



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 321 610**

51 Int. Cl.:
B01D 53/047 (2006.01)
C01B 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04022286 .1**
96 Fecha de presentación : **15.01.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1486245**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.12.2004**

54 Título: **Procedimiento de adsorción de presión oscilante con lechos de adsorción múltiples.**

30 Prioridad: **20.01.2000 US 488648**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.06.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.06.2009

73 Titular/es: **AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, Inc.**
7201 Hamilton Boulevard
Allentown, Pennsylvania 18195-1501, US

72 Inventor/es: **Xu, Jianguo;**
Weist, Edward Landis, Jr.;
Rarig, David Lester;
Occhialini, James Michael y
Pillarella, Mark Robert

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 321 610 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

Procedimiento de adsorción de presión oscilante con lechos de adsorción múltiples.

5 Proceso de adsorción con presión oscilante con múltiples lechos en purga y/o con diez lechos y cuatro etapas de ecualización de presión.

Antecedentes de la invención

10 Esta invención se refiere a procesos de adsorción con presión oscilante (PSA) y más particularmente a aquellos procesos que emplean múltiples lechos adsorbentes y múltiples etapas de ecualización de presión.

15 Los procesos PSA se conocen bien para la separación de mezclas gaseosas que contienen componentes con diferentes características de adsorción. Por ejemplo, la producción de hidrógeno por adsorción con presión oscilante (H_2 PSA) es una industria multimillonaria que suministra hidrógeno de alta pureza a las industrias químicas productoras, industrias de refinado de metales y otras industrias relacionadas.

20 En un sistema PSA típico, un gas multicomponente se hace pasar a al menos uno de los múltiples lechos de adsorción a una presión elevada para adsorber al menos un componente fuertemente adsorbido mientras que al menos un componente pasa a través del mismo. En el caso de H_2 PSA, el H_2 es el componente que se adsorbe más débilmente que pasa a través del lecho. En un momento definido, la etapa de suministro se interrumpe y el lecho de adsorción se despresuriza con una corriente de flujo paralela a la dirección de suministro en una o más etapas que permiten que el producto H_2 esencialmente puro salga del lecho con una alta recuperación del componente adsorbido más débilmente, H_2 . Después, se realiza una etapa de desorción en contracorriente, seguido de una purga en contracorriente y re-presurización.

25 La Patente de Estados Unidos Nº 3.986.849 de Fuderer *et al.* describe procesos PSA que emplean al menos siete lechos adsorbentes y al menos tres etapas de ecualización de presión por lecho. Esta patente muestra que una inversión indeseable del perfil de desorbido desde el extremo de entrada hasta el de descarga del lecho se reduce sustancialmente cuando se emplean al menos tres etapas de ecualización de presión. Fuderer *et al.* no describen ninguna realización que comprenda realizar cuatro etapas de ecualización de presión en un aparato de diez lechos o ciclos de proceso con un promedio de dos o más lechos purgados al mismo tiempo.

30 La técnica anterior en general indica que aumentar el número de lechos típicamente facilita aumentar el número de ecualizaciones, lo que minimiza los costes de producción de un sistema PSA. Desafortunadamente, aumentar el número de lechos típicamente aumenta también el coste de un sistema PSA.

35 Por consiguiente, sería muy deseable proporcionar un proceso PSA mejorado que aumenta la producción y/o recuperación por lecho en un sistema de múltiples lechos.

Breve resumen de la invención

40 La invención implica un proceso de adsorción con presión oscilante que comprende proporcionar un aparato de adsorción con presión oscilante que tiene diez lechos y ecualizar una presión de cada uno de dichos diez lechos en cuatro etapas. En todo momento durante el proceso, un promedio de al menos dos de dichos diez lechos se están regenerando simultáneamente proporcionando simultáneamente una descarga gaseosa desde un extremo de producto de cada uno de dichos dos lechos a una línea de descarga gaseosa. Cada una de las cuatro etapas de ecualización de presión comprende una fase de despresurización que abarca aproximadamente 1/20 de un tiempo de ciclo total de dicho proceso y una fase de re-presurización que abarca aproximadamente 1/20 de dicho tiempo de ciclo total. El producto preferido del proceso es hidrógeno.

45 La invención implica también un proceso de adsorción con presión oscilante en el que un promedio de al menos dos lechos se están purgando en contracorriente durante el ciclo del proceso.

50 La invención es tal como se indica en las reivindicaciones.

Descripción detallada

55 El sistema PSA mejorado emplea diez lechos adsorbentes y cuatro etapas de ecualización. Preferiblemente, un promedio de al menos dos de dichos diez lechos se regeneran simultáneamente proporcionando simultáneamente una descarga gaseosa desde un extremo de suministro de cada uno de dichos dos lechos a una línea de descarga gaseosa durante dicho proceso. Preferiblemente, cada una de dichas cuatro etapas comprende una fase de ecualización que proporciona despresurización que abarca aproximadamente 1/20 del tiempo de ciclo total de dicho proceso y una fase de re-presurización "R" que abarca aproximadamente 1/20 de dicho tiempo de ciclo total. El producto preferido de la invención es hidrógeno.

