

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 961**

51 Int. Cl.:

C01B 3/38 (2006.01)

C01B 3/48 (2006.01)

C01B 3/56 (2006.01)

C01B 3/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.05.2010 PCT/US2010/034887**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.11.2010 WO10135185**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2010 E 10719710 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017 EP 2432732**

54 Título: **Procedimientos para la recuperación de hidrógeno de alta pureza y dióxido de carbono de alta pureza**

30 Prioridad:

18.05.2009 US 179225 P
30.09.2009 US 570361

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.03.2018

73 Titular/es:

**L'AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR
L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS
GEORGES CLAUDE (100.0%)
75, Quai d'Orsay
75007 Paris , FR**

72 Inventor/es:

**CHEN, YUDONG y
FAIR, GLENN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 658 961 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

Procedimientos para la recuperación de hidrógeno de alta pureza y dióxido de carbono de alta pureza

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a varios procedimientos para recuperar dióxido de carbono de alta pureza de corrientes de gas residual producidas durante la etapa de purificación de hidrógeno de un procedimiento de una unidad de reformado de hidrocarburo con vapor de agua / reactor de desplazamiento de gas de agua / unidad de adsorción por oscilación de presión de H₂.

Antecedentes

10 El interés en la recuperación de dióxido de carbono (de aquí en adelante "CO₂") de varias mezclas gaseosas que contienen CO₂ se ha incrementado debido a una variedad de factores que incluyen el mercado de CO₂ comercial, la recuperación mejorada de petróleo (de aquí en adelante "EOR") y la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero. Los sistemas actualmente disponibles para recuperar CO₂ de alta pureza usan una variedad de disolventes físicos y químicos genéricos y patentados. En consecuencia, los procedimientos utilizados para esta recuperación requieren una gran inversión debido a los costes del equipo y también a los altos requisitos de regeneración de energía.

15 Las mezclas gaseosas que contienen dióxido de carbono se producen como corrientes de residuos durante la producción de hidrógeno gaseoso a partir de corrientes de hidrocarburos usando procedimientos estándar de reformado de hidrocarburo con vapor de agua (de aquí en adelante "SHR"). El más preferido de los procedimientos SHR implica la producción de hidrógeno gaseoso a partir de corrientes de hidrocarburos usando procedimientos de reformado de metano con vapor de agua (de aquí en adelante "SMR") dado que el metano tiene una mayor proporción de hidrógeno que otros hidrocarburos. Más específicamente, con respecto a los procedimientos de SMR generales, un gas de alimentación de hidrocarburo se alimenta a un dispositivo de SMR en el que el metano en el gas de alimentación reacciona con vapor de agua a altas temperaturas (de alrededor de 700°C a alrededor de 1.100°C) en presencia de un catalizador basado en metal para producir una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno. El rendimiento de hidrógeno de esta mezcla se incrementa haciendo pasar la mezcla resultante a través de un reactor de desplazamiento de gas de agua que promueve la conversión de monóxido de carbono y agua en más hidrógeno y en consecuencia una corriente que es rica en hidrógeno pero también contiene en menor grado dióxido de carbono, metano y monóxido de carbono. Tales unidades típicamente funcionan a una temperatura de alrededor de 200°C a alrededor de 500°C. En algunos casos la corriente del SHR estará a una temperatura más alta de modo que opcionalmente la corriente se puede enfriar primero con un intercambiador de calor antes de pasar a través del desplazamiento de gas de agua. La corriente rica en hidrógeno producida se hace pasar a continuación a través de una unidad de adsorción por oscilación de presión de H₂ (de aquí en adelante "PSA de H₂") para permitir la retirada de alrededor de 90% o más del hidrógeno presente mediante el uso de adsorbentes. La retirada del hidrógeno da como resultado una corriente de residuos (también denominada comúnmente "gas de colas") que se purga de la PSA de H₂ que contiene metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua y cualquier hidrógeno no recuperado. Esta difiere de las unidades de SHR, siendo la diferencia que la corriente de residuos o gas de colas producida en las unidades de SHR contiene alcanos de tamaño variable (C_nH_{2n+2}) y agua. El deseo ha sido poder utilizar estas corrientes de residuos más eficientemente ya que en el pasado simplemente se han quemado como combustible complementario (añadido al gas natural usado en el procedimiento de SHR o procedimiento de SMR).

20 Recientemente, se propuso un procedimiento de unidad de procedimiento criogénico de CO₂ (de aquí en adelante "CPU") para capturar el CO₂ de gas residual de adsorción por oscilación de presión de H₂ durante el reformado de metano con vapor de agua (por Air Liquide) en el documento WO 2006/054008. En este procedimiento, el gas residual de la planta de CPU, que normalmente contiene cantidades significativas de H₂, se puede reciclar a la planta de SMR para crédito adicional de producción de H₂. El procedimiento requiere funcionamiento a alta presión y temperatura fría. Por lo tanto, aunque puede ser apropiado usar el procedimiento de CPU de CO₂ en una planta de recuperación de CO₂ a gran escala (> 1000 TPD), cuando se aplica el procedimiento de CPU de CO₂ en una planta de recuperación de CO₂ de tamaño pequeño (típicamente plantas comerciales de CO₂ de 100 a 500 TPD), se considera que los costes de energía y mantenimiento son usualmente altos.

