

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 781 448**

51 Int. Cl.:

B01D 53/047 (2006.01)

B01D 53/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2016** **E 16165884 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020** **EP 3085430**

54 Título: **Métodos y dispositivos para la desulfuración de una mezcla de gas con un proceso de adsorción por oscilación de presión**

30 Prioridad:

23.04.2015 NL 2014701

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

02.09.2020

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 2 781 448 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

Métodos y dispositivos para la desulfuración de una mezcla de gas con un proceso de adsorción por oscilación de presión

5 La invención se refiere a un método para la desulfuración de una primera mezcla de gas sulfuroso que comprende al menos un gas de hidrocarburo, método que comprende las etapas de (i) proporcionar la primera mezcla de gas sulfuroso, (ii) separar la primera mezcla de gas sulfuroso en una segunda mezcla de gas desulfurado y una tercera mezcla de gas sulfuroso con un proceso de adsorción por oscilación de presión (proceso de PSA en inglés) en un primer dispositivo de separación, donde la primera mezcla de gas se introduce en al menos un recipiente, purgado con un gas de purga libre de azufre, en el que se introduce una masa de adsorción para la adsorción de material sulfuroso, donde al menos una parte de la segunda mezcla de gas desulfurado separada en la segunda etapa (ii) se guía a un primer dispositivo de conversión en el que la segunda mezcla de gas se convierte en una tercera etapa (iii) en al menos una cuarta mezcla de gas libre de azufre.

15 Dependiendo del tipo de dispositivo de conversión, la cuarta mezcla de gas es una mezcla de gas convertido destinada para su uso posterior o es un subproducto obtenido en la tercera etapa (iii) durante la conversión de la segunda mezcla de gas en un producto convertido.

20 Por tanto, el término "convertir" se debe interpretar de manera amplia y, si la mezcla de gas sulfuroso es gas natural sulfuroso, por ejemplo, comprende generar energía mecánica en un motor de gas, generar hidrógeno en un generador de hidrógeno o generar electricidad usando una combinación de un reformador y una pila de combustible. En estos ejemplos, el "producto convertido" es, respectivamente, energía mecánica, gas de hidrógeno y electricidad y la mezcla de gas sulfuroso comprende dióxido de carbono.

25 Tal método es conocido de por sí.

De acuerdo con el método conocido, una parte de la mezcla de gas desulfurado en la segunda etapa (ii) se guía de nuevo al al menos un recipiente con el fin de purgar este recipiente.

30 Se considera un inconveniente inherente del método conocido que una parte de la mezcla de gas desulfurado no se use, por tanto, para la conversión de esta mezcla de gas en un producto convertido en el dispositivo de conversión.

35 El documento FR 2 921 277 A1 divulga un proceso y un dispositivo para la retirada de mercaptanos del gas natural. El método implica la circulación de gas a través de un sólido de adsorción de ácido, con el fin de adsorber una parte de mercaptanos (4) en el gas y obtener el sólido adsorbente de ácido transportado por los mercaptanos y el gas degradado en los mercaptanos. Por tanto, el gas libre de azufre obtenido se transforma en una unidad de fraccionamiento y parte de la mezcla de gas libre de azufre transformado se usa como gas de purga para el recipiente de adsorción.

40 Un objeto de la invención es mejorar la eficacia del método conocido mediante la prevención o al menos la limitación del uso de la mezcla de gas desulfurado en la segunda etapa (ii) con el fin de purgar el al menos un recipiente.

45 Se logra este objeto y se obtienen otras ventajas con un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 o 4.

50 La invención se basa en la idea de que, salvo un método de la técnica anterior, no resulta necesario, con el fin de purgar un recipiente de un dispositivo de separación de PSA, realizar esta purga con un producto de gas limpio (la segunda mezcla de gas desulfurado) separado en este dispositivo de PSA, sino que cualquier mezcla de gas obtenida de esa segunda mezcla de gas por medio de conversión resulta, en principio, adecuada para su uso como gas de purga.

55 De acuerdo con la invención, el gas natural sulfuroso se separa en un dispositivo de separación de PSA en gas natural libre de azufre y gases residuales sulfurosos. Aparte de en un método de la técnica anterior, ningún gas natural libre de azufre purificado necesita ser guiado de nuevo al dispositivo de PSA para la purga de este dispositivo, sino que se hace uso para fines de purga de los gases (libres de azufre) convertidos en un motor de gas, una turbina de gas, una pila de combustible o en un generador de hidrógeno que actúa como primer dispositivo de conversión. Esto da como resultado un ahorro de costes con respecto a los métodos conocidos.

60 En una realización de un método de acuerdo con la invención, donde la parte de la cuarta mezcla de gas libre de azufre obtenida en la tercera etapa (iii) se guía a un segundo dispositivo de separación para la separación de esta parte en una quinta y una sexta mezcla de gas, al menos una parte de la quinta o sexta mezcla de gas se guía al al menos un recipiente con el fin de purgar este recipiente.

65 Si en este método el dispositivo de conversión es un generador de hidrógeno, la quinta mezcla de gas comprende gas de hidrógeno (H₂) y la sexta mezcla de gas comprende dióxido de carbono (CO₂), al menos una parte de la

sexta mezcla de gas se guía al al menos un recipiente con el fin de purgar este recipiente.

En esta realización, el gas natural sulfuroso se separa en un dispositivo de separación de PSA en gas natural libre de azufre y gases residuales sulfurosos y el gas natural libre de azufre se convierte, en su mayor parte, en el
 5 generador de hidrógeno, con la adición de oxígeno, aire o calor, en gas de hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y agua. Aparte de en un método de la técnica anterior, ningún gas natural libre de azufre purificado necesita ser guiado de nuevo al dispositivo de PSA para la purga de este dispositivo, sino que se hace uso para fines de purga de los gases residuales convertidos (libres de azufre) del reformador (sustancialmente, dióxido de carbono, monóxido de carbono), lo que da como resultado un ahorro de costes con respecto a los métodos
 10 conocidos.

