

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 897 892**

51 Int. Cl.:

B01D 53/26 (2006.01)
B01J 20/08 (2006.01)
B01J 20/10 (2006.01)
B01J 20/16 (2006.01)
C25B 1/04 (2011.01)
C01B 3/58 (2006.01)
C01B 13/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2019 E 19000282 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.09.2021 EP 3721972**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para el secado y la purificación de gases que contienen hidrógeno**

30 Prioridad:

09.04.2019 DE 202019001610 U

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.03.2022

73 Titular/es:

**SILICA VERFAHRENSTECHNIK GMBH (100.0%)
Wittestr. 24
13509 Berlin, DE**

72 Inventor/es:

**HARTBRICH, ANDREAS;
HÖHNE, GERT y
JEKOW, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 897 892 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 y dispositivo para el secado y la purificación de gases que contienen hidrógeno

5 La invención se refiere a un procedimiento para el secado y la purificación de gases que contienen hidrógeno que surgen durante la disociación electrolítica del agua con corriente eléctrica en forma de un gas rico en oxígeno y un gas rico en hidrógeno, que contienen residuos del otro gas, en el que el gas rico en oxígeno se libera a la atmósfera o se descarga a un consumidor, el gas rico en hidrógeno se calienta en un calentador, el gas calentado se somete a una reacción exotérmica en un reactor, en el que el oxígeno residual se convierte con el hidrógeno en un gas de proceso caliente y húmedo, y a continuación el agua se elimina de este gas de proceso bajo presión excesiva por adsorción del agua en un adsorbente en uno de al menos dos adsorbedores llenos de adsorbente y conectados mediante líneas de conexión y válvulas de conmutación hasta que el adsorbente en el adsorbedor respectivo se carga con agua, en el que el gas de proceso seco después de salir del adsorbedor respectivo a través de un filtro como gas puro de hidrógeno de alta pureza en una línea de gas puro se desvía al consumidor y el gas de proceso sin tratar para continuar el proceso de carga se desvía al adsorbedor descargado y al mismo tiempo el adsorbente cargado del adsorbedor respectivo se regenera como un gas de regeneración con una cantidad parcial de gas puro calentado por un elemento calefactor eléctrico y alimentado en una línea de gas de regeneración en contra de la dirección de flujo del adsorbedor cargado, con lo que una unidad de control conmuta el adsorbedor a la fase de adsorción o regeneración dependiendo de la carga de adsorbente y todos los consumidores eléctricos se alimentan de alimentación eléctrica conectada a través de una línea eléctrica.

La invención también se refiere a un dispositivo para el secado y la purificación de gases que contienen hidrógeno que surgen durante la disociación electrolítica del agua con corriente eléctrica en forma de un gas rico en oxígeno y un gas rico en hidrógeno, que contienen residuos del otro gas separado, con una línea eléctrica conectada a la línea de alimentación para suministrar electricidad a todos los consumidores del dispositivo, una línea de descarga para el gas rico en oxígeno a la atmósfera o al consumidor y una línea de alimentación para el gas rico en hidrógeno, con un calentador para calentar el gas rico en hidrógeno, un reactor para convertir oxígeno e hidrógeno residuales para formar agua en un convertidor catalítico en un gas de proceso húmedo y caliente, al menos dos adsorbedores llenos de adsorbente, que están conectados entre sí a través de líneas de conexión y válvulas de conmutación en caso de sobrepresión en el estado de adsorción y regeneración y viceversa se disponen conmutables a través de una unidad de control y forman dos circuitos de adsorción independientes, en el que los adsorbedores están conectados al reactor a través de una línea de gas de proceso que guía el gas de proceso hacia los adsorbedores para la adsorción del agua, y los adsorbedores están conectados a través de un filtro y una línea de gas puro, que se puede cerrar con una válvula de conmutación en la parte superior, para descargar el gas de proceso seco como gas puro de hidrógeno de alta pureza, y los adsorbedores están conectados en la parte superior con una línea de gas de regeneración que se ramifica desde la línea de gas puro después del filtro para alimentar una cantidad parcial del gas puro como gas de regeneración en un elemento calefactor eléctrico para calentamiento del gas de regeneración y en la parte inferior con una línea de gas de desorción para descargar el gas de desorción cargado de agua en contra de la dirección de flujo del gas de proceso del adsorbedor conmutado a adsorción.

40 **Antecedentes de la técnica**

La electrólisis para la producción de hidrógeno, es decir, la disociación del agua ha sido durante mucho tiempo parte de los antecedentes de la técnica. En este procedimiento, el agua se descompone en sus componentes oxígeno e hidrógeno en un electrolizador utilizando una corriente eléctrica.

A continuación, el gas hidrógeno generado se somete a una purificación, por ejemplo, una purificación eléctrica mediante una segunda unidad de electrólisis (DE 10 2015 201 802 A1) o mediante adsorción (DE 10 2016 208 889 B4).

Para la producción de gas hidrógeno, se utiliza cada vez más la electricidad procedente de energías primarias renovables, como la energía solar, eólica o hidráulica. Debido a las condiciones meteorológicas, la energía solar y la energía eólica no están disponibles sin interrupción o solo se pueden utilizar en una medida suficiente para la electrólisis si otros consumidores de la red no utilizan la electricidad generada a partir de fuentes renovables.

El inconveniente de estos antecedentes de la técnica es que el electrolizador tiene que estar apagado para generar hidrógeno. Como resultado, la regeneración del adsorbedor que no está en modo de adsorción también tiene que ser interrumpida, con lo que se producen pérdidas de energía. Además, el adsorbedor no regenerado no está disponible para el proceso de secado por adsorción después de que la electrólisis se enciende nuevamente y primero debe regenerarse tan pronto como la electricidad generada de manera renovable esté disponible nuevamente. Durante este tiempo, el hidrógeno generado en la electrólisis no se puede secar. Por tanto, el sistema de electrólisis no se puede utilizar para generar hidrógeno durante varias horas hasta que haya finalizado la regeneración del adsorbedor.

A partir del documento DE 22 14 663 C2 se divulga un dispositivo para la adsorción de vapor de agua a partir de aire húmedo con dos cámaras, cada una de las cuales contiene un tamiz molecular, cuyas líneas de alimentación y descarga están conectadas a válvulas para invertir intermitentemente las cámaras de secado a regeneración y

viceversa. Un soplador retroalimenta un flujo parcial de aire seco para la regeneración del adsorbedor cargado de agua.

5 Los antecedentes de la técnica también incluyen un procedimiento para eliminar vapor de un gas comprimido suministrado mediante el suministro del gas a una cámara llena de adsorbente para el vapor de una disposición de al menos dos cámaras, en el que la otra se utiliza previamente para adsorber vapor del gas y después un cierto tiempo enfriamiento con aire fresco antes de volver a cambiar, con lo que durante el período de reacción de la cámara respectiva, una corriente de gas caliente se alimenta en contracorriente al dispositivo de adsorción mediante un soplador que funciona en modo de presión (DE37 20 915 C2). Al final del período de reacción, se enciende un soplador para la operación de succión y el flujo de enfriamiento es guiado como flujo de succión a través de la cámara en la dirección de adsorción. El aire ambiente se utiliza como flujo de gas para la operación de presión y succión y los circuitos individuales para la reactivación y adsorción están formados por elementos de conmutación. El circuito de reactivación tiene una disposición de soplador para operación de succión y presión, en la que un calentador también se enciende durante la operación de presión.

Además, por el documento DE42 03 634 A1 se conoce un procedimiento para la separación de componentes orgánicos de mezclas de gases, en el que la mezcla de gases primaria a separar se pasa a una etapa de separación por membrana en la que la mezcla de gases a separar se convierte en un permeado enriquecido con compuestos orgánicos, que se retroalimenta a la mezcla de gases primaria y se separa en un retenido empobrecido en compuestos orgánicos. Posteriormente, los compuestos orgánicos se eliminan del retenido mediante un proceso de adsorción y la corriente de gas retenido purificado de esta manera se libera al medio ambiente, con lo que al menos parte del gas retenido purificado se pasa como gas de regeneración para la desorción accionada por vacío sobre el dispositivo adsorbedor cargado. El gas de regeneración enriquecido con compuestos orgánicos se alimenta a la mezcla de gases primaria.