25 La recuperación de CO₂ de gas residual de PSA de H₂ de SMR mediante el uso de un procedimiento de adsorción ha sido propuesta por el Grupo BOC en la patente de EE.UU. número 4.963.339 y la patente de EE.UU. No. 5.000.925 en las que el CO₂ se retiró usando una unidad de PSA de CO₂. Para producir CO₂ de grado alimentario a partir de una corriente pobre en CO₂, se usó un procedimiento de dos etapas, siendo la primera etapa una adsorción por oscilación al vacío de CO₂ (de aquí en adelante, "VSA") o procedimiento de PSA. En la primera etapa de PSA o VSA, una corriente pobre en CO₂ que contiene <50% de CO₂ se mejoró a una mezcla de CO₂ de alta concentración (> 90% de CO₂). Esta mezcla de CO₂ de alta concentración se envió a continuación a una segunda etapa que era una planta de licuefacción de CO₂ estándar. Por lo tanto, se produjo un producto de CO₂ de grado alimentario. Por otra parte, el procedimiento VSA/PSA de CO₂ normalmente genera otro producto pobre en CO₂. Típicamente este producto pobre en CO₂ contiene alrededor de 35% de H₂, 20% de CH₄ y 15% de CO con el resto de CO₂ que se envió al reformador como combustible en los diseños actuales.

Existe una necesidad de proporcionar un procedimiento para recuperar hidrógeno gaseoso de alta pureza y dióxido de carbono gaseoso de alta pureza de la corriente gaseosa producida usando reformado de hidrocarburo con vapor de agua, especialmente reformado de metano con vapor de agua. También existe la necesidad de un procedimiento para tratar la corriente de gas residual obtenida de una unidad de PSA de H₂ en condiciones óptimas con el fin de permitir la recuperación de una gran cantidad de dióxido de carbono gaseoso de alta pureza.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a varios procedimientos para recuperar hidrógeno gaseoso de alta pureza y dióxido de carbono gaseoso de alta pureza de la corriente de gas producida usando reformado de hidrocarburo con vapor de agua, especialmente reformado de metano con vapor de agua, usando una unidad de adsorción por oscilación de presión de H₂ en combinación con una unidad de separación de membrana o una unidad de adsorción por oscilación de presión al vacío de CO₂ en combinación con una unidad de separación de membrana. La presente invención se refiere además a un procedimiento para optimizar la recuperación de dióxido de carbono de corrientes de gas residual producidas durante la etapa de purificación de hidrógeno de una unidad de reformado de hidrocarburo con vapor de agua / reactor de desplazamiento de gas de agua / adsorción por oscilación de presión de H₂ utilizando una unidad de adsorción por oscilación de presión de CO₂ en combinación con una unidad de separación de membrana o una unidad de adsorción por oscilación de presión al vacío de CO₂ en combinación con una unidad de separación de membrana.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 proporciona un esquema de una realización de la presente invención que incluye una unidad de adsorción por oscilación de presión de dióxido de carbono en combinación con una unidad de separación de membrana.

La Figura 2 proporciona un esquema de una realización alternativa de la presente invención que incluye una unidad de adsorción por oscilación de presión al vacío de dióxido de carbono en combinación con una unidad de separación de membrana.

Descripción detallada de la invención

Integrando una unidad de adsorción por oscilación de presión de CO₂ (de aquí en adelante "PSA de CO₂") en combinación con una unidad de separación de membrana o una unidad de adsorción por oscilación de presión al vacío de CO₂ (de aquí en adelante "PVSA de CO₂") en combinación con una unidad de separación de membrana con una unidad de SHR, una unidad de desplazamiento de gas de agua (de aquí en adelante "WGS") y una unidad de PSA de H₂, es posible llegar a procedimientos para producir no solo hidrógeno gaseoso de alta pureza sino también en el mismo esquema dióxido de carbono gaseoso de alta pureza superando por ello muchas de las desventajas de procedimientos de recuperación de H₂/CO₂ de la técnica anterior. Los procedimientos integrados propuestos de la presente invención implican diferentes realizaciones que incluyen: 1) el uso de una unidad de PSA de CO₂ y una unidad de separación de membrana junto con una unidad de SHR, una unidad de WGS y una unidad de PSA de H₂ o 2) el uso de una unidad de PVSA de CO₂ y una unidad de separación de membrana junto con una unidad de SHR, una unidad de WGS y una unidad de PSA de H₂ para recuperar CO₂ adicional que normalmente se usaría para otros fines, tal como el combustible complementario para la unidad de SHR del esquema unidad de SHR/reactor de WGS/unidad de PSA de H₂.

Una ventaja de la presente invención es que estas configuraciones de procedimiento son apropiadas para la recuperación de CO₂ de mezclas que contienen no solo altos niveles de CO₂ sino también bajos niveles de CO₂ (también denominados aquí mezclas "pobres" en CO₂). Más específicamente, los presentes procedimientos se proponen para su uso en áreas donde las fuentes de CO₂ convencionales no están disponibles para el mercado de CO₂ comercial. Tal como se usa aquí, la frase "mercado de CO₂ comercial" se refiere al mercado de CO₂ que implica la retirada de CO₂ de corrientes de gas y la subsecuente venta/uso de este CO₂ purificado. Las diversas realizaciones del procedimiento de la presente invención no solo proporcionan producto comercial de CO₂ económicamente a pequeña escala, sino que también pueden ser potencialmente útiles a gran escala. El principal beneficio del uso de estos procedimientos integrados es que permiten una recuperación mejorada de CO₂ de alta pureza. Además, en ciertas realizaciones, dependiendo de las condiciones utilizadas y las corrientes de gas de alimentación utilizadas, puede ser posible aumentar la recuperación general de H₂ y mejorar el funcionamiento, flexibilidad y fiabilidad de la planta.

