

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 176**

51 Int. Cl.:

C01B 3/38 (2006.01)

C25B 1/00 (2006.01)

C25B 15/08 (2006.01)

C01B 32/40 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.02.2017 PCT/EP2017/053765**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.08.2017 WO17144403**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.02.2017 E 17705900 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2019 EP 3419929**

54 Título: **Proceso de producción de monóxido de carbono optimizado mediante SOEC**

30 Prioridad:

26.02.2016 DK 201600122

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

24.06.2020

73 Titular/es:

**HALDOR TOPSØE A/S (100.0%)
Haldor Topsøes Allé 1
2800 Kgs. Lyngby, DK**

72 Inventor/es:

WENE, HENRIK C.O.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 769 176 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

Proceso de producción de monóxido de carbono optimizado mediante SOEC

5 Esta invención pertenece al campo de la electrolisis realizada en pilas de células de electrolisis de óxido sólido (SOEC). Una célula de electrolisis de óxido sólido es una célula de combustible de óxido sólido (SOFC) que se hace funcionar en modo inverso, que usa un electrolito de óxido sólido o cerámico para producir, por ejemplo, gas de hidrógeno y oxígeno mediante la electrolisis de agua. Comprende un núcleo de SOEC en el que está alojada la pila de SOEC junto con entradas y salidas para gases de proceso. El gas de alimentación, denominado a menudo gas combustible, se conduce a la parte de cátodo de la pila, desde donde se extrae el gas de producto de la electrolisis. La parte de ánodo de la pila se denomina también lado de oxígeno, porque en este lado se produce oxígeno.

15 La presente invención se refiere a la producción de monóxido de carbono (CO) en plantas de CO basadas en reformado con vapor con respecto a un proceso para producir monóxido de carbono (CO) a partir de dióxido de carbono (CO₂) en una célula de electrolisis de óxido sólido (SOEC) o pila de SOEC, en la que se conduce CO₂ al lado de combustible de la pila con una corriente aplicada y se transporta el oxígeno en exceso al lado de oxígeno de la pila, usando opcionalmente aire o nitrógeno para lavar el lado de oxígeno, y en la que la corriente de producto de la SOEC, que contiene CO mezclado con CO₂, se somete a un proceso de separación.

20 En la presente invención, la pila o pilas de SOEC refuerza(n) la producción de CO en instalaciones que producen CO basadas en reformado con vapor existentes funcionando por medio de gas de síntesis reformado con vapor y la posterior purificación de CO criogénica o por membrana.

25 La producción de CO mediante reformado con vapor proporciona una producción conjunta de hidrógeno que puede tener un valor alto o bajo dependiendo de las circunstancias locales. En los casos en los que el hidrógeno tiene un valor bajo, la producción de hidrógeno puede suprimirse usando materia prima con una relación C/H alta tal como una nafta, haciendo funcionar el reformador a una relación S/C baja y/o temperatura alta, recirculando el CO₂ desde la unidad de retirada de CO₂ y/o añadiendo CO₂ de importación.

30 Sin embargo, debido a la potencial formación de carbono creciente en los catalizadores de reformado, se conoce ampliamente que para cualquier materia prima dada hay un límite de hasta cómo de bajo puede llevarse la relación H₂/CO en un reformador con vapor aplicando los trucos anteriores. En consecuencia, la naturaleza fija un límite de cuánto CO puede producir un reformador de un tamaño dado antes de que se desarrolle la formación de carbono o se alcancen las limitaciones de transferencia de calor del equipo. En los casos en los que se necesita una capacidad de CO adicional, cuando se ha alcanzado este punto la única opción para producir CO adicional es añadir capacidad de reformado con vapor. La adición de capacidad de reformado normalmente solo es factible en incrementos relativamente grandes para conseguir una economía de escala razonable, la carga sobre las secciones restantes de la planta de gas de síntesis aumenta linealmente (o más si se aplica reformado HEX) con la capacidad de reformado añadida añadiendo coste, tiempo y complicación de modernización de una instalación existente. Por consiguiente, las oportunidades de negocio de CO incrementales tienen que ser de tamaño suficiente para alcanzar la economía de escala necesaria para la viabilidad de una nueva planta de gas de síntesis o la descongestión de la instalación existente.