Además, del documento DE 10 2008 057 763 A1 se conoce un dispositivo para la separación por adsorción de un gas con al menos un recipiente de adsorción, que está lleno de un adsorbente, así como con líneas de entrada y salida, a través de las cuales pasa la corriente de gas a separar a través del adsorbente en una fase de adsorción del recipiente de adsorción y a través de las cuales pasa parte del flujo de gas separado a través del adsorbente en una fase de regeneración del recipiente de adsorción. Antes de la separación, la corriente de gas a separar se hace pasar por al menos un canal de guía a lo largo del adsorbente para calentarlo.

Se trata de secado de aire comprimido húmedo. El aire comprimido seco se deriva a través de un elemento de estrangulación.

De los documentos DE 10 2012 112 040 B4 y DE 10 2014 108 977 A1 se conocen dispositivos para secar gases, particularmente para el secado de metano o gas natural, que tienen una entrada de gas, una salida de gas, al menos dos cámaras de adsorción para contener desecante, un enfriador, que está dispuesto en la dirección de flujo entre la entrada de gas y las cámaras de adsorción, una salida de condensado que está dispuesta en la dirección de flujo entre la entrada de gas y las cámaras de adsorción, y un calentador, en los que las cámaras de adsorción están conectadas a la entrada de gas y a la salida de gas. Se proporciona un soplador que está conectado a una línea de succión y a una línea para succionar gas preenfriado y presecado y a una línea de succión y a una línea para succionar gas seco para la regeneración.

Otra solución conocida (DE20 2010 017 546 U1) proporciona un dispositivo para el secado por adsorción de biogás purificado (biometano) con un contenido de metano de al menos el 90 % en volumen y la regeneración de adsorbentes cargados, que consta de al menos un primer intercambiador de calor para el enfriamiento y la reducción del contenido de agua en el biogás. El dispositivo posee al menos dos adsorbedores, con lo que un adsorbedor para secar biogás y el otro adsorbedor para regeneración se pueden conmutar alternativamente, con lo que el adsorbedor se conecta a una línea para alimentar biogás enfriado y una línea para descargar biogás seco. En la línea de descarga de biogás, se integra un ramal de corte para hacer circular un flujo parcial de biogás seco, el cual está conectado a al menos dos intercambiadores de calor, uno para calentar y el otro intercambiador de calor para enfriar el biogás secado. El biogás calentado o enfriado se puede alimentar, a través de otra línea, al adsorbedor a ser regenerado.

El documento EP 2 544 794 B1 propone un procedimiento para el secado por adsorción de biogás purificado (Biometano) y la regeneración de adsorbente cargado utilizando al menos dos adsorbedores, que contienen adsorbentes sólidos como lechos sueltos, que se cargan y regeneran alternativamente mediante una corriente de gas caliente. El secado y la regeneración se llevan a cabo como un ciclo de biogás cerrado, en el que como adsorbente se utilizan capas separadas a base de gel de sílice y tamices moleculares y el biogás que se va a secar fluye primero a través de la capa de gel de sílice. Para la regeneración solo se utiliza biometano seco calentado con una temperatura de hasta 150 °C, que se devuelve a la corriente inicial de biometano purificado después del contacto con el adsorbente y, después de la regeneración, el biometano enfriado y seco se pone en contacto con el adsorbente que a continuación se retroalimenta a la corriente de salida de biogás purificado, con lo que el agua rica en metano que se produce durante el secado y la regeneración se retroalimenta a la generación y/o purificación de biogás.

Además, del documento EP 2628520 A1 se conoce un procedimiento para eliminar un componente de un gas de partida, por ejemplo, aire, mediante adsorción, en el que el gas de partida pasa a través de al menos una de al menos dos cámaras que contienen, cada una, un adsorbente, en el que al menos una de las cámaras se reactiva tras un proceso de adsorción realizado en esa cámara. Para la reactivación, primero se pasa un gas de desorción a través de la cámara correspondiente para regenerar el adsorbente contenido en ella y a continuación se pasa un gas de enfriamiento a través de esta cámara, en el que el flujo de gas de desorción ocurre en la misma dirección que la dirección del flujo en el proceso de adsorción y el flujo de gas de desorción y el flujo de gas de enfriamiento se efectúan por medio de una unidad de compresor accionada por corriente alterna. La potencia de la unidad compresora se controla al menos para uno de los flujos de gas a través de la frecuencia de la corriente alterna y el gas de desorción se calienta por medio de un dispositivo de calentamiento antes de entrar a la cámara asociada y la temperatura del gas de desorción medida aguas abajo del dispositivo de calentamiento en la dirección del flujo se regula mediante el flujo volumétrico del gas de desorción, con lo que la frecuencia de corriente alterna aplicada a la unidad compresora se utiliza como variable manipulada.

15 Todas estas soluciones conocidas no pueden eliminar el inconveniente de una terminación abrupta de los procesos posteriores si se interrumpe el suministro de energía eléctrica.

Planteamiento del objetivo

20 En estos antecedentes de la técnica, la invención se basa en el objetivo de mantener el flujo de gas del gas en el dispositivo cuando la electrólisis se apaga debido a la pérdida de la alimentación eléctrica o un apagón mediante una fuente de alimentación interna/externa. hasta que se complete correctamente la regeneración del adsorbedor cargado de agua y, al mismo tiempo, se mejore la viabilidad económica del secado y la purificación de los gases que contienen hidrógeno mediante la reducción de las pérdidas y emisiones de gas por medio de la devolución de una parte del gas puro como gas de desorción al gas de proceso.

Este objetivo se consigue mediante un procedimiento con los rasgos característicos de la reivindicación 1 y un dispositivo con los rasgos característicos de la reivindicación 13.

30 En las reivindicaciones dependientes se pueden obtener configuraciones ventajosas del procedimiento y del dispositivo de acuerdo con la invención.

El objetivo se consigue porque la cantidad parcial de gas puro es aspirada como gas de regeneración por un elevador de presión del gas con un convertidor de frecuencia conectado a la línea de gas de regeneración y un transmisor de caudal con un calculador de caudal integrado establece el flujo volumétrico de la cantidad parcial determinando un valor de velocidad de rotación actual del elevador de presión del gas o un valor de velocidad de rotación del elevador de presión del gas como un valor fijo a través de la unidad de control, que, si falla la alimentación, activa una conmutación de todas las unidades de consumo de energía, como el elevador de presión del gas, el elemento calefactor eléctrico, la unidad de control, las válvulas de conmutación y posiblemente la bomba, a una fuente de alimentación interna/externa para el suministro temporal de energía eléctrica a través de la línea eléctrica, en el que el elevador de presión del gas mantiene una circulación de flujo de succión del gas residual presente en los adsorbedores cuando el dispositivo se apaga formando gas puro y de desorción en una trayectoria de flujo que pasa a través de las líneas de gas, los adsorbedores, el elemento calefactor eléctrico, el intercambiador de calor, el separador y el filtro, hasta que la regeneración se completa correctamente.

De acuerdo con un modo de realización ventajoso del procedimiento de acuerdo con la invención, como elevador de presión del gas se utiliza una bomba de impulsión periférica de funcionamiento en seco, herméticamente cerrada con accionamiento acoplado magnéticamente, un compresor de paletas rotativo de funcionamiento en seco o un compresor de pistón rotativo. Esto garantiza que el hidrógeno, a pesar de su alta velocidad de difusión y pequeño tamaño de molécula, no pueda escapar del espacio de trabajo y que también se evita que el hidrógeno se contamine con aceite. En lugar de la bomba de impulsión periférica, se puede utilizar un compresor de paletas rotativo de funcionamiento en seco o un compresor de pistón rotativo si se utilizan caudales de mayor volumen, por ejemplo, caudales de volumen superiores a 10.000 m³/h.

De acuerdo con otra configuración preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, se utiliza un medidor de corrientes parásitas con un calculador de caudal integrado como transmisor de caudal, en el que el caudal volumétrico de gas de regeneración se mide mediante el transmisor de caudal y el valor de velocidad de rotación actual del elevador de presión del gas se determina como un valor real a partir del caudal volumétrico medido con el calculador de caudal integrado en el transmisor de caudal, que se transmite a la unidad de control, que especifica este valor como variable de control para el convertidor de frecuencia del elevador de presión del gas.