Como se puede ver en las Figuras de la presente invención, el objetivo general de los procedimientos de la presente invención implica recuperar hidrógeno gaseoso de alta pureza y dióxido de carbono gaseoso de alta pureza. Como se muestra en la Figura 1 y la Figura 2, la primera etapa de cada uno de estos procedimientos implica la introducción de una o más corrientes de hidrocarburo (también denominadas aquí uno o más gases de alimentación de hidrocarburo) vía la conducción 1 junto con vapor de agua 2 en una unidad 3 de SHR. Antes de ser introducidas en el reformador real de la unidad 3 de SHR, la una o más corrientes 1 de hidrocarburo se comprimen típicamente (no se muestra), por ejemplo, a de alrededor de 13,8 a 41,4 bar (= de 200 a 600 psig), y se combinan con el vapor 2 de

agua a alta presión, que está a alrededor de 48 bar (= 700 psig), antes de entrar en la unidad 3 de SHR. La unidad 3 de SHR contiene convencionalmente tubos (no mostrados) empaquetados con catalizador (típicamente un catalizador de níquel) a través de los que pasa la mezcla de las corrientes de vapor 2 de agua / hidrocarburo 1. Típicamente se mantiene una temperatura elevada de alrededor de 860°C para efectuar la reacción que es endotérmica. Tal como se usa aquí, la frase "unidad de reformador de hidrocarburo con vapor de agua" o "unidad de SHR" se refiere no solo al reformador, sino también a todos los componentes adicionales que típicamente se considera que constituyen un reformador de hidrocarburo con vapor de agua, que incluyen, pero no están limitados a, uno o más componentes seleccionados de intercambiadores de calor, unidades de pre-reformador, el reformador, tubos con uno o más tipos de catalizador, etc. Obsérvese que una unidad de reformador de metano con vapor de agua (también denominada aquí unidad de SMR) se considera que es un tipo específico de unidad de SHR y generalmente es el tipo preferido de unidad de SHR. El producto de reacción de la unidad de SHR (de aquí en adelante "corriente de producto de SHR") es principalmente un efluente rico en hidrógeno cuyos componentes principales incluyen hidrógeno, monóxido de carbono, metano, agua y dióxido de carbono en proporciones cercanas a las cantidades de equilibrio a la temperatura y presión elevadas. En ciertas realizaciones de la presente invención en las que hay una gran cantidad de monóxido de carbono en la corriente de producto de SHR (que depende de la composición real de las corrientes de hidrocarburo iniciales inyectadas en la unidad de SHR), el esquema puede contener opcionalmente un reactor 5 de desplazamiento de gas de agua (también denominado aquí "WGS") que funciona para formar hidrógeno y dióxido de carbono adicionales haciendo reaccionar o tratar adicionalmente la corriente de producto de SHR con vapor de agua adicional para obtener un efluente de desplazamiento de gas de agua. En la realización en la que se incluye el reactor de WGS 5, la corriente de producto de SHR se introduce a continuación a través de la conducción 4 en el reactor de WGS 5 (que puede contener una variedad de etapas o una etapa, no se muestra la realización con varias etapas) junto con vapor de agua que es introducido a través de la conducción 6 para formar hidrógeno y dióxido de carbono adicionales. El reactor 5 de WGS convierte el monóxido de carbono en dióxido de carbono con la liberación de hidrógeno adicional por reacción a alta temperatura en presencia del vapor de agua adicional. El reactor de WGS utilizado puede ser cualquier reactor de WGS conocido por los expertos en la técnica. Además, la combinación de una unidad 3 de SHR y un reactor 5 de WGS también es bien conocida por los de experiencia media en la técnica.

El producto de reacción de SHR (en el caso en el que no hay reactor de desplazamiento de gas de agua) o el producto de reacción de desplazamiento de gas de agua (de aquí en adelante producto de reacción de WGS) se introduce a continuación en una unidad 8 de PSA de H₂ vía la conducción 7 para producir hidrógeno de alta pureza. Antes de la introducción en el PSA 8 de H₂, el producto de reacción de WGS (o producto de reacción de SHR cuando no hay reactor de WGS) típicamente se enfriará a menos de 50°C y una presión en el intervalo de 13,8 a 41,4 bar (= de 200 a 600 psig). La etapa de enfriamiento se consigue típicamente vía un intercambiador de calor (no mostrado). La unidad 8 de PSA de H₂ utilizada puede ser cualquier unidad de PSA de H₂ conocida en la técnica y puede comprender de dos a doce lechos de adsorción (no mostrados) aunque se pueden utilizar más lechos de adsorción. Durante el procedimiento de producción de H₂, cada uno de los lechos de adsorción experimentará individualmente un ciclo que generalmente comprende: a) presurización con producto de hidrógeno puro, b) alimentación constante y liberación de producto de hidrógeno; c) igualación de la presión para transferir gas de los huecos rico en hidrógeno a alta presión a otro lecho a baja presión, estando el otro lecho a punto de comenzar la presurización del producto; d) despresurización a ligeramente por encima de la presión atmosférica; e) purga usando hidrógeno producto; y f) igualación de presión con otro lecho a mayor presión para aceptar gas de los huecos rico en hidrógeno. Tenga en cuenta que con respecto a los lechos múltiples, estos lechos están escalonados con respecto a su punto en el ciclo del procedimiento observado (en diferentes etapas con respecto unos de otros) con el fin de permitir un procesado continuo ininterrumpido. El tipo de adsorbentes utilizados en los lechos adsorbentes puede ser cualquier tipo de adsorbente que se conoce en la técnica para tales lechos de PSA de H₂. Preferentemente, los adsorbentes usados en el PSA de H₂ 8 incluyen, pero no están limitados a alúmina activada, carbono activado, zeolita y sus combinaciones. Como resultado de este procedimiento, se obtienen dos corrientes de gas separadas - una que es una corriente de hidrógeno gaseoso de alta pureza que se extrae vía la conducción 9 en la que se transfiere para posterior uso y/o almacenamiento y la otra corriente de gas que a menudo se denomina gas de colas de PSA de H₂ que se retira vía la conducción 10 después de la desorción de un lecho y a continuación se somete a procesado adicional. El gas de colas de PSA de H₂ extraído de los lechos de adsorción de la unidad 8 de PSA de H₂ durante las etapas de despresurización y purga indicadas anteriormente generalmente comprende dióxido de carbono, metano y monóxido de carbono y cualquier hidrógeno restante. Los lechos de adsorción se pueden despresurizar y purgar usando cualquier número de maneras que son fácilmente conocidas por los expertos en la técnica. La combinación de una unidad 8 de PSA de H₂ con una unidad 3 de SHR y un reactor 5 de WGS opcional es bien conocida por los expertos en la técnica y se representa en cada una de las realizaciones descritas aquí a continuación. Con respecto a las realizaciones descritas a continuación, el procedimiento se describirá con referencia a una unidad 3 de SHR, un reactor 5 de WGS y una unidad de PSA de H₂. Sin embargo, los expertos en la técnica reconocerán que la misma descripción es aplicable para realizaciones en las que el reactor 5 de WGS no está presente.