45 Se conoce que el CO puede producirse a partir de CO₂ mediante electrolisis. Así, el documento US 2007/0045125 A1 describe un método para preparar gas de síntesis (gas de síntesis que comprende monóxido de carbono e hidrógeno) a partir de dióxido de carbono y agua usando una célula electroquímica que conduce sodio. El gas de síntesis también se produce mediante la electrolisis conjunta de dióxido de carbono y vapor en una célula de electrolisis de óxido sólido.

50 El documento EP 0307843 da a conocer cómo se producen y se recuperan hidrógeno sustancialmente puro y monóxido de carbono de alta pureza a partir de una composición de gas rica en metano, tal como gas natural, sometiendo tal composición a reformado con vapor en una primera fase en condiciones relativamente suaves, seguido de reformado oxidativo secundario del reformado primario así obtenido efectuando la conversión del metano residual en el mismo a óxidos de carbono. El reformado secundario, compuesto principalmente de hidrógeno, CO y CO₂, se somete a una secuencia novedosa de operaciones para la separación de estos componentes individuales. El CO₂ se retira en primer lugar mediante absorción con disolvente, seguido de una adsorción selectiva para la separación de CO de la mezcla de gas liberado de CO₂ con una recuperación concomitante de producto de hidrógeno de una pureza del 98 + como efluente no sorbido. Cantidades traza a pequeñas de monóxido de carbono no deseado en el producto de hidrógeno así recuperado pueden convertirse mediante metanación catalítica.

60 En el documento EP 2873939 se describe un proceso para producir al menos dióxido de carbono y monóxido de carbono a partir de un gas de alimentación que contiene dióxido de carbono, hidrógeno y monóxido de carbono; comprende separar al menos parte del dióxido de carbono del gas de alimentación comprimido mediante destilación y/o condensación parcial produciendo un producto de dióxido de carbono y una corriente empobrecida en dióxido de carbono, tratar la corriente empobrecida en dióxido de carbono en una unidad de tratamiento para producir una corriente de alimentación que contiene monóxido de carbono e hidrógeno, menos rica en dióxido de carbono que la

corriente empobrecida en dióxido de carbono y alimentar al menos parte de la corriente de alimentación que contiene monóxido de carbono e hidrógeno a una unidad de separación que funciona a temperaturas criogénicas para producir un producto de monóxido de carbono.

5 El documento US 8.138.380 B2 describe un método medioambientalmente beneficioso de producción de metanol mediante la conversión reductora de dióxido de carbono, incluyendo dicho método una etapa en la que se reduce dióxido de carbono recirculado a monóxido de carbono en una célula electroquímica.

10 Por el documento US 2008/0023338 A1 se conoce un método para producir al menos un componente de gas de síntesis mediante electrolisis a alta temperatura. Los componentes de gas de síntesis hidrógeno y monóxido de carbono pueden formarse mediante la descomposición de dióxido de carbono y agua o vapor en una célula de electrolisis de óxido sólido para formar monóxido de carbono e hidrógeno, una porción de los cuales puede hacerse reaccionar con dióxido de carbono para formar monóxido de carbono utilizando la denominada reacción de desplazamiento de agua-gas (WGS) inversa.

15 El documento US 2012/0228150 A1 describe un método de descomposición de CO₂ en C/CO y O₂ en un proceso continuo usando electrodos de ferritas deficientes en oxígeno (ODF) integradas con un electrolito de YSZ. Los electrodos de ODF pueden mantenerse activos aplicando un pequeño sesgo de potencial a través de los electrodos. El CO₂ y el agua también pueden someterse a electrolisis simultáneamente para producir gas de síntesis (H₂ + CO) y O₂ de manera continua. De ese modo, el CO₂ puede transformarse en una fuente de combustible valiosa permitiendo un uso neutro de CO₂ de combustibles hidrocarbonados.