También se puede utilizar un medidor de área variable sin apartarse de la invención.

La importancia particular del procedimiento de acuerdo con la invención es que se puede utilizar una unidad de pila de combustible y/o una fuente UPS y/o un generador de emergencia y/o una conexión de línea terrestre como fuente de alimentación interna/externa. La unidad de pila de combustible se hace funcionar convenientemente con gas hidrógeno puro generado previamente, almacenado en un almacenamiento intermedio hasta que se completa la

regeneración, pero también se puede alimentar con hidrógeno desde un depósito de hidrógeno separado y externo.

5 En otra configuración ventajosa del procedimiento de acuerdo con la invención, la temperatura del gas de regeneración se regula, dependiendo de una temperatura real medida por un sensor de temperatura dispuesto, en la línea de gas de regeneración, aguas abajo del elevador de presión del gas en la dirección de flujo, mediante un circuito electrónico que comunica con la unidad de control dispuesto en el elemento calefactor eléctrico, a una temperatura objetivo correspondiente a la temperatura de desorción.

10 Otra configuración del procedimiento de acuerdo con la invención prevé que el transmisor de caudal detecte la presencia o ausencia del gas de regeneración y el calculador de caudal convierta esta información en una orden de conmutación para encender o apagar el elemento calefactor eléctrico.

15 En otro modo de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el gas de proceso/gas de desorción se enfría en un intercambiador de calor aguas abajo del reactor y el agua condensada durante el enfriamiento se separa en un separador, se descarga con una bomba o se almacena temporalmente en el separador.

20 Otro modo de configuración del procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza por que la trayectoria de flujo se forma cerrando la línea de gas puro con la válvula de conmutación al consumidor y manteniendo abierta la línea de gas de proceso, la línea de gas puro en la línea de gas de regeneración a través del elemento calefactor eléctrico, el adsorbedor conmutado a adsorción por las válvulas de conmutación a través de las líneas de conexión, el adsorbedor conmutado a regeneración por las válvulas de conmutación a través de las líneas de conexión y la línea de gas de desorción que conduce de regreso a la línea de gas de proceso, de modo que se crea una trayectoria de circulación interna autónoma para el gas que queda en el dispositivo cuando se interrumpe el suministro de energía eléctrica.

25 De acuerdo con otra configuración del procedimiento de acuerdo con la invención, el circuito de flujo de succión comprende las siguientes etapas:

30 I Encendido de la alimentación mediante la fuente de alimentación interna/externa, por ejemplo, una unidad de pila de combustible, y continuación de la operación de los consumidores eléctricos, como el elevador de presión del gas, el elemento calefactor eléctrico, la bomba, las válvulas de conmutación y la unidad de control,

35 II Cierre de la línea de gas puro al consumidor mediante el cierre de la válvula de conmutación y formación de la trayectoria de flujo,

40 III Continuación del secado/regeneración transportando el gas puro y de desorción generado a partir del gas residual restante por los adsorbedores con el elevador de presión del gas en el circuito de flujo de succión mediante la trayectoria de flujo, con lo que el gas puro/de desorción que sale del adsorbedor circula en el circuito hasta que se completa la regeneración,

45 IV Desviación de la cantidad parcial del gas puro de la línea de gas puro como gas de regeneración y ajuste de esta cantidad parcial midiendo su flujo volumétrico, determinando un valor de velocidad de rotación actual del elevador de presión del gas como un valor real o un valor de velocidad de rotación como un valor fijo a partir del caudal volumétrico medido con el calculador de caudal integrado en el transmisor de caudal, transmisión del valor determinado a la unidad de control, que especifica este valor como un control variable para el convertidor de frecuencia del elevador de presión del gas dependiendo de la carga del adsorbente,

50 V Calentamiento del gas de regeneración desviado de acuerdo con la etapa IV regulando la temperatura a una temperatura correspondiente a la temperatura de desorción, temperatura objetivo especificada por el circuito electrónico en el elemento calefactor eléctrico a través de la unidad de control dependiendo de la temperatura real medida por el sensor de temperatura en la dirección de flujo aguas arriba del elemento calefactor eléctrico,

55 VI Retorno del gas de desorción que sale del adsorbedor que se conmuta a regeneración a través de la línea de gas de desorción en la dirección de flujo aguas arriba del enfriador hacia la línea de gas de proceso,

VII Enfriamiento del gas de desorción en el enfriador, separación del agua condensada y bombeo del agua a la línea de transporte al electrolizador o en un depósito separado o depósito intermedio del agua en el separador con posterior descarga del agua,

60 VIII Alimentación de la cantidad de gas de desorción que sale del separador para la adsorción del agua todavía presente en el adsorbedor conmutado a adsorción, alimentación del gas seco como gas puro a través del filtro al elevador de presión del gas con el fin de retirar nuevamente la cantidad parcial de gas puro como gas de regeneración,

65 IX Continuación de las etapas I a VIII hasta que se complete la regeneración.

El objetivo se consigue con el dispositivo de acuerdo con la invención porque a la línea de gas de regeneración está conectado un elevador de presión del gas con convertidor de frecuencia para aspirar y comprimir la cantidad parcial del gas puro y un transmisor de caudal con un calculador de caudal integrado para la determinación de valor de velocidad de rotación actual del elevador de presión del gas como valor real o valor de velocidad de rotación como valor fijo para el caudal volumétrico al gas de regeneración y aguas abajo del elevador de presión del gas el elemento calefactor eléctrico como un calentador de gas de regeneración, un sensor de temperatura para medir la temperatura real del gas de regeneración y un circuito para medir la temperatura objetivo están dispuestos en el calentador eléctrico detrás del calentador eléctrico, y que el transmisor de caudal está conectado al convertidor de frecuencia y el circuito está conectado a la unidad de control que, si falla la alimentación, activa una conmutación de todas las unidades de consumo de energía, como el elevador de presión del gas, el elemento calefactor eléctrico, la unidad de control, las válvulas de conmutación y posiblemente la bomba, a una fuente de alimentación interna/externa para el suministro temporal de energía eléctrica a través de la línea eléctrica mediante un dispositivo de conmutación, en el que el elevador de presión del gas crea un circuito de flujo de succión del gas puro y de desorción que está presente cuando se apaga la alimentación y se forma a partir del gas residual en los adsorbedores en una trayectoria de flujo que pasa por las líneas de gas, los adsorbedores, el elemento calefactor eléctrico, el intercambiador de calor, el separador y el filtro generada para completar correctamente la regeneración.

Otra configuración del dispositivo de acuerdo con la invención prevé que el elevador de presión del gas sea una bomba de impulsión periférica de funcionamiento en seco, herméticamente cerrada con accionamiento acoplado magnéticamente, un compresor de paletas rotativo de funcionamiento en seco o un compresor de pistón rotativo. Esto garantiza que el hidrógeno, a pesar de su alta velocidad de difusión y pequeño tamaño de molécula, no pueda escapar del espacio de trabajo y que también se evita que el hidrógeno se contamine con aceite.

De acuerdo con otra configuración ventajosa del dispositivo de acuerdo con la invención, el transmisor de caudal es un medidor de corrientes parásitas con un calculador de caudal integrado o un medidor de área variable.

En otra configuración de acuerdo con la invención del dispositivo de acuerdo con la invención, la fuente de alimentación interna es una unidad de pila de combustible y/o una fuente UPS. La fuente de alimentación puede ser, sin apartarse de la invención, también un generador de emergencia externo que es capaz de mantener la alimentación durante el período hasta la finalización de la regeneración. Una conexión de línea terrestre también puede servir como una fuente de alimentación externa si hay una disponible.

En otro modo de realización ventajoso de la invención, se prevé un almacenamiento intermedio para almacenar gas puro generado previamente, que por un lado está conectado a la línea de gas puro a través de un ramal llevado a la posición abierta o cerrada mediante una válvula de conmutación y, por otro lado, está conectado a la unidad de pila de combustible a través de una línea de alimentación que se abre o cierra mediante una válvula de conmutación para alimentar el gas puro a la unidad de pila de combustible.

