

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 305**

51 Int. Cl.:

B01D 53/04 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.04.2014** E 14163720 (7)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2017** EP 2789376

54 Título: **Eliminación de impurezas de hidrógeno y monóxido de carbono de corrientes de gases utilizando un catalizador a base de cobre y manganeso**

30 Prioridad:

10.04.2013 US 201313859838

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

26.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GOLDEN, TIMOTHY CHRISTOPHER;
HUFTON, JEFFREY RAYMOND;
KALBASSI, MOHAMMAD ALI;
LAU, GARRET C.;
WAWERU, CHRISTINE;
RAISWELL, CHRISTOPHER JAMES;
SUGGITT, CHRISTOPHER y
ZWILLING, DANIEL PATRICK**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 656 305 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

Eliminación de impurezas de hidrógeno y monóxido de carbono de corrientes de gases utilizando un catalizador a base de cobre y manganeso

5 La presente invención se refiere en general a la eliminación de las impurezas de hidrógeno (H₂) y monóxido de carbono (CO) de corrientes de gases. En particular, la invención se refiere a la eliminación de estas impurezas del aire. La invención tiene una aplicación particular en la producción de gas nitrógeno de alta pureza (HP) y de pureza ultra-alta (UHP).

10 En muchos procesos químicos, el monóxido de carbono y el hidrógeno son especies no deseadas en el nitrógeno debido a su reactividad química. Por ejemplo, la industria de la electrónica requiere nitrógeno UHP (típicamente, CO y H₂ menos que 10 partes por billón por volumen ("ppbv") cada uno) para proporcionar una atmósfera inerte para la producción de materiales semiconductores. Las impurezas presentes en el nitrógeno durante la formación de las obleas de silicio aumentan en gran medida las tasas de fallo de los chips.

15 Cuando el aire se somete a una separación criogénica para producir nitrógeno, el monóxido de carbono presente en el aire de alimentación esencialmente terminará en el nitrógeno producto ya que el monóxido de carbono y el nitrógeno tienen puntos de ebullición similares. El hidrógeno se enriquece en el nitrógeno producto hasta aproximadamente dos veces su concentración en el aire de alimentación. Por lo tanto, la producción de nitrógeno UHP, es decir, nitrógeno que está al menos sustancialmente libre de monóxido de carbono e hidrógeno, para la industria electrónica requiere procesos para separar hidrógeno y/o monóxido de carbono de la corriente de aire o nitrógeno.

20 En el procedimiento convencional de separación criogénica del aire para recuperar nitrógeno y oxígeno (O₂), el aire de alimentación se comprime, se enfría a baja temperatura y luego se introduce en una unidad de destilación criogénica (también conocida como unidad de separación de aire o ASU), que usualmente implica una o dos columnas de destilación. Si no se separan, el agua y el dióxido de carbono presentes en el aire de alimentación se congelarán y bloquearán los intercambiadores de calor empleados para enfriar el gas antes de la destilación. La unidad de separación utilizada para separar el agua y el dióxido de carbono se conoce comúnmente como Unidad de Entrada (FEU).

25 Antes de entrar en la FEU; el aire atmosférico se comprime a una presión elevada de 0,45 a 1,1 MPa, seguido de enfriamiento con agua y separación del agua condensada. A lo largo del documento, las presiones dadas en unidades métricas se calculan sobre una base absoluta. El aire enfriado, que está entonces a aproximadamente 38°C, se puede enfriar aún más hasta 4,5°C mediante una combinación de una torre de refrigeración de agua y Contacto Directo tras Enfriar (DCAC). La mayor parte del agua presente en el aire se separa por condensación y separación de fases. El gas se pasa después a un lecho de tamiz molecular o lechos de tamices mixtos de alúmina/molecular de la FEU donde el agua restante y el dióxido de carbono se separan por adsorción. Esta separación aprovecha el hecho de que tanto el agua como el dióxido de carbono son mucho más fuertemente atraídos por los adsorbentes sólidos que el oxígeno y el nitrógeno, por lo que el adsorbente los separa preferentemente de la corriente de gas. La corriente de aire que sale del lecho, que está al menos sustancialmente libre de dióxido de carbono y agua, se envía a continuación a la unidad de destilación criogénica.

30 Finalmente, la capacidad del adsorbente para adsorber agua y dióxido de carbono se agota y el agua y/o el dióxido de carbono comenzarán a "atravesar" el lecho adsorbente y abandonar la FEU. El lecho agotado se pone "fuera de línea", es decir, fuera del gas de alimentación, y se regenera para desorber parte del agua y el dióxido de carbono, y restablecer la capacidad de adsorción del adsorbente. Para alcanzar caudales de gas de alimentación y de gas producto constantes, se usan al menos dos lechos adsorbentes, un lecho "en línea" operando en la etapa de adsorción mientras que el otro lecho se regenera, y sus funciones se invierten periódicamente en el ciclo operativo.

35 La regeneración del lecho se lleva a cabo calentando el lecho a una temperatura más alta (adsorción por oscilación térmica, o TSA - véanse, por ejemplo, los documentos US4541851 y US5137548) o disminuyendo la presión del gas en el lecho sin calefacción (adsorción por oscilación de presión, o PSA, véase por ejemplo el documento US5232474). La etapa de calentamiento del enfoque de TSA puede llevarse a cabo a la presión de alimentación original, o más comúnmente, a una presión más baja que 0,1 a 0,2 MPa. En cualquier caso, para purgar simultáneamente los lechos se usa un flujo de un gas que está al menos sustancialmente libre de dióxido de carbono y agua. La presente invención implica una etapa de regeneración de TSA, por lo que el caso de la regeneración de PSA no se considera más.

40 Durante la regeneración térmica, parte del aire purificado del lecho de la alimentación, parte del gas producto nitrógeno UHP de la unidad de destilación criogénica, o parte de la corriente residual de la caja fría se calienta hasta 200 a 250°C. El gas caliente pasa a través del lecho de adsorción que se regenera durante un período de tiempo igual a quizás la mitad del tiempo de regeneración total. Después, esta etapa es seguida por un flujo de gas de regeneración frío (por ejemplo, de 5 a 30°C) durante el resto del tiempo de regeneración, enfriando así el lecho a

esa temperatura. La regeneración se lleva usualmente a cabo en una dirección en contracorriente con respecto a la etapa de adsorción y se realiza típicamente a la presión más baja de 0,1 a 0,2 MPa.

La FEU de la TSA convencional es bastante capaz de separar el dióxido de carbono y el agua del aire. Sin embargo, los lechos de alúmina o de tamices moleculares no son efectivos para la eliminación de monóxido de carbono o hidrógeno. Las aplicaciones para nitrógeno UHP en el área de la electrónica a menudo estipulan tanto las especificaciones de hidrógeno como de monóxido de carbono. Por lo tanto, existe una necesidad de procedimientos para la eliminación combinada de monóxido de carbono e hidrógeno del aire.

Típicamente, se consideran dos enfoques para producir nitrógeno que esté al menos sustancialmente exento de monóxido de carbono e hidrógeno. El primer enfoque implica la eliminación selectiva de monóxido de carbono e hidrógeno del producto de nitrógeno de la ASU (post-tratamiento del nitrógeno), y el segundo enfoque implica la oxidación del monóxido de carbono y del hidrógeno en la alimentación, seguido de la eliminación de dióxido de carbono y agua en la FEU (pretratamiento del aire).

En el área de postratamiento del nitrógeno, el documento US4713224 enseña un procedimiento de una etapa para purificar nitrógeno que contiene trazas de monóxido de carbono, dióxido de carbono, oxígeno, hidrógeno y agua en el que la corriente de gas se hace pasar sobre un material que comprende níquel elemental y que tiene un área superficial grande. El monóxido de carbono, el hidrógeno, el dióxido de carbono y el agua son todos quimisorbidos o catalíticamente oxidados y separados posteriormente. Este enfoque es factible sólo para el post-tratamiento del nitrógeno, ya que las cantidades relativamente altas de oxígeno en una alimentación de aire oxidarían el níquel y lo desactivarían.

El documento US4579723 describe el paso de una corriente de gas inerte que contiene trazas de monóxido de carbono, hidrógeno, oxígeno y dióxido de carbono a través de un lecho de catalizador que contiene una mezcla de cromo y platino sobre γ -alúmina seguido de un segundo lecho compuesto de γ -alúmina recubierta con una mezcla de varios metales. El primer lecho oxida el monóxido de carbono y el hidrógeno, y adsorbe agua, mientras que el segundo lecho adsorbe dióxido de carbono y oxígeno, produciendo un producto de alta pureza (menos que 1 ppm de impurezas). Se espera que estos catalizadores metálicos sean caros.

Existe bibliografía que muestra que el monóxido de carbono puede ser efectivamente adsorbido o quimisorbido sobre varios adsorbentes, y esto sugiere otro enfoque para el postratamiento del nitrógeno. El documento US4944273 sugiere que el monóxido de carbono puede ser adsorbido selectivamente por zeolitas dopadas con metales tales como calcio (Ca), cobalto (Co), níquel (Ni), hierro (Fe), cobre (Cu), plata (Ag), platino (Pt), o rutenio (Ru). El documento US4019879 describe el uso de una zeolita que contiene iones de cobre (Cu^+) para adsorber monóxido de carbono selectivamente. El documento US4019880 describe la adsorción de monóxido de carbono sobre zeolitas que contienen cationes de plata. La concentración de monóxido de carbono se puede reducir a valores tan bajos como menos que 10 ppm. El documento US7524358 también describe el uso de zeolitas intercambiadas con plata para la adsorción de monóxido de carbono.