20 Finalmente, el documento US 8.366.902 B2 describe métodos y sistemas para producir gas de síntesis utilizando calor de la conversión termoquímica de un combustible carbonáceo para respaldar la descomposición de agua y/o dióxido de carbono usando una o más células de electrolisis de óxido sólido. La descomposición simultánea de dióxido de carbono y agua o vapor mediante una o más células de electrolisis de óxido sólido puede emplearse para producir hidrógeno y monóxido de carbono.

25 Además de las patentes y solicitudes de patente mencionadas anteriormente, el concepto de someter a electrolisis CO₂ en células de electrolisis de óxido sólido se describe en "Modeling of a Solid Oxide Electrolysis Cell for Carbon Dioxide Electrolysis", una publicación de Meng Ni de la Universidad Politécnica de Hong Kong, y también por Sune Dalgaard Ebbesen y Mogens Mogensen en un artículo titulado "Electrolysis of Carbon Dioxide in Solid Oxide Electrolysis Cells", Journal of Power Sources 193, 349-358 (2009).

30 Específicamente, la invención que reivindicamos es la descongestión por SOEC de plantas de CO basadas en reformado con vapor posibilitando que el operador/propietario explote las oportunidades de negocio de CO incrementales superando su capacidad de producción de CO actual con una inversión y tiempo de parada relativamente pequeños. La SOEC funciona con CO₂ a baja presión (preferiblemente el escape de la unidad de retirada de CO₂, ya que está libre de contaminantes de catalizador, mientras que el CO₂ de importación podría contener contaminantes) y convierte el 5-99% del mismo en CO. La ventaja es que la carga de compresión de CO₂ y de generación de gas de síntesis está inalterada, es decir no se requiere ninguna modificación ni inversión.

35 La carga sobre la unidad de retirada de CO₂ aumenta, pero mucho menos en comparación con la capacidad de reformado adicional, así que solo se requieren modificaciones/inversión/tiempo de parada pequeños. El aumento de carga sobre el secador y la unidad de purificación de CO está limitado esencialmente al CO extra (+ niveles bajos de H₂, N₂ posiblemente en el producto de SOEC), es decir probablemente no se requieren modificaciones/inversiones/tiempo de parada o solo pequeños.

40 El proceso de electrolisis en la SOEC requiere una temperatura de funcionamiento de entre 650 y 850°C. Dependiendo de las condiciones de funcionamiento específicas, la configuración de la pila y la integridad de la pila, la operación global puede consumir calor (es decir ser endotérmica), puede ser termoneutra o puede generar calor (es decir ser exotérmica). Cualquier operación llevada a cabo a temperaturas altas de este tipo también conduce a una pérdida de calor significativa. Esto significa que normalmente requerirá calentamiento externo para alcanzar y mantener la temperatura de funcionamiento deseada.

45 Cuando la operación se lleva a cabo a una corriente suficientemente grande en la pila de SOEC, eventualmente se generará el calor necesario, pero al mismo tiempo aumentará la degradación de la pila. Por tanto, en otra realización del proceso se usan calentadores externos para calentar el gas de entrada en el lado de oxígeno y el lado de combustible con el fin de suministrar calor a la pila de SOEC, mitigando de ese modo este problema. Tales calentadores externos también son útiles durante el arranque, ya que proporcionan calor para ayudar a la SOEC a alcanzar su temperatura de funcionamiento. Las temperaturas de gas de alimentación adecuadas estarían alrededor de 700 a 850°C. Los calentadores externos pueden ser eléctricos, pero también pueden usarse calentadores externos alimentados con líquido o gas.