La invención también incluye proporcionar un depósito de hidrógeno separado, que está conectado a la unidad de pila de combustible a través de la línea de alimentación que se lleva a la posición abierta o cerrada mediante la válvula de conmutación para alimentar hidrógeno a la unidad de pila de combustible.

La otra configuración del dispositivo de acuerdo con la invención prevé que la unidad de pila de combustible tenga un elemento de control interno, que está conectado a la unidad de control y al dispositivo de conmutación que enciende o apaga la unidad de pila de combustible a instancias de la unidad de control.

Las unidades consumidoras de corriente alterna del dispositivo de acuerdo con la invención, preferentemente el elevador de presión del gas y la bomba, están convenientemente conectadas eléctricamente a la unidad de pila de combustible a través de un inversor. Las válvulas de conmutación y la unidad de control también pueden conectarse al inversor, según sea necesario, o pueden ser alimentadas por la corriente continua suministrada por la unidad de pila de combustible. Sin embargo, sin apartarse de la invención, una fuente UPS o un generador de emergencia también puede hacerse cargo de la alimentación de las unidades. También es posible garantizar la alimentación de las unidades a través de una conexión de línea terrestre.

No hace falta decir que siempre que se utilice una fuente UPS como fuente de alimentación, está previsto un inversor.

De acuerdo con otro rasgo característico de la invención, el calculador de caudal del transmisor de caudal funciona como elemento de conmutación para el elemento calefactor eléctrico, que apaga el elemento calefactor eléctrico o impide su encendido si no hay flujo de gas de regeneración.

En una configuración particularmente ventajosa del dispositivo de acuerdo con la invención, un intercambiador de calor para enfriar el gas de proceso o el gas de desorción y un separador para separar el agua condensada están dispuestos uno detrás de otro en la dirección de flujo del gas de proceso, con lo que el separador está conectado a través de una bomba para transportar el agua condensada a una línea de transporte que se abre al electrolizador o, en caso de un corte de energía, el separador almacena temporalmente el agua condensada hasta que se completa la regeneración.

También es especialmente ventajoso que la línea de gas de desorción esté integrada en la línea de gas de proceso

en la dirección de flujo del gas de proceso aguas abajo del reactor, de modo que la línea de gas de proceso a través del intercambiador de calor, el separador y el adsorbedor conmutado a adsorción por las válvulas de conmutación, la línea de gas puro, la línea de gas de regeneración a través del adsorbedor conmutado a regeneración con las válvulas de conmutación, puede formar con la línea de gas de desorción una trayectoria de flujo interna que se abre frente a la línea de gas puro para el gas residual en el dispositivo cuando se corta la corriente en forma de gas rico en hidrógeno, de proceso, puro, de regeneración y de desorción. Mediante la devolución la cantidad parcial de gas puro como gas de regeneración al gas de proceso, no hay pérdidas ni emisiones de gas, con lo que se mejora la compatibilidad medioambiental y la rentabilidad del dispositivo de acuerdo con la invención.

Además, de acuerdo con la invención está previsto que se integre una válvula de conmutación en la línea de alimentación para la unidad de pila de combustible, que, en caso de que se corte el suministro eléctrico, envía la orden de control para conectar la fuente de alimentación interna/externa y, cuando la fuente de alimentación eléctrica está encendida, la orden de control para apagar la fuente de alimentación interna/externa a través del dispositivo de conmutación.

Si falla el suministro de energía eléctrica, el funcionamiento de la regeneración puede continuar hasta que se complete, debido a que el elevador de presión del gas, el elemento calefactor eléctrico, la bomba, las válvulas de conmutación y la unidad de control pueden recibir electricidad a través de la unidad de pila de combustible o una fuente UPS debido a su consumo relativamente bajo de energía eléctrica.

El elevador de presión del gas transporta el gas presente en el flujo de succión desde la línea de gas puro a un adsorbedor de la línea de gas de proceso que se conmuta a adsorción mediante válvulas de conmutación, la línea de gas puro, la línea de gas de regeneración a través del adsorbedor, que se conmuta a regeneración mediante válvulas de conmutación, y la trayectoria de flujo interior formada en la línea de gas de proceso que se integra en la línea de gas de desorción, hasta que se completa la regeneración.

En otra configuración ventajosa del dispositivo de acuerdo con la invención, la línea eléctrica para la alimentación del elevador de presión del gas, el elemento calefactor eléctrico, la bomba, las válvulas de conmutación y la unidad de control con la unidad de pila de combustible o la fuente de UPS se puede encender o apagar desde la fuente de energía interna/externa a través del dispositivo de conmutación, según sea necesario.

De acuerdo con un modo de realización preferente de la invención, los adsorbedores se rellenan con gel de sílice, tamices moleculares o gel de óxido de aluminio como adsorbente para agua.

Otras ventajas y rasgos característicos surgen de la siguiente descripción con referencia a los dibujos adjuntos.

Ejemplo de modo de realización

La invención se explicará con más detalle a continuación usando un ejemplo de modo de realización.

Muestran

La figura 1 una representación esquemática de la estructura del dispositivo de acuerdo con la invención con un elevador de presión del gas y un elemento calefactor eléctrico para calentar el gas de regeneración con alimentación renovable,

La figura 2 una vista esquemática del dispositivo de acuerdo con la invención durante el funcionamiento de la disociación electrolítica del agua con una representación del caudal durante la adsorción y la regeneración, y

La figura 3 una representación esquemática de la regeneración en el circuito de flujo de succión del gas residual que queda en el dispositivo cuando se apaga la disociación del agua.

La figura 1 muestra la estructura básica del dispositivo de acuerdo con la invención.

En un electrolizador 1 alimentado con electricidad de energía solar renovable y/o energía eólica, el agua se descompone electrolíticamente en un gas rico en oxígeno A y un gas rico en hidrógeno B. El gas rico en oxígeno A contiene oxígeno como componente principal, residuos de hidrógeno y agua, el gas rico en hidrógeno B, residuos de oxígeno y agua. Dichos electrolizadores consumen cantidades considerables de energía eléctrica, por ejemplo, en el intervalo de dos a tres dígitos de MW. La naturaleza fluctuante de las fuentes de energía renovables significa que el electrolizador 1 no puede ser alimentado continuamente con energía y debe apagarse cuando falla la alimentación renovable, si otras fuentes de energía no están disponibles. Por tanto, también se ve afectado el secado y la purificación posteriores del gas rico en hidrógeno B.

El gas rico en oxígeno A generado pasa a través de una línea de descarga 2 a la atmósfera o a un consumidor no descrito más adelante y el gas rico en hidrógeno B a través de la línea de alimentación 3 al dispositivo de acuerdo con la invención. El dispositivo de acuerdo con la invención comprende esencialmente un calentador 4 para precalentar el