La siguiente etapa en el procedimiento implica la retirada de CO₂ de la corriente de gas de colas de PSA de H₂, más específicamente para la retirada de CO₂ de las corrientes de gas de colas de PSA de H₂ producidas como resultado del procedimiento 3/5/8 SHR/WGS/PSA de H₂. Están disponibles varias alternativas para la retirada de CO₂ de este gas de colas de PSA de H₂, comprendiendo cada una de estas el esquema SHR-WGS-PSA de H₂ descrito aquí

anteriormente. Las presentes realizaciones presentan alternativas a la técnica anterior que permiten la retirada de CO₂ de la corriente de gas de colas de PSA de H₂ que normalmente se usaría como combustible complementario para la unidad de SHR.

5 Como se indicó anteriormente, en el esquema estándar 3/5/8 SHR/WGS/PSA de H₂, al tratar la corriente de gas que se produce mediante el procesado a través de la unidad 3 de SHR y el reactor 5 de WGS, es posible obtener una corriente de gas que es rica en hidrógeno. Como se indicó previamente, esta corriente de gas rica en hidrógeno se inyecta a continuación en la unidad 8 de PSA de H₂ vía la conducción 7 en condiciones estándar de PSA (incluyendo temperaturas y presiones estándar) con el resultado de que se obtiene una corriente de gas de alta pureza que comprende más de alrededor de 99% de hidrógeno, preferentemente en el área de 99,9% de hidrógeno. Como resultado de someter esta corriente de gas rica en hidrógeno al procedimiento de PSA de H₂, también se obtiene una corriente de residuos que se denomina corriente de gas de colas de PSA de H₂. Durante el procedimiento de PSA de H₂, la corriente de gas de alta pureza pasa a través de los diversos lechos y se retira mientras que los componentes más pesados son adsorbidos por los adsorbentes en los lechos. La corriente de gas de colas de PSA de H₂ resultante se extrae de la unidad de PSA de H₂ vía la conducción 10 después de que la presión del lecho adsorbente se disminuye (despresurización o desorción) liberando por ello los componentes adsorbidos. El gas de colas de PSA de H₂ resultante se purga a continuación del lecho y en la presente invención se distribuye para un tratamiento posterior. La corriente de gas de colas de PSA de H₂ típicamente comprende metano, hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua, dependiendo de la cantidad presente de cada uno de ellos del gas de alimentación real utilizado para los procedimientos 3/5/8 SHR/WGS/PSA de H₂. Aunque no se desea estar restringidos por los citados intervalos reales de componentes, típicamente el gas de colas de PSA de H₂ comprende de alrededor de 30 a alrededor de 60% de CO₂, más típicamente de alrededor de 40 a alrededor de 50% de CO₂. En el pasado, independientemente de la composición, esta corriente de gas de colas de PSA de H₂ se usó típicamente como un combustible complementario para ser añadido de nuevo a la unidad 3 de SHR junto con el gas natural. Como resultado, había una pérdida de CO₂ valioso.

25 En la presente invención como se muestra en la Figura 1 y en la Figura 2, en lugar de usar la corriente de gas de colas de PSA de H₂ como combustible complementario, la corriente de gas de colas de PSA de H₂ se trata en su lugar para retirar el CO₂ presente en forma de una corriente de CO₂ de alta pureza. Este tratamiento de la corriente de gas de colas de PSA de H₂ se lleva a cabo en la primera realización de la presente invención usando una unidad 12 de PSA de CO₂ en combinación con una unidad 18 de separación de membrana. Tal como se usa aquí, la frase "unidad de PSA de CO₂" se refiere a una unidad de adsorción por oscilación de presión estándar en la que los diversos lechos adsorbentes utilizados incluyen un adsorbente que es específico para el CO₂ con el fin de permitir la selección y subsecuente retirada de CO₂ de la corriente de gas que se introduce en la unidad de PSA de CO₂. Más específicamente, la unidad de PSA utilizada como la unidad 12 de PSA de CO₂ puede incluir cualquier unidad de PSA estándar tal como la unidad de PSA utilizada para la recuperación de hidrógeno como se discute aquí anteriormente. La diferencia entre la unidad 12 de PSA de CO₂ y la unidad 8 de PSA de H₂ es que en el caso de la unidad 12 de PSA de CO₂, los adsorbentes son específicamente selectivos para CO₂, mientras que en el caso de la unidad 8 de PSA de H₂, los adsorbentes son menos específicos y son selectivos para todos los componentes con la excepción de hidrógeno dado que en la unidad 8 de PSA de H₂, el objetivo es producir una corriente de hidrógeno de alta pureza. En consecuencia, esta unidad 12 de PSA de CO₂ puede contener el mismo soporte físico que la unidad 8 de PSA de H₂, que incluye de dos a doce o más lechos de adsorción. Los expertos en la materia reconocerán que tales unidades de PSA son bien conocidas e incluyen una variedad de variaciones esquemáticas tales como números variables de lechos y el uso de una variedad de diferentes tipos de adsorbentes.