50 Además de usar calentadores de gas de entrada para obtener la temperatura de funcionamiento necesaria, el gas de escape caliente en el lado de oxígeno y el lado de combustible puede utilizarse para calentar el gas de entrada.

Esta es otra manera de mantener una temperatura de funcionamiento adecuada para la SOEC y al mismo tiempo reducir la carga sobre los calentadores. Por tanto, incorporando un intercambiador de calor de efluente de alimentación tanto en el lado de oxígeno como en el lado de combustible se mitigan adicionalmente los problemas relacionados con el funcionamiento a alta temperatura y la pérdida de calor. Según la naturaleza del funcionamiento de la SOEC, se transfiere masa (O_2) del lado de combustible al lado de oxígeno, lo que conduce a una limitación de la temperatura máxima que puede alcanzarse en el intercambiador de calor de efluente de alimentación en el lado de combustible solo. Como consecuencia de esto, habrá un aumento de masa a través de la SOEC en el lado de oxígeno, lo que conduce a la creación de un exceso de calor en la corriente de salida de oxígeno de la SOEC. Esto conduce a su vez también a un exceso de calor en la corriente de salida del intercambiador de calor de efluente de alimentación en el lado de oxígeno. Por tanto, con el fin de utilizar este calor en exceso en el lado de oxígeno, se implementa un tercer intercambiador de calor de efluente de alimentación, transfiriendo dicho tercer intercambiador de calor del lado de salida caliente del intercambiador de calor de efluente de alimentación en el lado de oxígeno a la entrada fría del intercambiador de calor de efluente de alimentación en el lado de combustible. Usando traceado eléctrico en combinación con aislamiento de alta temperatura en las tuberías de conexión entre los calentadores y los intercambiadores de calor así como entre los intercambiadores de calor, los calentadores y la pila, puede conservarse adicionalmente el nivel de temperatura deseado en la pila de SOEC.

Características de la invención

La presente invención proporciona un proceso para producir dióxido de carbono según la reivindicación 1. Las realizaciones adicionales de la invención se dan a conocer en las reivindicaciones dependientes 2 a 13.

Descripción de los dibujos

La invención se ilustra adicionalmente mediante los dibujos adjuntos que muestran ejemplos de realizaciones de la invención.

La Fig. 1 muestra un diagrama del proceso según una realización de la invención, y

la Fig. 2 muestra un diagrama del proceso según otra realización de la invención.

Números de posición

- 01. corriente de alimentación
- 02. etapa de generación de gas de síntesis
- 03. primera corriente de gas de síntesis.
- 04. etapa de retirada de CO_2 .
- 05. corriente de recirculación de CO_2 .
- 06. segunda corriente de gas de síntesis.
- 07. etapa de purificación de CO.
- 08. unidad de SOEC.
- 09. corriente de CO_2 .
- 10. corriente de importación de CO_2 .

El diagrama en la Fig. 1 muestra el proceso de producción de CO según una realización de la invención. Una corriente de alimentación, 01, que comprende una alimentación de gas natural y/o nafta se conduce a la etapa de generación de gas de síntesis, 02, en la que se transforma en gas de síntesis mediante una reacción catalítica. La primera corriente de gas de síntesis generada de este modo, 03, se conduce entonces a la etapa de retirada de CO_2 , que genera una corriente de recirculación de CO_2 que se recircula de vuelta a la corriente de alimentación por medio de un compresor de recirculación de CO_2 y una segunda corriente de gas de síntesis, 06, que se hace pasar adicionalmente a la etapa de purificación de CO, 07, a través del secador de gas de síntesis. Se forma una corriente de producto de CO a partir de la segunda corriente de gas de síntesis mediante la reacción que tiene lugar en la etapa de purificación de CO.