- gas rico en hidrógeno B, un reactor 5 para la reacción exotérmica catalítica entre hidrógeno y oxígeno para formar un gas de proceso C caliente que contiene agua, un intercambiador de calor líquido-gas 6 para enfriar el gas de proceso C con agua, un separador 7 para separar el agua que se ha condensado durante el enfriamiento, una bomba 8 para descargar el agua separada en la línea de transporte 15 del electrolizador 1, al menos dos adsorbedores 9 y 10 conectados en paralelo y llenos de adsorbente, un filtro 11 para el adsorbedor 9 o 10 que deja gas puro seco D, un elevador de presión del gas 12 para eliminar una cantidad parcial T_R del gas puro D como gas de regeneración E, un elemento calefactor eléctrico 13 y una fuente de energía interna, por ejemplo, en forma de una unidad de pila de combustible 40 para calentar el gas de regeneración E a la temperatura de desorción.
- Estas unidades o conjuntos están conectados por líneas y válvulas, que se describen con más detalle a continuación. Una unidad de control 21 controla las válvulas y, por lo tanto, la conmutación de los adsorbedores al estado de adsorción o regeneración y viceversa, la eliminación de la cantidad parcial T_R de gas puro D como gas de regeneración E y el encendido o apagado de la unidad de pila de combustible 40.
- El gas rico en hidrógeno B llega al calentador 4 a través de una línea de alimentación 3, en la que se calienta, por ejemplo, de 10 a 20 °C para evitar que el convertidor catalítico en el reactor 5 se bloquee, en el que el gas rico en hidrógeno B con el oxígeno residual que contiene se convierte en gas de proceso C caliente y agua mediante una reacción exotérmica.
- La línea de gas de proceso 14 conduce en la dirección de flujo del gas de proceso C al intercambiador de calor líquido-gas (enfriador) 6, con el cual el gas de proceso caliente C se enfría a aproximadamente 10 °C a 30 °C. Con el separador 7 aguas abajo del enfriador 6 en la dirección de flujo, el agua condensada es descargada y devuelta por la bomba 8 a través de una línea de transporte 15 a la línea de suministro de agua para el electrolizador 1 o en un depósito separado o es almacenada temporalmente en el separador 7.
- Como puede verse en la figura 2, el gas de proceso C enfriado llega entonces a la parte inferior del adsorbedor 9, que se conmuta a adsorción, en el que el gas de proceso C se seca sobre el adsorbente. El gas de proceso seco C sale del adsorbedor 9 en la parte superior como gas puro D y se descarga a través de la línea de gas puro abierta 16 a través del filtro 11 hasta el consumidor.
- La línea de gas de regeneración 18 conduce en la parte superior al adsorbedor 10, de modo que el gas de regeneración calentado E fluye a través del adsorbente en el adsorbedor 10 en contracorriente a la dirección de flujo de la adsorción en el adsorbedor 9 y sale del adsorbedor 10 en la parte inferior a través de la línea de gas de desorción 19 como gas de desorción F. La línea de gas de desorción 19 desemboca en la línea de gas de proceso 14 en la dirección de flujo del gas de proceso C después del reactor 5 pero antes del intercambiador de calor líquido-gas 6.
- Como adsorbentes se utilizan gel de sílice, tamices moleculares o gel de óxido de aluminio.
- Ahora se hace referencia a la conmutación de los adsorbedores 9 y 10.
- En la figura 2, el adsorbedor 9 está en la fase de adsorción y el adsorbedor 10 está en la fase de regeneración.
- La línea de gas de proceso 14, que se abre en la parte inferior del adsorbedor 9, y la línea de gas de desorción 19 procedente del adsorbedor 10 en la parte inferior, están interconectadas por dos líneas de conexión paralelas 23 y 24 y cada una de las líneas 23 y 24 puede llevarse a la posición abierta o cerrada por medio de dos válvulas de conmutación controladas por presión 25, 26 y 27, 28, respectivamente, de modo que los adsorbedores 9 y 10 pueden conmutarse alternativamente de la fase de adsorción a la fase de regeneración y viceversa. La línea de gas puro 16 que va desde el adsorbedor 9 en la parte superior y la línea de gas de regeneración 18 que conduce al adsorbedor 10 en la parte superior también están interconectadas por dos líneas de conexión 29 y 30 dispuestas en paralelo, y cada una de las líneas 29 y 30 puede abrirse y cerrarse con dos válvulas de conmutación controladas por presión 31, 32 y 33, 34, respectivamente.
- Las válvulas de conmutación 25, 26, 27, 28 y las válvulas de conmutación 31, 32, 33, 34 están conectadas a través de la línea de control 22 a la unidad de control 21, que controla las válvulas de conmutación 25 a 28 y 31 a 34 dependiendo del proceso de adsorción y de regeneración.
- En el caso de que el adsorbedor 9 esté en el estado de adsorción y el adsorbedor 10 esté en el estado de regeneración, la válvula de conmutación de la parte inferior 25 y la válvula de conmutación de la parte superior 33 del adsorbedor 9 están en la posición abierta, las válvulas de conmutación de la parte inferior 26 y 27 así como las válvulas de conmutación de la parte superior 31 y 34 del adsorbedor 9 en la posición cerrada, mientras que la válvula de conmutación de la parte superior 32 y la válvula de conmutación de la parte inferior 28 del adsorbedor están abiertas.
- En la figura 2, la dirección del flujo de los gases A, B, C, D, E y F se indica mediante flechas.
- La cantidad parcial T_R de gas puro D es aspirado como gas de regeneración E por el elevador de presión del gas 12 con convertidor de frecuencia y un transmisor de caudal 35 con un calculador de caudal integrado determina un valor

de velocidad de rotación actual como valor real o un valor de velocidad de rotación como valor fijo para el caudal volumétrico. Estos valores se envían como una variable manipulada a la unidad de control 21 para establecer las velocidades del elevador de presión del gas. El gas de regeneración E se alimenta a un elemento calefactor eléctrico 13 dispuesto aguas abajo del elevador de presión del gas 12 regulando la temperatura del gas de regeneración a una temperatura correspondiente a la temperatura de desorción, temperatura objetivo especificada por un circuito electrónico 20 en el elemento calefactor eléctrico 13 a través de la unidad de control 21 calentado dependiendo de una temperatura real medida por un sensor de temperatura 17 en la dirección de flujo detrás del elemento calefactor eléctrico 13. El elemento calefactor eléctrico 13 está integrado en la línea de gas de regeneración 18 como un tubo a través del cual la cantidad parcial T_R gas de regeneración E fluye a lo largo de las varillas de calentamiento, no mostradas, para calentar y es conducido por la parte superior al adsorbedor 10, que es conmutado a regeneración. Con el circuito electrónico 20 dispuesto en el elemento calefactor eléctrico 13, se detecta la falta de flujo de gas de regeneración E y se transmite a través de la línea de control 22 a la unidad de control 21, lo que hace que el elemento calefactor eléctrico 13 se encienda o se apague.

El elevador de presión del gas 12, que se proporciona en la dirección de flujo de la cantidad parcial T_R del gas puro D como gas de regeneración E en la línea de gas de regeneración 18, toma o aspira la cantidad parcial T_R de gas puro D como gas de regeneración E y transporta la cantidad parcial T_R del gas de regeneración E a través de la línea de gas de regeneración 18 a través del elemento calefactor eléctrico 13 en la parte superior al adsorbedor 9 o 10, que se conmuta respectivamente a regeneración, con lo que la cantidad parcial T_R del gas de regeneración E se calienta a la temperatura de desorción.

El elevador de presión del gas 12 es una bomba periférica cerrada herméticamente que funciona en seco, es decir, sin aceite, con un motor acoplado magnéticamente con un convertidor de frecuencia.

En lugar del elevador de presión del gas 12, también es adecuado un compresor de paletas rotativo de funcionamiento en seco o un compresor de pistón rotativo. Los medidores de corrientes parásitas o medidores de área variable han demostrado ser adecuados como transmisor de caudal 35.

La figura 3 muestra la representación del funcionamiento continuo de la regeneración cuando la alimentación renovable ya no está disponible.

Un dispositivo de conmutación electrónica 37 está integrado en la línea de suministro 36 para la alimentación renovable y comprende un conmutador 38 para encender y apagar la alimentación renovable y un conmutador 39 para encender y apagar la fuente de alimentación interna 40, por ejemplo, una unidad de pila de combustible 40. El dispositivo de conmutación electrónica 37 detecta la ausencia o reconexión de la alimentación renovable y reenvía esta información a través de la línea de control 22 a la unidad de control 21, que a su vez activa el proceso de conmutación correspondiente en los conmutadores 38 o 39 para conectar o desconectar la fuente de alimentación interna 40 y asegura la conexión a la línea de alimentación 48 del consumidor.

Una unidad de pila de combustible 40, por ejemplo, se usa como fuente de alimentación interna, que se suministra desde un almacenamiento intermedio 41 lleno de gas puro D (hidrógeno) como gas de reacción y con oxígeno del aire. El almacenamiento intermedio 41 está, preferentemente, conectado a la línea de gas puro 16 a través de una línea de alimentación 42 y absorbe una cantidad suficiente del gas puro D generado previamente por el dispositivo.

Por supuesto, un depósito separado lleno de hidrógeno también puede suministrar hidrógeno a la unidad de pila de combustible 40. La unidad de pila de combustible 40 tiene un elemento de control 46, que a través de la posición de control 22 está conectado con la unidad de control 21.