El enfoque más común para producir nitrógeno UHP es el pretratamiento del aire e implica oxidar el monóxido de carbono y el hidrógeno en el gas de alimentación y luego separar el dióxido de carbono y el agua en la FEU. Este enfoque es atractivo porque las reacciones de oxidación en la corriente de aire son muy favorables termodinámicamente y la conversión de equilibrio es esencialmente completa. Además, los subproductos formados por el procedimiento son manejados convenientemente mediante la FEU existente.

La oxidación de monóxido de carbono a dióxido de carbono y de hidrógeno a agua en presencia de oxígeno se produce fácilmente en ausencia de catalizadores a altas temperaturas (por ejemplo, por encima de 500°C). La oxidación a temperaturas más bajas en aire húmedo usualmente requiere catalizadores. Lamb y Vail (J. Am. Chem. Soc., 1925, 47 (1), 123-142) muestran que el catalizador de hopcalita puede oxidar casi completamente el monóxido de carbono a 100°C, pero la actividad del catalizador disminuye con el aumento del contenido de agua en el gas de alimentación y la actividad para la eliminación de hidrógeno es esencialmente despreciable en estas mismas condiciones. El catalizador de hopcalita comprende una mezcla de óxido de cobre y óxido de manganeso.

Las reacciones de monóxido de carbono e hidrógeno pueden llevarse a cabo a temperatura moderada, por ejemplo, a aproximadamente 150°C, en presencia de catalizadores de metales preciosos basados en paladio (Pd) o platino (Pt) (Anderson, H.C. y Green, W. J., Indian Eng. Chem., 53, 645, 1961). Por lo tanto, un enfoque para separar hidrógeno y monóxido de carbono del aire es pasar aire comprimido y caliente a través de un recipiente reactor que contiene un catalizador tipo metal precioso, enfriar a continuación la corriente efluente y rechazar el agua y el dióxido de carbono en la FEU (véase, por ejemplo, el documento US5656557). Las principales desventajas de esta técnica de eliminación incluyen: (i) la necesidad de calentar el aire antes de la introducción en el lecho de catalizador; (ii) la necesidad de un intercambiador de calor adicional y un calentador de refuerzo adicional que dan como resultado un aumento en el espacio de la parcela; (iii) la necesidad de más potencia para acomodar la pérdida de carga y el servicio térmico adicionales del sistema; y (iv) el coste de capital relativamente alto asociado con el recipiente del reactor, los calentadores y el caro catalizador de metal noble.

5 El documento US6074621 mitiga algunos de estos problemas utilizando el calor de compresión del aire de alimentación para proporcionar aire caliente a un lecho de catalizador de metal noble para la oxidación de monóxido de carbono, seguido de refrigeración, eliminación de agua en la FEU, eliminación de hidrógeno por oxidación en una capa de catalizador de metal noble en la FEU, seguido de eliminación de dióxido de carbono y agua en una capa de tamiz molecular en la FEU. La temperatura del gas que sale del compresor de aire principal es lo suficientemente alta para oxidar eficazmente el monóxido de carbono en el aire de alimentación húmedo, pero no el hidrógeno. El hidrógeno es mucho más difícil de oxidar que el monóxido de carbono y se oxida en aire seco, donde la actividad del catalizador es típicamente aceptable incluso en condiciones ambientales.

10 Los catalizadores de oxidación mejorados también se han descrito en la bibliografía. Por ejemplo, el documento US5693302 describe el uso de un catalizador compuesto de oro o paladio sobre un soporte de dióxido de titanio para la oxidación de monóxido de carbono y de hidrógeno. En el documento US5662873 se propone una combinación de oro y/o plata con un metal del grupo del platino sobre un soporte. Aunque estos catalizadores pueden mejorar la cinética de las reacciones de oxidación, son inherentemente caros.

15 Los ejemplos anteriores llevan a cabo al menos una reacción de oxidación en un reactor separado (aguas arriba de la FEU) que funciona a temperatura elevada.

20 En los documentos US3672824 y US3758666 se dan procedimientos anteriores para la oxidación a temperatura ambiente de monóxido de carbono a dióxido de carbono en aire.

25 El documento US5238670 describe un procedimiento para separar monóxido de carbono y/o hidrógeno del aire a una temperatura de 0 a 50°C: (i) separando el agua del aire hasta que tenga un contenido de agua inferior a 150 ppm; y (ii) separando monóxido de carbono e hidrógeno en un lecho de partículas que contiene al menos un elemento metálico seleccionado de cobre (Cu), rutenio (Ru), rodio (Rh), paladio (Pd), osmio (Os), iridio (Ir) y platino (Pt), depositado por intercambio iónico o impregnación sobre zeolita, alúmina o sílice. El documento EP0454531 amplía este concepto para separar primero el agua y el dióxido de carbono, luego hacer reaccionar monóxido de carbono e hidrógeno a 0 hasta 50°C sobre un catalizador basado en zeolitas con un elemento metálico seleccionado de rutenio (Ru), rodio (Rh), osmio (Os), iridio (Ir) y platino (Pt), y a continuación destilar la corriente de aire purificado para producir nitrógeno UHP. El documento US5478534 describe el uso de la misma capa de catalizador con una capa adsorbente aguas arriba para separar el agua, junto con una capa aguas abajo para separar el dióxido de carbono y el agua, antes de la destilación.

35 El documento US5110569 enseña un procedimiento para separar cantidades traza de monóxido de carbono e hidrógeno de una corriente de aire usando un lecho de adsorción de tres capas que tiene una primera capa para adsorber agua (convenientemente alúmina, gel de sílice, zeolita o combinaciones de los mismos), una segunda capa de catalizador para convertir monóxido de carbono en dióxido de carbono (convenientemente óxido de níquel o una mezcla de óxidos de manganeso y cobre), y una tercera capa para adsorber dióxido de carbono y agua (convenientemente zeolita, alúmina activada o gel de sílice). La segunda capa puede incluir un catalizador para convertir hidrógeno en agua y éste puede ser un catalizador de paladio soportado. Los lechos se regeneran mediante métodos TSA o PSA.

45 En el documento FR2739304, el monóxido de carbono se oxida en primer lugar a dióxido de carbono que, junto con el dióxido de carbono y el agua inicialmente presentes en el aire de alimentación, se adsorbe utilizando adsorbentes convencionales. Seguidamente, se adsorbe hidrógeno sobre un catalizador que consiste en paladio (Pd) soportado sobre alúmina. La referencia indica que los metales que se pueden usar en lugar del paladio (Pd) son osmio (Os), iridio (Ir), rodio (Rh), rutenio (Ru) y platino (Pt). La referencia especifica que el hidrógeno no se oxida en estas condiciones.

50 La unidad TSA en el documento US5202096 contiene una capa de adsorbente o adsorbentes para separar agua y dióxido de carbono, una capa de catalizadores para oxidar el monóxido de carbono y el hidrógeno, y una capa de adsorbente para adsorber agua y dióxido de carbono. El gas purificado se procesa adicionalmente en un proceso criogénico para separar oxígeno/nitrógeno y generar un gas de purga para la unidad TSA. Para la oxidación de monóxido de carbono están especificados hopcalita y óxido de níquel (NiO) y para la oxidación de hidrógeno un catalizador de metal precioso. El documento US6113869 aplica un enfoque similar para la purificación de gas inerte (Ar) en lugar de aire, en el que se omite el requisito de eliminación de dióxido de carbono.

60 El documento US6048509 describe un método y un procedimiento que utiliza un catalizador modificado de metal precioso (platino o paladio y al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel, manganeso, cobre, cromo, estaño, plomo y cerio sobre alúmina) para la oxidación de monóxido de carbono a dióxido de carbono, seguido de eliminación de agua en una capa adsorbente y eliminación de dióxido de carbono en una segunda capa de adsorbente. Una opción para la eliminación de hidrógeno se proporciona con una segunda capa de catalizador (a base de paladio/platino) y adsorbentes para la eliminación de agua en capas posteriores.

65

El documento US6093379 enseña un procedimiento para la eliminación combinada de hidrógeno y monóxido de carbono que consiste en una primera capa para adsorber agua y dióxido de carbono sobre alúmina o zeolita y una segunda capa de un catalizador de metal precioso (paladio sobre alúmina) para oxidar simultáneamente monóxido de carbono, adsorber el dióxido de carbono y quimisorber el hidrógeno.

5 Kumar y Deng (2006) y el documento US6511640 enseñan cinco capas en la unidad TSA; una primera capa para separar el agua, una segunda capa para oxidar el monóxido de carbono, una tercera capa para separar el dióxido de carbono, una cuarta capa para oxidar el hidrógeno y una capa final de adsorción para separar el agua y el dióxido de carbono. Para la oxidación del monóxido de carbono en la capa de catalizador inferior se especifica el catalizador de hopcalita, y el catalizador de metal precioso tiene que usarse para oxidar el hidrógeno para producir agua en la capa de catalizador superior. La eliminación de hidrógeno ocurre por un proceso de quimisorción en lugar del mecanismo de reacción típico, como lo demuestran las curvas de ruptura. El dióxido de carbono interfiere con la quimisorción y la posterior eliminación de hidrógeno del gas, por lo que el catalizador de metal precioso se coloca tanto después de la eliminación del agua (capa de alúmina) como de la eliminación del dióxido de carbono (13X). Se coloca una capa final de 13X encima del catalizador de metal precioso para la captura de cualquier agua producida por la oxidación del hidrógeno.