El segundo dispositivo de separación es, por ejemplo, una membrana permeable al gas de hidrógeno (H_2) en este caso, donde los gases residuales comprenden al menos dióxido de carbono (CO_2), o el dispositivo de separación es, por ejemplo, un dispositivo para la separación con un proceso de adsorción por oscilación de presión (proceso de PSA), donde los gases residuales comprenden al menos dióxido de carbono (CO_2).
 15

El segundo dispositivo de conversión es, por ejemplo, una pila de combustible y los gases residuales comprenden, en este caso, al menos dióxido de carbono (CO_2).

La invención se refiere, además, a un dispositivo para la desulfuración, de acuerdo con los métodos descritos anteriormente, de una primera mezcla de gas sulfuroso que comprende al menos un gas de hidrocarburo, según cualquiera de las reivindicaciones 9, 10 o 13. De acuerdo con las reivindicaciones, el primer dispositivo de conversión es un motor de gas, una turbina de gas, una pila de combustible o un generador de hidrógeno.

En una realización de este dispositivo, el primer dispositivo de conversión es una pila de combustible, por ejemplo, una pila de combustible de óxido sólido (SOFC en inglés). La cuarta mezcla de gas libre de azufre comprende, en este caso, sustancialmente, dióxido de carbono, monóxido de carbono y metano no usado.

En una realización posterior de un dispositivo para la desulfuración, de acuerdo con el método descrito anteriormente, de una primera mezcla de gas sulfuroso que comprende al menos un gas de hidrocarburo, este dispositivo comprende:

un primer dispositivo de separación para la separación de la primera mezcla de gas sulfuroso con un proceso de adsorción por oscilación de presión (proceso de PSA) en una segunda mezcla de gas desulfurado y una tercera mezcla de gas sulfuroso, comprendiendo este primer dispositivo de separación al menos un recipiente en el que se recibe una masa de adsorción para la adsorción de material sulfuroso, un primer dispositivo de conversión para la conversión de la segunda mezcla de gas en al menos una cuarta mezcla de gas libre de azufre y un segundo dispositivo de separación para la separación de al menos una parte de la cuarta mezcla de gas libre de azufre en una quinta y una sexta mezcla de gas, donde se proporcionan medios de conducto de retorno para la guía de al menos una parte de la quinta o sexta mezcla de gas al al menos un recipiente con el fin de purgar este recipiente.
 30
 35
 40

En una realización de este dispositivo, donde la primera mezcla de gas comprende gas natural y el primer dispositivo de conversión comprende un generador de hidrógeno, la quinta mezcla de gas comprende gas de hidrógeno (H_2) y la sexta mezcla de gas comprende dióxido de carbono (CO_2), este dispositivo está provisto de medios de conducto de retorno para la guía de al menos una parte de la sexta mezcla de gas al al menos un recipiente con el fin de purgar este recipiente.
 45

En una realización posterior de un dispositivo para la desulfuración, de acuerdo con el método descrito anteriormente, de una primera mezcla de gas sulfuroso que comprende al menos un gas de hidrocarburo, este dispositivo comprende:

un primer dispositivo de separación para la separación de la primera mezcla de gas sulfuroso con un proceso de adsorción por oscilación de presión (proceso de PSA) en una segunda mezcla de gas desulfurado y una tercera mezcla de gas sulfuroso, comprendiendo este primer dispositivo de separación al menos un recipiente en el que se recibe una masa de adsorción para la adsorción de material sulfuroso, un primer dispositivo de conversión para la conversión de la segunda mezcla de gas en al menos una cuarta mezcla de gas que comprende gas de hidrógeno (H_2) y dióxido de carbono (CO_2), comprendiendo este primer dispositivo de conversión un generador de hidrógeno, un segundo dispositivo de separación para la separación de al menos una parte de la cuarta mezcla de gas libre de azufre en una quinta y una sexta mezcla de gas y un segundo dispositivo de conversión para la conversión de la cuarta o quinta mezcla de gas en al menos una séptima mezcla de gas libre de azufre, donde se proporcionan medios de conducto de retorno para la guía de al menos una parte de la séptima mezcla de gas al al menos un recipiente con el fin de purgar este recipiente.
 50
 55
 60

El segundo dispositivo de separación es, en este caso, por ejemplo, una membrana permeable al gas de hidrógeno (H_2) o un dispositivo para la separación con un proceso de adsorción por oscilación de presión (proceso de PSA).

El segundo dispositivo de separación comprende, por ejemplo, una membrana permeable al gas de hidrógeno (H_2) o un dispositivo para la separación con un proceso de adsorción por oscilación de presión (proceso de PSA).

En otra realización de un dispositivo para la desulfuración, de acuerdo con el método descrito anteriormente, de una primera mezcla de gas sulfuroso que comprende al menos un gas de hidrocarburo, este dispositivo comprende:

5 un primer dispositivo de separación para la separación de la primera mezcla de gas sulfuroso con un proceso de adsorción por oscilación de presión (proceso de PSA) en una segunda mezcla de gas desulfurado y una tercera mezcla de gas sulfuroso, comprendiendo este primer dispositivo de separación al menos un recipiente en el que se recibe una masa de adsorción para la adsorción de material sulfuroso, un primer dispositivo de conversión para la conversión de la segunda mezcla de gas en al menos una cuarta mezcla de gas que comprende gas de hidrógeno (H_2) y dióxido de carbono (CO_2), comprendiendo este primer dispositivo de conversión un generador de hidrógeno, y
 10 un segundo dispositivo de conversión para la conversión de la cuarta mezcla de gas en al menos una mezcla de gas residual libre de azufre, donde se proporcionan medios de conducto de retorno para la guía de al menos una parte de la mezcla de gas residual al al menos un recipiente con el fin de purgar este recipiente.