Una válvula de conmutación 43 controlada por presión está integrada en el ramal 42 desde la línea de gas puro 16 hasta el almacenamiento intermedio 41. Una línea de alimentación 44, en la que está integrada una válvula de conmutación controlada por presión 45 para abrir o cerrar la alimentación de hidrógeno a la unidad de pila de combustible 40, conduce desde el almacenamiento intermedio 41 a la unidad de pila de combustible 40. La conexión de energía de la unidad de pila de combustible 40 se conecta a través de un inversor 47 al dispositivo de conmutación 37, que a instancias de la unidad de control 21, según sea necesario, enciende o apaga la alimentación de los consumidores, tales como el elevador de presión del gas 12, el elemento calefactor eléctrico 13, la bomba 8, la unidad de control 21 y las válvulas de conmutación 25 a 28 o 31 a 34, 43, 45 y 49.

El proceso de conmutación en las válvulas de conmutación 43 y 45 para abrir el ramal 42 y la línea de alimentación 44 para suministrar hidrógeno a la unidad de pila de combustible 40 tiene lugar en conexión con el elemento de control 46 a través de la línea de control 22 mediante la unidad de control 21.

El inversor 47 convierte la corriente generada por la unidad de pila de combustible 40 en corriente alterna para el elemento calefactor eléctrico 13, la bomba 8 y el elevador de presión del gas 12.

La unidad de pila de combustible 40 está diseñada en términos de salida de modo que pueda suministrar energía a los conjuntos del dispositivo hasta que la regeneración del adsorbedor pueda completarse correctamente incluso si

falla la alimentación renovable. La unidad de pila de combustible 40 suministra aproximadamente 3-100 kW.

5 Se discutirá ahora el transporte del gas residual G en el dispositivo de acuerdo con la invención a partir de gas rico en hidrógeno, gas de proceso, gas puro, gas de regeneración y desorción en el modo de circulación y succión cuando la alimentación renovable ya no esté disponible.

10 La línea de gas de proceso 14 forma a través del adsorbedor 9, que se conmuta a adsorción mediante las válvulas de conmutación abiertas 25 y 33 y las válvulas de conmutación cerradas 27 y 34, respectivamente, y la línea de gas de regeneración 18 a través del adsorbedor 10 que se conmuta a regeneración mediante las válvulas de conmutación abiertas 28 y 32 y las válvulas de conmutación cerradas 31, 34, 26 y 27, respectivamente con la línea de gas de desorción 19 una trayectoria de flujo K para el gas puro D formado a partir del gas residual G en los adsorbedores 9 y 10, cuando la válvula de conmutación 49 estaba cerrada, el gas de regeneración E se ramificó del gas puro D y el gas de desorción F.

15 El gas puro D es aspirado en una cantidad parcial T_R de la línea de gas puro 16 por el elevador de presión del gas 12 cuando la válvula de conmutación 49 está cerrada y la cantidad parcial se ajusta de modo que el caudal volumétrico se mida con el calculador de caudal del transmisor de caudal 35, un valor de velocidad de rotación actual como valor real o un valor de velocidad de rotación se determina como un valor fijo a partir del caudal volumétrico medido y este valor se transmite a la unidad de control 21, que especifica este valor como una variable de control para el convertidor de frecuencia del elevador de presión del gas 12.

20 La temperatura del gas de regeneración E se ajusta a una temperatura objetivo correspondiente a la temperatura de desorción, que se especifica mediante un circuito electrónico 20 en el elemento calefactor eléctrico 13 a través de la unidad de control 21, dependiendo de una temperatura real medida por un sensor de temperatura 17 aguas abajo del elemento calefactor eléctrico 13.

30 Con el procedimiento de acuerdo con la invención, el secado y la purificación del gas de proceso en caso de fallo de la alimentación eléctrica se aseguran porque la cantidad parcial T_R del gas puro D es aspirada por un elevador de presión del gas 12 con un convertidor de frecuencia conectado a la línea de gas de regeneración 18 como gas de regeneración E y un transmisor de caudal 35 con su calculador de caudal integrado establece el caudal volumétrico de la cantidad parcial T_R determinando un valor de velocidad de rotación actual del elevador de presión del gas 12 o un valor de velocidad de rotación del elevador de presión del gas 12 como un valor fijo a través de la unidad de control 21, que, si falla la alimentación, activa una conmutación de la línea eléctrica 48 de todas las unidades de consumo de energía, como el elevador de presión del gas 12, el elemento calefactor eléctrico 13, la unidad de control 21, las válvulas de conmutación 25, 26, 27, 28; 31, 32, 33, 34; 43; 45; 49 y la bomba 8, mediante un dispositivo de conmutación 37 a una fuente de alimentación interna/externa 40 para el suministro temporal de energía eléctrica, en el que el elevador de presión del gas 12 es un circuito de flujo de succión del gas puro y de desorción D, F generado por los adsorbedores 9, 10 a partir del gas residual G presente en el dispositivo cuando la alimentación se desconecta a través de las líneas de gas 14, 16, 18, 19, 23, 24, 29 y 30, el adsorbedor 9, 10 y el calentador eléctrico 13 mantienen la trayectoria de flujo K hasta que la regeneración se completa correctamente.

45 La trayectoria de flujo K se cierra cerrando la línea de gas puro 16 al consumidor con la válvula de conmutación 49 en la dirección de flujo detrás del ramal de la línea de gas de regeneración 18, que se mantiene abierta, de modo que la línea de gas de regeneración 18 a través del elevador de presión del gas 12 y el elemento calefactor eléctrico 13, el adsorbedor 9 o 10 conmutado a regeneración por las válvulas de conmutación 25, 26, 27 y 28 a través de las líneas de conexión 23 y 24, la línea de gas de desorción 19 que se abre en la línea de gas de proceso 14, la trayectoria de flujo K se forma cerrando la línea de gas puro 16 con la válvula de conmutación 49 al consumidor y manteniendo abiertos la línea de gas de proceso 14, la línea de gas puro 16 en la regeneración línea de gas 18 a través del calentador eléctrico 13, el adsorbedor 9 o 10 conmutado a adsorción mediante las válvulas de conmutación 25, 26, 27 y 28 a través de las líneas de conexión 23, 24, el adsorbedor 10 o 9 conmutado a regeneración mediante las válvulas de conmutación 31, 32, 33 y 34 a través de las líneas de conexión 29, 30, la línea de gas de desorción que regresa a la línea de gas de proceso 14 19, la línea de gas de proceso 14 con el intercambiador de calor 6 y el separador 7.

Las siguientes etapas se llevan a cabo si falla la alimentación:

55 I Encendido de la alimentación mediante la fuente de alimentación interna/externa 40, por ejemplo, una unidad de pila de combustible, y continuación de la operación de los consumidores eléctricos del dispositivo, como el elevador de presión del gas 12, el elemento calefactor eléctrico 13, la bomba 8, las válvulas de conmutación 25 a 28; 31 a 34, 43, 45 y 49, así como la unidad de control 21,

60 II Cierre de la línea de gas puro 16 mediante la válvula de conmutación 49 al consumidor y formación de la trayectoria de flujo K,

65 III Continuación del secado/regeneración transportando el gas puro y de desorción D y F generado a partir del gas residual restante por los adsorbedores 9 y 10 con el elevador de presión del gas 12 en el circuito de flujo de succión mediante la trayectoria de flujo K, con lo que el gas puro/de desorción D y F que sale del adsorbedor 9 o 10 circula en el circuito hasta que se completa la regeneración,

5 IV Desviación de una cantidad parcial T_R del gas puro D de la línea de gas puro 16 como gas de regeneración E y ajuste de esta cantidad parcial midiendo su flujo volumétrico, determinando un valor de velocidad de rotación actual del elevador de presión del gas 12 como un valor real o un valor de velocidad de rotación como un valor fijo a partir del caudal volumétrico medido con el calculador de caudal integrado en el transmisor de caudal 35, transmisión del valor determinado a la unidad de control 21, que especifica este valor como un control variable para el convertidor de frecuencia,