Para aumentar la eficiencia de este proceso conocido se añade una unidad de SOEC al proceso, que genera CO a partir de CO_2 . En la presente realización, la unidad de SOEC se alimenta mediante al menos una parte de la corriente de recirculación de CO_2 que se genera en la etapa de retirada de CO_2 . El CO generado en la SOEC se

5 alimenta entonces de vuelta a la primera corriente de gas de síntesis, aumentado de ese modo la concentración de CO de esta corriente y aumentado la capacidad de producción de CO global del proceso existente. Como la capacidad del proceso existente está aumentada, puede ser viable aplicar una corriente de importación de CO₂, 10, al sistema, que puede alimentarse a la corriente de recirculación de CO₂. Por consiguiente, la presente invención es muy adecuada para modernizar plantas de producción de CO existentes, aumentando su capacidad de producción de CO sin un reemplazo de equipo importante.

10 En la realización de la invención según la Fig. 2, la unidad de SOEC se alimenta directamente mediante la corriente de importación de CO₂. Esta realización puede ser ventajosa ya que requiere un mínimo de tuberías y de modernización de la planta existente.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un proceso para producir monóxido de carbono (CO) a partir de una corriente de alimentación (01) que comprende dióxido de carbono (CO₂) y gas natural y/o nafta, comprendiendo el proceso
- una etapa de generación de gas de síntesis (02) que comprende reformado con vapor, en la que se genera una primera corriente de gas de síntesis (03) a partir de la corriente de alimentación,
 - 10 • una etapa de retirada de CO₂ (04), en la que al menos una parte del CO₂ se retira de la primera corriente de gas de síntesis y la corriente de recirculación de CO₂ generada de ese modo (05) se recircula de vuelta a la etapa de generación de gas de síntesis, y se genera una segunda corriente de gas de síntesis (06) en dicha etapa de retirada de CO₂, y
 - 15 • una etapa de purificación de CO (07), en la que se genera CO a partir de la segunda corriente de gas de síntesis,
- 20 en el que el proceso comprende además una unidad de células de electrolisis de óxido sólido (SOEC) (08) que se alimenta mediante una corriente de CO₂ (09), la unidad de SOEC genera CO que se alimenta de vuelta a la primera corriente de gas de síntesis, elevando de ese modo la concentración de CO en la primera corriente de gas de síntesis.
- 25 2.- Un proceso según la reivindicación 1, en el que la corriente de CO₂ que se alimenta a la unidad de SOEC es una corriente de derivación de recirculación que comprende al menos una parte de dicha corriente de recirculación de CO₂.
- 30 3.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una corriente de importación de CO₂ (10) que se alimenta a la etapa de generación de gas de síntesis.
- 35 4.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una corriente de importación de CO₂ que se alimenta a la unidad de SOEC.
- 40 5.- Un proceso según la reivindicación 2, en el que la unidad de SOEC comprende un compresor adaptado para posibilitar que la corriente de derivación de recirculación de CO₂ supere la diferencia de presión con respecto a la corriente de recirculación de CO₂, a través de la unidad de SOEC y tuberías y de vuelta a la primera corriente de gas de síntesis.
- 45 6.- Un proceso según la reivindicación 5, en el que la unidad de SOEC comprende una válvula de reducción de presión aguas abajo de la corriente de recirculación de CO₂ para proteger la unidad de SOEC frente a una presión excesiva.
- 50 7.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la unidad de SOEC convierte el 5 - 99% del CO₂ alimentado a la unidad de SOEC en CO.
- 55 8.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la unidad de SOEC convierte el 20 - 60% del CO₂ alimentado a la unidad de SOEC en CO.
- 60 9.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la presión de la primera corriente de gas de síntesis es de 2 - 25 bar(g).
- 10.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la presión de la primera corriente de gas de síntesis es de 15 - 25 bar(g).
- 11.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la presión de la corriente de recirculación de CO₂ es de 0 - 5 bar(g).
- 12.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de generación de gas de síntesis comprende hidrogenación, desulfuración, reformado previo y reformado.
- 13.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de purificación de CO comprende purificación de CO criogénica o por membrana.