15 El segundo dispositivo de conversión en estas últimas realizaciones es, por ejemplo, una pila de combustible. Los gases residuales comprenden, en este caso, al menos dióxido de carbono (CO_2).

El generador de hidrógeno es, por ejemplo, un reformador por vapor, un reformador autotérmico o un reactor de oxidación parcial.

20 La invención se explicará a continuación en el presente documento basándose en las realizaciones de ejemplo, con referencia a los dibujos.

En los dibujos

25 la Figura 1 es una vista esquemática de una primera realización de un método y un dispositivo de acuerdo con la invención para la desulfuración de una mezcla de gas sulfuroso,
 la Figura 2 es una vista esquemática de una segunda realización de un método y un dispositivo de acuerdo con la invención para la desulfuración de una mezcla de gas sulfuroso,
 30 la Figura 3 es una vista esquemática de una tercera realización de un método y un dispositivo de acuerdo con la invención para la desulfuración de una mezcla de gas sulfuroso,
 la Figura 4 es una vista esquemática de una cuarta realización de un método y un dispositivo de acuerdo con la invención para la desulfuración de una mezcla de gas sulfuroso, y
 la Figura 5 es una vista esquemática de una quinta realización de un método y un dispositivo de acuerdo con la invención para la desulfuración de una mezcla de gas sulfuroso.

35 Los componentes correspondientes se indican en las Figuras con los mismos números de referencia.

La Figura 1 es una vista esquemática de un método y un dispositivo 60 para la desulfuración de una mezcla de gas natural sulfuroso con un aparato de PSA 10, desde el que se alimenta el producto de gas a un motor de gas 17.

40 El aparato de PSA 10 comprende cuatro recipientes 1, 2, 3, 4, que tienen, cada uno, un lecho de adsorción con una masa de adsorción 5 de material de adsorción de azufre, por ejemplo, una zeolita, carbón activo, arcillas pilareadas, estructuras metálicas orgánicas (MOF en inglés) o material de CMS (tamiz molecular de carbono) y que tienen una entrada 6 y una salida 7. Los recipientes 1, 2, 3, 4 están conectados a cuatro conductos paralelos, es decir, un
 45 conducto de distribución 8 para la mezcla de gas sulfuroso (por ejemplo, gas natural al que se le ha añadido un odorizante sulfuroso) para la separación, un colector 9 para el producto de gas separado (metano), un colector 11 para el gas de desecho separado (metano sulfuroso) y un conducto de distribución 12 para la compensación y limpieza del gas. En cada uno de los conductos 8, 9, 11, 12 para cada uno de los respectivos recipientes 1, 2, 3, 4 está presente una válvula de alimentación 13, una válvula de producto 14, una válvula de gas de desecho 15 y una
 50 válvula de compensación y limpieza 16.

El motor de gas 17 está provisto de un conducto de entrada 18 para el aire y de un conducto de salida 19 para los gases de combustión, que está acoplado a un conducto de distribución 12. El acoplamiento del conducto de salida 19 al conducto de distribución 12 permite que los recipientes 1, 2, 3, 4 del aparato de PSA 10 se purguen con los gases de combustión libres de azufre del motor de gas 17, tras lo que estos gases de combustión, mezclados con los gases (ligeramente) sulfurosos desorbidos de las masas de adsorción 5, se guían como gas de desecho a través del colector 11 a un quemador 28 que está provisto de un conducto de entrada 33 para el aire y un conducto de salida 32 para los gases de combustión.

60 La Figura 2 es una vista esquemática de un segundo método y dispositivo 65 para la desulfuración de una mezcla de gas natural sulfuroso con un aparato de PSA 10, desde el que el producto de gas, gas natural desulfurado, se alimenta a una pila de combustible de óxido sólido (SOFC) 35 en la que se convierte el gas natural, con oxígeno del aire suministrado a través de un conducto de suministro de aire 26, en un producto de electricidad, indicado de manera simbólica mediante la flecha 25, gas catódico (aire con bajo contenido de oxígeno), descargado a través de un conducto de descarga 27, y gases residuales libres de azufre (gas anódico). La SOFC 35 está provista de un conducto de salida 34 para los gases residuales, que está acoplado al conducto de distribución 12. El acoplamiento

del conducto de salida 34 al conducto de distribución 12 permite que los recipientes 1, 2, 3, 4 del aparato de PSA 10 se purguen con los gases residuales libres de azufre de la SOFC 35, tras lo que estos gases residuales, mezclados con los gases (ligeramente) sulfurosos desorbidos de las masas de adsorción 5, se guían como gas de desecho a través del colector 11 a un quemador 28.

5 La Figura 3 es una vista esquemática de un tercer método y dispositivo 70 para la desulfuración de una mezcla de gas natural sulfuroso con un aparato de PSA 10, desde el que el producto de gas, gas natural desulfurado, se alimenta a un reformador por vapor 20 en el que se convierte el gas natural, con la adición de vapor, en una mezcla de gas de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono. Esta mezcla de gas se guía a través de un
10 conducto 21 a un separador de membrana 22, donde esta se separa en hidrógeno puro y gases residuales. El separador de membrana está provisto de un conducto de salida 23 para el hidrógeno puro y un conducto de salida 24 para los gases residuales, que está acoplado al conducto de distribución 12. El acoplamiento del conducto de salida 24 al conducto de distribución 12 permite que los recipientes 1, 2, 3, 4 del aparato de PSA 10 se purguen con los gases residuales libres de azufre del separador de membrana 22, tras lo que estos gases residuales, mezclados con los gases (ligeramente) sulfurosos desorbidos de las masas de adsorción 5, se guían como gas de desecho a
15 través del colector 11 a un quemador 28.