10 V Calentamiento del gas de regeneración desviado E de acuerdo con la etapa IV regulando la temperatura a una temperatura correspondiente a la temperatura de desorción, temperatura objetivo especificada por un circuito electrónico 20 en el elemento calefactor eléctrico 13 a través de la unidad de control 21 dependiendo de una temperatura real medida por un sensor de temperatura 17 en la dirección de flujo aguas arriba del elemento calefactor eléctrico 13,

15 VI Retorno del gas de desorción F que sale del adsorbedor 9 o 10 que se conmuta a regeneración a través de la línea de gas de desorción 19 en la dirección de flujo aguas arriba del intercambiador de calor (enfriador) 6 hacia la línea de gas de proceso 14,

20 VII Enfriamiento del gas de desorción F en el enfriador 6, separación del agua condensada y bombeo del agua a la línea de transporte 15 al electrolizador 1 o en un depósito separado o depósito intermedio del agua en el separador 7 con posterior descarga del agua,

25 VIII Alimentación de la cantidad de gas de desorción F que sale del separador 7 para la adsorción del agua todavía presente en el adsorbedor 9 o 10 conmutado a adsorción, alimentación del gas seco como gas puro D a través del filtro 11 al elevador de presión del gas con el fin de retirar nuevamente la cantidad parcial T_R de gas puro D como gas de regeneración E,

IX Continuación de las etapas I a VIII hasta que se complete la regeneración.

30 Si el suministro de energía eléctrica renovable ya no está disponible, el funcionamiento de la regeneración puede continuar hasta que se complete, porque el elemento calefactor eléctrico, el elevador de presión del gas, la bomba, las válvulas de conmutación y la unidad de control pueden recibir electricidad a través de la unidad de pila de combustible 40 o la fuente UPS debido a su consumo relativamente bajo de energía eléctrica.

35 El elevador de presión del gas 12 transporta el gas presente en el circuito de flujo de succión en la trayectoria de flujo K formada por las líneas de gas y los adsorbedores hasta que se completa la regeneración.

40 El consumo de energía eléctrica hasta la finalización de la regeneración es de aproximadamente 10-300 kWh, que puede estar fácilmente disponible mediante una unidad de pila de combustible 40.

45 El secado y la purificación del gas de proceso C se explican con más detalle a continuación mediante un ejemplo. Un flujo volumétrico de 10.000 Nm³ de gas rico en hidrógeno B debe tratarse a una sobrepresión de 35 bares de forma que el gas puro D tenga un contenido de oxígeno residual de <10 ppm V y un contenido de agua residual de <5 ppm V. La cantidad parcial T_R del gas de regeneración E debe ser de aproximadamente 1.000 Nm³/h de gas puro D y la regeneración debe tener lugar al menos a 150 °C con gel de sílice como adsorbente.

Los siguientes datos operativos se basan en:

50 1. Suministro de gas rico en hidrógeno B:

Flujo volumétrico:	aprox.	10.000	Nm ³
Presión	aprox.	35	bares
Temperatura	aprox.	55	°C
Contenido de oxígeno	aprox.	5.000	ppm V (máximo)
Contenido de agua	aprox.	35	kg/h (saturado)

2. Salida en el calentador 4

Flujo volumétrico gas B	aprox.	10.000	Nm ³ /h
Presión	aprox.	35	bares
Temperatura	aprox.	65	°C
Contenido de oxígeno	aprox.	5.000	ppm V

Contenido de agua aprox. 35 kg/h

3. Salida en el reactor 5

Flujo volumétrico gas B aprox. 9900 Nm³/h
 Presión aprox. 35 bares
 Temperatura hasta aprox. 160 °C
 Contenido de oxígeno <10 ppm V
 Contenido de agua aprox. 115 kg/h

5 4. Flujo de gas de desorción (cantidad parcial de gas puro D)

Flujo volumétrico gas B aprox. 1000 Nm³/h
 Presión aprox. 35 bares
 Temperatura aprox. 20-150 °C
 Contenido de oxígeno <10 ppm V
 Contenido de agua aprox. 0-25 kg/h

5. Salida en el enfriador 6

Flujo volumétrico aprox. 10.900 Nm³/h
 Presión aprox. 35 bares
 Temperatura aprox. 10 °C
 Contenido de oxígeno <10 ppm V
 Contenido de agua aprox. 3 kg/h

10

6. Descarga de condensado desde el separador 7

Flujo másico aprox. 115 kg/h
 Presión aprox. 34,8 bares
 Temperatura aprox. 11-20 °C

7. Salida en el adsorbedor 9 (en estado de adsorción)

15

Flujo volumétrico aprox. 9900 Nm³/h
 Presión aprox. 34,8 bares
 Temperatura aprox. 11-20 °C
 Contenido de oxígeno <10 ppm V
 Contenido de agua aprox. <5 ppm V

8. Flujo parcial de regeneración (entrada en el adsorbedor 10)

Flujo volumétrico aprox. 1000 Nm³/h
 Presión aprox. 35 bares
 Temperatura aprox. 20-150 °C
 Contenido de oxígeno <10 ppm V
 Contenido de agua <5 ppm V.

20

El gas puro resultante D es un gas hidrógeno de alta pureza que cumple plenamente los requisitos para uso industrial como gas para uso en petroquímica y en refinerías o pilas de combustible. Tiene un contenido de oxígeno de <10 ppm V y un contenido de agua de <5 ppm V. Para otras aplicaciones, tales como en la industria de los semiconductores, se realiza una purificación más intensiva hasta un contenido de oxígeno de <1 ppm V y un contenido de agua de también <1 ppm V.

Lista de referencias

Electrolizador	1
Línea de descarga para gas rico en oxígeno A	2
Línea de alimentación para gas rico en hidrógeno B	3
Calentador	4
Reactor	5
Intercambiador de calor líquido-gas (enfriador)	6
Separador	7
Bomba	8
Adsorbedor	9, 10
Filtro	11
Elevador de presión del gas	12
Elemento calefactor eléctrico	13
Línea de gas de proceso	14
Línea de transporte	15
Línea de gas puro (gas puro D)	16
Sensor de temperatura	17
Línea de gas de regeneración	18
Línea de gas de desorción	19
Circuito	20
Unidad de control	21
Línea de control	22
Líneas de conexión en la parte inferior	23,24
Válvulas de conmutación controladas por presión en la parte inferior	25,26,27,28
Líneas de conexión en la parte superior	29,30
Válvulas de conmutación controladas por presión en la parte superior	31,32,33,34
Transmisor de caudal	35
Línea de suministro para electricidad renovable	36
Dispositivo de conmutación	37
Conmutador para electricidad renovable	38
Conmutador para alimentación interno/externo Fuente de alimentación interna/externa/	39
Unidad de pila de combustible	40
Almacenamiento intermedio para gas puro D/hidrógeno	41
Ramal	42
Válvula de conmutación en 42	43
Línea de alimentación	44
Válvula de conmutación en 44	45
Unidad de control de 40	46
Inversor	47
Línea eléctrica para consumidores	48
Válvula de conmutación en 16	49
Gas rico en oxígeno	A
Gas rico en hidrógeno	B
Circuito de adsorción	A _K

ES 2 897 892 T3

Gas de proceso	C
Gas puro	D
Gas de regeneración	E
Gas de desorción	F
Gas residual de C, D, E y F	G
Trayectoria de flujo	K
Circuito de regeneración	P _K
Cantidad parcial de gas puro D para el gas de regeneración E	T _R

