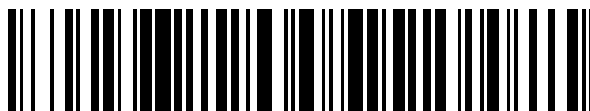


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 762 870**

51 Int. Cl.:

**C01B 3/34** (2006.01)

**C01B 3/38** (2006.01)

**C01B 3/56** (2006.01)

**C10L 3/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2016 E 16165864 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2019 EP 3085662**

54 Título: **Método y dispositivo para generar gas hidrógeno a partir de un gas hidrocarburo sulfuroso**

30 Prioridad:

**23.04.2015 NL 2014700**

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

**26.05.2020**

73 Titular/es:

**GREEN VISION HOLDING B.V. (100.0%)  
Westervoortsedijk 73  
6827 AV Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**SCHOLTEN, ANTON y  
WESTENDORP, GERARD**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 762 870 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**

Método y dispositivo para generar gas hidrógeno a partir de un gas hidrocarbónico sulfuroso

5 La invención se refiere a un método para generar gas hidrógeno a partir de una primera mezcla gaseosa sulfurosa incluyendo al menos un gas hidrocarbónico, método que incluye los pasos de

(i) proporcionar la primera mezcla gaseosa sulfurosa,

10 (ii) separar la primera mezcla gaseosa sulfurosa en una segunda mezcla gaseosa desulfurada y una tercera mezcla gaseosa sulfurosa,

(iii) guiar la segunda mezcla gaseosa separada en el segundo paso (ii) a un dispositivo de conversión para convertir la segunda mezcla gaseosa a una cuarta mezcla gaseosa sustancialmente de gas hidrógeno y gases residuales, y

15 (iv) separar la cuarta mezcla gaseosa en gas hidrógeno y gases residuales.

Tal método es conocido.

20 Generar gas hidrógeno a partir de una mezcla de gas hidrocarbónico por medio de un dispositivo de conversión tiene inconvenientes si la mezcla de gas hidrocarbónico incluye azufre o compuestos de azufre, dado que muchos de los catalizadores usuales en un dispositivo de conversión, por ejemplo, un reformador de vapor, son contaminados por azufre. Los catalizadores tolerantes al azufre pueden proporcionar una solución en algunas aplicaciones, pero no quitan el azufre y/o los compuestos de azufre que están presentes.

25 Dependiendo de su origen o tratamiento, el gas natural (GN) puede incluir un contenido de azufre del orden de magnitud de 5 vppm. Se añade, por ejemplo, tetrahidrotiofeno (THP) como odorizante a gas natural distribuido en los Países Bajos, aunque también pueden añadirse otros compuestos sulfurosos, tales como tert-butiltiol, otros tioles y sulfuro de dimetilo como odorizante. Estos compuestos de azufre se añaden en una concentración que es suficientemente baja para usar el gas natural como combustible, donde el gas de combustión puede ser emitido a la atmósfera sin problema. La concentración de compuestos de azufre añadidos es, sin embargo, demasiado alta para usar el gas natural como materia prima para la producción de gas hidrógeno adecuado para generar electricidad en una pila de combustible.

35 WO 2009/090631 A2 se refiere a un catalizador monolítico y sus usos. Este documento describe un paso de separar una primera mezcla gaseosa sulfurosa en una segunda mezcla gaseosa desulfurada y una tercera mezcla gaseosa sulfurosa. Este paso se describe como pretratamiento por secado y/o desulfuración 14. También se describe una segunda separación por medio de una segunda separación en un aparato de adsorción por oscilación de presión (PSA).

40 EP 1 146 009 A1 se refiere a un proceso integrado para la producción simultánea de gas de síntesis rico en CO e hidrógeno puro procesando una parte de una corriente de efluente procedente de un reformador primario. En este proceso, el gas natural precalentado es dirigido a un hidrogenador, en el que los compuestos de azufre orgánicos son hidrogenados a sulfuro de hidrógeno y entonces retenidos por ZnO. También se describe una segunda separación por medio de PSA.