En la segunda realización de la presente invención, este tratamiento se lleva a cabo usando una unidad de PVSA de CO₂ en combinación con una unidad de separación de membrana. Tal como se usa aquí con respecto a la presente invención, el término "PVSA" se refiere a una tecnología de separación de gas no criogénica que utiliza el uso de adsorbentes para la retirada de ciertos gases de una mezcla de gases y vacío para la retirada de dichos gases de los adsorbentes. Además, tal como se usa aquí, la frase "unidad de PVSA de CO₂" se refiere a una unidad de oscilación de presión al vacío en la que se usa vacío junto con un adsorbente que es específico de CO₂ para seleccionar la retirada de CO₂ de una corriente de gas. Los de experiencia media en la técnica reconocerán que aunque es crítico que se utilice la unidad de PVSA en el procedimiento de la presente invención, la configuración real de la unidad de PVSA no es necesariamente crítica siempre que la unidad de PVSA comprenda dos o más lechos estáticos del adsorbente de zeolita (también denominados lechos de zeolita), preferentemente de dos a cuatro lechos estáticos. Por consiguiente, cualquier unidad de PVSA conocida en la técnica que incluya por lo menos una o más zeolitas como adsorbente en por lo menos dos lechos se puede usar para la unidad de PVSA de CO₂ en el procedimiento de la presente invención.

En la primera realización de la presente invención, el gas de colas de PSA de H₂ de la unidad 8 de PSA de H₂, que típicamente está a baja presión (menos de 0,7 bar (=10 psig)), se comprime primero en un compresor 11 hasta una presión deseada antes de ser alimentado a lo largo de la conducción 10 a una unidad 12 de PSA de CO₂. La presión deseada utilizada estará típicamente en el intervalo de alrededor de 1,4 bar a alrededor de 13,8 bar (= de 20 psig a alrededor de 200 psig), preferentemente de alrededor de 1,4 a alrededor de 10,3 bar (= de 20 psig a alrededor de 150 psig), incluso más preferentemente de alrededor de 3,4 a alrededor de 8,3 bar (= de 50 psig a alrededor de 120 psig). Como alternativa, esta realización también puede incluir un sistema de secador (no mostrado) que se puede

instalar justo después del compresor 11 a lo largo de la conducción 10 para retirar humedad del gas de colas de PSA de H₂. Sin embargo, la instalación de un sistema de secador entre el compresor 11 que recibe el gas de colas de PSA de H₂ y la unidad 12 de PSA de CO₂ no es crítica ya que el uso aguas abajo del CO₂ típicamente incluirá un medio para retirar la humedad del CO₂.

5 El adsorbente usado en los lechos de la unidad 12 de PSA de CO₂ serán adsorbentes seleccionados de carbones activados, geles de sílice, una o más zeolitas o cualquiera de sus combinaciones. En esta realización particular, el gas de colas de PSA de H₂ comprimido se hace pasar del compresor 11 a la unidad 12 de PSA de CO₂ en la que el CO₂ en la mezcla de gases se adsorberá sobre los adsorbentes en el uno o más lechos de la unidad 12 de PSA de CO₂. Los componentes restantes pasan sobre el uno o más lechos y salen de la unidad 12 de PSA de CO₂ vía la
10 conducción 15 en forma de una corriente de gas a alta presión pobre en CO₂. La corriente de gas de alta presión pobre en CO₂ obtenida contiene hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y metano. El CO₂ que se adsorbe sobre los adsorbentes de uno o más lechos de la unidad 12 de PSA de CO₂ se retira del adsorbente en forma de una corriente de CO₂ enriquecida por desorción de los lechos de una manera descrita aquí anteriormente con respecto a la unidad 8 de PSA de H₂. La desorción se consigue despresurizando el uno o más lechos a presión
15 ambiente, dando como resultado por ello una corriente de CO₂ gaseoso de desorción enriquecida. Esta corriente de CO₂ de desorción enriquecida, que contiene más de 90% de CO₂, se descarga vía la conducción 14 para ser procesada adicionalmente, por ejemplo, la corriente de desorción enriquecida de CO₂ se envía a una planta de licuefacción (no mostrada) para purificación adicional.

La corriente de gas a alta presión pobre en CO₂ que se obtiene de la unidad 12 de PSA de CO₂ se alimenta vía la
20 conducción 15 a una unidad 18 de separación de membrana que comprende múltiples módulos (no mostrados) que contienen membranas que son selectivas para CO₂ y H₂, estando determinado el número de módulos que se usan por el tamaño de la planta de recuperación. Aunque se puede usar cualquier membrana que sea selectiva para CO₂ y H₂, se considera que son particularmente útiles membranas tales como las de los tipos PI-C o G5 (disponibles comercialmente de MEDAL, una división de Air Liquide Advanced Technologies U.S. LLC). La configuración real de
25 la unidad de separación de membrana es tal que recibe la corriente de gas pobre en CO₂ y pasa esta corriente a través de un módulo que incluye las membranas. Con respecto a la unidad 18 de separación de membrana, mediante el uso de diferencias de presión y membranas específicas, es posible separar componentes en la corriente de gas a alta presión pobre en CO₂. La temperatura de funcionamiento de la membrana no es crítica, aunque la selectividad de CO₂ se incrementa típicamente a baja temperatura. Tal como se usa aquí, la frase "baja temperatura"
30 en lo que se refiere a la temperatura operativa de la membrana generalmente comprende un intervalo de temperatura de alrededor de 10°C a alrededor de 50°C, aunque en ciertos casos se puede utilizar un intervalo más amplio. Más específicamente, mediante el uso de diferencias de presión y membranas específicas, es posible separar la corriente de gas pobre en CO₂ en dos corrientes, obteniendo por ello una primera corriente de membrana del lado 19 de la membrana de residuos que contiene una cantidad sustancial de hidrocarburos (especialmente CH₄)
35 y CO, que dependiendo de la relación de hidrocarburos y CO en la corriente, se puede reciclar vía las conducciones 20 y 23 a la unidad 3 de SHR como combustible complementario o alternativamente comprimir en el segundo compresor 21 y reciclar vía las conducciones 20 y 22 a la unidad 3 de SHR como corriente de alimentación a añadir a la corriente de alimentación de hidrocarburo de la conducción 1. En contraste, la corriente de baja presión del lado 24 de filtrado de membrana será normalmente rica en H₂ y CO₂ que comprenderá la segunda corriente de
40 membrana. Esta segunda corriente de membrana rica en H₂ y CO₂ se puede reciclar como alimentación a la unidad 12 de PSA de CO₂ añadiéndola a la corriente de gas de colas de PSA de H₂ de la conducción 10 mediante las conducciones 25, 27 y 28 u opcionalmente volver a comprimir a la corriente 7 de alimentación que se alimentará a la unidad 8 de PSA de H₂ por las conducciones 25, 27 y 29. Por consiguiente, con la presente realización, el procedimiento propuesto convierte una cantidad máxima de CH₄ en H₂ y CO además de un producto de CO₂ de
45 grado alimentario.