La presión media en el lecho durante la etapa de purga es muy importante para determinar la recuperación y productividad del sistema de adsorción. Es deseable usar un tiempo de purga mayor para reducir la pérdida de presión

ES 2 321 610 T3

en el lecho y, por lo tanto, reducir la presión media en el lecho durante la etapa de purga. Cuanto más lentas sean las velocidades de purga, más eficaz será un sistema para retirar los gases adsorbidos. De esta manera, se requiere que, en todo momento durante el proceso, al menos dos lechos se estén purgando en contracorriente al mismo tiempo.

5 En una realización preferida, el proceso comprende.

- (a) al menos una etapa de adsorción que comprende suministrar una mezcla de suministro a un extremo de suministro de un primer lecho, adsorbiendo las impurezas sobre un adsorbente en dicho primer lecho y permitiendo que un producto gaseoso salga por un extremo de producto de dicho primer lecho;
- 10 (b) al menos una etapa de ecualización de despresurización que comprende reducir una presión en dicho primer lecho cerrando una válvula de suministro y liberando secuencialmente gas desde un extremo de producto de dicho primer lecho a otros lechos o a al menos otro lecho y un tanque;
- 15 (c) al menos una etapa de reducción de presión que comprende reducir adicionalmente dicha presión de dicho primer lecho en corriente en paralelo y/o en contracorriente;
- (d) al menos una etapa de purga en contracorriente, que comprende purgar en contracorriente dicho primer lecho con gas de otro lecho durante una duración tal que al menos dos de dichos lechos de dicho aparato se purguen simultáneamente durante dicho proceso;
- 20 (e) al menos una etapa de ecualización de re-presurización que comprende aumentar la presión de dicho primer lecho con el gas liberado de al menos otro lecho y/o tanque que esté experimentando dicha etapa de reducción de presión; y
- 25 (f) al menos una etapa de aumento de presión que comprende aumentar adicionalmente dicha presión de dicho primer lecho suministrando a dicho primer lecho al menos una de una corriente en contracorriente de un producto gaseoso y una corriente en corriente paralela de un suministro de gas.

30 En ciertas realizaciones, las etapas (a) a (f) son secuenciales.

El producto gaseoso preferido es hidrógeno, aunque la invención no se limita al mismo.

35 Preferiblemente, la mezcla de suministro comprende hidrógeno y al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, nitrógeno y vapor de agua.

En las realizaciones, el suministro de gas se obtiene por reformado con vapor de hidrocarburos.

40 En otras realizaciones, el suministro de gas se obtiene por oxidación parcial de hidrocarburos. En numerosas de estas realizaciones, la oxidación parcial puede ocurrir en presencia de al menos un catalizador.

En las realizaciones en las que el oxígeno usado para la oxidación se proporciona mediante una membrana de transporte de iones, se prefiere que la membrana de transporte de iones se integre con un reactor en el que ocurre la oxidación parcial.

45 En las realizaciones, al menos una parte de dicha al menos una etapa de ecualización de re-presurización solapa en el tiempo con dicha al menos una etapa de aumento de presión.

50 En las realizaciones, al menos una parte de dicha al menos una etapa de ecualización de re-presurización solapa en el tiempo con al menos una re-presurización en contracorriente del producto gaseoso y una re-presurización en corriente en paralelo con el suministro de gas.

55 En las realizaciones, el gas del extremo del producto del lecho en dicha al menos una etapa de ecualización de despresurización se transfiere directamente a un lecho en dicha al menos una etapa de ecualización de re-presurización.

En las realizaciones, el gas del extremo del producto de lecho en dicha al menos una etapa de ecualización de despresurización se transfiere a un tanque antes de transferirlo a un lecho en dicha al menos una etapa de ecualización de re-presurización.

60 En las realizaciones, un lecho que se está despresurizando en corriente en paralelo de acuerdo con dicha al menos una etapa de reducción de presión proporciona un gas de purga en mayor medida que otro lecho.

65 En las realizaciones, la etapa de ecualización de despresurización precede a dicha etapa de proporcionar purga, en otras realizaciones, la etapa de ecualización de despresurización solapa en el tiempo con al menos alguna parte de dicha etapa de proporcionar purga y en otras realizaciones más, la etapa de ecualización de despresurización sigue a dicha etapa de proporcionar purga.

