completamente, posiblemente sobre un catalizador adecuado para garantizar la combustión estable de este gas de BTU bajo y para eliminar la formación de NO_x. El quemador 290 suministra productos calientes de combustión al canal de intercambio de calor 292, que está en contacto térmico en contracorriente para la recuperación de calor a la zona de reactor de reformador 264 y la zona de precalentador 262. Después del enfriamiento en el canal 292 y enfriamiento adicional en el intercambiador de calor 296, el gas de combustión del quemador 290 se descarga a la atmósfera por el conducto de escape 294.

El módulo de PSA de hidrógeno purifica el hidrógeno para eliminar esencialmente todos los contaminantes perjudiciales en el ánodo de célula de combustible, que incluye componentes de combustible sin reaccionar, tal como metanol, así como componentes de combustible reaccionados incompletamente, tal como CO, y también otros contaminantes tales como sulfuro de hidrógeno y halógenos que podrían originarse con combustibles tal como gas de relleno sanitario. El valor calorífico de tales impurezas de bioproducto de combustible en el hidrógeno se recupera por combustión del gas residual de la PSA, para calentar el procesador de combustible y/o unas cargas de compresión auxiliares alimentando el ciclo de motor térmico auxiliar y posiblemente otras cargas mecánicas. Como el metanol es perjudicial para las células de combustible PEM, los reformadores de metanol de la técnica anterior para células de combustible PEM se han diseñado para alcanzar una conversión muy alta para minimizar el deslizamiento de metanol en el gas de reformado rico en hidrógeno, por tanto, requiriendo un gran inventario de catalizador en un correspondiente recipiente de reactor grande. Los procesos y sistemas descritos actualmente permiten que reformadores de metanol funcionen con deslizamiento de metanol relativamente grande en el gas de reformado (gas de síntesis), como ese gas será purificado por el módulo de PSA de hidrógeno para eliminar la impureza de metanol del hidrógeno y suministrarlo para el gas residual de la PSA de hidrógeno para recuperar su valor calorífico por combustión útil. Por lo tanto, un reformador de metanol puede ser diseñado ventajosamente para funcionar a una conversión menos alta de la necesaria de metanol, reduciendo de ese modo el inventario de catalizador de reformado de metanol requerido y el tamaño de recipiente de reactor.

El procesador de combustible 204 también se integra térmicamente al quemador de alta presión 300, al cual se puede introducir una porción del combustible desde la bomba de combustible 260 por el conducto 301. Se abastece aire

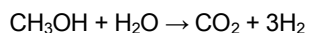
- comprimido al quemador 300 a partir del compresor de alimentación 101 a través de conducto 302, intercambiador de calor 296 (para el intercambio de calor recuperativo del gas de combustión de escape) y el canal de intercambio de calor 304, que está en contacto térmico en contracorriente para la recuperación de calor de la zona de reacción de desplazamiento gas de agua 268 y la zona de reactor de reformador 264 si la reacción de reformado incluye oxidación parcial para exotermicidad neta. Los productos calientes de combustión [que incluyen nitrógeno y oxígeno sin reaccionar] de la cámara de combustión 300 se transportan por el conducto 310 hacia la turbina expansora 315, acoplada por el eje 316 al compresor 101. La combinación de compresor 101 y el expansor 315 se muestra como un turbocompresor de rotor libre 320, similar a una turbina alimentadora automotiva. Alternativamente un motor de impulsión o un generador puede acoplarse al eje 316, para iniciar, ayudar a energizar, o suministro de energía neta. En las Figuras 7 y 8, se proporciona un soplador 330 accionado por el motor 332 para elevar la presión de entrada al compresor 101, si se desea, para ayudar a la compresión de aire de alimentación en funcionamiento normal, pero típicamente sólo como un dispositivo de inicio para iniciar la rotación del turbocompresor 320, en cuyo caso la válvula de derivación 334 se abre durante el funcionamiento normal después del inicio.
- El gas aún caliente descargado por el expansor 315 se descarga por el conducto 336 al quemador a baja presión 290, proporcionando calor y oxígeno para soportar la combustión catalítica en el mismo. Se puede suministrar aire suplementario u oxígeno al quemador a baja presión 290 si se requiere durante el inicio o cualquier fase de funcionamiento normal.
- Mientras la FIGURA 7 muestra una realización cuya presión de trabajo más baja es atmosférica, la FIGURA 8 muestra una realización con vacío aplicado a las unidades de PSA de oxígeno e hidrógeno para mejorar su desempeño, tal vez permite una presión de trabajo reducida de la célula de combustible. Por supuesto, podría proporcionarse bombas de vacío separadas para cada una de las unidades de PSA de oxígeno e hidrógeno. La bomba de vacío 338 recibe los gases de escape de segundo producto a presión subatmosférica tanto de la PSA de oxígeno 1 como de la PSA de hidrógeno 1' por los conductos 182 y 182' respectivamente, y suministra la corriente combinada al quemador de baja presión catalítico 290 por el conducto 285. Se proporciona la bomba de vacío 338 como un turbocompresor 340 con la bomba impulsora 338 de expansor 345 a través del eje 346. El expansor 345 se dispone en paralelo o en serie con el expansor 315 para expandir gas caliente suministrado por el conducto 310 del quemador de alta presión 300.
- Las realizaciones de combustión turbina para la alimentación de maquinaria de compresión auxiliar tienen la importante ventaja de usar un equipo turbina alimentadora disponible fácilmente y a bajo coste. La FIGURA 9 muestra una realización alternativa que usa un motor rotativo de combustión interna 400 para alimentar el compresor 101 y una bomba de vacío 103 opcional de la PSA de oxígeno 206 por el acople de eje 405, mientras el mismo proporciona succión de vacío si se desea para la PSA de hidrógeno 205. El motor 400 también puede alimentar cualesquier otros compresores o bombas de vacío que pueden suministrarse para la PSA de hidrógeno 205, así como cualesquier dispositivos auxiliares, tal como un generador eléctrico. El motor 400 se aprovisiona de combustible, por lo menos en parte, por el gas residual de la PSA de hidrógeno, y tiene un motor de arranque 410 (o generador de salida de energía suplementario 410).
- El motor 400 puede ser cualquier tipo de motor de combustión tal como un motor de combustión interna o a turbina alimentadora de combustión mejorada, pero aquí se muestra como un motor Wankel. Se definen cámaras de trabajo 412 entre el rotor 414 y la envoltura 415. El rotor se acopla al eje impulsor 405 por el engranaje interno 416. Se proporcionan un puerto de entrada 421, puerto de escape 422 y bujías 423 en la envoltura 415. Se proporciona una chaqueta de enfriamiento de agua 425. El motor tiene un filtro de aire 426 que suministra aire al carburador 427 y al puerto de entrada 421. El carburador mezcla el aire con gas de escape de PSA de hidrógeno suministrado por el conducto de escape 182' al carburador 427.
- La FIGURA 9 muestra detalles de un sistema de gestión de agua ilustrativo. El agua de producto de célula de combustible 202 se captura en el separador 233 que incluye un serpentín refrigerador 430, y se suministra al distribuidor de agua líquida 432. Una porción del agua debe ser suministrada a partir del distribuidor 432 a la bomba 435, y de allí por control de flujo 436 a la cámara de humidificación de oxígeno 230 y por control de flujo 437 a la chaqueta de enfriamiento de motor 425. El agua caliente de la chaqueta de enfriamiento de motor se evapora instantáneamente y se suministra a través del orificio de despresurización 485 y el conducto 486 a la zona catalizadora de reactor de reformado de metanol 264, que a su vez está en contacto de intercambio de calor con el escape de motor en el canal 440. El escape de motor se suministra desde el puerto de escape 422 a través del conducto 442 hasta el canal 440 para evacuar la recuperación de calor para la reacción de reformado de fase de vapor de metanol endotérmica en la zona de reactor 264, y después a través del catalizador de postratamiento de control de emisiones 443 y tubería de escape 444 a la atmósfera.
- El hidrógeno de reformado se suministra desde la zona de reactor 264 por el conducto 450 para alimentar la unidad 205 de PSA de hidrógeno. Una porción del reformado puede desviarse al carburador 427 desde el conducto 450 por control de flujo 452 como combustible suplementario para el motor 400.
- Una porción del agua de condensado del separador 233 puede suministrarse a través del conducto 434 por la bomba 460 a la cámara de mezcla de combustible líquido 465, que también recibe combustible de metanol líquido suministrado por la bomba de combustible 260. Los caudales de flujo de las bombas 260 y 460 se ajustan para alcanzar una relación