Fig. 1

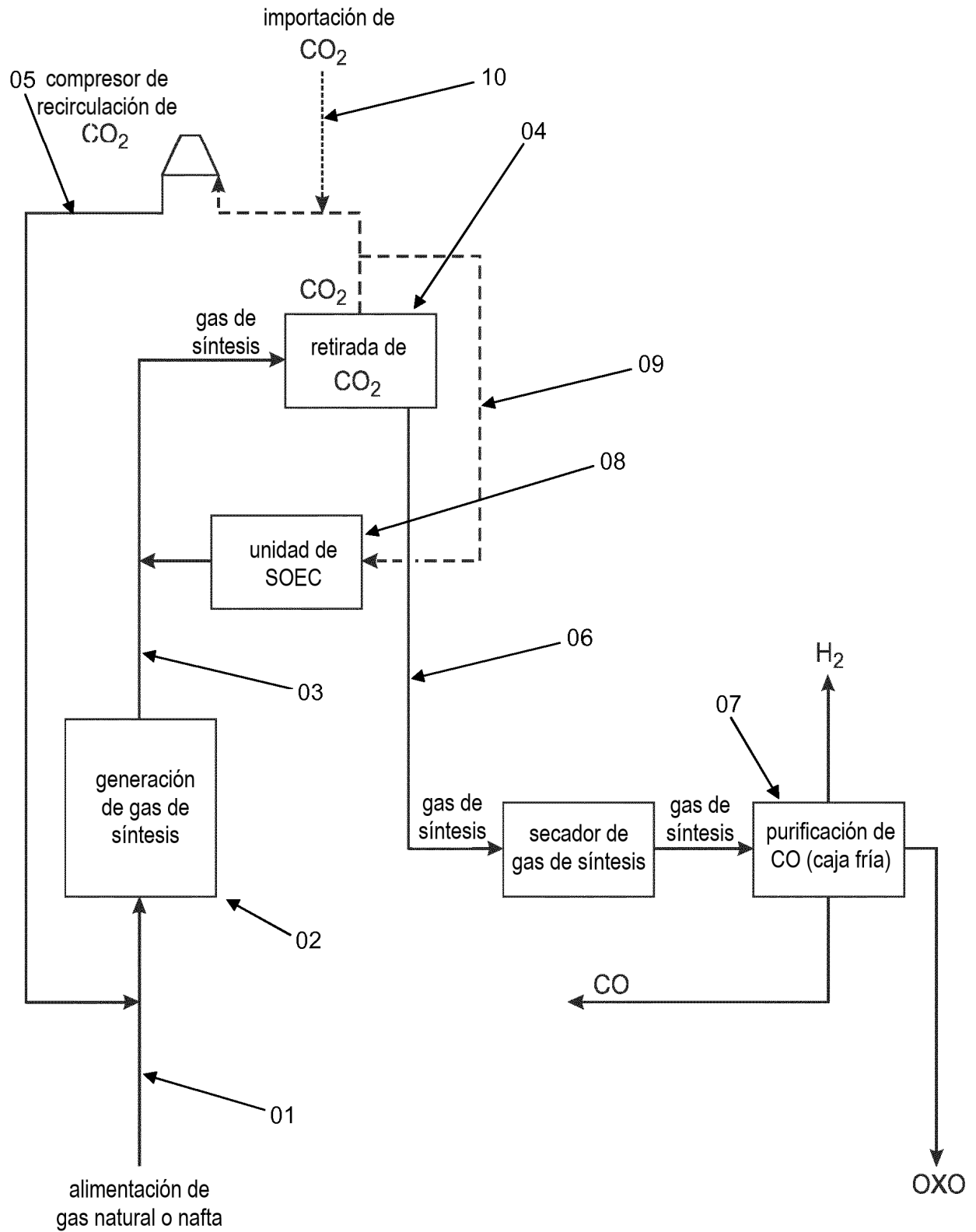


Fig. 2