ES 2 321 610 T3

En las realizaciones, un lecho que se está despresurizando en corriente en paralelo de acuerdo con dicha al menos una etapa de reducción de presión proporciona gas para equalizar la presión de al menos otro lecho, así como un gas de purga a más de uno de los otros lechos.

5 En las realizaciones, el lecho en la etapa (c) tiene al menos una etapa de despresurización en contracorriente.

En las realizaciones, la etapa de despresurización en contracorriente precede inmediatamente a la etapa de purga en contracorriente (d).

10 La invención se describe más eficazmente mediante el uso de diagramas de ciclo, que entienden fácilmente los especialistas habituales en la técnica. En los diagramas de ciclo mostrados en este documento, cada columna representa un periodo de tiempo del ciclo y cada fila representa un lecho. La siguiente tabla muestra el diagrama de ciclos de un proceso que se presenta únicamente para propósitos de comparación.

15 TABLA 1

20	A	A	A	A	A	A	A	1	2	3	4	P	P	B	B	G	G	I	4'	3'	2'	1'	R
	1'	R	A	A	A	A	A	A	A	1	2	3	4	P	P	B	B	G	G	I	4'	3'	2'
	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	A	A	A	1	2	3	4	P	P	B	B	G	G	I	4'
25	I	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	A	A	A	1	2	3	4	P	P	B	B	G	G
	G	G	I	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	A	A	A	1	2	3	4	P	P	B	B
	B	B	G	G	I	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	A	A	A	1	2	3	4	P	P
30	P	P	B	B	G	G	I	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	A	A	A	1	2	3	4
	3	4	P	P	B	B	G	G	I	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	A	A	A	1	2
	1	2	3	4	P	P	B	B	G	G	I	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	A	A	A
35	A	A	1	2	3	4	P	P	B	B	G	G	I	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	A
	A	A	A	A	1	2	3	4	P	P	B	B	G	G	I	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A
40	A	A	A	A	A	1	2	3	I	P	P	B	B	G	G	I	4'	3'	2'	1'	R	A	A

En la primera etapa de este ciclo para el primer lecho, el suministro se dirige a un lecho desde el extremo de suministro durante 1/3 del tiempo de ciclo para producir hidrógeno desde el extremo de producto en la primera etapa. Durante este periodo, el suministro presurizado fluye a través del lecho. Los adsorbentes adsorben las impurezas en el suministro, tales como CO₂, metano, CO y nitrógeno. El hidrógeno, por otro lado, se adsorbe menos fuertemente y se dirige fuera del lecho como un producto de hidrógeno. Esta etapa se denomina etapa de “adsorción” y está indicada como “A” en la Tabla 1.

En la segunda etapa, el suministro hacia el primer lecho se detiene. El hidrógeno del extremo de producto de este lecho (el primer lecho) se suministra ahora al extremo de producto de otro lecho (el segundo lecho) cuya presión se está aumentando. Este proceso transcurre durante aproximadamente 1/24 del tiempo de ciclo hasta que las presiones en estos dos lechos son casi iguales. Esta etapa está indicada como “1” en el diagrama de ciclo, representando la fase de despresurización de la etapa de equalización de presión uno.

En la tercera etapa, el extremo de producto del primer lecho se desconecta del segundo lecho y se conecta al extremo de producto del tercer lecho cuya presión es menor que la del primer y segundo lechos. Esto transcurre durante aproximadamente 1/24 del tiempo del ciclo hasta que las presiones en estos dos lechos se aproximan entre sí. Esta etapa se indica como “2” en el diagrama de ciclo, lo que significa que esta es la fase de despresurización de la etapa de equalización de presión dos.

En la cuarta etapa, la conexión entre estos dos lechos se detiene y el hidrógeno del extremo de producto del primer lecho se suministra al extremo de producto del cuarto lecho, cuya presión es aún menor que la del tercer lecho en el comienzo de la etapa anterior. Este proceso transcurre de nuevo durante aproximadamente 1/24 del tiempo de ciclo hasta que las presiones de los dos lechos se aproximan entre sí. Esta etapa se indica como “3” en el diagrama de ciclo, representando la fase de despresurización de la etapa de equalización de presión tres.

En la quinta etapa, la conexión entre el primer lecho y el cuarto lecho se cierra y el hidrógeno del extremo de producto del primer lecho se introduce en el quinto lecho cuya presión es menor que la del cuarto lecho en el comienzo

ES 2 321 610 T3

de la etapa anterior y que justo ha terminado la etapa de “purga” (etapa 8) y una etapa en vacío (etapa 9). Este proceso dura de nuevo $1/24$ del tiempo de ciclo y al final de esta etapa, las presiones en estos dos lechos de nuevo son próximas entre sí. Esta etapa se indica como “4” en el diagrama de ciclo, representando la fase de despresurización de la etapa de ecualización de presión cuatro.