La segunda realización de la presente invención como se representa en la Figura 2 es la misma que la primera realización de la presente invención con la excepción de que la unidad 12 de PSA de CO₂ se reemplaza por una
50 unidad 13 de PVSA de CO₂. La diferencia entre la PSA de CO₂ 12 y la PVSA de CO₂ 13 es que el CO₂ adsorbido se retira del lecho de adsorción con la ayuda de una bomba 16 de vacío en el procedimiento de PVSA de CO₂, en lugar de usar solo la despresurización del lecho a la presión ambiente en el procedimiento de PSA de CO₂. En esta presente realización, el gas de colas de PSA de H₂ de la unidad 8 de PSA de H₂ también se comprime en un compresor 11 a una presión deseada antes de ser alimentado a lo largo de la conducción 10 a una unidad 13 de PVSA de CO₂. Como en la primera realización, la presión deseada utilizada estará típicamente en el intervalo de
55 alrededor de 1,4 bar a alrededor de 13,8 bar (= de 20 psig a alrededor de 200 psig), preferentemente de alrededor de 2 bar a alrededor de 10,3 bar (= de 30 psig a alrededor de 150 psig), incluso más preferentemente de alrededor de 3,4 a alrededor de 8,3 bar (= de 50 psig a alrededor de 120 psig). Como en la primera realización, esta realización también puede incluir opcionalmente un sistema secador (no mostrado) que se puede instalar justo después del compresor 11 a lo largo de la conducción 10 para retirar humedad del gas de colas de PSA de H₂.

El adsorbente usado en la unidad 13 de PVSA de CO₂ serán adsorbentes seleccionados de carbones activados,
60 geles de sílice, una o más zeolitas o cualquiera de sus combinaciones. En esta realización particular, el gas de colas de PSA de H₂ comprimido pasa desde el compresor 11 a la unidad 13 de PVSA de CO₂ en la que el CO₂ en la mezcla de gases se adsorbe en los adsorbentes en el uno o más lechos de la unidad 13 de PVSA de CO₂. Los

5 componentes restantes pasan sobre uno o más lechos y salen de la unidad 13 de PVSA de CO₂ a través de la conducción 15 en forma de una corriente de gas pobre en CO₂ a alta presión. La corriente de gas de alta presión pobre en CO₂ obtenida contiene hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y metano. El CO₂ que se adsorbe sobre los adsorbentes de uno o más lechos de la unidad 13 de PVSA de CO₂ se retira del adsorbente como una corriente enriquecida en CO₂ usando una bomba de vacío para producir una corriente gaseosa de CO₂ de alta pureza. Esta corriente gaseosa de CO₂, que contiene más del 90% de CO₂, se descarga vía la conducción 14 con la ayuda de una bomba 16 de vacío para ser procesada adicionalmente, por ejemplo la corriente de CO₂ de desorción enriquecida en CO₂ se envía a una planta de licuefacción (no mostrada) para purificación adicional.

10 La corriente de gas a alta presión pobre en CO₂ que se obtiene de la unidad 13 de PVSA de CO₂ se alimenta a continuación vía la conducción 15 a la unidad 18 de separación de membrana de la misma manera que se describe con respecto a la primera realización.

La presente invención comprende adicionalmente los diversos sistemas discutidos aquí anteriormente con respecto a los procedimientos indicados.

Elementos:

- 15 1 gas de alimentación (corriente de hidrocarburo)
- 2 inyección de vapor de agua al reformador de hidrocarburo con vapor de agua
- 3 reformador de hidrocarburo con vapor de agua
- 4 conducción desde el reformador de hidrocarburo con de vapor de agua hasta el desplazamiento de gas de agua
- 20 5 desplazamiento de gas de agua
- 6 inyección de vapor de agua para el desplazamiento de gas de agua
- 7 conducción desde el desplazamiento de gas de agua a la unidad de adsorción por oscilación de presión de hidrógeno
- 8 unidad de adsorción por oscilación de presión de hidrógeno
- 25 9 conducción para la retirada de hidrógeno de alta pureza
- 10 conducción para la retirada de gas de colas de PSA de H₂
- 11 compresor
- 12 unidad de adsorción por oscilación de presión de dióxido de carbono
- 13 unidad de adsorción por oscilación de presión al vacío de dióxido de carbono
- 30 14 conducción por la que sale la corriente de dióxido de carbono de alta pureza de la unidad de adsorción por oscilación de presión de dióxido de carbono o de la unidad de adsorción por oscilación de presión al vacío de dióxido de carbono.
- 15 conducción de la que sale la corriente de gas pobre de la unidad de adsorción por oscilación de presión de dióxido de carbono.
- 35 16 bomba de vacío
- 17 conducción de gas combustible para la unidad de reformador de hidrocarburo con vapor de agua
- 18 unidad de separación de membrana
- 19 lado del residuo de la membrana
- 20 conducción desde la que sale la primera corriente de membrana de la unidad de separación de membrana
- 40 21 segundo compresor
- 22 conducción en la que se recicla la primera corriente de membrana al gas de alimentación para la unidad de reformador de hidrocarburo con vapor de agua.
- 23 conducción en la que se recicla la primera corriente de membrana directamente a la unidad de reformador de hidrocarburo con vapor de agua