45 Un objeto de la invención es proporcionar un método para generar gas hidrógeno a partir de una primera mezcla gaseosa sulfurosa, donde la mezcla de gas es desulfurada a una mezcla de gas producto con un contenido de azufre y/o compuesto de azufre tan bajo que esta mezcla de gas producto es adecuada como materia prima para la producción de gas hidrógeno o puede ser aplicada para generar electricidad en pilas de combustible. El método tiene que ser adecuado para aplicación continua, sin interrupciones, por ejemplo, para sustituir un adsorbente, y no debe generar residuos sólidos.

50 El método tiene que ser adecuado para desulfurar un gas con un bajo contenido de azufre, por ejemplo, 5 vppm, a un gas producto con un contenido muy bajo de azufre, por ejemplo, en el rango de ppb (partes por billón).

Este objeto se logra, y se obtienen otras ventajas, con un método del tipo según la reivindicación 1.

60 Se ha hallado que el gas natural holandés, al que se añade THT a una concentración muy baja, puede ser desulfurado con un proceso PSA según la invención a un gas producto con un contenido de azufre que está en el rango de ppb.

65 La masa de adsorción en al menos uno del segundo paso (ii) y el cuarto paso (iv) se selecciona, por ejemplo, del grupo de materiales que incluye zeolitas, carbono activo, arcillas pilareadas, estructuras organometálicas (MOFs) y material CMS (tamiz molecular de carbono).

El método es especialmente ventajoso para desulfurar gas natural distribuido, dado que la tercera mezcla gaseosa (el gas de desecho) es utilizado de forma económicamente responsable, mientras que la cantidad de azufre emitido durante la combustión del gas de desecho permanece muy por debajo del límite permisible.

5 El gas de desecho del segundo proceso PSA se utiliza, en una realización posterior, por ejemplo, para purgar el al menos único contenedor en el primer proceso PSA, pero puede ser guiado igualmente al quemador del reformador de vapor.

10 Durante el uso del gas de desecho del segundo proceso PSA como gas de purga en el primer proceso PSA, este gas de desecho es secado preferiblemente antes de ser admitido en el al menos único contenedor como gas de purga durante el primer proceso PSA.

15 La invención también se refiere a un dispositivo para generar, según el método antes descrito, gas hidrógeno a partir de una primera mezcla gaseosa sulfurosa incluyendo al menos un gas hidrocarburo, dispositivo que incluye: primeros medios de separación para separar la primera mezcla gaseosa sulfurosa en una segunda mezcla gaseosa desulfurada y una tercera mezcla gaseosa sulfurosa, medios de conversión para convertir la segunda mezcla gaseosa a una cuarta mezcla gaseosa sustancialmente de gas hidrógeno y gases residuales, y segundos medios de separación para separar la cuarta mezcla gaseosa en gas hidrógeno y gases residuales, donde los primeros medios de separación los proporciona un primer aparato de adsorción por oscilación de presión (aparato PSA) incluyendo al menos un contenedor en el que se recibe una masa de adsorción para adsorber material sulfuroso, y donde los segundos medios de separación los proporciona un segundo aparato de adsorción por oscilación de presión (aparato PSA) que incluye al menos un contenedor en el que se recibe una masa de adsorción para adsorber monóxido de carbono y dióxido de carbono, donde los medios de conversión incluyen un reformador de vapor que está provisto de un quemador para suministrar calor a dicho reformador de vapor, y se proporcionan medios para guiar la tercera mezcla gaseosa desde el al menos único contenedor y al quemador del reformador de vapor.

Por ejemplo, aquí se proporcionan medios para guiar gas de desecho desde el al menos único contenedor del segundo aparato PSA y al quemador del reformador de vapor.

30 En una realización posterior se proporcionan medios para guiar gas de desecho desde el al menos único contenedor del segundo aparato PSA al al menos único contenedor del primer aparato PSA para su purga.