En la sexta etapa, la conexión entre el primer lecho y el quinto lecho se cierra y se introduce el gas desde el extremo de producto del primer lecho al extremo de producto del sexto lecho. El extremo de suministro del lecho que se está purgando (el sexto lecho) se conecta a la línea de descarga gaseosa y el gas purgado de este lecho entra en la línea de descarga gaseosa. Esta etapa dura aproximadamente $1/12$ del tiempo de ciclo y se denomina etapa de “proporcionar purga”, indicada como “P” en el diagrama de ciclo.

En la séptima etapa, la válvula del extremo de producto se cierra y el extremo de suministro se conecta a la línea de descarga gaseosa. El gas en el lecho se dirige a la línea de descarga gaseosa. Esta etapa dura $1/12$ del tiempo de ciclo y se denomina etapa de “descarga a contracorriente” y se indica como “B” en el diagrama.

En la octava etapa, el extremo de producto del lecho se conecta al extremo de producto del lecho en su sexta etapa (la etapa de “proporcionar purga”). El gas del lecho que “proporciona purga” purga el lecho y las impurezas y algo de hidrógeno gaseoso deja este primer lecho (el lecho que se está purgando) desde el extremo de suministro y entra en la línea de descarga gaseosa. Esta etapa dura aproximadamente $1/12$ del tiempo de ciclo y se denomina etapa de “purga a contracorriente”. Se indica como “G” en el diagrama de ciclo.

En la novena etapa, el lecho se cierra en ambos extremos durante $1/24$ del tiempo del ciclo y esta etapa se denomina etapa “en vacío”, indicada como “T” en el diagrama de ciclo.

En la décima etapa, el extremo del producto del lecho se conecta al extremo de producto del lecho en su quinta etapa. El gas fluye desde el extremo de producto del lecho en su quinta etapa y entra en este lecho desde su extremo de producto. Esto supone aproximadamente $1/24$ del tiempo de ciclo hasta que las presiones en los dos lechos se aproximan entre sí. Esta etapa se indica como “4”, indicando que está en el extremo de recepción de gas de la cuarta etapa de ecualización de presión siguiendo el orden de secuencia de las etapas de ecualización de presión. Es decir, “4” indica la fase de re-presurización de la cuarta etapa de ecualización de presión.

En la undécima etapa, el extremo de producto de lecho se conecta al lecho en la cuarta etapa. El gas fluye desde el extremo del producto del lecho en su cuarta etapa y entra en este lecho desde su extremo de producto. Esto supone aproximadamente $1/24$ del tiempo de ciclo hasta que las presiones en los dos lechos se aproximan entre sí. Esta etapa se indica como “3”, indicando que está en el extremo de recepción de gas de la tercera etapa de ecualización de presión. Es decir, “3” indica la fase de re-presurización de la tercera etapa de ecualización de presión.

En la duodécima etapa, el extremo del producto del lecho se conecta al lecho en la tercera etapa. El gas fluye desde el extremo de producto del lecho en su tercera etapa y entra en este lecho desde su extremo de producto. Esto supone aproximadamente $1/24$ del tiempo de ciclo hasta que las presiones en los dos lechos se aproximan entre sí. Esta etapa se indica como “2”, indicando que está en el extremo de recepción de gas de la segunda etapa de ecualización de presión. Es decir, “2” indica la fase de re-presurización de la segunda etapa de ecualización de presión.

En la decimotercera etapa, el extremo de producto del lecho está conectado al lecho en la segunda etapa. El gas fluye desde el extremo de producto del lecho en su segunda etapa y entra en este lecho desde su extremo de producto. Esto supone aproximadamente $1/24$ del tiempo de ciclo hasta que las presiones en los dos lechos están próximas entre sí. Parte del producto gaseoso entra también en el extremo de producto de este lecho. Esta etapa se indica como “1”, indicando que está en el extremo de recepción de gas de la primera etapa de ecualización de presión. Es decir, “1” indica la fase de re-presurización de la primera etapa de ecualización de presión.

Después, en la decimocuarta etapa, la conexión entre estos dos lechos se cierra mientras que el gas de la línea de producto continúa re-presurizando el lecho hasta que la presión en el lecho se aproxima a la del hidrógeno producto. Esta etapa supone aproximadamente $1/24$ del tiempo de ciclo y se indica como la letra “R” en el diagrama para “re-presurización”. Una vez terminada esta etapa, el lecho vuelve a la etapa 1.