Por lo tanto, la técnica actual para separar el hidrógeno, o el monóxido de carbono y el hidrógeno, con la tecnología en lecho adolece de algunos problemas. En primer lugar, la eliminación de hidrógeno necesita el uso de catalizadores metálicos soportados caros, típicamente un catalizador de metal precioso basado en paladio, platino, rutenio, rodio y similares, soportado sobre alúmina, zeolita o sílice. Los metales preciosos generalmente tienen una gran demanda y están sujetos a las fuerzas del mercado, lo que los hace muy costosos en términos de unidades de masa. Por ejemplo, en el momento de escribir este documento, el costo del metal catalizador basado en el precio al contado actual del paladio (21524 \$/kg) y una carga de paladio de 0,2% en peso es de alrededor de 45 \$/kg de catalizador. El costo de contenido de metal de un catalizador de platino similar es de 115 \$/kg de catalizador (precio al contado del platino 56457 \$/kg). El costo del soporte, la fabricación del catalizador, el envío, etc. son cargos adicionales en el catalizador final. Además, los catalizadores que emplean metales preciosos a menudo se cargan con la cantidad mínima de metal posible lo cual los hace más susceptibles al envenenamiento.

30 En segundo lugar, los catalizadores de metales preciosos utilizados en la tecnología en lecho se regeneran térmicamente en corrientes que contienen oxígeno, típicamente gas residual enriquecido con oxígeno de la ASU. Los metales nobles son bien conocidos por resistir la oxidación, pero con el tiempo se oxidarán lentamente y perderán actividad catalítica en estas condiciones.

35 En tercer lugar, las tecnologías en lecho diseñadas para separar tanto el monóxido de carbono como el hidrógeno a menudo se configuran con múltiples capas de catalizador, una para la oxidación del monóxido de carbono y otra para la oxidación del hidrógeno. Esta configuración es especialmente el caso cuando hay una razón para llevar a cabo la oxidación de monóxido de carbono y la oxidación de hidrógeno en diferentes lugares dentro de la unidad de TSA. Por ejemplo, la oxidación de monóxido de carbono a menudo se lleva a cabo después del rechazo de agua (ya que el agua desactiva el catalizador) y antes del rechazo de dióxido de carbono (por lo que el dióxido de carbono formado a partir de la oxidación también se separa). La oxidación de hidrógeno a menudo se lleva a cabo después del rechazo de agua y de dióxido de carbono. El catalizador basado en metal precioso se puede especificar para las dos capas de catalizador separadas. Sin embargo, es ampliamente conocido que la hopcalita es muy efectiva para convertir el monóxido de carbono en dióxido de carbono. Es significativamente más barata que los catalizadores de metales preciosos.

Esto ha llevado a la especificación generalizada de hopcalita para la capa de catalizador de oxidación de monóxido de carbono y de un catalizador basado en un metal noble para la capa de catalizador de oxidación de hidrógeno. Alternativamente, se conoce el uso de una zeolita intercambiada con plata para la adsorción y eliminación de monóxido de carbono, seguido de un catalizador basado en un metal para la reacción de hidrógeno. El aumento de la estratificación en un lecho empacado conduce a una mayor complejidad para la carga y el reemplazo del lecho, y los costos adicionales asociados con las pantallas para la segregación de capas. Algunos diseños de recipientes TSA no son muy susceptibles a múltiples capas de lecho (por ejemplo, diseños de flujo radial), por lo que un número excesivo de capas puede incluso hacer que el enfoque sea inviable.

55 Finalmente, la mayoría de los diseños de TSA que incorporan un catalizador de oxidación utilizan una capa final de adsorbente para capturar cualquier agua o dióxido de carbono formados a partir de la oxidación de hidrógeno y monóxido de carbono en las capas de catalizador. La capa de adsorbente añade volumen y, por lo tanto, costo al recipiente de TSA, así como también el costo del adsorbente. También añade un vacío de 25 volúmenes, lo que disminuye la recuperación efectiva del gas purificado de la TSA. La eliminación del catalizador desactivado se hace más difícil, ya que se tiene que separar primero la capa adsorbente. Finalmente, el catalizador no se regenera tan efectivamente como lo haría si estuviera en el extremo del producto del lecho. Esto se debe a que el gas de purga caliente se hace pasar del extremo del producto al extremo de alimentación del lecho, por lo que el impacto de la pérdida de calor (pérdidas externas al medio ambiente y energía utilizada para la desorción) se vuelve más significativo a medida que la capa de catalizador se aleja del extremo del producto final del lecho.

El documento EP2184105A enseña el uso de un óxido mixto (CuO/MnO/La₂O₃) para la combustión catalítica de compuestos orgánicos, hidrógeno y monóxido de carbono. Se requieren altas temperaturas de 300°C o más para la oxidación completa del hidrógeno.

El documento EP0916383A describe un procedimiento para la eliminación de trazas de oxígeno, monóxido de carbono y/o hidrógeno a partir de una corriente de gas de entrada (por ejemplo, nitrógeno) mediante adsorción criogénica. El adsorbente preferido está basado en níquel. Los datos presentados indican que los catalizadores de CuO/MnO no muestran adsorción de hidrógeno a temperaturas criogénicas.

El documento US2012/128563A se refiere a un proceso catalítico para la eliminación de hidrógeno, monóxido de carbono y metano del gas de escape del ánodo en una celda de combustible. Se requieren altas temperaturas de más de 275°C para la conversión completa de hidrógeno.

Hay una necesidad de nuevos enfoques para separar hidrógeno, o hidrógeno y monóxido de carbono, así como agua y dióxido de carbono del aire de alimentación a un proceso de destilación criogénica en la producción de nitrógeno UHP que supere al menos una, preferiblemente todas, estas desventajas con técnicas convencionales.

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para separar las impurezas de hidrógeno y monóxido de carbono de un gas seco (preferiblemente aire) que comprende dichas impurezas, donde dicho gas seco contiene no más que 10 ppm de dióxido de carbono y no más que 10 ppm de agua, comprendiendo dicho procedimiento pasar dicho gas seco a una temperatura de 0°C a 60°C a través de una capa de catalizador que comprende una mezcla de óxido de manganeso y óxido de cobre, con un tiempo de residencia dentro de la capa de catalizador de al menos 1,5 s para producir gas producto que comprende no más de 1 ppm de hidrógeno y no más de 1 ppm de monóxido de carbono.

Un ejemplo de un catalizador que comprende una mezcla de óxido de manganeso y óxido de cobre es la hopcalita. Los inventores han observado que la hopcalita es capaz de simultáneamente: (i) oxidar el monóxido de carbono a dióxido de carbono; (ii) quimisorber hidrógeno; y (iii) oxidar el hidrógeno para formar agua, además de adsorber el dióxido de carbono resultante y el agua así producida. Los mecanismos implicados para el monóxido de carbono son los siguientes:



Es decir, CO del gas adsorbido sobre la superficie del catalizador



Es decir, el CO adsorbido reacciona con el oxígeno sobre la superficie del catalizado para formar CO₂



Es decir, el CO₂ se desorbe en la fase gaseosa.

Mecanismos similares están involucrados en la eliminación de hidrógeno (sustituyendo "H₂" por "CO" y "H₂O" por "CO₂" en estos mecanismos de reacción).

El estado de la técnica reconoce que la hopcalita puede usarse para la oxidación de monóxido de carbono, pero no que el hidrógeno también se puede separar simultáneamente usando este catalizador.

Sobre la base del estado de la técnica, era completamente inesperado que el hidrógeno fuera separado por un mecanismo de adsorción en hopcalita. Como se indicó anteriormente, la hopcalita es un catalizador bien conocido. En la eliminación catalítica de hidrógeno, la corriente de alimentación de hidrógeno se convierte en agua. Por lo tanto, en un proceso puramente catalítico, la impureza de la alimentación se convierte en otra especie que luego puede salir del lecho del reactor. Sin embargo, los resultados de los experimentos referidos en este documento (véanse las Figuras 3 a 6) indican claramente que el hidrógeno se separa por adsorción. En este sentido, el hidrógeno pasa a través del lecho y su concentración continúa aumentando hasta que el lecho está saturado. No se observó agua adicional en la corriente de efluente, aunque los inventores reconocen que también se puede formar agua a partir de parte del hidrógeno en el gas seco, pero cualquier agua producto tiene que ser adsorbida por el catalizador. Sin embargo, los inventores observan que el mecanismo de eliminación de hidrógeno limitante es la adsorción, que a su vez determina el tamaño del lecho de adsorción.

La hopcalita actúa tanto como un catalizador como un adsorbente. La observación de que el hidrógeno puede separarse por adsorción no se ha realizado previamente porque la capa de hopcalita tiene que satisfacer ciertos criterios para que se habilite la eliminación de hidrógeno.

5 En primer lugar, al menos sustancialmente todo el agua y el dióxido de carbono tienen que separarse de la alimentación de gas antes de que llegue a la hopcalita, ya que ambos compiten con el hidrógeno por los sitios de quimisorción en el catalizador. A este respecto, las concentraciones de agua y dióxido de carbono tienen que reducirse cada una a no más que 10 ppm, preferiblemente no más que 1 ppm. Esto significa que la capa de hopcalita tiene que colocarse aguas abajo de la o las capas de eliminación de agua y de dióxido de carbono en una unidad de adsorción tal como una unidad TSA. Como se explicó anteriormente, este no es el caso en la técnica anterior de TSA en lecho que utiliza la hopcalita para la oxidación del monóxido de carbono.