de concentración deseada de la mezcla de agua/metanol que sale de la cámara de mezcla 465 por el conducto 466 suministrando esta mezcla como refrigerante de pila de células de combustible circulado a través del paso de enfriamiento 468 a través de la pila de células de combustible 202. La presión de refrigerante se mantiene alta lo suficiente para mantenerla en la fase líquida dentro del paso de enfriamiento. El metanol presente en la mezcla puede proporcionar propiedades anticongelantes útiles a la mezcla refrigerante. Una porción de la mezcla de refrigerante de agua/metanol que sale del paso de enfriamiento 468 se evapora instantáneamente en el separador 474 por válvula de despresurización 475 a aproximadamente la presión de trabajo de zona de reactor de reformado 264, y mezcla de vapor resultante se suministra por el conducto 480 a la zona catalítica de reactor de reformado 264. El balance de la mezcla de refrigerante de agua/metanol se represuriza y se recircula por la bomba 470 a través de radiador de enfriamiento 471 para rechazar el calor de pila de células de combustible que no se recuperó para vaporizar los reactantes de agua y metanol. Alternativamente, una mezcla de agua/metanol podría suministrarse a la chaqueta de enfriamiento de motor 425, vaporizarse, y después suministrarse a un reactor de reformado.

Si se desea, el agua recuperada de la célula de combustible podría suministrarse solamente al paso de enfriamiento 468 o chaqueta de enfriamiento de motor 425. Alternativamente, el agua de una fuente externa podría suministrarse al paso de enfriamiento 468 y mezclarse con combustible de hidrocarburo o el agua de una fuente externa podría suministrarse a la chaqueta de enfriamiento de motor 425.

Alternativamente, la realización de la FIGURA 9 puede adaptarse de modo tal que el reformado con vapor húmedo de vapor de metanol se realice en la unidad 205 de PSA de hidrógeno. La zona de reacción de reformado de metanol, como se ha descrito anteriormente, puede eliminarse del canal 264 a la segunda zona 27' de la unidad 205 de PSA de hidrógeno. El canal 264 que se calienta por el escape de motor en el canal 440 se usa solamente para precalentar la mezcla reactante de vapor de metanol y vapor húmedo. En la unidad 205 de PSA de hidrógeno, la primera zona 26' contiene un adsorbente selectivo para dióxido de carbono en presencia de vapor húmedo y vapor de metanol, por ejemplo, hidrotalcita promovida a una temperatura de trabajo de la primera zona de aproximadamente 300° a 450° C. La segunda zona 27' contiene el catalizador de reformado de metanol, por ejemplo, Cu-ZnO, que también es activo para desplazamiento de gas de agua, a una temperatura de trabajo de aproximadamente 150° a 300° C. La tercera zona 28' contiene un adsorbente selectivo para vapor húmedo y vapor de metanol, por ejemplo, alúmina, 13X o una zeolita hidrofóbica tal como zeolita de tipo Y o silicalita, a una temperatura de trabajo de aproximadamente 150° a 80° C. Un adsorbente hidrofóbico puede ser más selectivo para vapor de metanol que el vapor de agua, garantizando de ese modo que se mantiene una relación suficientemente alta de vapor húmedo/metanol a lo largo de la zona de reacción, y también, tal vez, permitiendo que algún deslizamiento de agua para humidificar el producto de hidrógeno.

Por consiguiente, se alcanza esencialmente 100% de conversión y selectividad (equivalente a la eliminación sustancialmente de CO) en la reacción de reformado de metanol con vapor húmedo:



Los sistemas que se muestran en las Figuras 6-9 son solamente ejemplos y otros sistemas con diferentes disposiciones de dispositivos y conductos, o también puede usarse con pocos dispositivos y conductos adicionales o menos.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para proporcionar una corriente de gas que contiene hidrógeno a por lo menos un ánodo de célula de combustible, que comprende:

5 proporcionar una corriente de gas de alimentación que contiene hidrógeno que incluye por lo menos un contaminante;
 introducir la corriente de gas de alimentación que contiene hidrógeno en un módulo de adsorción que tiene por lo menos un primer adsorbente y por lo menos un segundo material seleccionado a partir de un segundo
 10 adsorbente, un catalizador de reformado con vapor húmedo, y un catalizador para la reacción de desplazamiento gas de agua, en donde el primer adsorbente y el segundo adsorbente son distintos químicamente y por lo menos uno del primer adsorbente o el segundo adsorbente preferentemente adsorbe el contaminante en la corriente de gas de alimentación que contiene hidrógeno para producir una corriente de gas purificada que contiene hidrógeno, y en donde por lo menos uno del primer adsorbente o segundo adsorbente
 15 comprende gel de alúmina, zeolita 13X, zeolita 5A, carbón activo, Na-LSX, Ca-LSX, Li-LSX, chabazita intercambiada con Li, chabazita intercambiada con Ca, chabazita intercambiada con Sr, una zeolita intercambiada con Cu(I), gel de alúmina impregnado con Cu(I), carbono activo impregnado con Cu(I), un material que contiene Cu(I), un material que contiene Ag(I), carbono activo, Y-zeolita, silicalita, zeolita tipo Y desaluminada o una mezcla de los mismos; y
 20 introducir la corriente de gas purificada que contiene hidrógeno en el ánodo de célula de combustible.

2. El proceso según la reivindicación 1, en donde el contaminante es monóxido de carbono.

3. El proceso según la reivindicación 1 o 2, en donde el módulo de adsorción comprende un módulo de adsorción de oscilación de presión giratorio.