Los ciclos de los doce lechos de la Tabla 1 están escalonados de manera que un lecho empieza la adsorción $1/12$ del tiempo de ciclo después que el anterior. Dicho ciclo tiene cuatro lechos generando productos todo el tiempo. El tiempo para la ecualización de presión no tiene que ser exactamente $1/(2 \times n)$, en la que “n” es el número de lechos en el sistema. Cuando el tiempo para la primera etapa de ecualización de presión, “1” es “t” menor que $1/(2 \times n)$ del tiempo de ciclo, el tiempo para la etapa de ecualización de recibir presión, 1’, disminuye en la misma cantidad, mientras que el tiempo para la etapa de re-presurización “R” aumenta en la misma cantidad. El tiempo para la segunda etapa de ecualización de presión tanto en el extremo para proporcionar el gas como en el extremo para recibir el gas 2 y 2’, puede aumentarse en la misma cantidad. Si la primera y la segunda ecualización comparten una disposición de válvula/línea común y la tercera y cuarta ecualización comparten una disposición de válvula/línea común, el tiempo para la tercera etapa de ecualización de presión tanto en el extremo para proporcionar el gas como en el extremo para recibir el gas 3 y 3’ debe reducirse en al menos t. El tiempo para la cuarta etapa de ecualización de presión tanto en el extremo para proporcionar el gas como en el extremo para recibir el gas 4 y 4’ puede aumentarse en la misma cantidad. El tiempo para el vacío puede disminuirse en la misma cantidad. Esto mismo es cierto para todos los ciclos analizados

ES 2 321 610 T3

a continuación (la etapa en vacío y la etapa que consiste únicamente en proporcionar gas para la etapa de ecualización de menor presión 4 no existen para todos los ciclos).

La siguiente tabla muestra el diagrama de ciclo de un ciclo de diez lechos con sólo dos lechos en adsorción:

TABLA 2

A	A	A	A	1	2	3	4	P	P	B	B	G	G	I	4'	3'	2'	1'	R
1'	R	A	A	A	A	1	2	3	4	P	P	B	B	G	G	I	4'	3'	2'
3'	2'	1'	R	A	A	A	A	1	2	3	4	P	P	B	B	G	G	I	4'
I	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	1	2	3	4	P	P	B	B	G	G
G	G	I	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	1	2	3	4	P	P	B	B
B	B	G	G	I	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	1	2	3	4	P	P
P	P	B	B	G	G	I	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	1	2	3	4
3	4	P	P	B	B	G	G	I	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	1	2
1	2	3	4	P	P	B	B	G	G	I	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A
A	A	1	2	3	4	P	P	B	B	G	G	I	4'	3'	2'	1'	R	A	A

En este ciclo, el lecho está en adsorción durante 1/5 del tiempo de ciclo. Después proporciona gas desde el extremo de producto del lecho en la primera, segunda, tercera y cuarta etapas de ecualización de presión secuencialmente, durando cada etapa aproximadamente 1/20 del tiempo de ciclo. El lecho proporciona entonces gas para purga, de nuevo desde el extremo de producto del lecho, durante aproximadamente 1/10 del tiempo de ciclo. Después el extremo de producto del lecho se cierra y la válvula del extremo de suministro de la línea de descarga gaseosa se abre. El gas en el lecho se envía a la línea de descarga gaseosa durante aproximadamente 1/10 del tiempo de ciclo hasta que la presión en el lecho no sea mucho mayor que en la línea de descarga gaseosa. Después, el extremo de producto del lecho se conecta al extremo de producto de un lecho que está en su etapa de “proporcionar purga”. Este gas constituido en su mayor parte por hidrógeno fluye desde el lecho en su etapa de “proporcionar purga” al lecho que se está describiendo, dirigiendo parte de las impurezas del lecho a la línea de descarga gaseosa. Esto dura aproximadamente 1/10 del tiempo de ciclo. Después, el lecho se asienta en vacío durante aproximadamente 1/20 del tiempo de ciclo. Después recibe gas desde el extremo de producto del lecho en las etapas de recepción de ecualización de presión, indicadas por 4', 3', 2' y 1' en el diagrama de ciclo (es decir, en la Tabla 1), durando cada etapa aproximadamente 1/20 del tiempo de ciclo, hasta que la presión del lecho se aproxima a la del lecho que proporciona gas para ecualizar la presión en cada etapa. En la última de estas etapas de recepción de gas de ecualización de presión, parte del producto gaseoso se suministra también al extremo de producto del lecho. Después, en la última etapa, se corta la conexión de este lecho con el lecho de gas para proporcionar ecualización y el producto gaseoso continúa entrando en el lecho desde el extremo de producto durante aproximadamente 1/20 del tiempo de ciclo hasta que la presión del lecho se aproxima a la del producto. Este lecho completa de esta manera un ciclo y vuelve a la etapa de adsorción. Los diez lechos están escalonados, empezando el ciclo del lecho posterior 1/10 del tiempo de ciclo después que la etapa previa, de manera que hay dos lechos en adsorción en todo momento. Además, dos lechos están en regeneración en cualquier momento dado.