En una realización ventajosa, aquí se proporcionan medios para secar el gas de desecho procedente del segundo aparato PSA.

35 La invención se explicará más adelante en base a realizaciones ejemplares, con referencia a los dibujos.

En los dibujos

40 La figura 1 es una vista esquemática de una primera realización de un método y dispositivo según la invención para generar gas hidrógeno a partir de una mezcla gaseosa sulfurosa.

Y la figura 2 es una vista esquemática de una segunda realización de un método y dispositivo según la invención para generar gas hidrógeno a partir de una mezcla gaseosa sulfurosa.

45 Los componentes correspondientes se designan en las figuras con los mismos números de referencia.

La figura 1 es una vista esquemática de un método y dispositivo 40 para generar gas hidrógeno a partir de una mezcla gaseosa sulfurosa, con un reformador de vapor 30, un primer aparato PSA 10 y un segundo aparato PSA 20.

50 El primer aparato PSA 10 incluye cuatro contenedores 1, 2, 3, 4, teniendo cada uno un lecho de adsorción con una masa de adsorción 5 de material de adsorción de azufre, por ejemplo, una zeolita, carbono activo, arcillas pilareadas, estructuras organometálicas (MOFs) o material CMS (tamiz molecular de carbono), y una entrada 6 y una salida 7. Los contenedores 1, 2, 3, 4 están conectados a cuatro conductos paralelos, es decir, un conducto de distribución 8 para la mezcla gaseosa sulfurosa (por ejemplo, gas natural al que se ha añadido un odorizante sulfuroso) para separación, un colector 9 para el gas producto separado (metano), un colector 11 para el gas de desecho separado (metano sulfuroso), y un conducto de distribución 12 para igualación y limpieza de gas. En cada uno de los conductos 8, 9, 11, 12 para cada uno de los respectivos contenedores 1, 2, 3, 4 hay una válvula de alimentación 13, una válvula de producto 14, una válvula de gas de desecho 15 y una válvula de igualación y limpieza 16.

60 El reformador de vapor 30 está acoplado en su entrada a un colector 9 y a un conducto de vapor 29 que está acoplado mediante un primer intercambiador de calor 25 y un segundo intercambiador de calor 27 a un conducto de agua 31. El colector 11 conduce mediante una válvula sin retorno 22 a un contenedor de almacenamiento 23 para gas de desecho y conduce mediante un aparato reductor de presión 21, válvulas 26 y una válvula de control 18 para suministrar gas de desecho a un quemador 28 para calentar el reformador de vapor 30. El contenedor de

almacenamiento 23 está acoplado a un conducto de retorno 34, que igualmente conduce mediante un aparato reductor de presión 24, válvulas 26 y una válvula de control 18 al quemador 28 para suministrar gas de desecho. El quemador 28 está acoplado a un conducto de suministro 33 para aire. Un conducto de descarga 32 para los gases de combustión del quemador 28 conduce mediante el primer intercambiador de calor 25 al exterior para emitir gas de combustión con un contenido de azufre que, si se utiliza gas natural como mezcla gaseosa para separación, está muy por debajo de los límites legalmente permisibles y ecológicamente responsables. Una mezcla de gas producto procedente del primer aparato PSA 10 que es suministrada mediante el colector 9 y vapor que es suministrado mediante el conducto de vapor 29 es convertida en el reformador de vapor 30 a una mezcla caliente rica en hidrógeno con monóxido de carbono, dióxido de carbono y metano no convertido. Un conducto de transporte 35 para esta última mezcla gaseosa conduce mediante el segundo intercambiador de calor 27 y un refrigerador 19 a un conducto de distribución 8' del segundo aparato PSA 20.