4. El proceso según la reivindicación 1, en donde la corriente de gas de alimentación que contiene hidrógeno incluye por lo menos un primer contaminante y por lo menos un segundo contaminante;
 preferentemente por lo menos una porción del primer contaminante se separa a partir de la corriente de gas de
 30 alimentación que contiene hidrógeno en una primera zona de separación;
 preferentemente por lo menos una porción del segundo contaminante se separa a partir de la corriente de gas de alimentación que contiene hidrógeno en una segunda zona de separación.

5. El proceso según la reivindicación 4, en donde el primer contaminante es vapor de agua, el segundo contaminante es por lo menos un óxido de carbono, la primera zona de separación comprende un primer lecho de adsorción, y la segunda zona de separación comprende un segundo lecho de adsorción.

6. El proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, que comprende además proporcionar un sistema de reformado o de oxidación parcial que produce la corriente de gas de alimentación que contiene hidrógeno.

7. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende además:

introducir una corriente de gas que contiene oxígeno en un segundo módulo de adsorción de oscilación de presión para producir una corriente de gas enriquecida con oxígeno; y
 45 proporcionar una mezcla de la corriente de gas enriquecida con oxígeno y un combustible en un reformador autotérmico o un reactor de oxidación parcial para producir la corriente de gas que contiene hidrógeno.

8. Un sistema de generación de corriente eléctrica que comprende:

50 Una fuente de gas que contiene hidrógeno;
 por lo menos un módulo de adsorción que puede por lo menos purificar parcialmente el gas que contiene hidrógeno, en donde el módulo de adsorción incluye por lo menos un primer adsorbente y por lo menos un segundo material seleccionado a partir de un segundo adsorbente, un catalizador de reformado con vapor húmedo, y un catalizador para la reacción de desplazamiento gas de agua, en donde el primer adsorbente y el
 55 segundo adsorbente son distintos químicamente, y en donde por lo menos uno del primer adsorbente o segundo adsorbente comprende gel de alúmina, zeolita 13X zeolita 5A, carbón activo, Na-LSX, Ca-LSX, Li-LSX, chabazita intercambiada con Li, chabazita intercambiada con Ca, chabazita intercambiada con Sr, una zeolita intercambiada con Cu(I), gel de alúmina impregnado con Cu(I), carbono activo impregnado con Cu(I), un material que contiene Cu(I), un material que contiene Ag(I), carbono activo, Y-zeolita, silicalita, zeolita tipo Y desaluminada o una mezcla de los mismos, y
 60 por lo menos un célula de combustible que define una entrada de ánodo que puede recibir la corriente de gas purificada que contiene hidrógeno a partir del módulo de adsorción.

9. El sistema según la reivindicación 8, en donde la fuente de gas que contiene hidrógeno comprende un reformador o un reactor de oxidación parcial.

10. El sistema según la reivindicación 8 o 9, en donde el módulo de adsorción comprende un módulo de adsorción de oscilación de presión giratorio.

11. El sistema según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, que comprende además:

5 por lo menos un segundo módulo de adsorción de oscilación de presión que tiene una salida para descargar una corriente de gas enriquecida con oxígeno; y
un reformador autotérmico o un reactor de oxidación parcial que puede quemar combustible y la corriente de gas enriquecida con oxígeno para producir el gas que contiene hidrógeno.

12. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende además:

15 introducir una corriente de gas que contiene oxígeno en por lo menos un segundo módulo de adsorción de oscilación de presión que produce una corriente de gas enriquecida con oxígeno, en donde el segundo módulo de adsorción de oscilación de presión incluye por lo menos un dispositivo seleccionado a partir de un primer compresor o primera bomba de vacío;

20 producir una corriente de gas de escape de separación a partir del módulo de adsorción de purificación de hidrógeno, en donde el módulo de adsorción de purificación de hidrógeno incluye por lo menos un dispositivo seleccionado a partir de un segundo compresor o segunda bomba de vacío;

25 introducir la corriente de gas enriquecida con oxígeno en un cátodo de la célula de combustible; y
introducir la corriente de gas de escape de separación como un combustible en un motor de combustión para accionar por lo menos un dispositivo seleccionado a partir del primer compresor, primera bomba de vacío, segundo compresor, segunda bomba de vacío, o un generador eléctrico.

13. El proceso según la reivindicación 12, en donde la célula de combustible produce una corriente de gas de escape del cátodo que incluye agua y el proceso comprende adicionalmente enfriar el motor de combustión con el agua a partir de la corriente de gas de escape del cátodo.

14. El proceso según la reivindicación 13, que comprende además:

30 mezclar agua líquida y una corriente de combustible de hidrocarburos que resulta en una mezcla refrigerante; introducir la mezcla refrigerante en una camisa refrigerante yuxtapuesta con el motor de combustión;

35 vaporizar la mezcla refrigerante para formar una mezcla de vapor húmedo/vapor de combustible; y someter la mezcla de vapor húmedo/vapor de combustible a condiciones de reacción suficientes para generar la corriente de gas que contiene hidrógeno.

15. Un módulo de adsorción de oscilación de presión giratorio, que comprende:

40 por lo menos un primer adsorbente seleccionado a partir de zeolita 13X, zeolita 5A, o carbón activo, y por lo menos un segundo adsorbente seleccionado a partir de Na-LSX, Ca-LSX, Li-LSX, chabazita intercambiada con Li, chabazita intercambiada con Sr, un material que contiene Cu(I), un material que contiene Ag(I), o una mezcla de los mismos.