La Figura 4 es una vista esquemática de un cuarto método y dispositivo 80 para la desulfuración de una mezcla de gas natural sulfuroso con un aparato de PSA 10, desde el que el producto de gas, gas natural desulfurado, se
20 alimenta a un reformador por vapor 20 en el que se convierte el gas natural, con la adición de vapor, en una mezcla de gas de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono. Esta mezcla de gas se guía a través de un conducto 21 a un separador de membrana 22, donde esta se separa en hidrógeno puro y gases residuales. El separador de membrana está provisto de un conducto de salida 36 para los gases residuales y un conducto de salida 23 para el hidrógeno puro, que está acoplado a una pila de combustible de PEM (membrana de intercambio de protones) 29 en la que se convierte el hidrógeno puro, con oxígeno del aire suministrado a través de un conducto de suministro de aire 26, en un producto de electricidad, indicado de manera simbólica mediante la flecha 25, gas
25 catódico (aire con bajo contenido de oxígeno), descargado a través de un conducto de descarga 27, y gases residuales libres de azufre (gas anódico). La pila de combustible de PEM 29 está provista de un conducto de salida 31 para los gases residuales, que está acoplado al conducto de distribución 12. El acoplamiento del conducto de salida 31 al conducto de distribución 12 permite que los recipientes 1, 2, 3, 4 del aparato de PSA 10 se purguen con los gases residuales libres de azufre de la pila de combustible de PEM 29, tras lo que estos gases residuales, mezclados con los gases (ligeramente) sulfurosos desorbidos de las masas de adsorción 5, se guían como gas de desecho a través del colector 11 a un quemador 28.

35 La Figura 5 es una vista esquemática de un quinto método y dispositivo 90 para la desulfuración de una mezcla de gas natural sulfuroso con un aparato de PSA 10, desde el que el producto de gas, gas natural desulfurado, se alimenta a un reformador autotérmico 30 en el que se convierte el gas natural, con la adición de oxígeno, en una mezcla de gas de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono. Esta mezcla de gas se guía a través de un conducto 21 a una pila de combustible de PEM (membrana de intercambio de protones) 29 en la que se convierte el
40 hidrógeno de la mezcla de gas suministrada, con oxígeno del aire suministrado a través de un conducto de suministro de aire 26, en un producto de electricidad, indicado de manera simbólica mediante la flecha 25, gas catódico (aire con bajo contenido de oxígeno), descargado a través de un conducto de descarga 27, y gases residuales libres de azufre (gas anódico). La pila de combustible de PEM 29 está provista de un conducto de salida 31 para los gases residuales, que está acoplado al conducto de distribución 12. El acoplamiento del conducto de salida 31 al conducto de distribución 12 permite que los recipientes 1, 2, 3, 4 del aparato de PSA 10 se purguen con los gases residuales libres de azufre de la pila de combustible de PEM 29, tras lo que estos gases residuales, mezclados con los gases (ligeramente) sulfurosos desorbidos de las masas de adsorción 5, se guían como gas de desecho a través del colector 11 a un quemador 28.

Esta mezcla de gas se guía a través de un conducto 21 a un separador de membrana 22, donde esta se separa en
50 hidrógeno puro y gases residuales. El separador de membrana está provisto de un conducto de salida 23 para el hidrógeno puro y un conducto de salida 24 para los gases residuales, que está acoplado al conducto de distribución 12. El acoplamiento del conducto de salida 24 al conducto de distribución 12 permite que los recipientes 1, 2, 3, 4 del aparato de PSA 10 se purguen con los gases residuales libres de azufre del separador de membrana 22, tras lo que estos gases residuales, mezclados con los gases (ligeramente) sulfurosos desorbidos de las masas de adsorción 5, se guían como gas de desecho a través del colector 11 a un quemador 28.

La Figura 4 es una vista esquemática de un cuarto método y dispositivo 80 para la desulfuración de una mezcla de gas natural sulfuroso con un aparato de PSA 10, desde el que el producto de gas, gas natural desulfurado, se
60 alimenta a un reformador por vapor 20 en el que se convierte el gas natural, con la adición de vapor, en una mezcla de gas de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono. Esta mezcla de gas se guía a través de un conducto 21 a un separador de membrana 22, donde esta se separa en hidrógeno puro y gases residuales. El separador de membrana está provisto de un conducto de salida 36 para los gases residuales y un conducto de salida 23 para el hidrógeno puro, que está acoplado a una pila de combustible de PEM (membrana de intercambio de protones) 29 en la que se convierte el hidrógeno puro, con oxígeno del aire suministrado a través de un conducto de suministro de aire 26, en un producto de electricidad, indicado de manera simbólica mediante la flecha 25, gas
65 catódico (aire con bajo contenido de oxígeno), descargado a través de un conducto de descarga 27, y gases

residuales libres de azufre (gas anódico). La pila de combustible de PEM 29 está provista de un conducto de salida 31 para los gases residuales, que está acoplado al conducto de distribución 12. El acoplamiento del conducto de salida 31 al conducto de distribución 12 permite que los recipientes 1, 2, 3, 4 del aparato de PSA 10 se purguen con los gases residuales libres de azufre de la pila de combustible de PEM 29, tras lo que estos gases residuales, mezclados con los gases (ligeramente) sulfurosos desorbidos de las masas de adsorción 5, se guían como gas de desecho a través del colector 11 a un quemador 28.