ES 2 658 961 T3

- 24 lado del filtrado de la membrana
- 25 conducción desde la que sale la segunda corriente de membrana de la unidad de separación de membrana
- 26 tercer compresor
- 27 conducción en la que la segunda corriente de membrana comprimida sale del tercer compresor 27
- 5 28 conducción en la que la segunda corriente de membrana se recicla a la corriente de gas de colas de adsorción por oscilación de presión de hidrógeno a alimentar a la unidad de adsorción por oscilación de presión de dióxido de carbono o a la unidad de adsorción por oscilación de presión al vacío de dióxido de carbono
- 29 conducción en la que la segunda corriente de membrana se recicla a la corriente de alimentación a alimentar la unidad de adsorción por oscilación de presión de hidrógeno.

10

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para tratar una corriente de gas de colas de adsorción por oscilación de presión de hidrógeno que contiene hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano y agua para recuperar dióxido de carbono de alta pureza de la corriente de gas de colas, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
- a) introducir el gas de colas de adsorción por oscilación de presión de hidrógeno en un compresor para comprimir el gas de colas;
 - b) introducir el gas de colas de adsorción por oscilación de presión de hidrógeno en una de una unidad de adsorción por oscilación de presión de dióxido de carbono o una unidad de adsorción por oscilación de presión al vacío de dióxido de carbono que contiene uno o más lechos de un adsorbente seleccionado de carbono activado, geles de sílice, una o más zeolitas o cualquiera de sus combinaciones permitiendo por ello la recuperación de una corriente secundaria de dióxido de carbono gaseoso de alta pureza por adsorción del dióxido de carbono en el adsorbente y una corriente gaseosa secundaria pobre en dióxido de carbono;
 - c) permitir que la corriente gaseosa secundaria pobre en dióxido de carbono pase de la unidad de adsorción por oscilación de presión de dióxido de carbono o respectivamente de la unidad de adsorción por oscilación de presión al vacío de dióxido de carbono a una unidad de separación de membrana que incluye una membrana que es muy selectiva para hidrógeno y dióxido de carbono, teniendo dicha membrana un lado del residuo y un lado del filtrado, permitiendo la membrana la retención de metano y monóxido de carbono para formar una primera corriente de membrana en el lado del residuo de la membrana y el paso de dióxido de carbono e hidrógeno al lado del filtrado para formar una segunda corriente de membrana en el lado del filtrado de la membrana;
 - d) recomprimir la primera corriente de membrana y reciclar la primera corriente de membrana comprimida como gas de alimentación para un reformador de hidrocarburo con vapor de agua o como combustible complementario para un reformador de hidrocarburo con vapor de agua;
 - e) opcionalmente recomprimir la segunda corriente de membrana en un tercer compresor y reciclar esta segunda corriente de membrana comprimida al efluente de desplazamiento de gas de agua a introducir en la unidad de adsorción por oscilación de presión de hidrógeno o hacer pasar la segunda corriente de membrana al gas de colas de adsorción por oscilación de presión de hidrógeno a comprimir antes de ser inyectado en la unidad de adsorción por oscilación de presión de dióxido de carbono o respectivamente la unidad de adsorción por oscilación de presión al vacío de dióxido de carbono; y
 - f) retirar el dióxido de carbono que se adsorbe sobre el uno o más lechos de la unidad de adsorción por oscilación de presión de dióxido de carbono o respectivamente la unidad de adsorción por oscilación de presión al vacío de dióxido de carbono descomprimiendo el uno o más lechos para producir una corriente de dióxido de carbono gaseoso de alta pureza.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1 para recuperar hidrógeno gaseoso de alta pureza y dióxido de carbono gaseoso de alta pureza que comprende:
- i) generar un efluente rico en hidrógeno que también contiene monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano y agua de una o más alimentaciones de hidrocarburo y en un reformador de hidrocarburo con vapor de agua;
 - ii) tratar el efluente rico en hidrógeno en un reactor de desplazamiento de gas de agua para enriquecer adicionalmente el efluente rico en hidrógeno e incrementar también el contenido de dióxido de carbono en el efluente rico en hidrógeno obteniendo por ello un efluente de desplazamiento de gas de agua;
 - iii) introducir el efluente de desplazamiento de gas de agua en una unidad de adsorción por oscilación de presión de hidrógeno que tiene dos o más lechos que contienen uno o más adsorbentes que permiten la recuperación de una corriente de hidrógeno gaseoso de alta pureza y la adsorción de dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, agua y el hidrógeno restante sobre los adsorbentes en los dos o más lechos;
 - iv) retirar el hidrógeno gaseoso de alta pureza de la unidad de adsorción por oscilación de presión de hidrógeno y descargar esta corriente para uso adicional;
 - v) despresurizar los dos o más lechos que contienen el adsorbente para liberar el dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, agua y el hidrógeno restante adsorbido en ellos y producir un gas de colas de adsorción por oscilación de presión de hidrógeno;
 - vi) retirar el gas de colas de adsorción por oscilación de presión de hidrógeno de la unidad de adsorción por

oscilación de presión de hidrógeno;

en el que la retirada del CO₂ adsorbido sobre uno o más lechos de PSA de CO₂ se realiza por descompresión a vacío del uno o más lechos;