Fig. 1

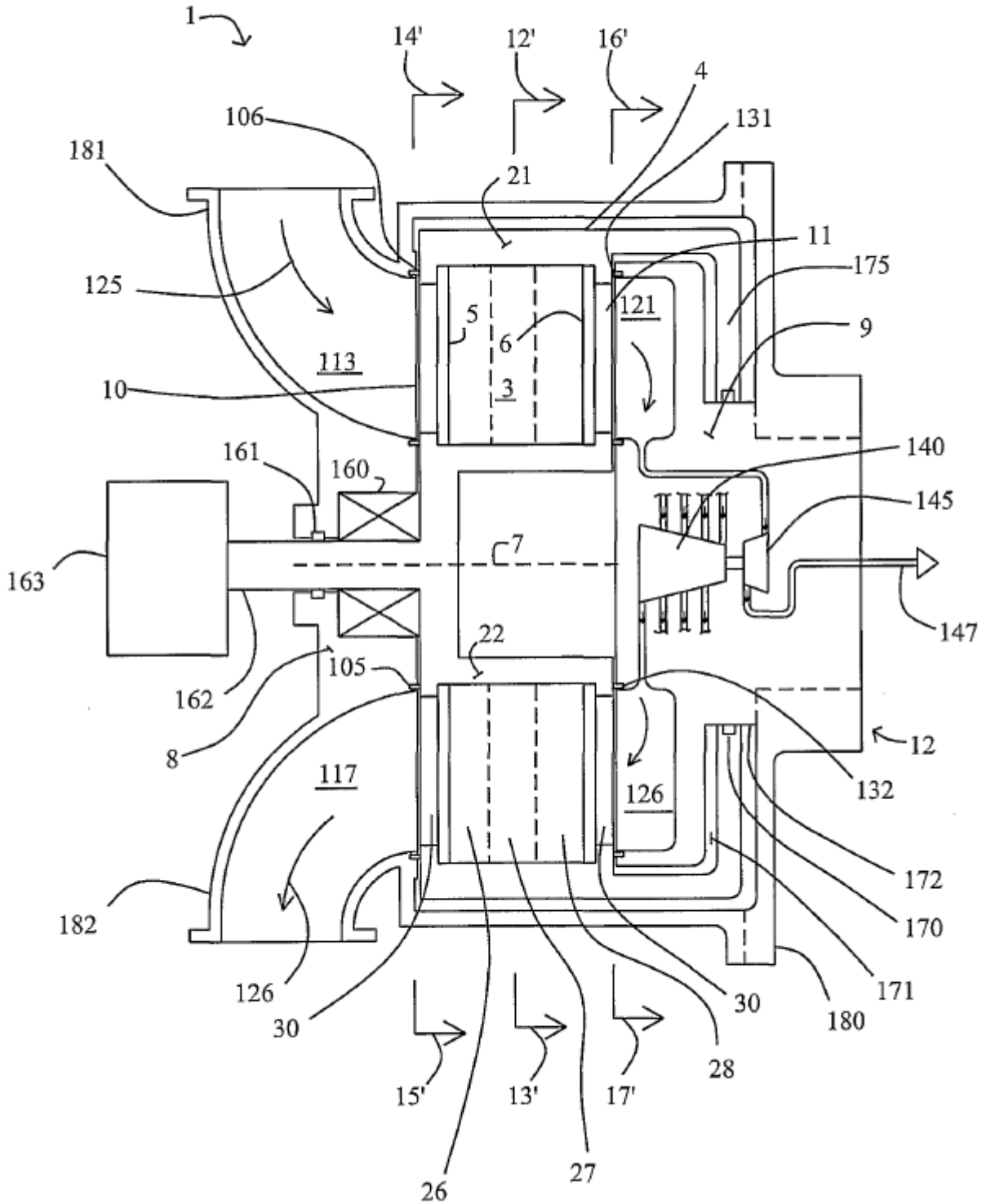


Fig. 2

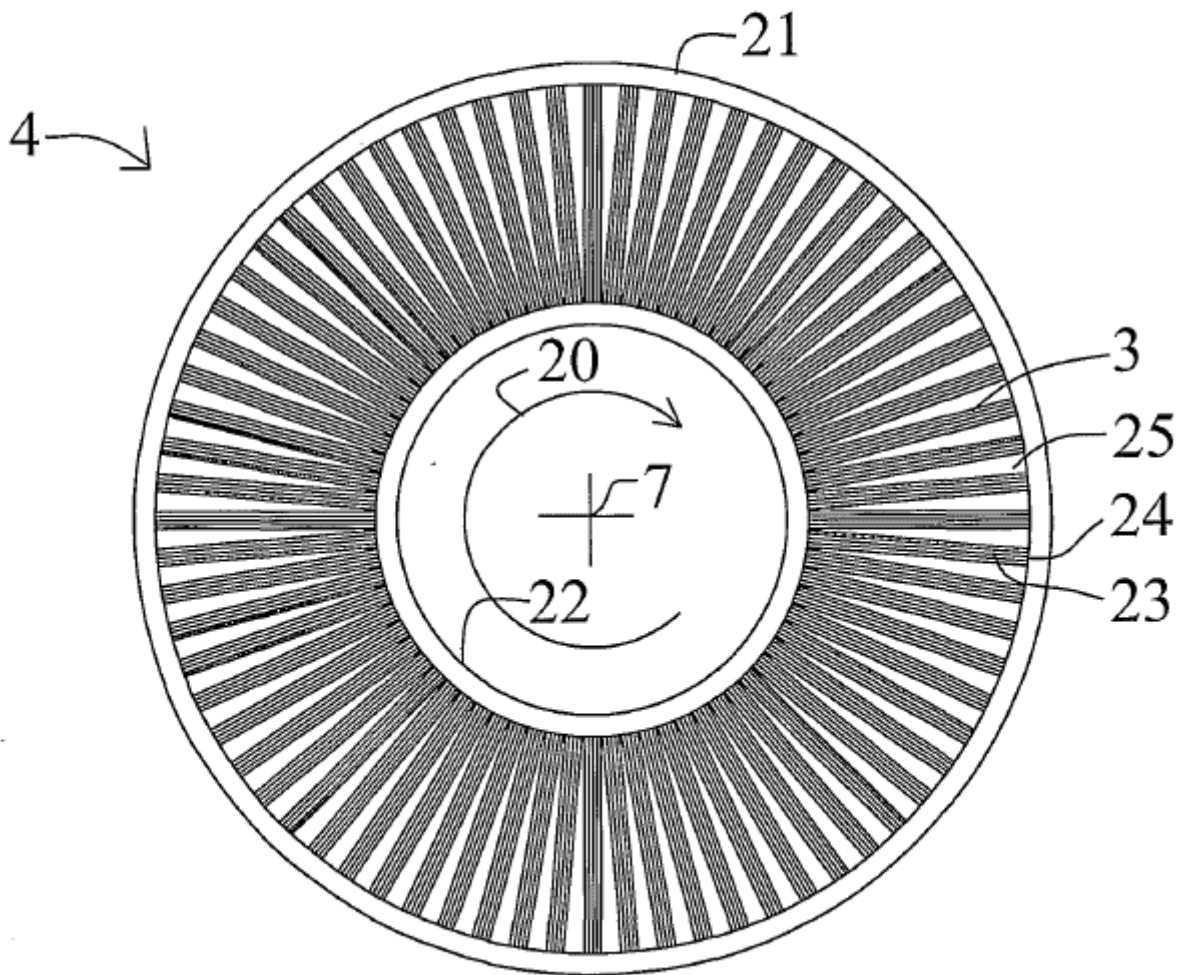