La Figura 5 es una vista esquemática de un quinto método y dispositivo 90 para la desulfuración de una mezcla de gas natural sulfuroso con un aparato de PSA 10, desde el que el producto de gas, gas natural desulfurado, se alimenta a un reformador autotérmico 30 en el que se convierte el gas natural, con la adición de oxígeno, en una mezcla de gas de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono. Esta mezcla de gas se guía a través de un conducto 21 a una pila de combustible de PEM (membrana de intercambio de protones) 29 en la que se convierte el hidrógeno de la mezcla de gas suministrada, con oxígeno del aire suministrado a través de un conducto de suministro de aire 26, en un producto de electricidad, indicado de manera simbólica mediante la flecha 25, gas catódico (aire con bajo contenido de oxígeno), descargado a través de un conducto de descarga 27, y gases residuales libres de azufre (gas anódico). La pila de combustible de PEM 29 está provista de un conducto de salida 31 para los gases residuales, que está acoplado al conducto de distribución 12. El acoplamiento del conducto de salida 31 al conducto de distribución 12 permite que los recipientes 1, 2, 3, 4 del aparato de PSA 10 se purguen con los gases residuales libres de azufre de la pila de combustible de PEM 29, tras lo que estos gases residuales, mezclados con los gases (ligeramente) sulfurosos desorbidos de las masas de adsorción 5, se guían como gas de desecho a través del colector 11 a un quemador 28.

REIVINDICACIONES

5 1. Método para la desulfuración de una primera mezcla de gas sulfuroso que comprende al menos un gas de hidrocarburo, método que comprende las etapas de

(i) proporcionar la primera mezcla de gas sulfuroso,
 (ii) separar la primera mezcla de gas sulfuroso en una segunda mezcla de gas desulfurado y una tercera mezcla de gas sulfuroso con un proceso de adsorción por oscilación de presión (proceso de PSA en inglés) en un primer dispositivo de separación, donde la primera mezcla de gas se introduce en al menos un recipiente (1, 2, 3, 4), purgado con un gas de purga libre de azufre, en el que se introduce una masa de adsorción (5) para la adsorción de material sulfuroso,

15 donde al menos una parte de la segunda mezcla de gas desulfurado separada en la segunda etapa (ii) se guía a un primer dispositivo de conversión en el que la segunda mezcla de gas se convierte en una tercera etapa (iii) en al menos una cuarta mezcla de gas libre de azufre,
 donde la parte de la cuarta mezcla de gas libre de azufre obtenida en la tercera etapa (iii) se guía directamente al al menos un recipiente (1, 2, 3, 4) con el fin de purgar este recipiente, y
 20 donde la primera mezcla de gas comprende gas natural, el primer dispositivo de conversión es uno de un motor de gas y una turbina de gas y la cuarta mezcla de gas libre de azufre comprende dióxido de carbono (CO₂).

2. Método para la desulfuración de una primera mezcla de gas sulfuroso que comprende al menos un gas de hidrocarburo, método que comprende las etapas de

25 (i) proporcionar la primera mezcla de gas sulfuroso,
 (ii) separar la primera mezcla de gas sulfuroso en una segunda mezcla de gas desulfurado y una tercera mezcla de gas sulfuroso con un proceso de adsorción por oscilación de presión (proceso de PSA) en un primer dispositivo de separación, donde la primera mezcla de gas se introduce en al menos un recipiente (1, 2, 3, 4), purgado con un gas de purga libre de azufre, en el que se introduce una masa de adsorción (5) para la adsorción de material sulfuroso,

35 donde al menos una parte de la segunda mezcla de gas desulfurado separada en la segunda etapa (ii) se guía a un primer dispositivo de conversión en el que la segunda mezcla de gas se convierte en una tercera etapa (iii) en al menos una cuarta mezcla de gas libre de azufre,
 donde la parte de la cuarta mezcla de gas libre de azufre obtenida en la tercera etapa (iii) se guía directamente al al menos un recipiente (1, 2, 3, 4) con el fin de purgar este recipiente, y
 donde la primera mezcla de gas comprende gas natural, el primer dispositivo de conversión es una pila de combustible y la cuarta mezcla de gas libre de azufre comprende dióxido de carbono (CO₂).

40 3. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-2,
 donde una parte de la cuarta mezcla de gas libre de azufre obtenida en la tercera etapa (iii) se guía a un segundo dispositivo de separación para la separación de esta parte en una quinta y una sexta mezcla de gas, **caracterizado por que** al menos una parte de la quinta o sexta mezcla de gas se guía al al menos un recipiente (1, 2, 3, 4) con el fin de purgar este recipiente.

45 4. Método para la desulfuración de una primera mezcla de gas sulfuroso que comprende al menos un gas de hidrocarburo, método que comprende las etapas de

(i) proporcionar la primera mezcla de gas sulfuroso,
 50 (ii) separar la primera mezcla de gas sulfuroso en una segunda mezcla de gas desulfurado y una tercera mezcla de gas sulfuroso con un proceso de adsorción por oscilación de presión (proceso de PSA) en un primer dispositivo de separación, donde la primera mezcla de gas se introduce en al menos un recipiente (1, 2, 3, 4), purgado con un gas de purga libre de azufre, en el que se introduce una masa de adsorción (5) para la adsorción de material sulfuroso,

55 donde al menos una parte de la segunda mezcla de gas desulfurado separada en la segunda etapa (ii) se guía a un primer dispositivo de conversión en el que la segunda mezcla de gas se convierte en una tercera etapa (iii) en al menos una cuarta mezcla de gas libre de azufre,
 donde para la purga del al menos un recipiente (1, 2, 3, 4) se hace uso de al menos una parte de la cuarta mezcla de gas libre de azufre obtenida en la tercera etapa (iii), y donde la primera mezcla de gas comprende gas natural, el primer dispositivo de conversión es un generador de hidrógeno, la cuarta mezcla de gas comprende gas de hidrógeno (H₂),
 60 donde al menos una parte de la cuarta mezcla de gas se guía a un segundo dispositivo de conversión en el que la cuarta mezcla de gas se convierte en al menos una quinta mezcla de gas libre de azufre, **caracterizado por que** al menos una parte de la quinta mezcla de gas se guía al al menos un recipiente (1, 2, 3, 4) con el fin de purgar este recipiente.