El segundo aparato PSA 20 incluye igualmente cuatro contenedores 1', 2', 3', 4', teniendo cada uno un lecho de adsorción, por ejemplo, una masa de adsorción 5' de una zeolita, carbono activo, arcillas pilareadas, estructuras organometálicas (MOFs) o material CMS (tamiz molecular de carbono), y una entrada 6' y una salida 7'. Los contenedores 1', 2', 3', 4' están conectados a cuatro conductos paralelos, es decir, el conducto de distribución 8' antes indicado, un colector 9' para el gas producto separado (gas hidrógeno), un colector 11' para el gas de desecho separado (monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano y gas hidrógeno), y un conducto de distribución 12' para igualación y limpieza de gas. En cada uno de los conductos 8', 9', 11', 12' para cada uno de los respectivos contenedores 1', 2', 3', 4' hay una válvula de alimentación 13', una válvula de producto 14', una válvula de gas de desecho 15' y una válvula de igualación y limpieza 16'. El colector 9' para el gas producto separado conduce mediante una válvula de control 18 a un contenedor de almacenamiento de producto 17. El colector 11' para el gas de desecho separado conduce mediante una válvula sin retorno 22 a un contenedor de almacenamiento 23 para gas de desecho, e igualmente conduce mediante un aparato reductor de presión 21', válvulas 26 y una válvula de control 18 al quemador 28.

La figura 2 es una vista esquemática de un segundo método y dispositivo 50 para generar gas hidrógeno a partir de una mezcla gaseosa sulfurosa, con un reformador de vapor 30, un primer aparato PSA 10 y un segundo aparato PSA 20.

El reformador de vapor 30, el primer aparato PSA 10 y el segundo aparato PSA 20 corresponden a los aparatos correspondientes del dispositivo 40 representado en la figura 1. Una diferencia importante es que el colector 11' del segundo aparato PSA 20, que está conectado mediante una válvula sin retorno 22 al contenedor de almacenamiento 23, está acoplado igualmente directamente mediante un primer aparato reductor de presión 21 o indirectamente mediante el contenedor de almacenamiento 23 y un segundo aparato reductor de presión 24, mediante válvulas 26 y una válvula de control 18 al conducto de distribución 12 para la igualación y limpieza de gas del primer aparato PSA 10. Una segunda diferencia, vinculada a la primera, es que el colector 11 para el gas de desecho del primer aparato PSA 10 no está acoplado al contenedor de almacenamiento 23. El dispositivo 50 proporciona la ventaja de que los contenedores 1, 2, 3, 4 del primer aparato PSA 10 pueden ser purgados y limpiados de manera especialmente efectiva usando el gas de desecho del segundo aparato PSA 20, que es purificado en gran medida de los compuestos de azufre y/o sulfurosos, como gas de purga en el primer aparato PSA 10.