10 En segundo lugar, se ha encontrado a partir de pruebas de laboratorio que es necesario un tiempo de residencia mínimo en la capa de catalizador con el fin de separar de manera efectiva el hidrógeno por quimisorción. Cuando se usa hopcalita en la técnica para la oxidación de monóxido de carbono después de la eliminación de agua y dióxido de carbono, el tiempo de residencia del gas en el lecho del catalizador es de menos que 1,2 segundos (s). Los inventores han encontrado que la quimisorción de hidrógeno significativa en la hopcalita requiere un mayor tiempo de residencia del gas en la capa de catalizador, al menos 1,5 s, y preferiblemente más que 2 s.

20 Ahora es posible usar una única capa de catalizador relativamente económico para separar los niveles traza de monóxido de carbono, hidrógeno, dióxido de carbono y agua de una corriente de gas, en particular aire. Este enfoque puede usarse para obtener un lecho de TSA en capas más simple y de menor costo para dicha aplicación.

Como un beneficio adicional de este enfoque, puesto que la hopcalita es una mezcla de óxidos metálicos, no puede sufrir una sobre-oxidación durante la regeneración térmica con gas de purga enriquecido en oxígeno.

25 Una unidad de adsorción (preferiblemente una unidad TSA) para purificar un gas que contiene oxígeno (preferiblemente aire) comprende un lecho adsorbente, consistiendo dicho lecho adsorbente en:

al menos una capa adsorbente para separar agua y dióxido de carbono de dicho gas para producir gas seco que está sustancialmente libre de dióxido de carbono;
 30 una capa de catalizador para separar las impurezas de hidrógeno y monóxido de carbono de dicho gas seco para producir un gas producto que está sustancialmente libre de hidrógeno y monóxido de carbono; y
 opcionalmente, una capa adsorbente adicional para separar el dióxido de carbono del gas producto,

donde el catalizador comprende una mezcla de óxido de manganeso y óxido de cobre.

35 El catalizador típicamente comprende de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 60% en peso de manganeso y de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 30% en peso de cobre (donde el "% en peso" está basado en la masa atómica determinada por fluorescencia de rayos X o XRF).

40 El catalizador puede consistir esencialmente en óxidos de manganeso y cobre. Sin embargo, en realizaciones preferidas, el catalizador comprende al menos una (y preferiblemente cada) especie metálica adicional seleccionada del grupo que consiste en potasio, sodio y calcio. Las especies metálicas adicionales están presentes típicamente en una cantidad total de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 10% en peso.

45 El catalizador puede tener cualquier forma adecuada pero usualmente es granular. El catalizador granular típicamente tiene un tamaño de partícula medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 6 mm.

50 El catalizador es preferiblemente hopcalita. Diferentes ejemplos de catalizador de hopcalita son conocidos en la técnica. Por ejemplo, la hopcalita es una mezcla de óxido de manganeso (II) (~50%), óxido de cobre (II) (~30%), óxido de cobalto (III) (~15%) y óxido de plata (I) (~5%). La hopcalita II consiste únicamente en óxido de manganeso (IV) (~60%) y óxido de cobre (II) (~40%). Las hopcalitas I y II pueden prepararse por los métodos descritos en Handbook of Preparative Inorganic Chemistry (2ª Ed, editado por G. Brauer, Academic Press, 1963, NY, p. 1675).

55 Un catalizador particularmente preferido es Carulite® 300 fabricado por Carus Corporation de 315 Fifth Street, Perú, Illinois 61354, EE.UU. Este catalizador es un catalizador de dióxido de manganeso/óxido de cobre que tiene una apariencia granular de color marrón oscuro. Tiene una densidad aparente de 0,8 a 0,9 g/cm³ y un área superficial de al menos 200 m²/g. Se encuentran disponibles diversos tamaños de partícula que incluyen granular de malla 4 x 8 (4,75 mm x 2,36 mm); granular de malla 6 x 12 (3,35 mm x 1,7 mm); granular de malla 8 x 14 (2,4 mm x 1,4 mm); granular de malla 10 x 16 (2 mm x 1,2 mm); y granular de malla 12 x 20 (1,7 mm x 0,8 mm). Todos estos tamaños de partícula son en teoría adecuados para su uso en la presente invención, aunque se prefiere el granular de malla 6 x 12.

60 Una porción de la impureza de hidrógeno puede separarse usando un catalizador de metal noble tal como paladio o platino. Tales realizaciones podrían proporcionar potencialmente una oportunidad para la optimización del proceso usando ambos tipos de catalizador. Sin embargo, en realizaciones preferidas, la impureza de hidrógeno se separa

en ausencia de catalizador de metal noble. En estas realizaciones, el catalizador de óxido de manganeso/óxido de cobre es el único catalizador presente para separar hidrógeno.

5 El gas seco tiene un tiempo de residencia dentro de la capa de catalizador de al menos 1,5 s, por ej. al menos 2 s. El tiempo de residencia del gas seco dentro de la capa de catalizador es preferiblemente de aproximadamente 2 s a aproximadamente 5 s.

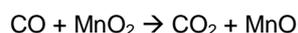
10 El contenido de hidrógeno del gas seco típicamente no es más que aproximadamente 20 ppm, y usualmente de aproximadamente 0,2 ppm a aproximadamente 10 ppm.

El contenido de monóxido de carbono del gas seco típicamente no es más que aproximadamente 50 ppm, y usualmente de aproximadamente 0,5 ppm a aproximadamente 20 ppm.

15 El gas seco no contiene más que aproximadamente 10 ppm, usualmente no más que aproximadamente 1 ppm, de agua.

El gas seco no contiene más que aproximadamente 10 ppm, usualmente no más que aproximadamente 1 ppm, de dióxido de carbono.

20 Dado que el catalizador comprende una mezcla de óxidos de metal, el catalizador en sí mismo puede proporcionar el oxígeno requerido para oxidar el monóxido de carbono y/o el hidrógeno. En este sentido, el monóxido de carbono sería oxidado a dióxido de carbono según el siguiente mecanismo de reacción:



25 Sobre esta base, la presencia de oxígeno (O₂) en el gas no es necesaria para la oxidación. Dicho esto, el gas oxígeno puede estar presente en el gas seco y, de ser así, estaría disponible como el oxidante para las reacciones de oxidación. El oxígeno puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 1% en moles a aproximadamente 50% en moles. El gas seco puede comprender al menos un componente gaseoso tal como nitrógeno y los gases nobles. En realizaciones preferidas, el gas seco es aire.

30 El procedimiento se puede llevar a cabo a cualquier presión adecuada, por ejemplo, a presión atmosférica o aproximadamente 1 bar (0,1 MPa). El efecto de aumentar la presión del gas es aumentar la presión parcial de la impureza que se separa. Dado que la capacidad de adsorción aumenta a medida que aumenta la presión parcial, la operación del procedimiento a presiones más altas mejora la capacidad de adsorción del lecho, lo que permite una reducción del tamaño del lecho. Por lo tanto, el procedimiento se opera preferiblemente a una presión elevada de más que 1 bar (0,1 MPa) y habitualmente menos que 50 bar (5 MPa), p. ej., de aproximadamente 3 bar a aproximadamente 25 bar (de 0,3 a 2,5 MPa). De nuevo, a lo largo del documento, las presiones dadas en unidades métricas se calculan sobre una base absoluta.

40 El gas seco está a una temperatura desde 0°C hasta 60°C, p. ej., de aproximadamente 0°C a aproximadamente 50°C, tal como de aproximadamente 15°C a aproximadamente 30°C, es decir, aproximadamente a temperatura ambiente.

45 El producto gas comprende no más que 1 ppm, p. ej., no más que aproximadamente 500 ppb, preferiblemente no más que aproximadamente 50 ppb y más preferiblemente no más que aproximadamente 10 ppb, de monóxido de carbono.

50 El producto gaseoso comprende no más que aproximadamente 1 ppm, por ej., no más que aproximadamente 500 ppb, preferiblemente no más que aproximadamente 50 ppb y más preferiblemente no más que aproximadamente 10 ppb, de hidrógeno.

55 El gas seco puede formarse haciendo pasar gas de alimentación a través de al menos una capa adsorbente para separar el agua y el dióxido de carbono. La capa adsorbente puede comprender alúmina o alúmina promovida con carbonato de potasio solo (para separar tanto el agua como el dióxido de carbono) o una primera capa de alúmina o alúmina promovida con carbonato de potasio (para separar principalmente agua) junto con una segunda capa de zeolita (por ejemplo, 13X) para separar el dióxido de carbono.

60 Puede haber una capa de material adsorbente de dióxido de carbono (por ejemplo, zeolita 13X) después de la capa de catalizador para capturar dióxido de carbono en el gas producto que se separa a través de la capa de catalizador.

65 En realizaciones preferidas, la capa de catalizador se regenera. A este respecto, el catalizador tiene que regenerarse térmicamente con el fin de restaurar la capacidad de quimisorción del catalizador hacia el hidrógeno. La capa de catalizador se regenera preferiblemente haciendo pasar un gas de regeneración a una temperatura de al menos 180°C a través de la capa de catalizador durante al menos 25 minutos. Más preferiblemente, el gas de

regeneración se hace pasar a una temperatura de al menos aproximadamente 200°C durante al menos 1 h. La temperatura del gas de regeneración es usualmente de aproximadamente 180 a aproximadamente 250°C. El gas de regeneración usualmente se hace pasar a través de la capa de catalizador durante no más que 6 horas y usualmente alrededor de 4 horas.

5 Como gas de regeneración se puede usar cualquier gas adecuado. Por ejemplo, el gas de regeneración puede comprender un gas residual de un proceso de destilación criogénica. En otro ejemplo, el gas de regeneración comprende una porción del gas producto. En otro ejemplo adicional, el gas de regeneración comprende oxígeno y está a una temperatura al menos tan alta como la temperatura del gas producto cuando se usa como gas de regeneración, para suministrar oxígeno a la superficie del catalizador.