Dado el hecho de que la capa de transferencia de masa tiene cierta longitud, también es deseable que haya más lechos en suministro si haciendo esto no se provoca un gran impacto negativo sobre el rendimiento reduciendo el tiempo para otras etapas. Obsérvese que en el proceso cuyo diagrama de ciclo se muestra en la Tabla 2, 1/20 del tiempo de ciclo está en vacío, lo que significa que el lecho no se usa durante este 5% del tiempo de ciclo. Este tiempo en vacío puede usarse para adsorción desplazándolo a la etapa de adsorción. Para mantener la sincronización de los lechos proporcionando gas para ecualización de presión y aquellos que reciben gas para ecualización de presión y teniendo tres lechos en adsorción en todo momento, una más de estas franjas de 1/20 del ciclo tiene que situarse en adsorción. Esto puede conseguirse eliminando la cuarta etapa de proporcionar gas para ecualización de presión y proporcionando el gas para la cuarta etapa de ecualización de presión desde el lecho que está proporcionando gas para purga en este momento, como se muestra en la siguiente tabla:

ES 2 321 610 T3

TABLA 3

5	A	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	4'	3'	2'	1'	R
	1'	R	A	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	4'	3'	2'
	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	4'
10	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G
	B	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B
	P	B	B	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	A	1	2	3	P'
15	3	P'	P	B	B	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	A	1	2
	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	A
	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A
20	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A

En este ciclo, en el primer 1/20 del tiempo de ciclo de la etapa de proporcionar purga (indicado por "P"), el lecho para proporcionar purga proporciona simultáneamente gas al lecho en su etapa de purga (indicada como "G") y al lecho en el extremo de recepción de la cuarta etapa de ecualización de presión (indicada como "4"). El resto se mantiene en el ciclo mostrado en la Tabla 2.

En una realización, dos lechos están siempre en adsorción. Una vez completada la etapa de adsorción, el lecho pasa por cuatro etapas de ecualización de presión en el lado de proporcionar gas. Después el lecho proporciona gas para purga durante 3/20 del tiempo de ciclo, seguido de 1/20 del tiempo de ciclo para descarga, 3/20 del tiempo de ciclo para purga, 4 etapas de ecualización de presión en el extremo de recepción de gas y 1/20 del tiempo de ciclo para re-presurización como se muestra en la siguiente tabla:

TABLA 4

35	A	A	A	A	1	2	3	4	P	P	P	B	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R
40	1'	R	A	A	A	A	1	2	3	4	P	P	P	B	G	G	G	4'	3'	2'
	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	1	2	3	4	P	P	P	B	G	G	G	4'
	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	1	2	3	4	P	P	P	B	G	G
45	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	1	2	3	4	P	P	P	B
	P	B	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	1	2	3	4	P	P
	P	P	P	B	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	1	2	3	4
50	3	4	P	P	P	B	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	1	2
	1	2	3	4	P	P	P	B	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A
55	A	A	1	2	3	4	P	P	P	B	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A

Las Tablas 2-4 muestran cuando el sistema PSA emplea diez lechos adsorbentes y cuatro etapas de ecualización. La Tabla 5 a continuación muestra también un diagrama de ciclo para un proceso. Es decir, además de tener diez lechos y cuatro etapas de ecualización, el proceso de la Tabla 5 tiene al menos dos lechos que se purgan en contracorriente en cualquier momento dado.

Aumentar el tiempo de purga puede mejorar la capacidad de adsorción y aumentar la recuperación simultáneamente. Aumentar el tiempo de purga aumenta también el tiempo para proporcionar purga siguiendo las maneras convencionales de los ciclos constructivos. En la siguiente realización, un lecho para proporcionar purga proporciona la purga de gas para dos lechos:

ES 2 321 610 T3

TABLA 5

5	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R
	1'	R	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	G	4'	3'	2'
	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	G	4'
10	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G
	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G
	B	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B
15	P	B	B	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	1	2	3	P'
	3	P'	P	B	B	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	1	2
	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A
20	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A

Además, este lecho se usa también para proporcionar el gas para la cuarta etapa de ecualización de presión durante la primera mitad de la etapa de proporcionar purga (P'). Esto permite doblar el tiempo de purga y al mismo tiempo emplear cuatro etapas de ecualización de presión para un sistema de diez lechos con dos lechos en adsorción.