REIVINDICACIONES

1. Método para generar gas hidrógeno a partir de una primera mezcla gaseosa sulfurosa incluyendo al menos un gas hidrocarbano, incluyendo el método los pasos de
- 5 (i) proporcionar la primera mezcla gaseosa sulfurosa,
- (ii) separar la primera mezcla gaseosa sulfurosa en una segunda mezcla gaseosa desulfurada y una tercera mezcla gaseosa sulfurosa,
- 10 (iii) guiar la segunda mezcla gaseosa separada en el segundo paso (ii) a un dispositivo de conversión para convertir la segunda mezcla gaseosa a una cuarta mezcla gaseosa sustancialmente de gas hidrógeno y gases residuales, y
- (iv) separar la cuarta mezcla gaseosa en gas hidrógeno y gases residuales, donde
- 15 el paso (ii) de separar la primera mezcla gaseosa sulfurosa se realiza con un primer proceso de absorción por oscilación de presión (proceso PSA), donde la primera mezcla gaseosa es admitida a al menos un contenedor (1, 2, 3, 4) en el que se recibe una masa de adsorción (5) para adsorber material sulfuroso, y
- 20 el paso (iv) de separar la cuarta mezcla gaseosa en gas hidrógeno y gases residuales se realiza con un segundo proceso de absorción por oscilación de presión (proceso PSA), donde la cuarta mezcla gaseosa es admitida a al menos un contenedor (1', 2', 3', 4'), en el que se recibe una masa de adsorción (5') para adsorber al menos monóxido de carbono y dióxido de carbono, para separar la cuarta mezcla gaseosa en gas hidrógeno y un gas de desecho, y donde
- 25 el dispositivo de conversión incluye un reformador de vapor (30) que está provisto de un quemador (28) para suministrar calor a dicho reformador de vapor (30), **caracterizado por** un paso (v) de guiar la tercera mezcla gaseosa separada en el segundo paso (ii) desde el al menos único contenedor (1, 2, 3, 4) y al quemador (28) del reformador de vapor (30).
- 30 2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado por** un paso (vi) de guiar gas de desecho procedente del segundo proceso PSA al quemador (28) del reformador de vapor (30).
3. Método según alguna de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por** un paso (vii) de purgar el al menos único contenedor (1, 2, 3, 4) en el primer proceso PSA con gas de desecho procedente del segundo proceso PSA.
- 35 4. Método según la reivindicación 3, **caracterizado por** el secado del gas de desecho procedente del segundo proceso PSA antes del paso (vii) de purga.
- 40 5. Método según alguna de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la masa de adsorción (5, 5') se selecciona del grupo de materiales que incluye zeolitas, carbono activo, arcillas pilareadas, estructuras organometálicas (MOFs) y material CMS (tamiz molecular de carbono).
- 45 6. Dispositivo (40, 50) para generar gas hidrógeno a partir de una primera mezcla gaseosa sulfurosa incluyendo al menos un gas hidrocarbano, incluyendo
- primeros medios de separación para separar la primera mezcla gaseosa sulfurosa en una segunda mezcla gaseosa desulfurada y una tercera mezcla gaseosa sulfurosa,
- 50 medios de conversión para convertir la segunda mezcla gaseosa en una cuarta mezcla gaseosa sustancialmente de gas hidrógeno y gases residuales, y
- segundos medios de separación para separar la cuarta mezcla gaseosa en gas hidrógeno y gases residuales, donde
- 55 los primeros medios de separación los proporciona un primer aparato de adsorción por oscilación de presión (10) (aparato PSA (10)) incluyendo al menos un contenedor (1, 2, 3, 4) en el que se recibe una masa de adsorción (5) para adsorber material sulfuroso, y
- los segundos medios de separación los proporciona un segundo aparato de adsorción por oscilación de presión (20) (aparato PSA (20)) incluyendo al menos un contenedor (1', 2', 3', 4') en el que se recibe una masa de adsorción (5') para adsorber monóxido de carbono y dióxido de carbono, **caracterizado porque**
- 60 los medios de conversión incluyen un reformador de vapor (30) que está provisto de un quemador (28) para suministrar calor a dicho reformador de vapor (30), y
- 65

se han previsto medios (11, 21, 26, 28) para guiar la tercera mezcla gaseosa desde el al menos único contenedor (1, 2, 3, 4) y al quemador (28).

5 7. Dispositivo (50) según la reivindicación 6, **caracterizado porque** se proporcionan medios (11', 21', 26, 18; 11', 22, 23, 34, 21) para guiar gas de desecho desde el al menos único contenedor (1', 2', 3', 4') del segundo aparato PSA (20) y al quemador (28) del reformador de vapor (30).

10 8. Dispositivo (50) según alguna de las reivindicaciones 6-7, **caracterizado porque** se proporcionan medios (11', 21, 26, 18; 11', 22, 23, 24) para guiar el gas de desecho desde el al menos único contenedor (1', 2', 3', 4') del segundo aparato PSA (20) y al al menos único contenedor (1, 2, 3, 4) del primer aparato PSA (10) para su purga.

9. Dispositivo (40, 50) según la reivindicación 6, **caracterizado porque** se proporcionan medios para secar el gas de desecho procedente del segundo aparato PSA.

15 10. Dispositivo (40, 50) según alguna de las reivindicaciones 6-9, **caracterizado porque** la masa de adsorción (5, 5') se selecciona del grupo de materiales que incluye zeolitas, carbono activo, arcillas pilareadas, estructuras organometálicas (MOFs) y material CMS (tamiz molecular de carbono).