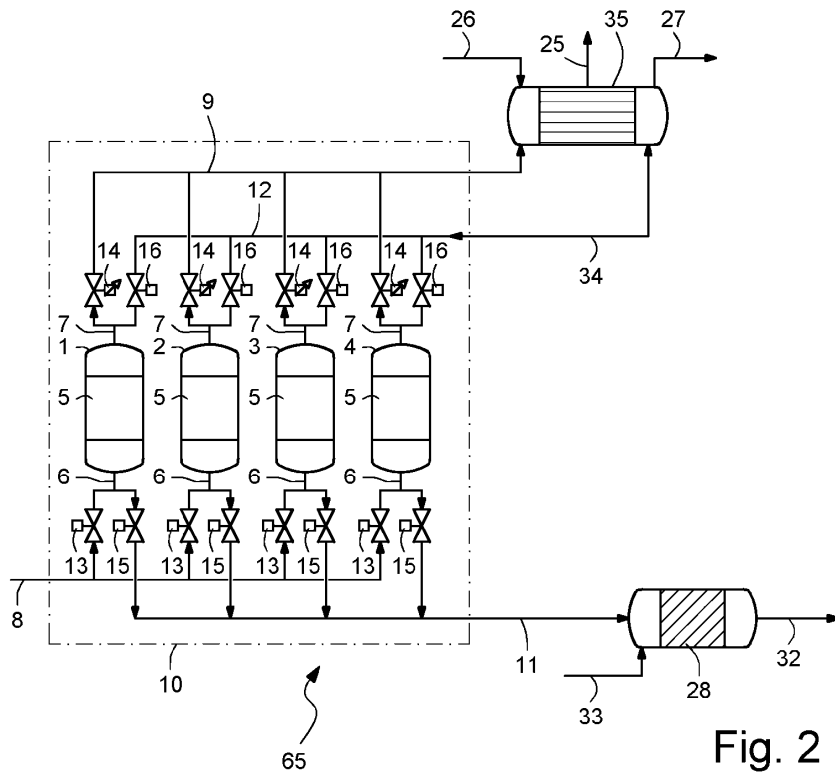
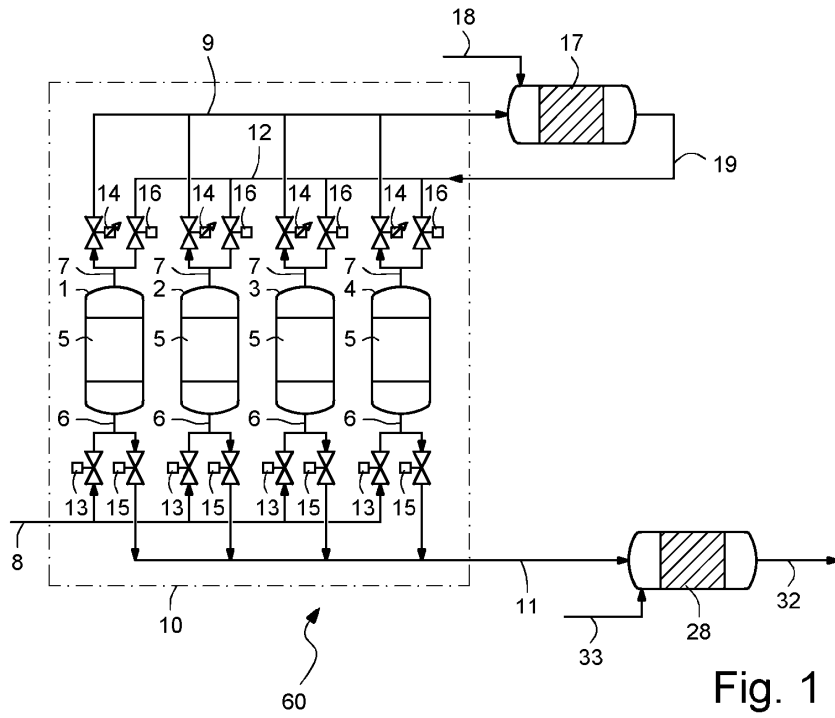
5. Método según la reivindicación 4,
donde la parte de la cuarta mezcla de gas libre de azufre obtenida en la tercera etapa (iii) se guía a un segundo dispositivo de separación para la separación de esta parte en una quinta mezcla de gas que comprende gas de hidrógeno (H₂) y una sexta mezcla de gas que comprende dióxido de carbono (CO₂),
donde al menos una parte de la quinta mezcla de gas se guía a un segundo dispositivo de conversión en el que la quinta mezcla de gas se convierte en al menos una séptima mezcla de gas libre de azufre, **caracterizado por que** al menos una parte de la séptima mezcla de gas se guía al al menos un recipiente (1, 2, 3, 4) con el fin de purgar este recipiente.
6. Método según la reivindicación 5, donde el segundo dispositivo de separación es uno de una membrana permeable al gas de hidrógeno (H₂) y un dispositivo para la separación con un proceso de adsorción por oscilación de presión (proceso de PSA).
7. Método según cualquiera de las reivindicaciones 4-5, donde el segundo dispositivo de conversión es una pila de combustible.
8. Método según cualquiera de las reivindicaciones 4-7, donde el generador de hidrógeno es uno de un reformador por vapor, un reformador autotérmico y un reactor de oxidación parcial.
9. Dispositivo (60) para la desulfuración, de acuerdo con un método según la reivindicación 1, de una primera mezcla de gas sulfuroso que comprende al menos un gas de hidrocarburo, que comprende un primer dispositivo de separación (10) para la separación de la primera mezcla de gas sulfuroso con un proceso de adsorción por oscilación de presión (proceso de PSA) en una segunda mezcla de gas desulfurado y una tercera mezcla de gas sulfuroso, comprendiendo este primer dispositivo de separación (10) al menos un recipiente (1, 2, 3, 4) en el que se recibe una masa de adsorción (5) para la adsorción de material sulfuroso, y un primer dispositivo de conversión (17, 20, 30, 35) para la conversión de la segunda mezcla de gas en al menos una cuarta mezcla de gas libre de azufre, y medios de conducto de retorno (19, 24, 31, 34) para la guía de al menos una parte de la cuarta mezcla de gas libre de azufre al al menos un recipiente (1, 2, 3, 4) con el fin de purgar este recipiente, donde la primera mezcla de gas comprende gas natural, **caracterizado por que** el primer dispositivo de conversión es uno de un motor de gas (17) y una turbina de gas.