Fig. 3

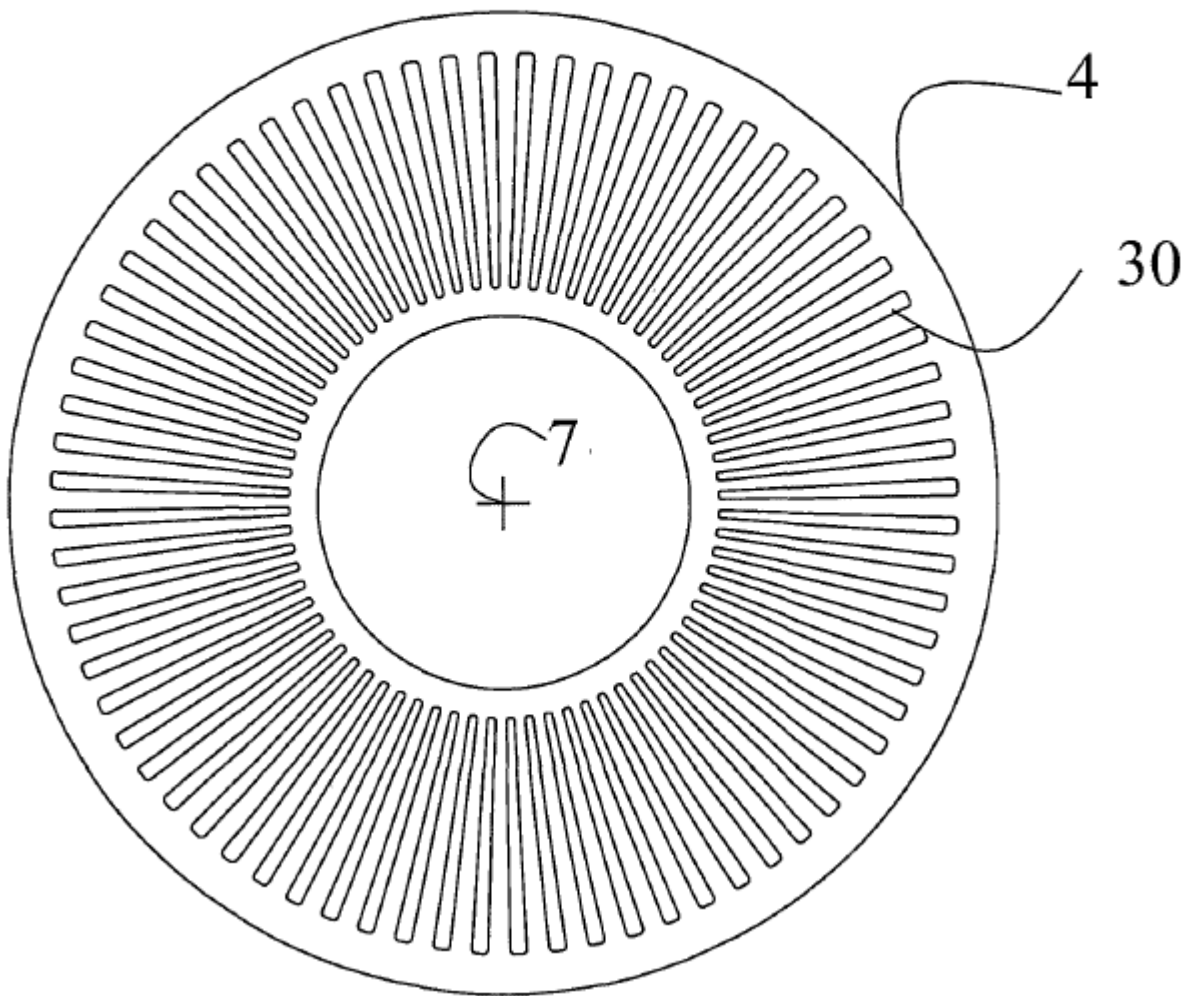


Fig. 4A

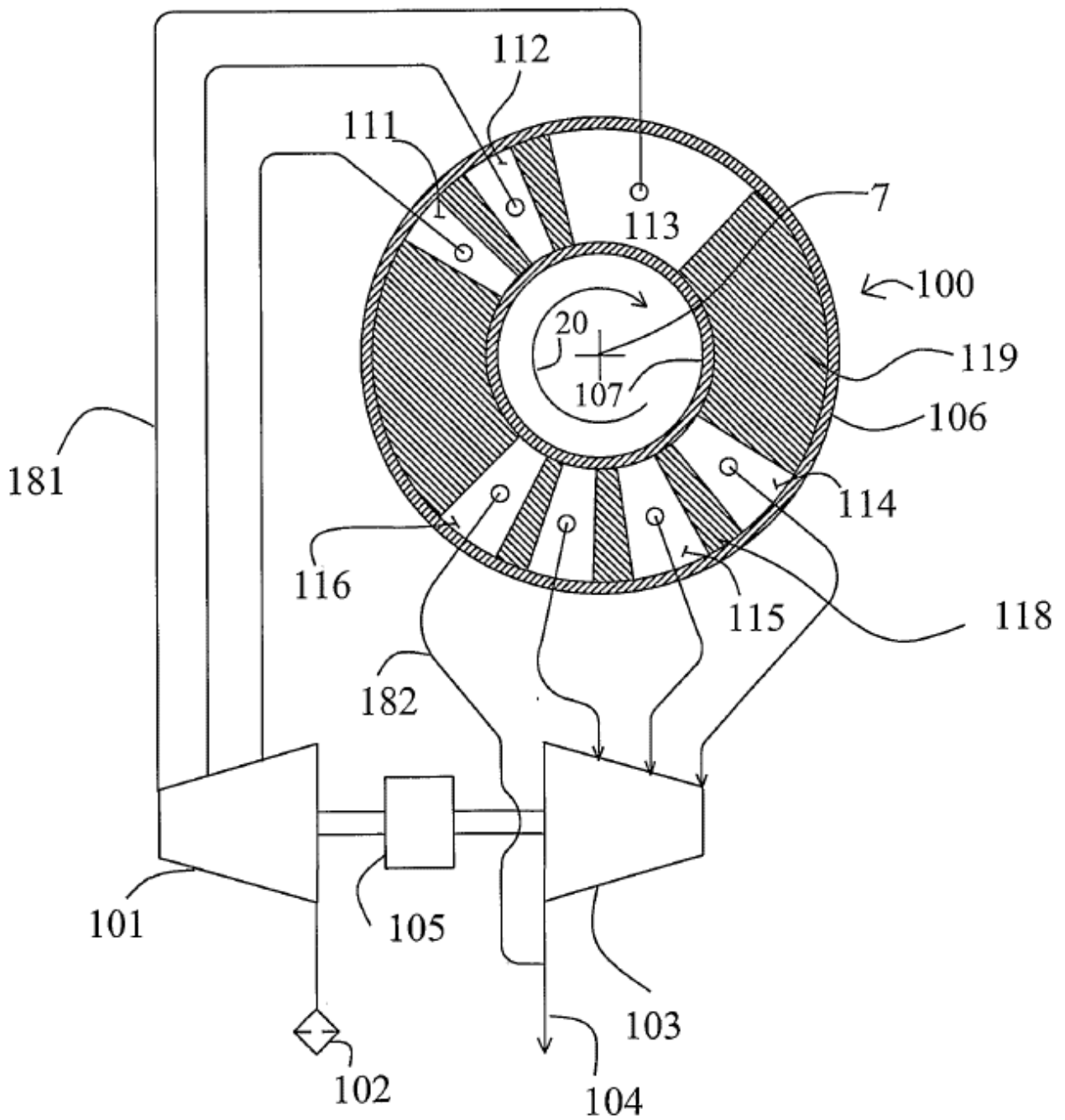