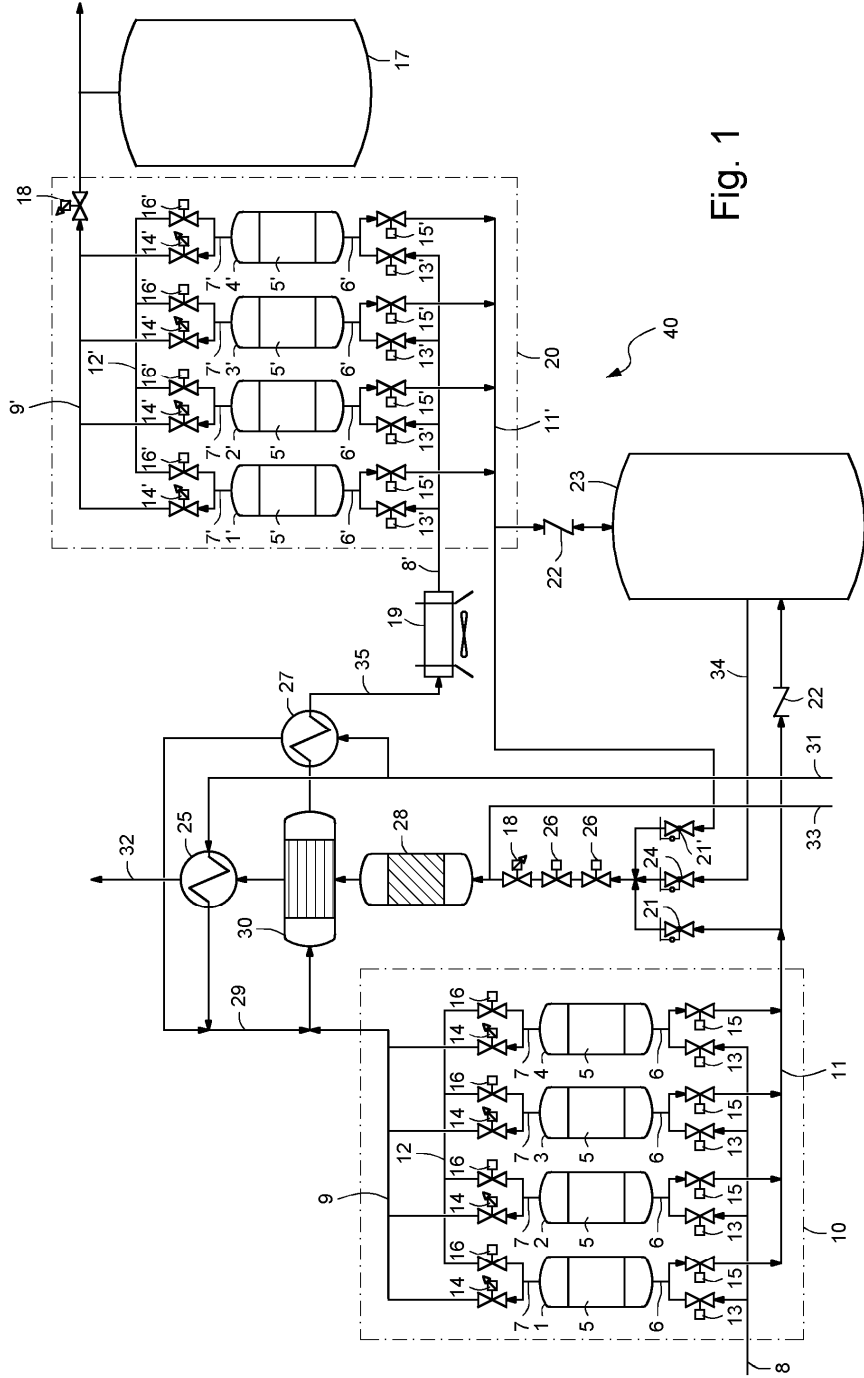


Fig. 1