En la siguiente tabla se muestra un ciclo de 12 lechos con doble tiempo de purga, 4 etapas de ecualización de presión y 3 lechos en adsorción:

TABLA 6

35	A	A	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	I	R	R
	R	R	A	A	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	I
	1'	I	R	R	A	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	G	4'	3'	2'	
40	3'	2'	1'	I	R	R	A	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	G	4'	
	G	4'	3'	2'	1'	I	R	R	A	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	
	G	G	G	4'	3'	2'	1'	I	R	R	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	
45	B	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	I	R	R	A	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	
	P	B	B	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	I	R	R	A	A	A	A	1	2	3	P'		
	3	P'	P	B	B	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	I	R	R	A	A	A	A	A	1	2	
50	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	I	R	R	A	A	A	A	A	
	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	I	R	R	A	A	A	
55	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	I	R	R	A	

En el proceso mostrado en la Tabla 6, la etapa de ecualización de presión más alta está separada de la etapa de re-presurización de producto. El lecho que proporciona gas de purga proporciona gas de purga a dos lechos. En la primera mitad de la etapa de proporcionar gas de purga (P'), este lecho también proporciona gas a la etapa de menor presión de la ecualización de presión.

En la siguiente tabla se muestra un ciclo de 12 lechos con doble tiempo de purga, 4 etapas de ecualización de presión y 4 lechos en adsorción:

ES 2 321 610 T3

TABLA 7

5	A	A	A	A	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R
	1'	R	A	A	A	A	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	G	4'	3'	2'
	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	G	4'	
10	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	
	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	
	B	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B		
15	P	B	B	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	A	A	1	2	3	P'		
	3	P'	P	B	B	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	A	A	A	1	2	
	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	A	A	A	
20	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	A	
	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	
25	A	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A		

En el proceso mostrado en la Tabla 7, el lecho que proporciona gas de purga proporciona gas de purga a dos lechos. En la primera mitad de la etapa que proporciona gas de purga, este lecho proporciona también gas a la etapa de menor presión de la ecualización de presión.

En la siguiente tabla se muestra un ciclo de 12 lechos con triple tiempo de purga, 4 etapas de ecualización de presión y 3 lechos en adsorción:

TABLA 8

40	A	A	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R
	1'	R	A	A	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	G	G	G	4'	3'	2'
	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	G	G	4'	
45	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	G		
	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	
	G	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G		
50	B	G	G	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	
	P	B	B	G	G	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	A	1	2	3	P'	
	3	P'	P	B	B	G	G	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	A	1	2	
55	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	A	
	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	
60	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	

En el proceso mostrado en la Tabla 8, el lecho que proporciona gas de purga proporciona gas de purga a tres lechos. En la primera mitad de la etapa que proporciona gas de purga (P'), este lecho proporciona también gas a la etapa de menor presión de la ecualización de presión.

ES 2 321 610 T3

Las Tablas 5-8 son ilustrativas y no limitantes. Por ejemplo, el mayor tiempo de purga realizado por la invención incluye el uso de cualquier número de lechos, aunque se prefieren 10-12 lechos e incluye ciclos con menos o más de cuatro etapas de ecualización de presión.

La invención se ilustrará con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos, aunque debe entenderse que la presente invención no pretende limitarse a los mismos.

Ejemplo 1

Las ventajas inesperadas de la invención se demuestran mediante la siguiente simulación comparando una realización de diez lechos de la invención (véase la Tabla 2 anterior) con un ciclo de doce lechos de acuerdo con la técnica anterior (véase la Tabla 1 anterior).

La presión y temperatura especificadas en las simulaciones fueron 30,4 bar (30 atmósferas) y 27,8°C (100°F) respectivamente. La composición especificada en las simulaciones contenía un 0,5% de nitrógeno, un 6% de metano, un 16% de dióxido de carbono, un 3,5% de monóxido de carbono y un 74% de hidrógeno. Los parámetros operativos clave y los resultados se resumen en la Tabla 9:

TABLA 9

Ciclo	Tabla 1 (Comparativa)	Tabla 2 (Invención)
Diámetro del lecho (pies)	11,0 (3,35 m)	11,5 (3,51 m)
Longitud del lecho (pies)	22,4 (6,83 m)	22,4 (6,83 m)
Tiempo de suministro (s)	240	128
Producción (millones de scf/d)	84,2 (2380 millones l/d)	83,5 (2360 millones l/d)
Recuperación	88,2%	88,0%
CO en el producto (ppm)	1,0	1,0
N ₂ en el producto (ppm)	620	332

Puede observarse a partir de la Tabla 9 que las recuperaciones de los dos ciclos son prácticamente iguales. El contenido de N₂ es mucho menor en el ciclo de diez lechos de acuerdo con la invención. La cantidad de adsorbente necesario para una cierta velocidad de producción se reduce en un 9% y el número de lechos se reduce de 12 a 10. Esto no sólo significa que se reducen los costes de los recipientes y calzos, significa también que los costes de válvulas y tuberías de conexión que conectan estos lechos se reducen como consecuencia de la reducción de los lechos.