Fig. 4B

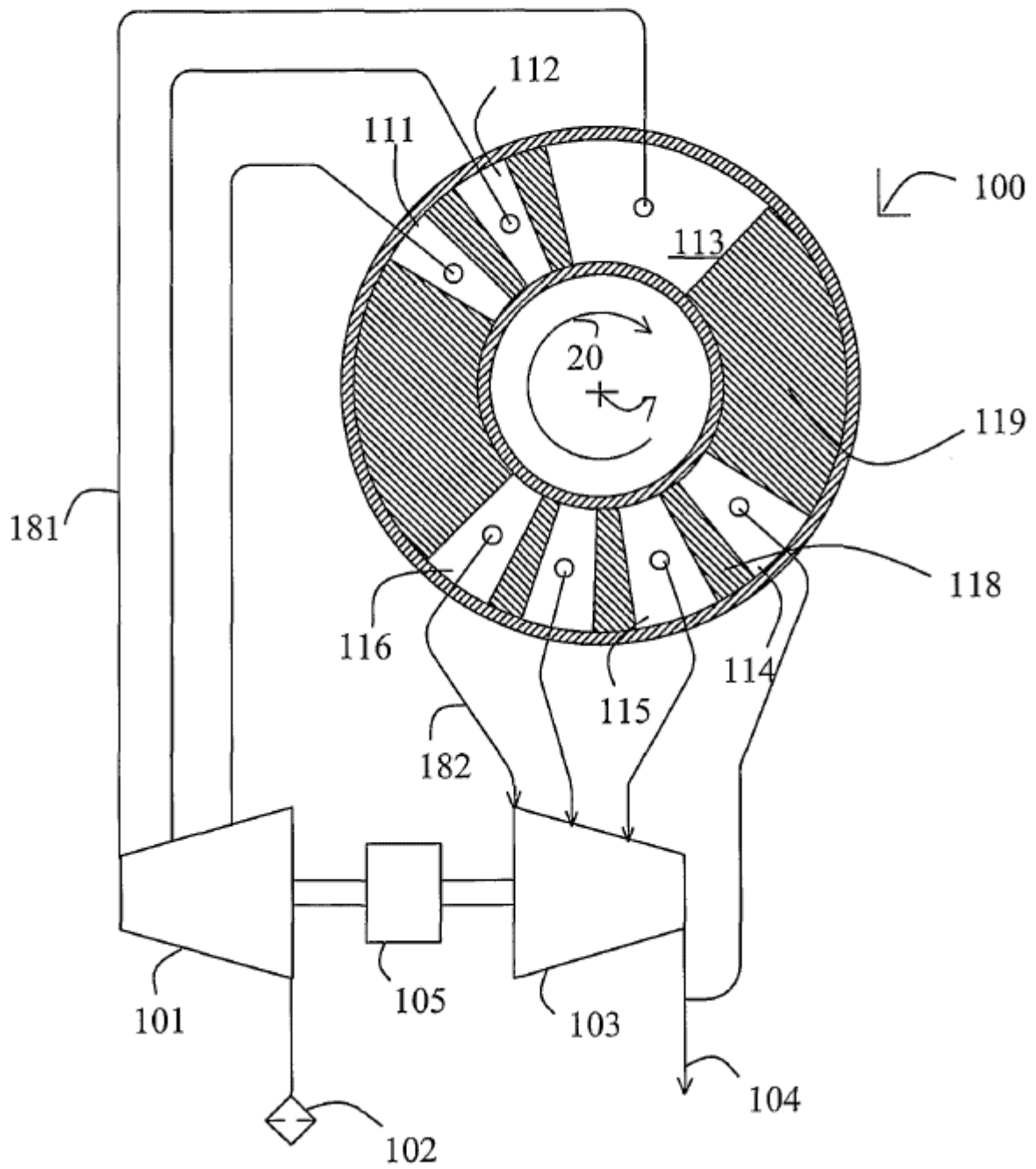


Fig. 5A

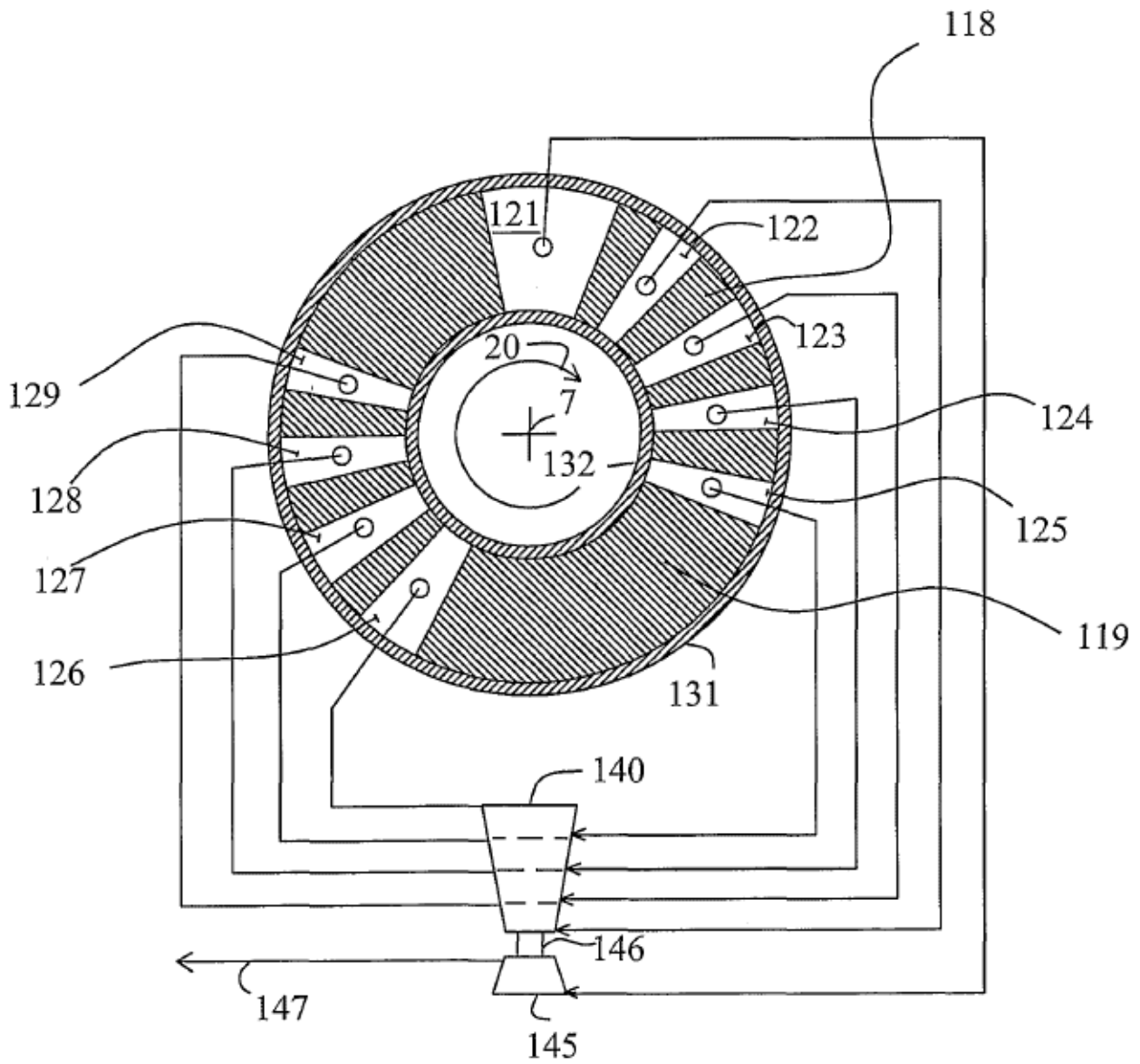