10 El proceso es preferiblemente un proceso de adsorción por oscilación de temperatura (TSA) y la unidad de adsorción del segundo aspecto de la invención es usualmente una unidad TSA.

15 La invención se describirá ahora sin limitación con referencia a las figuras en las que:

La FIGURA 1 es un diagrama de flujo que representa una realización de la presente invención con tres capas en cada unidad de TSA;

20 La FIGURA 2 es un diagrama de flujo que representa una realización de la presente invención con cuatro capas en cada unidad de TSA;

La FIG. 3 es un gráfico que representa los resultados del Ejemplo 1;

La FIGURA 4 es un gráfico que representa los resultados del Ejemplo 2;

La FIG. 5 es un gráfico que representa los resultados del Ejemplo 3;

La FIGURA 6 es un gráfico que representa los resultados del Ejemplo 4; y

25 La FIGURA 7 es un gráfico que representa los resultados del Ejemplo 5.

Según la FIGURA 1, una corriente de aire 10 se comprime a una presión elevada de 3 bar a 25 bar (0,3 a 2,5 MPa) en un compresor de aire principal 12. La corriente comprimida se enfría en el refrigerante 14 y una parte del agua en la corriente de aire se condensa y se separa del gas y se descarga a través de la válvula 16. Una corriente 17 de aire enfriado y parcialmente seco a una temperatura de 5 a 60°C se hace pasar luego al recipiente 24 vía la válvula 20. Los recipientes 24 y 26 están cada uno empacados con capas idénticas de adsorbente y catalizador.

30 Dentro de los recipientes, el aire de alimentación pasa a una primera capa (24a o 26a) de adsorbente de agua que seca el aire de alimentación. Esta capa también puede separar una parte del dióxido de carbono en el gas de alimentación debido a la adsorción conjunta de dióxido de carbono con agua. Esta capa consiste típicamente en alúmina, alúmina promovida por una base o gel de sílice.

35 El aire de alimentación seco pasa a continuación a una segunda capa (24b o 26b) donde el dióxido de carbono se separa hasta una concentración de 10 ppm o menos. Esta capa consiste en un adsorbente zeolítico como NaX, NaLSX o CaX.

40 El aire seco, libre de dióxido de carbono, pasa a una capa de hopcalita (24c o 26c) donde el monóxido de carbono se oxida a dióxido de carbono, el hidrógeno se quimisorbe y reacciona para formar agua, y las cantidades traza resultantes de dióxido de carbono y agua producidas en estas reacciones se adsorben sobre la hopcalita.

45 El flujo de aire continúa durante un período de tiempo predeterminado, y las diversas capas se dimensionan para que el agua, el dióxido de carbono, el monóxido de carbono y el hidrógeno se retengan en el lecho y una corriente de aire purificado (que contiene no más que 1 ppm de agua, no más que 1 ppm de dióxido de carbono, no más que 500 ppb de monóxido de carbono, y no más que 500 ppb de hidrógeno) sale del recipiente 24. Este aire purificado pasa a través de la válvula 36 y se dirige como corriente 40 a un sistema de destilación criogénica (no mostrado) donde se produce nitrógeno UHP.

50 El recipiente 26 se somete a etapas de regeneración térmica mientras el recipiente 24 está procesando la corriente de alimentación. La regeneración desorbe el agua de la capa 26a y el dióxido de carbono de la capa 26b. Además, la regeneración térmica del catalizador de hopcalita en la capa 26c restaura la capacidad de quimisorción de hidrógeno del material. La regeneración térmica tiene que llevarse a cabo a una temperatura de al menos 180°C, y más preferiblemente 200°C o más, con el fin de sacar el hidrógeno/agua quimisorbidos del catalizador.

55 La regeneración se realiza calentando una corriente 47 de gas de purga seco libre de dióxido de carbono a través del calentador 52 para producir una corriente 48 de gas de purga caliente que se alimenta al recipiente 26 vía el colector 42 y la válvula 46. El gas de purga se puede tomar como una parte del gas producto 40 ó del gas residual de la unidad de destilación criogénica. El gas de purga caliente pasa a través de las capas 26c, 26b y 26a del recipiente 26, regenerando así el catalizador y el adsorbente. El gas efluente del lecho 26 pasa a través de la válvula 32 y el colector 28 antes de purgarse del proceso como corriente 34. Una vez que las capas se han calentado y

regenerado suficientemente, el lecho se enfría apagando o derivando el calentador 52 para que el gas de purga frío a una temperatura de 10 a 60°C fluya a través del lecho.

5 Las etapas de alimentación y regeneración se realizan como se describe durante un período de tiempo predeterminado, después de lo cual las funciones de los recipientes 24 y 26 se conmutan para que el recipiente 26 "en línea" acepte el gas de alimentación y el recipiente 24 se ponga "fuera de línea" y se regenere. Los recipientes se alternan entre la alimentación y la regeneración para mantener la producción constante de aire purificado.

10 Aquellos familiarizados con el arte se dan cuenta de que la etapa de regeneración puede llevarse a cabo de diferentes maneras para ayudar a mejorar la eficiencia del proceso. El lecho sometido a regeneración puede despresurizarse primero a esencialmente presión atmosférica a través de las válvulas 30 ó 32 y evacuarse 34, y la etapa de calentamiento y enfriamiento puede realizarse a la presión más baja. El fluido de purga caliente se puede alimentar al recipiente hasta que el recipiente completo alcance la temperatura de regeneración más alta, y luego se puede iniciar el flujo de gas de enfriamiento. Sin embargo, en realizaciones preferidas, solo una parte del gas de purga caliente necesario para calentar todo el contenido del recipiente se usa antes de comenzar la etapa de enfriamiento. Esto genera un pulso de calor que pasa secuencialmente a través de todas las capas de catalizador y adsorbente, y el contenido de energía del pulso disminuye a medida que pasa al lado de la alimentación del recipiente (debido a la pérdida de calor y proporcionando energía para la desorción del agua y del dióxido de carbono).

20 La figura 1 ilustra un proceso de TSA de dos lechos, pero también son posibles sistemas que utilicen tres o más recipientes.

25 Una segunda realización de la invención se ilustra en la FIGURA 2 en la que se añade una capa adsorbente adicional 24d, 26d después de la capa de catalizador 24c, 26c. Aunque el catalizador de hopcalita tiene una capacidad significativa para la adsorción de dióxido de carbono, la capacidad es finita. Por lo tanto, es posible que la penetración del dióxido de carbono formado por la oxidación del monóxido de carbono en el catalizador limitaría el tiempo durante el cual el sistema ilustrado en la FIGURA 1 está en línea. En ese caso, se puede lograr un tiempo en línea más largo añadiendo una capa corta 24d, 26d de adsorbente de dióxido de carbono después de la capa de hopcalita. Esta capa consistiría en un adsorbente zeolítico tal como 13X, CaX o NaLSX.

EJEMPLOS

35 Se usó un sistema de prueba experimental para demostrar el comportamiento peculiar de la hopcalita bajo las condiciones operativas específicas de esta invención. Consistía en un recipiente reactor de 42 mm de diámetro interno por 460 mm de longitud equipado con tomas de muestra a lo largo de la longitud del reactor. Se empaquetó con aproximadamente 550 g de Carulite® 300 obtenido de Carus Chemical Company.

40 El aire seco se pretrató (para separar el dióxido de carbono y las cantidades traza de hidrógeno y monóxido de carbono) y se usó como gas de alimentación, y mezclas diluidas en nitrógeno (gases enriquecidos) de monóxido de carbono, hidrógeno y/o dióxido de carbono se mezclaron con el aire de alimentación para lograr la composición de gas de alimentación deseada.

45 La presión de la columna se mantuvo a 1 MPa, y la temperatura del reactor se controló con cintas calefactoras eléctricas externas a una temperatura de 25 a 40°C.

Antes de la etapa de alimentación, el catalizador se regeneró calentando a 200°C bajo un flujo de aire en contracorriente durante al menos 4 h, luego se dejó enfriar a temperatura ambiente bajo condiciones de estancamiento (sin flujo de gas).

50 Se comenzó una etapa de alimentación iniciando los flujos deseados de aire y de gas enriquecido a la columna y muestreando el gas en los diversos puertos de toma de muestra con un analizador de gases residuales (Peak Laboratories, LLC). Este enfoque produjo curvas de ruptura de hidrógeno que se ilustran en los siguientes ejemplos. El muestreo en los puertos de toma de muestras múltiples durante una operación permitió la evaluación del rendimiento de eliminación para varios tiempos de residencia del gas, donde el tiempo de residencia se define como el volumen de la capa de catalizador desde el extremo de alimentación hasta el puerto de muestra elegido dividido por el caudal volumétrico de gas de alimentación evaluado a la temperatura y presión del reactor. Además de medir el contenido de monóxido de carbono e hidrógeno del gas, los analizadores también estaban disponibles para medir el contenido de dióxido de carbono del gas efluente y el punto de rocío.

60 La composición química de la muestra de Carulite® 300 utilizada en estas pruebas fue analizada por XRF. Las muestras múltiples de catalizador consistieron en desde 46 a 49% en peso de manganeso y de 24 a 29% en peso de cobre. La masa restante consistió en oxígeno y bajas cantidades de potasio, sodio y calcio.