10. Dispositivo (65) para la desulfuración, de acuerdo con un método según la reivindicación 2, de una primera mezcla de gas sulfuroso que comprende al menos un gas de hidrocarburo, que comprende un primer dispositivo de separación (10) para la separación de la primera mezcla de gas sulfuroso con un proceso de adsorción por oscilación de presión (proceso de PSA) en una segunda mezcla de gas desulfurado y una tercera mezcla de gas sulfuroso, comprendiendo este primer dispositivo de separación (10) al menos un recipiente (1, 2, 3, 4) en el que se recibe una masa de adsorción (5) para la adsorción de material sulfuroso, y un primer dispositivo de conversión (17, 20, 30, 35) para la conversión de la segunda mezcla de gas en al menos una cuarta mezcla de gas libre de azufre y medios de conducto de retorno (19, 24, 31, 34) para la guía de al menos una parte de la cuarta mezcla de gas libre de azufre al al menos un recipiente (1, 2, 3, 4) con el fin de purgar este recipiente, donde la primera mezcla de gas comprende gas natural, **caracterizado por que** el primer dispositivo de conversión es una pila de combustible (35).
11. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 9-10, que comprende un segundo dispositivo de separación (22) para la separación de al menos una parte de la cuarta mezcla de gas libre de azufre en una quinta y una sexta mezcla de gas, **caracterizado por** medios de conducto de retorno para la guía de al menos una parte de la quinta o sexta mezcla de gas al al menos un recipiente (1, 2, 3, 4) con el fin de purgar este recipiente.
12. Dispositivo según la reivindicación 11, **caracterizado por que** el segundo dispositivo de separación comprende uno de una membrana (22) permeable al gas de hidrógeno (H₂) y un dispositivo para la separación con un proceso de adsorción por oscilación de presión (proceso de PSA).
13. Dispositivo (90) para la desulfuración, de acuerdo con un método según la reivindicación 4, de una primera mezcla de gas sulfuroso que comprende al menos gas natural, que comprende un primer dispositivo de separación (10) para la separación de la primera mezcla de gas sulfuroso con un proceso de adsorción por oscilación de presión (proceso de PSA) en una segunda mezcla de gas desulfurado y una tercera mezcla de gas sulfuroso, comprendiendo este primer dispositivo de separación (10) al menos un recipiente (1, 2, 3, 4) en el que se recibe una masa de adsorción (5) para la adsorción de material sulfuroso, un primer dispositivo de conversión (30) para la conversión de la segunda mezcla de gas en al menos una cuarta mezcla de gas que comprende gas de hidrógeno (H₂) y dióxido de carbono (CO₂), comprendiendo este primer dispositivo de conversión un generador de hidrógeno (30), y un segundo dispositivo de conversión (29) para la conversión de la cuarta mezcla de gas en al menos una mezcla de