Fig. 5B

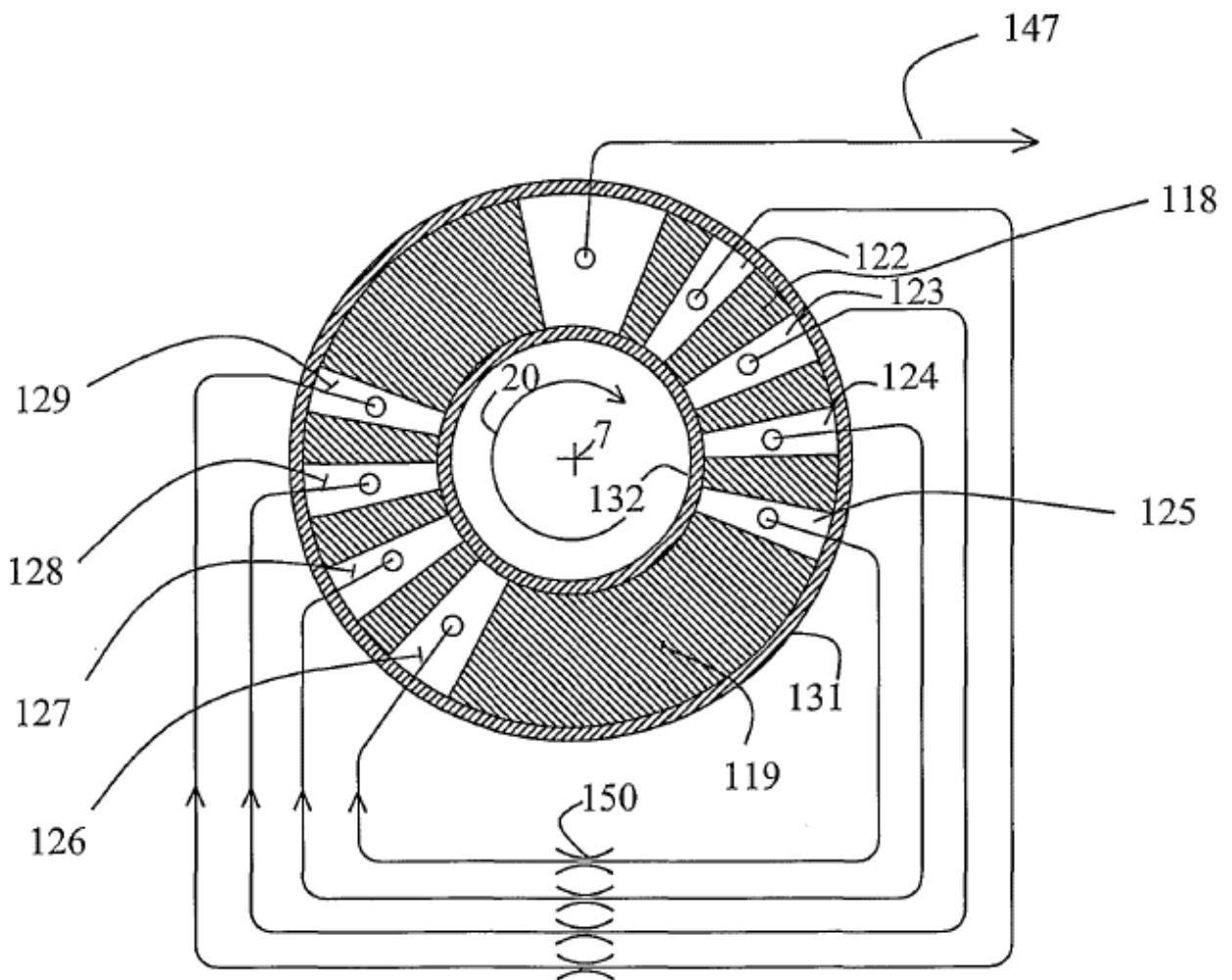


Fig. 6

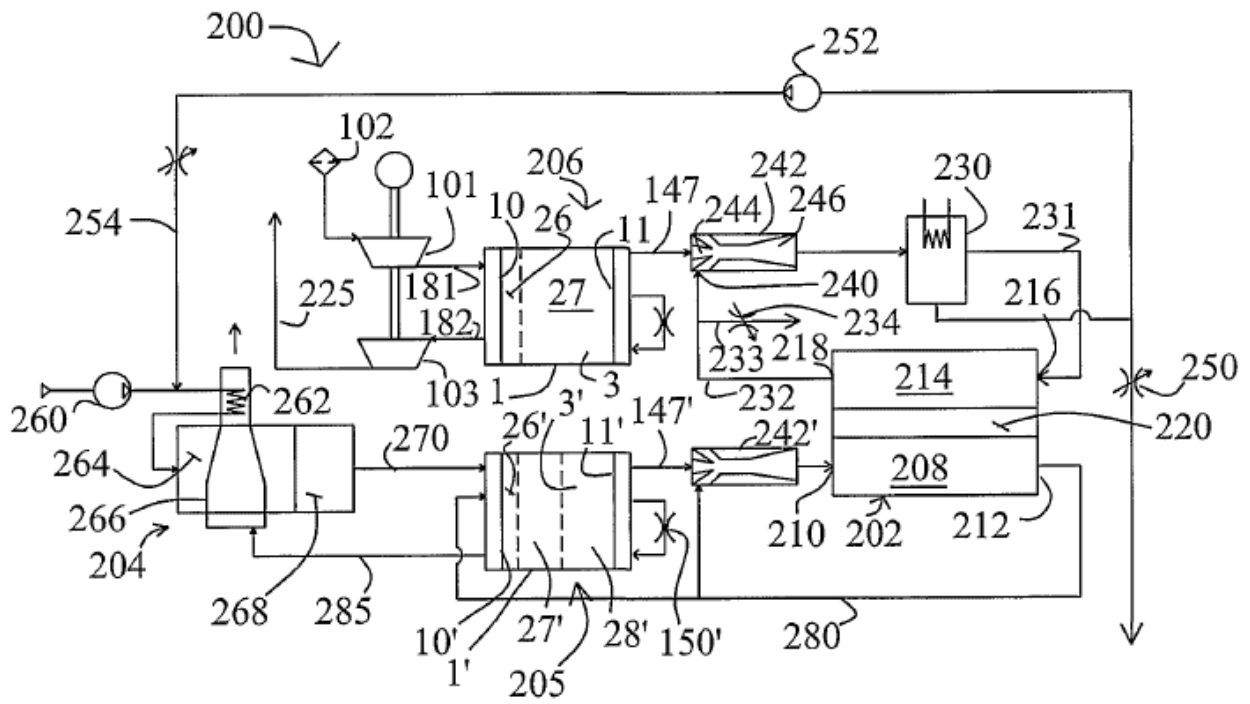


Fig. 7