65 En todos los ejemplos siguientes, las unidades de ppm y ppb son en una base molar.

EJEMPLO 1 (referencia) – Eliminación de hidrógeno mediante hopcalita

En esta prueba, el aire seco y purificado se enriqueció con hidrógeno diluido para producir una corriente de aire de alimentación que contenía 5 ppm de hidrógeno. El caudal de gas de alimentación fue de 3,5 scfm ($1,7 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$) y el tiempo de residencia del gas en la capa de catalizador fue de 3,6 s.

5 La forma de la curva de concentración también indica que la eliminación de hidrógeno se debe a una quimisorción en la superficie del catalizador en lugar de a una simple reacción para formar agua. El nivel de hidrógeno sube lentamente una vez que comienza a pasar por el lecho. Por lo tanto, en una unidad de TSA empacada con suficiente adsorbente de agua, suficiente adsorbente de dióxido de carbono, esta capa de catalizador sería capaz de producir una corriente de aire libre de agua, monóxido de carbono y dióxido de carbono durante aproximadamente 200 min. Un experto en la materia sería capaz de calcular las longitudes de las capas de los adsorbentes de agua y de dióxido de carbono que serían suficientes. Podría lograrse un aumento en el tiempo en línea aumentando la longitud de la capa de catalizador (aumentando así el tiempo de residencia del gas).

15 Esta prueba demuestra claramente que la hopcalita regenerada puede separar eficazmente las cantidades traza de hidrógeno de una corriente de aire a 25°C si el aire de alimentación está seco y libre de dióxido de carbono, y el tiempo de residencia del gas es superior a 1,5 s.

EJEMPLO 2 – Efecto del monóxido de carbono sobre la quimisorción de hidrógeno sobre hopcalita

20 En esta prueba, el aire seco y purificado se enriqueció con hidrógeno diluido y monóxido de carbono diluido para producir una corriente de aire de alimentación que contenía 5 ppm de hidrógeno y 10 ppm de monóxido de carbono. El caudal de gas de alimentación fue de 3,5 scfm ($1,7 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$) y el tiempo de residencia del gas en la capa de catalizador fue de 3,6 s.

25 La FIGURA 4 muestra la concentración de hidrógeno en el gas que sale de la capa de catalizador. Una vez más, la concentración de hidrógeno se reduce inicialmente a menos que 1 ppb durante aproximadamente 200 min. Además, la concentración de CO se reduce a menos de 1 ppb durante todo el paso de la alimentación.

30 Los resultados de dos etapas de alimentación separadas se ilustran en la figura (triángulos y símbolos de diamante), proporcionando evidencia de que este comportamiento es reproducible cuando el lecho del catalizador se regenera térmicamente a 200°C durante 4 h en un flujo de aire en contracorriente a presión atmosférica.

35 Se encontró que la concentración de dióxido de carbono que sale de la capa de catalizador es inferior a 0,1 ppm a lo largo de todo el ensayo de la etapa de alimentación. Asimismo, se encontró que el punto de rocío del gas que salía era inferior a -80°C (menos que 1 ppm de agua). Este resultado indica que el dióxido de carbono y el agua formados a partir de la oxidación del monóxido de carbono y el hidrógeno, respectivamente, se adsorben o quimisorben eficazmente sobre el catalizador.

40 Esta prueba demuestra claramente que la hopcalita puede separar eficazmente las cantidades traza de hidrógeno y monóxido de carbono de una corriente de aire a 25°C si el aire de alimentación está seco y libre de dióxido de carbono, y el tiempo de residencia del gas es superior a 1,5 s. También demuestra que la regeneración térmica del catalizador a 200°C es efectiva para restablecer las capacidades del hidrógeno y del monóxido de carbono. Además, demuestra que el catalizador también puede separar eficazmente los productos de las reacciones de oxidación. En una unidad TSA empacada con suficiente adsorbente de agua, suficiente adsorbente de dióxido de carbono, esta capa de catalizador podría producir una corriente de aire seco libre de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno durante aproximadamente 200 minutos a partir de aire de alimentación que contenga 5 ppm de hidrógeno y 10 ppm de monóxido de carbono.

EJEMPLO 3 (referencia) – Efecto del dióxido de carbono sobre la quimisorción de hidrógeno sobre hopcalita

50 En esta prueba, el aire seco y purificado se enriqueció con hidrógeno diluido y dióxido de carbono diluido para producir una corriente de aire de alimentación que contenía 5 ppm de hidrógeno y 400 ppm de dióxido de carbono (que es la concentración de dióxido de carbono que estaría en el aire si sólo se realizara la eliminación del agua antes de la capa de catalizador). El caudal de gas de alimentación fue de 3,5 scfm ($1,7 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$) y el tiempo de residencia del gas en la capa de catalizador fue de 3,6 s.

55 La Figura 5 representa la concentración de hidrógeno en el gas que sale de la capa de catalizador. Comparado con los ejemplos 1 y 2, el inicio de la salida del hidrógeno es anterior (es decir, después de sólo 30 minutos) y la concentración de hidrógeno aumenta muy rápidamente. La presencia de 400 ppm de dióxido de carbono reduce clara y drásticamente el potencial de la hopcalita para separar el hidrógeno de la corriente de aire. Los inventores creen que el efecto enmascarante del dióxido de carbono es una de las razones por las cuales el comportamiento actual de la hopcalita ha permanecido inadvertido en la técnica hasta ahora.

EJEMPLO 4 – Tiempo de ruptura del hidrógeno en función del tiempo de residencia

65 En esta prueba, el aire seco y purificado se enriqueció con hidrógeno diluido y monóxido de carbono diluido para producir una corriente de aire de alimentación que contenía 5 ppm de hidrógeno y 10 ppm de monóxido de carbono.

El caudal de gas de alimentación fue de 3,5 scfm ($1,7 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$) pero el gas se muestreó en tres diferentes localizaciones a lo largo del lecho consistentes con tiempos de residencia de 1,2 s, 2,5 s y 3,7 s.

5 La FIGURA 6 muestra la concentración de hidrógeno en el gas que sale de la capa de catalizador. El tiempo de ruptura de 10 ppb de hidrógeno ocurre en 15 minutos cuando el tiempo de residencia es de solo 1,2 s (triángulos). Sorprendentemente, el tiempo de ruptura se extiende a 57 minutos cuando el tiempo de residencia se duplica a 2,5 s (diamantes), y alcanza los 210 minutos cuando se triplica a 3,7 s (cuadrados).

10 Los resultados indican claramente que un mayor tiempo de residencia favorece fuertemente una mayor capacidad efectiva de quimisorción del hidrógeno. Típicamente, se necesita un tiempo de residencia mínimo de aproximadamente 1,5 s para lograr capacidades razonables. Por el contrario, el proceso de la técnica anterior implica típicamente un tiempo de residencia dentro de una capa de hopcalita de menos que 1,2 s, lo que parecería proporcionar una razón adicional por la cual el uso de hopcalita para la eliminación de hidrógeno no se ha considerado previamente.

15 EJEMPLO 5 – Tiempo de ruptura del hidrógeno con tiempo de ruptura de dióxido de carbono también
En esta prueba, el aire seco y purificado se enriqueció con hidrógeno diluido y monóxido de carbono diluido para producir una corriente de aire de alimentación que contenía 5 ppm de hidrógeno y 10 ppm de monóxido de carbono.
20 El caudal de gas de alimentación fue de 3,6 scfm ($1,7 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$) y el tiempo de residencia en la capa de catalizador fue 3,2 s. En este caso, la temperatura del gas de alimentación y de la columna se cambiaron a 55°C.

25 La FIGURA 7 representa la concentración de hidrógeno en el gas que sale de la capa de catalizador. El tiempo de ruptura de 10 ppb de hidrógeno se produce a alrededor de 1400 min (triángulos). El dióxido de carbono también atraviesa la capa de catalizador (diamantes). Este resultado está en contraste con la prueba del ejemplo 2 en las mismas condiciones, excepto a temperatura más baja, donde la concentración de dióxido de carbono siempre fue inferior a 0,1 ppm. En el caso actual, el tiempo de ruptura del dióxido de carbono desde la capa de catalizador controlaría el tiempo en línea de la unidad TSA en lugar del tiempo de ruptura del hidrógeno. Para 1 ppm de dióxido de carbono, el tiempo en línea sería de 760 min. La adición de una capa adsorbente zeolítica del tamaño adecuado (por ejemplo, 13X) después del catalizador separaría este dióxido de carbono y restauraría el tiempo en línea más
30 largo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para separar las impurezas de hidrógeno y monóxido de carbono de un gas seco que comprende dichas impurezas, en el que dicho gas seco contiene no más que 10 ppm de dióxido de carbono y no más que 10 ppm de agua, comprendiendo dicho procedimiento hacer pasar dicho gas seco a una temperatura de 0°C a 60°C a través de una capa de catalizador que comprende una mezcla de óxido de manganeso y óxido de cobre, con un tiempo de residencia dentro de la capa de catalizador de al menos 1,5 s para producir gas producto que comprende no más que 1 ppm de hidrógeno y no más que 1 ppm de monóxido de carbono.
- 10 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador comprende de 30% en peso a 60% en peso de manganeso y de 10% en peso a 30% en peso de cobre (basado en la masa atómica total).
- 15 3. Un procedimiento según la reivindicación 1 ó la reivindicación 2, en el que el gas seco comprende hasta 20 ppm de hidrógeno.
4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el gas seco comprende hasta 50 ppm de monóxido de carbono.
- 20 5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el gas seco es aire.
6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el gas seco se hace pasar a través de la capa de catalizador a una presión de 0,3 MPa a 2,5 MPa (3 bar a 25 bar).
- 25 7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la capa de catalizador se regenera haciendo pasar un gas de regeneración a una temperatura de al menos 180°C a través de la capa de catalizador durante al menos 25 minutos, comprendiendo dicho gas de regeneración preferiblemente oxígeno, suministrando de este modo oxígeno a la superficie del catalizador.