Ejemplo 2

La eficacia de aumentar el tiempo de purga de acuerdo con la invención puede demostrarse comparando los resultados de estimulación del proceso de la Tabla 1 (es decir, un ciclo de 12 lechos con 4 lechos en adsorción y 4 etapas de ecualización de presión) con los de la Tabla 5 (es decir, un ciclo de 10 lechos con 4 etapas de ecualización de presión, doble tiempo de purga y 2 lechos en adsorción). La presión y temperatura especificadas en las simulaciones fueron 30,4 bar (30 atmósferas) y 37,8°C (100°F), respectivamente. La composición especificada en las simulaciones contenía un 0,5% de nitrógeno, un 6% de metano, un 16% de dióxido de carbono, un 3,5% de monóxido de carbono y un 74% de hidrógeno. Cada lecho tenía dos secciones: (1) una sección más cercana a la boquilla de suministro, con un 50% de longitud del lecho que contenía adsorbente de carbono; y (2) una sección adicional desde la boquilla de suministro que contenía un adsorbente de zeolita. Los parámetros operativos clave y los resultados se resumen en la Tabla 10:

ES 2 321 610 T3

TABLA 10

Ciclo	Tabla 1 (Comparativa)	Tabla 5 (Invención)
Diámetro del lecho (pies)	11,0 (3,35 m)	11,5 (3,51 m)
Longitud del lecho (pies)	22,4 (6,83 m)	22,4 (6,83 m)
Producción de hidrógeno (millón de scf/d)	84,2 (2380 millones l/d)	79,9 (2260 millones l/d)
Recuperación de hidrógeno	88,2	89,21
CO en el producto (ppm)	1,0	0,2
Nitrógeno en el producto (ppm)	620	1005

Puede observarse a partir de la Tabla 10 que usando el ciclo de la Tabla 5, es posible eliminar dos lechos y las válvulas, tuberías y adsorbentes asociadas y al mismo tiempo aumentar la recuperación de hidrógeno en un 1%. Además, los diámetros de los lechos en este ciclo son menores. La cantidad total de adsorbente se reduce en un 36%. Si los diámetros de lecho fueran iguales, la producción de hidrógeno sería mayor para el ciclo en la Tabla 5 con un beneficio de recuperación similar. Las modificaciones que pueden ser necesarias para conseguir esto son (1) disponer las tuberías y válvulas de manera que un lecho que proporciona purga puede proporcionar gas a tres lechos con los flujos deseados y (2) disponer tuberías y válvulas de manera que pueda recogerse la descarga gaseosa de un lecho de descarga y dos lechos de purga. Una manera de hacer esto es usar una válvula con un posicionador en la línea de descarga gaseosa de cada lecho de manera que el flujo de descarga gaseosa desde cada lecho individual pueda controlarse independientemente.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de adsorción con presión oscilante que comprende proporcionar un aparato de adsorción con presión oscilante que tiene diez lechos, y ecualizar la presión de cada uno de dichos diez lechos en cuatro etapas, en el que en todo momento durante dicho proceso, un promedio de al menos dos de dichos diez lechos están purgándose en contracorriente, como se representa mediante el siguiente diagrama de ciclo:

10	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R
	1'	R	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	G	4'	3'	2'
	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	G	4'
15	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G
	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G
	B	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	1	2	3	P'	P	B
20	P	B	B	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	1	2	3	P'
	3	P'	P	B	B	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A	1	2
	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A	A	A
25	A	A	1	2	3	P'	P	B	B	G	G	G	G	4'	3'	2'	1'	R	A	A

- en el que A adsorción, 1 es proporcionar gas para una primera etapa de ecualización de presión, 2 es proporcionar gas para una segunda etapa de ecualización de presión, 3 es proporcionar gas para una tercera etapa de ecualización de presión, P' es gas para proporcionar purga y simultáneamente proporcionar gas para una cuarta etapa de ecualización de presión, P es proporcionar gas de purga, B es descarga en contracorriente, G es purga en contracorriente, 4' es recibir gas para la cuarta etapa de ecualización de presión, 3' es recibir gas para la tercera etapa de ecualización de presión, 2' es recibir gas para la segunda etapa de ecualización de presión y 1' es recibir gas para la primera etapa de ecualización de presión y simultáneamente recibir el producto gaseoso para re-presurización y R es re-presurización con producto gaseoso.

2. Un proceso de adsorción con presión oscilante de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el hidrógeno es un producto de dicho proceso.

3. Un proceso de adsorción con presión oscilante de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la mezcla de suministro de gas comprende hidrógeno y al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en metano, monóxido de carbono, nitrógeno y vapor de agua.

4. Un proceso de la reivindicación 3, en el que dicho suministro de gas se obtiene por reformado con vapor de hidrocarburos.

5. Un proceso de la reivindicación 3 en el que dicho suministro de gas se obtiene por oxidación parcial de hidrocarburos.