5 en el que la recompresión del primer vapor de agua de la membrana se realiza con la ayuda de un segundo compresor.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1 para recuperar hidrógeno gaseoso de alta pureza y dióxido de carbono gaseoso de alta pureza que comprende:

10 i) generar un efluente rico en hidrógeno que contiene también monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano y agua de una o más alimentaciones de hidrocarburo y en un reformador de hidrocarburo con vapor de agua;

ii) tratar el efluente rico en hidrógeno en un reactor de desplazamiento de gas de agua para enriquecer adicionalmente el efluente rico en hidrógeno e incrementar también el contenido de dióxido de carbono en el efluente rico en hidrógeno obteniendo por ello un efluente de desplazamiento de agua;

15 iii) introducir el efluente de desplazamiento de agua en una unidad de adsorción por oscilación de presión de hidrógeno que tiene dos o más lechos que contienen uno o más adsorbentes que permiten la recuperación de una corriente de hidrógeno gaseoso de alta pureza y la adsorción de dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, agua y el hidrógeno restante sobre los adsorbentes en los dos o más lechos;

20 iv) retirar el hidrógeno gaseoso de alta pureza de la unidad de adsorción por oscilación de presión de hidrógeno y descargar esta corriente para uso adicional;

v) despresurizar los dos o más lechos que contienen el adsorbente para liberar el dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, agua y el hidrógeno restante adsorbido en ellos y producir un gas de colas de adsorción por oscilación de presión de hidrógeno;

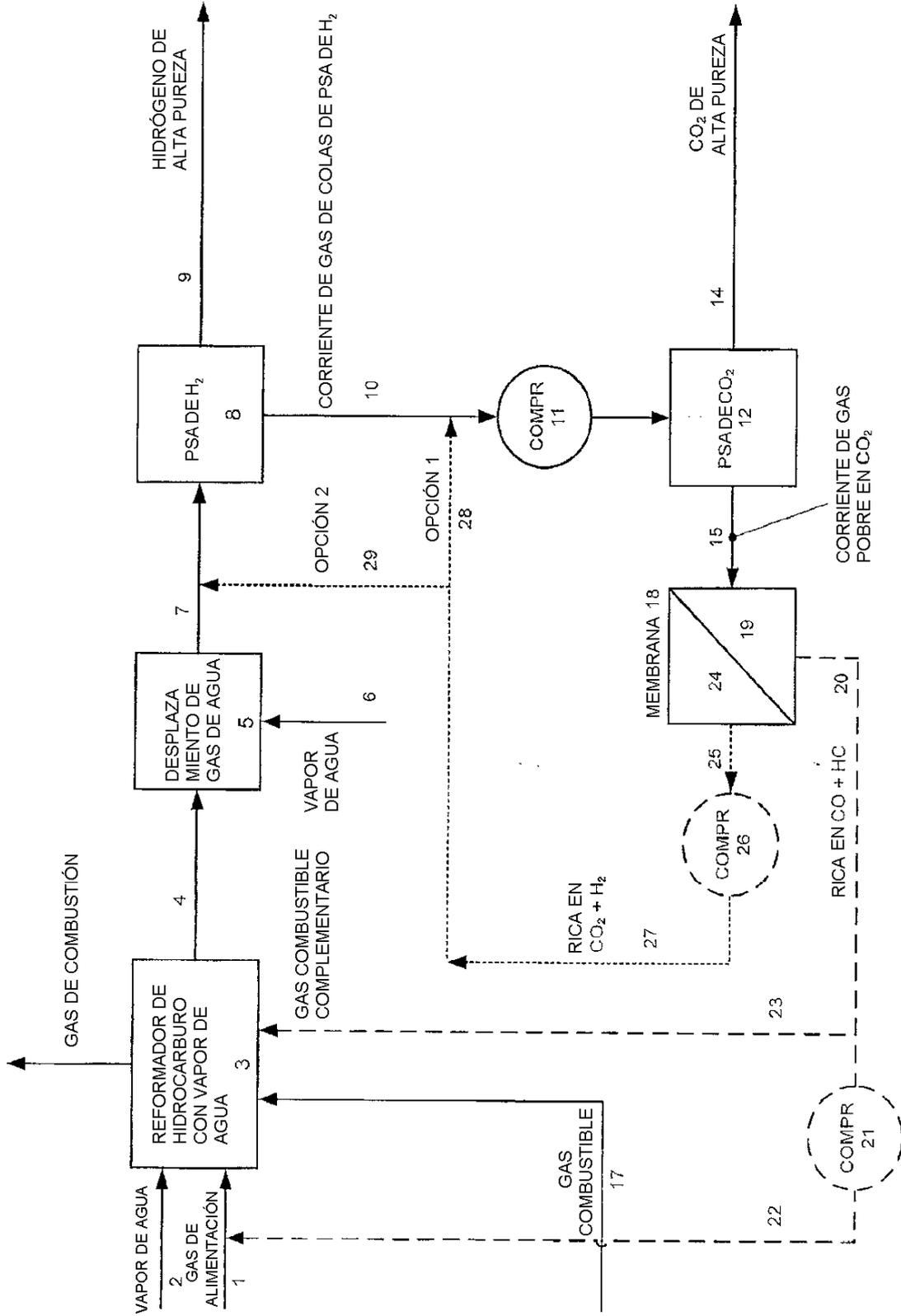
25 vi) retirar el gas de colas de adsorción por oscilación de presión de hidrógeno de la unidad de adsorción por oscilación de presión de hidrógeno

en el que la retirada del CO₂ adsorbido sobre uno o más lechos del PVSA de CO₂ se realiza usando una bomba de vacío;

en el que la recompresión del primer vapor de agua de la membrana se realiza con la ayuda de un segundo compresor.

30

S8178 Figura 1: Primera realización (caso de PSA de CO₂)



S8178 Figura 2: Segunda realización (caso de PVSA de CO₂)