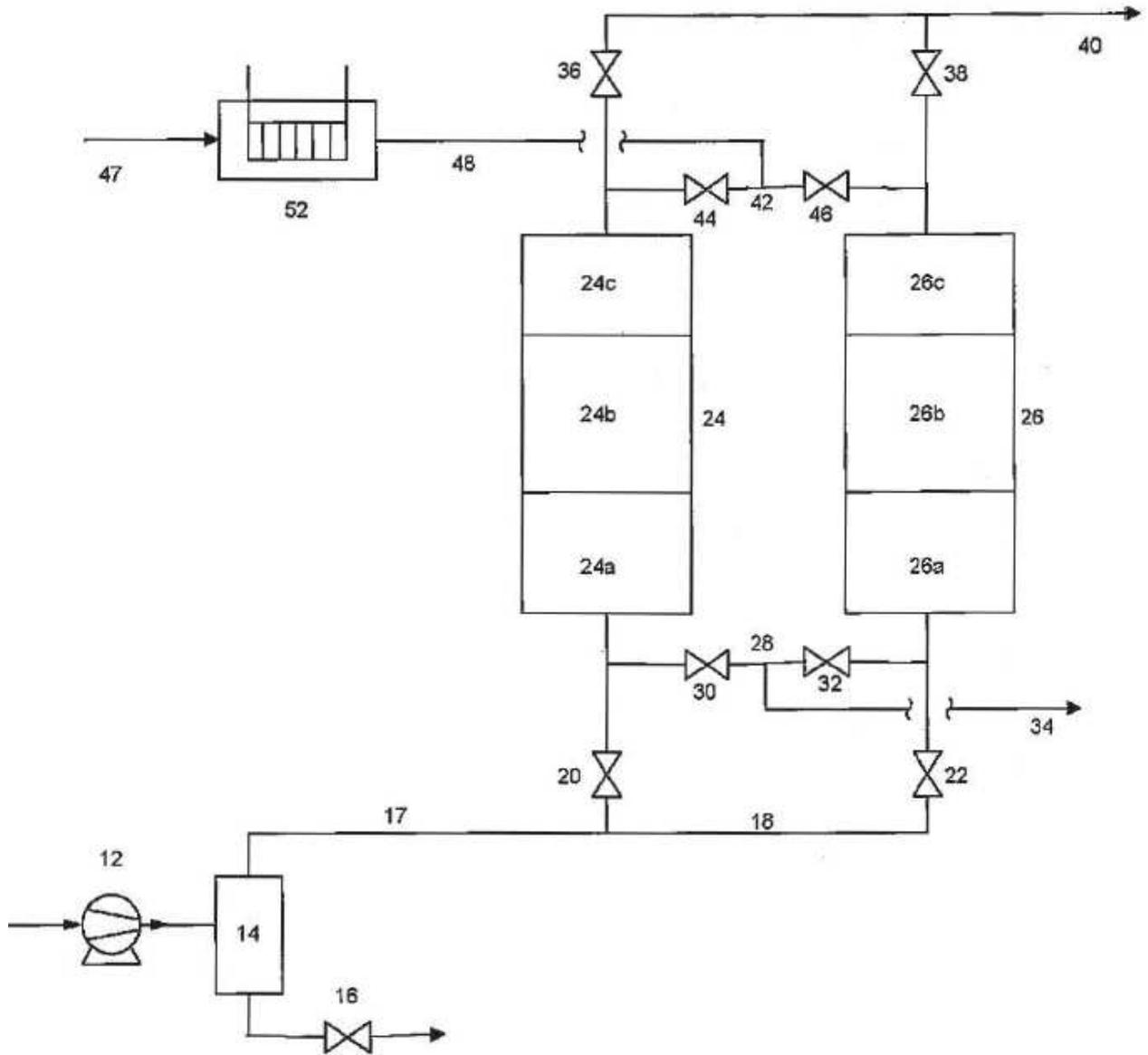


FIG. 1

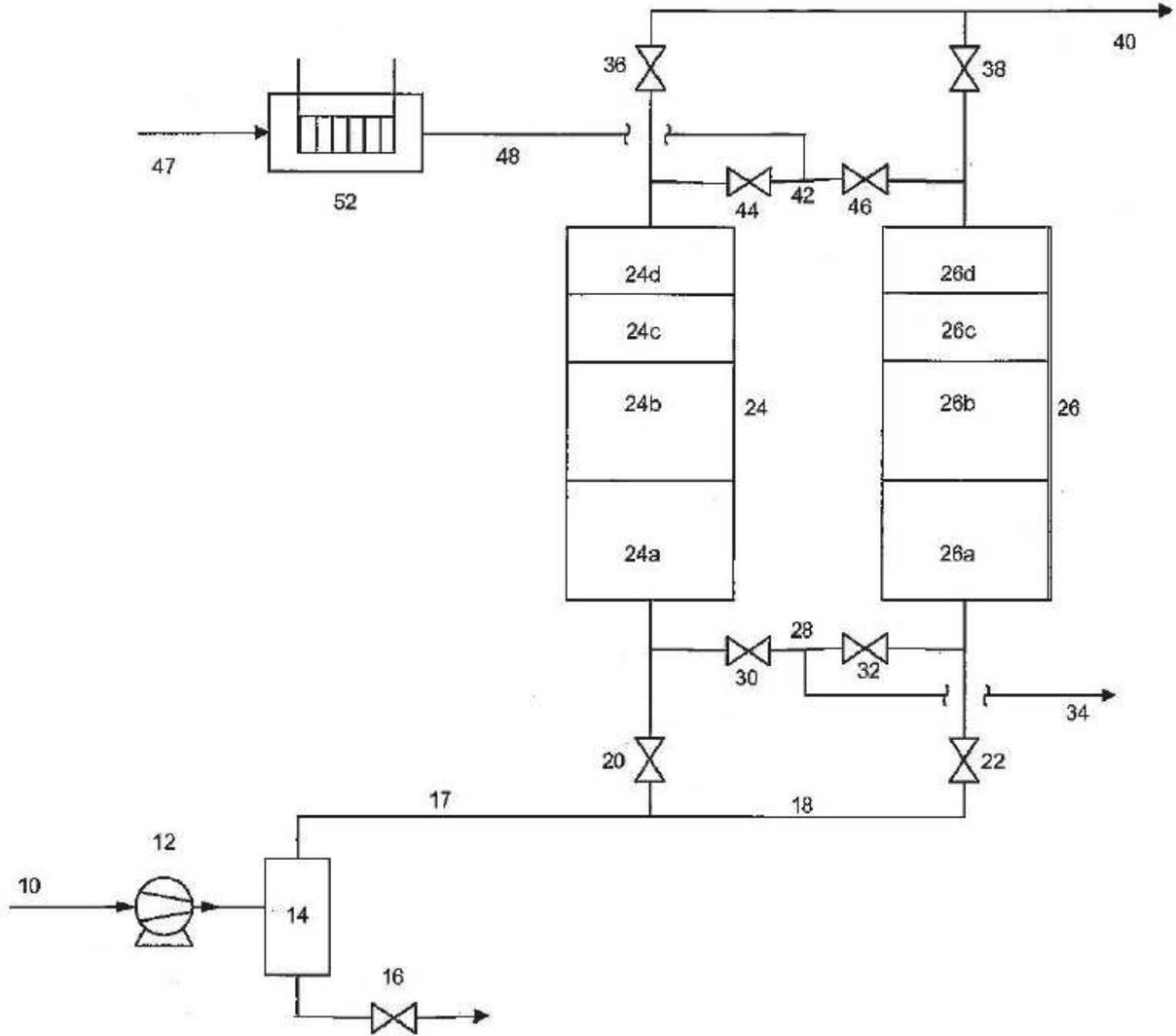


FIG. 2

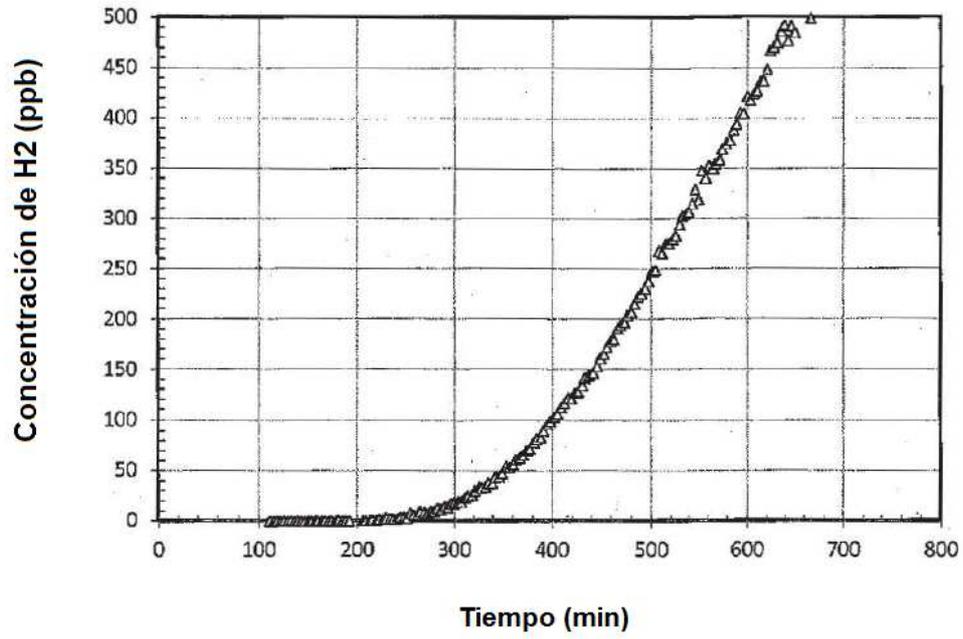


FIG. 3

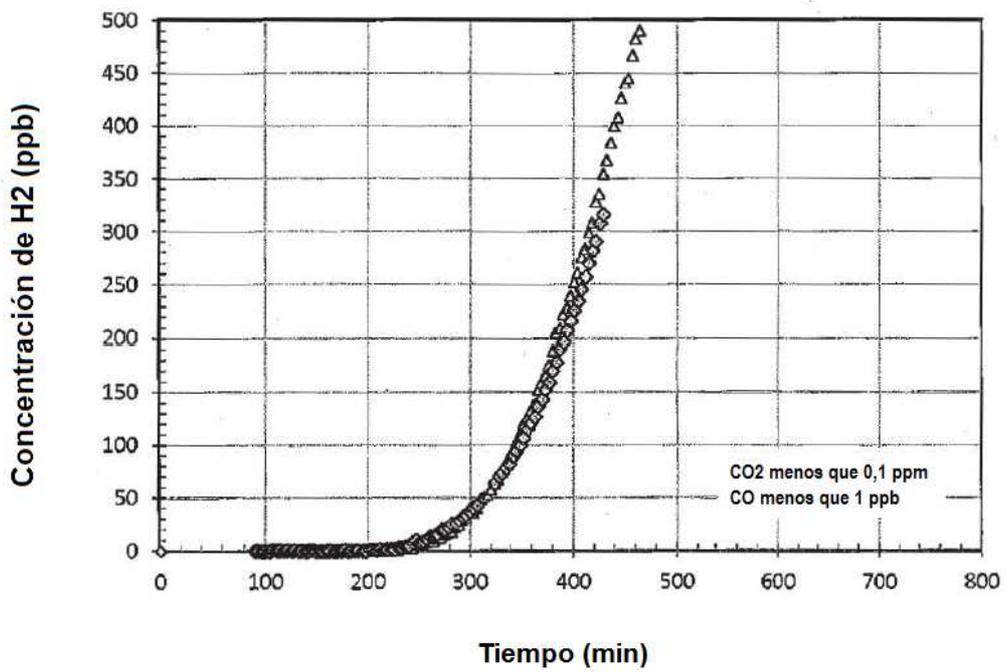