gas residual libre de azufre, **caracterizado por** medios de conducto de retorno (31) para la guía de al menos una parte de la mezcla de gas residual al al menos un recipiente (1, 2, 3, 4) con el fin de purgar este recipiente.

5 14. Dispositivo según la reivindicación 13, **caracterizado por que** el segundo dispositivo de conversión es una pila de combustible (29).

15. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 13-14, **caracterizado por que** el generador de hidrógeno es uno de un reformador por vapor (20), un reformador autotérmico (30) y un reactor de oxidación parcial.

10



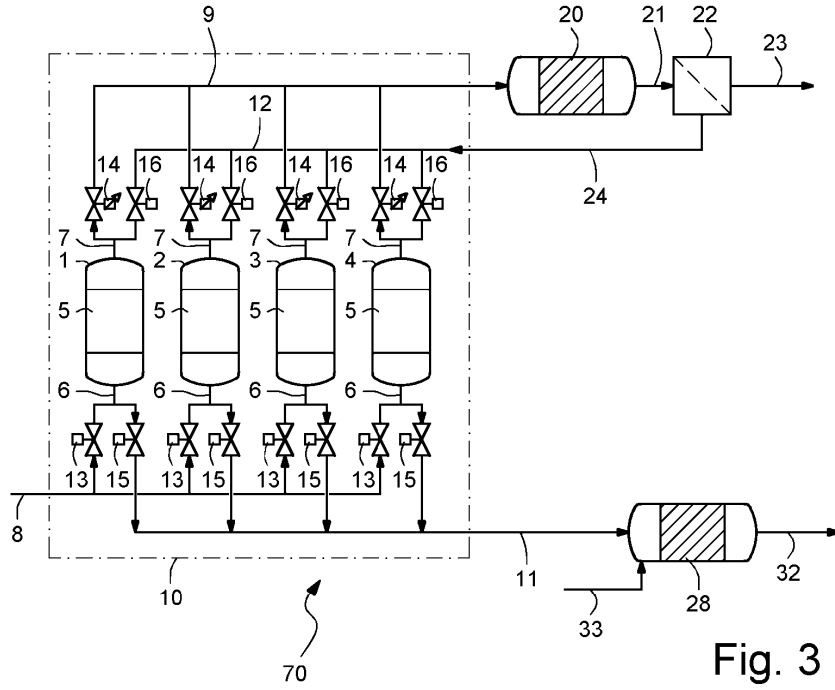


Fig. 3

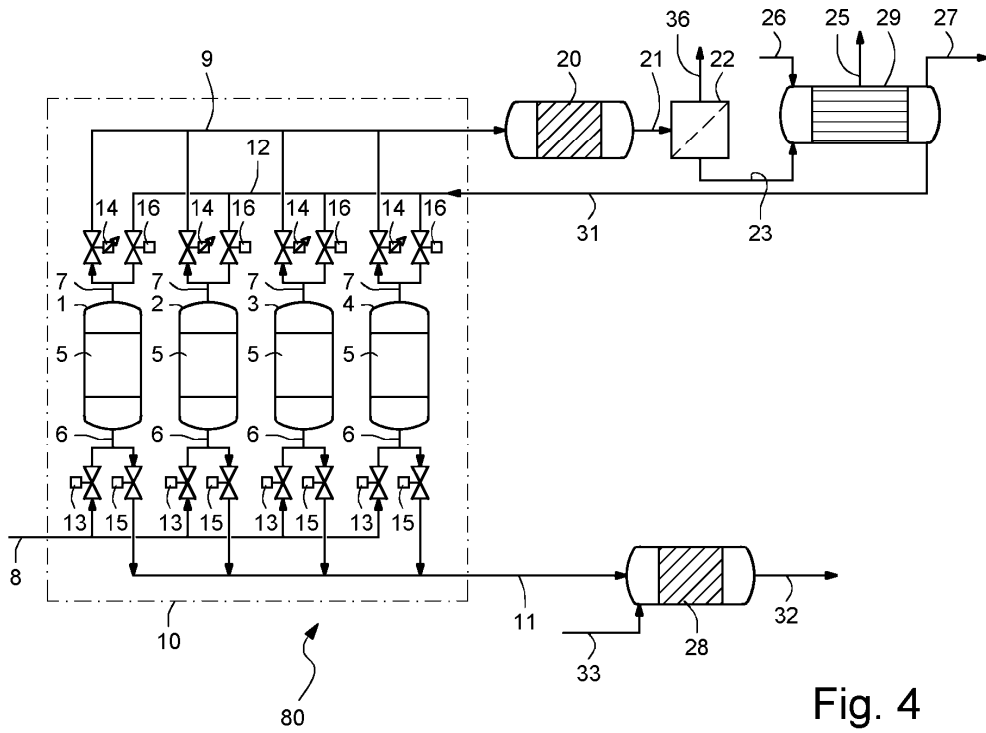


Fig. 4

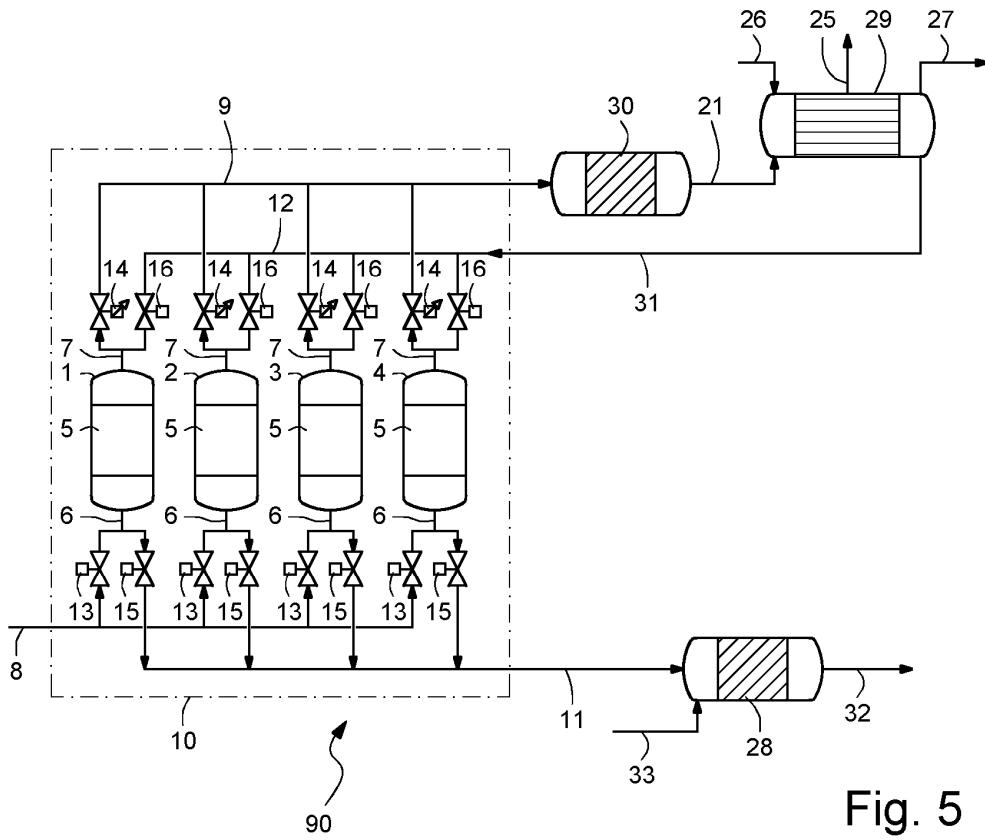


Fig. 5