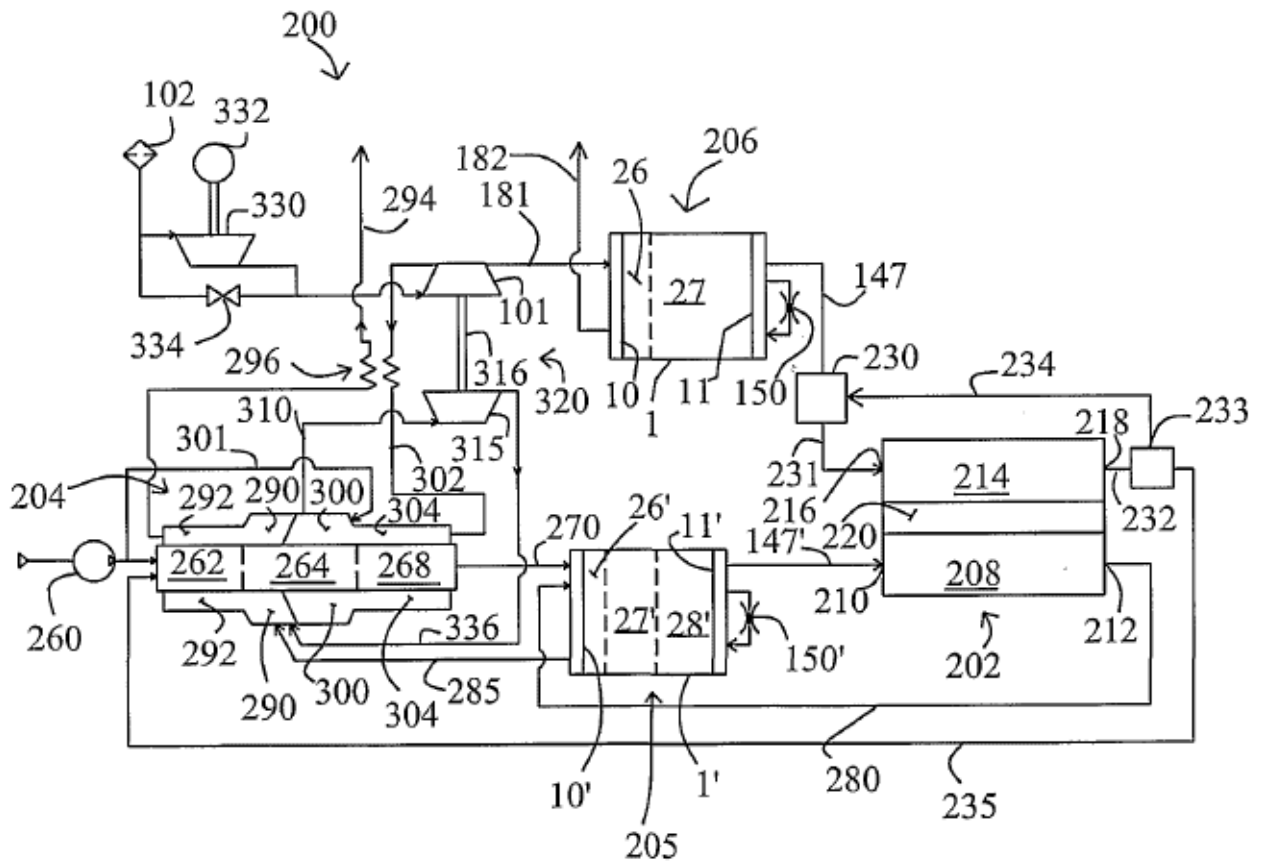


Fig. 8

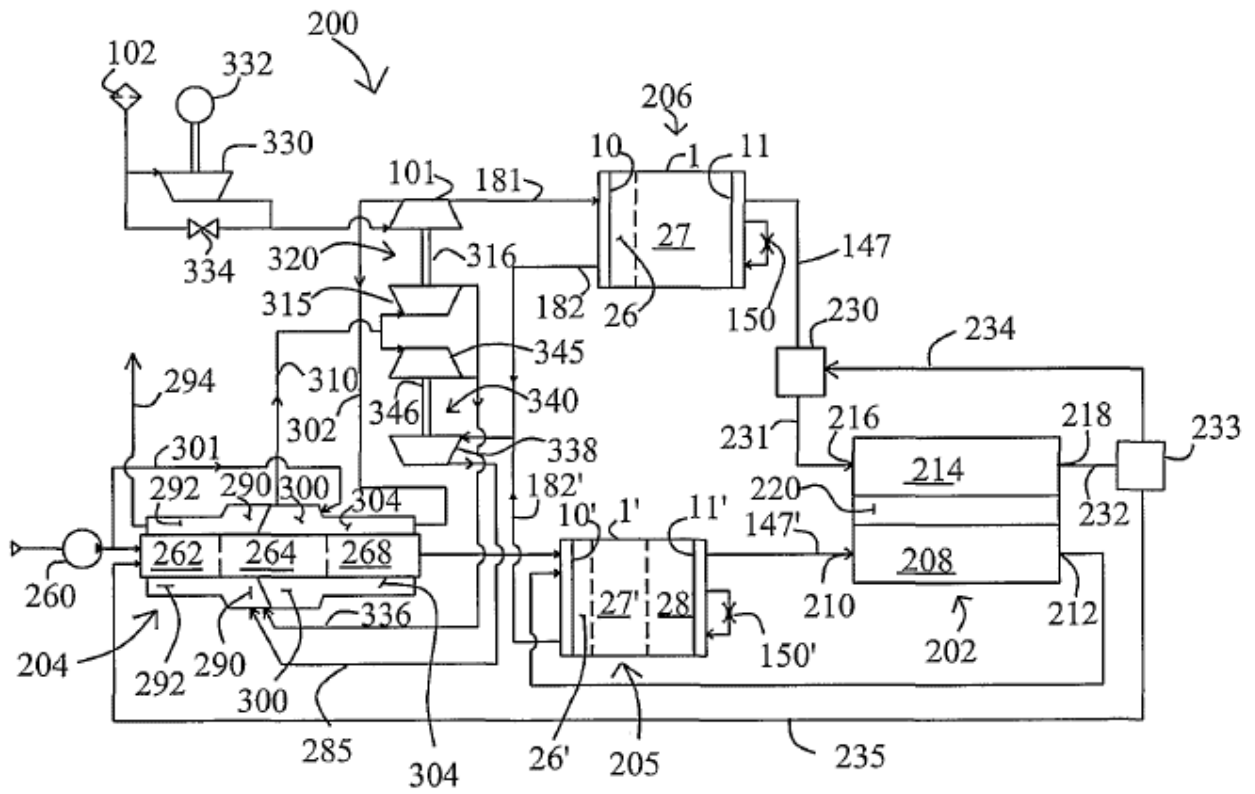


Fig. 9