FIG. 4

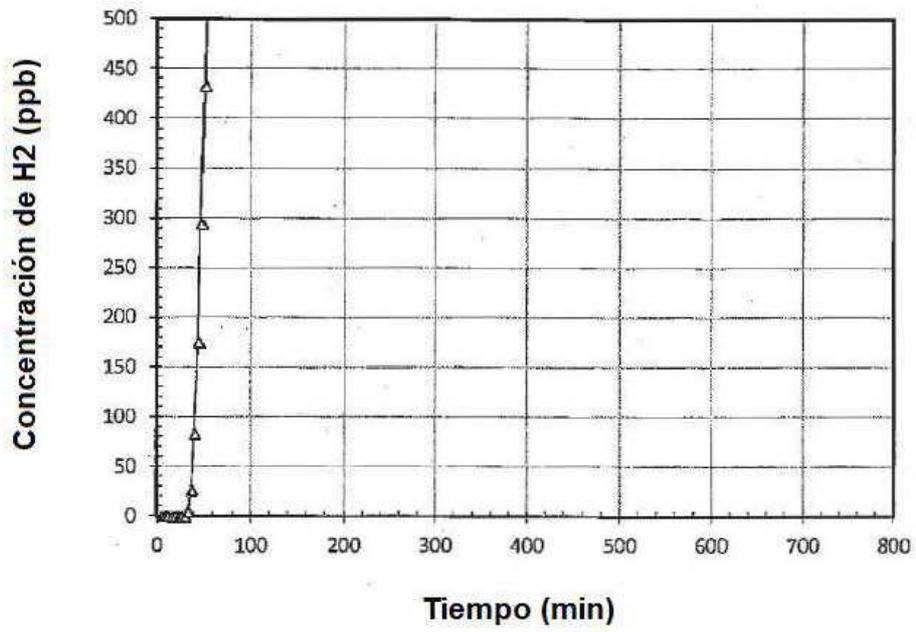


FIG. 5

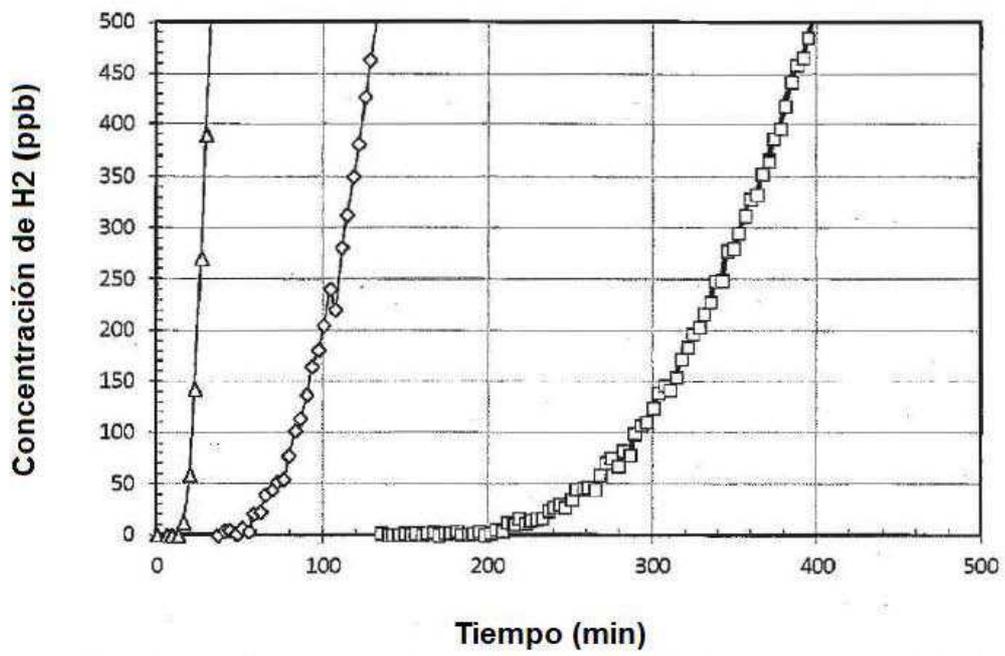


FIG. 6

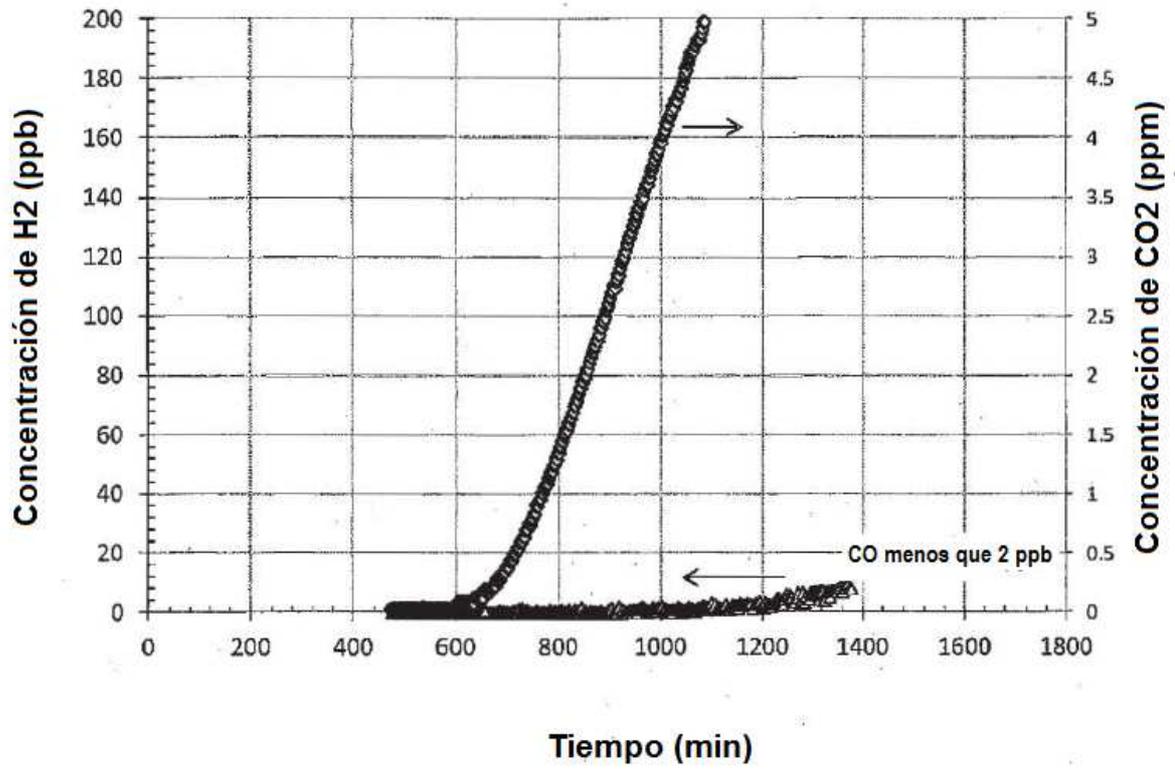


FIG. 7