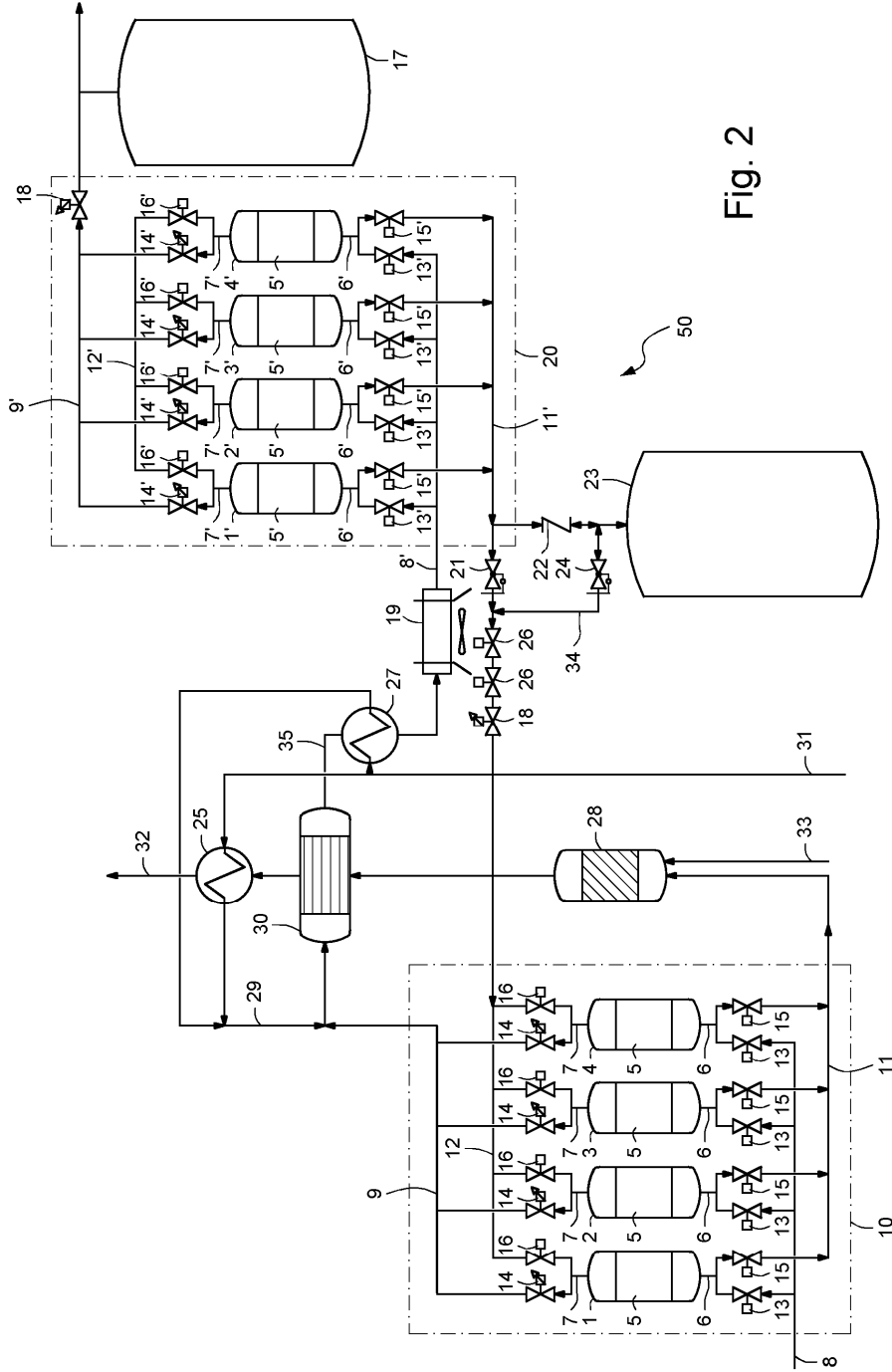


Fig. 2