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el secado y la purificación de gases que contienen hidrógeno que surgen durante la disociación electrolítica del agua con corriente eléctrica en forma de un gas rico en oxígeno (A) y un gas rico en hidrógeno (B), que contienen residuos del otro gas, en el que el gas rico en oxígeno (A) se descarga a la atmósfera o a un consumidor, el gas rico en hidrógeno (B) se calienta en un calentador (4), el gas calentado (B) se somete a una reacción exotérmica en un reactor (5) en el que el oxígeno residual con el hidrógeno se convierte en un gas de proceso húmedo caliente (C), a continuación el agua se elimina de este gas de proceso (C) bajo presión excesiva por adsorción del agua en un adsorbente en uno de al menos dos adsorbedores (9, 10) conectados a través de líneas de conexión (23,24;29,30) y válvulas de conmutación (25,26,27,28; 31,32,33,34) hasta que el adsorbente en el adsorbedor respectivo (9,10) se carga con agua, en el que el gas de proceso seco (C) después de salir del adsorbedor respectivo (9,10) a través de un filtro (11) como gas puro de hidrógeno de alta pureza (D) en una línea de gas puro (16) se desvía al consumidor y el gas de proceso sin tratar (C) para continuar el proceso de carga se desvía al adsorbedor descargado (9,10) y, al mismo tiempo, el adsorbente cargado del adsorbedor respectivo (9,10) se alimenta a una línea de gas de regeneración (18) contra la dirección de flujo del adsorbedor (9,10), la cantidad parcial calentada (T_R) de gas puro (D) se regenera mediante un elemento calefactor eléctrico (13) como gas de regeneración (E), en el que una unidad de control (21) conmuta los adsorbedores (9,10) a la fase de adsorción o regeneración dependiendo de la carga de adsorbente y todos los consumidores eléctricos son alimentados desde la alimentación eléctrica conectada a través de una línea eléctrica (18), caracterizado por que la cantidad parcial (T_R) del gas puro (D) es aspirada por un elevador de presión del gas (12), con un convertidor de frecuencia conectado a la línea de gas de regeneración (18), como gas de regeneración (E) y un transmisor de caudal (35) con un calculador de caudal integrado ajusta el caudal volumétrico de la cantidad parcial (T_R) determinando un valor de velocidad de rotación actual del elevador de presión del gas (12) o un valor de velocidad de rotación del elevador de presión del gas (12) como un valor fijo a través de la unidad de control (21) que, si falla la alimentación, activa una conmutación de todas las unidades de consumo de energía, como el elevador de presión del gas (12), el elemento calefactor eléctrico (13), la unidad de control (21), las válvulas de conmutación (25, 26, 27, 28; 31, 32, 33, 34; 43; 45; 49) y posiblemente la bomba (8), a una fuente de alimentación interna/externa (40) para el suministro temporal de energía eléctrica a través de la línea eléctrica (48) mediante un dispositivo de conmutación (37), en el que el elevador de presión del gas (12) genera un circuito de flujo de succión del gas puro y de desorción (D, F), que está presente cuando se apaga la alimentación, formado a partir del gas residual (G) en los adsorbedores (9,10), por una trayectoria de flujo (K) que pasa a través de las líneas de gas (14, 16, 18, 19, 23, 24, 29, 30), los adsorbedores (9, 10), el elemento calefactor eléctrico (13), el intercambiador de calor (6), el separador (7) y el filtro (11) hasta que la regeneración se complete correctamente.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que como elevador de presión del gas (12) se utiliza una bomba de impulsión periférica de funcionamiento en seco, herméticamente cerrada con accionamiento acoplado magnéticamente, un compresor de paletas rotativo de funcionamiento en seco o un compresor de pistón rotativo.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que como transmisor de caudal (35) se utiliza un medidor de corrientes parásitas con un calculador de caudal integrado o un medidor de área variable.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que como fuente de alimentación interna/externa (40) se utiliza una unidad de pila de combustible y/o una fuente UPS y/o un generador de emergencia.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que la unidad de pila de combustible se hace funcionar con gas hidrógeno puro (D) generado previamente almacenado en un almacenamiento intermedio (41) hasta que se completa la regeneración.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que la unidad de pila de combustible se hace funcionar con hidrógeno desde un depósito de hidrógeno separado hasta que se completa la regeneración.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la temperatura del gas de regeneración (E) se regula, dependiendo de una temperatura real medida por un sensor de temperatura (17) dispuesto, en la línea de gas de regeneración (18), aguas abajo del elevador de presión del gas (12) en la dirección de flujo, mediante un circuito electrónico (20) que comunica con la unidad de control (21) dispuesto en el elemento calefactor eléctrico (13), a una temperatura objetivo correspondiente a la temperatura de desorción.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el transmisor de caudal (35) detecta la presencia o ausencia del gas de regeneración (E) y el calculador de caudal convierte esta información en una orden de conmutación para encender o apagar el elemento calefactor eléctrico (13).
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el gas de proceso (C)/gas de desorción

(F) se enfría en un intercambiador de calor (6) conectado aguas abajo del reactor (5) y el agua que se ha condensado durante el enfriamiento se separa en un separador (7), se descarga con una bomba (8) o se almacena temporalmente en el separador (7).

- 5 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la trayectoria de flujo (K) se forma cerrando la línea de gas puro (16) con la válvula de conmutación (49) al consumidor y manteniendo abierta la línea de gas de proceso (14), la línea de gas puro (16) en la línea de gas de regeneración (18) a través del elemento calefactor eléctrico (13), el adsorbedor (9, 10) conmutado a adsorción por las válvulas de conmutación (25, 26, 27, 28) a través de las líneas de conexión (23, 24), el adsorbedor (10, 9) conmutado a regeneración por las válvulas de conmutación (31, 32, 33, 34) a través de las líneas de conexión (29, 30) y la línea de gas de desorción (19) que conduce de regreso a la línea de gas de proceso (14).
- 10
11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el circuito de flujo de succión comprende las etapas de:
- 15
- I Encendido de la fuente de alimentación interna/externa (40), por ejemplo, una unidad de pila de combustible, y continuación de la operación de los consumidores eléctricos, como el elevador de presión del gas (12), el elemento calefactor eléctrico (13), la bomba (8), las válvulas de conmutación (25 a 28; 31 a 34, 43, 45 y 49) y la unidad de control (21),
- 20
- II Cierre de la línea de gas puro (16) mediante la válvula de conmutación (49) al consumidor y formación de la trayectoria de flujo (K),
- 25
- III Continuación del secado/regeneración transportando el gas puro y de desorción (D, F) generado a partir del gas residual restante por los adsorbedores (9 y 10) con el elevador de presión del gas (12) en el circuito de flujo de succión mediante la trayectoria de flujo (K), con lo que el gas puro/de desorción (D y F) que sale del adsorbedor (9 o 10) circula en el circuito hasta que se completa la regeneración,
- 30
- IV Desviación de la cantidad parcial (T_R) del gas puro D de la línea de gas puro (16) como gas de regeneración (E) y ajuste de esta cantidad parcial midiendo su flujo volumétrico, determinando un valor de velocidad de rotación actual del elevador de presión del gas (12) como un valor real o un valor de velocidad de rotación como un valor fijo a partir del caudal volumétrico medido con el calculador de caudal integrado en el transmisor de caudal (35), transmisión del valor determinado a la unidad de control (21), que especifica este valor como un control variable para el convertidor de frecuencia del elevador de presión del gas (12),
- 35
- V Calentamiento del gas de regeneración desviado (E) de acuerdo con la etapa IV regulando la temperatura a una temperatura correspondiente a la temperatura de desorción, temperatura objetivo especificada por un circuito electrónico (20) en el elemento calefactor eléctrico (13) a través de la unidad de control (21) dependiendo de una temperatura real medida por un sensor de temperatura (17) en la dirección de flujo detrás del elemento calefactor eléctrico (13),
- 40
- VI Retorno del gas de desorción (F) que sale del adsorbedor (9 o 10) que se conmuta a regeneración a través de la línea de gas de desorción (19) en la dirección de flujo aguas arriba del intercambiador de calor (6) hacia la línea de gas de proceso (14),
- 45
- VII Enfriamiento del gas de desorción (F) en el enfriador (6), separación del agua condensada y bombeo del agua a la línea de transporte (15) al electrolizador (1) o en un depósito separado o depósito intermedio del agua en el separador (7) con posterior descarga del agua,
- 50
- VIII Alimentación de la cantidad de gas de desorción (F) que sale del separador (7) para la adsorción del agua todavía presente en el adsorbedor (9 o 10) conmutado a adsorción, alimentación del gas seco como gas puro (D) a través del filtro 11 al elevador de presión del gas con el fin de retirar nuevamente la cantidad parcial (T_R) de gas puro D como gas de regeneración (E),
- 55
- IX Continuación de las etapas I a VIII hasta que se complete la regeneración.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que como adsorbente se utilizan gel de sílice, tamices moleculares u óxido de aluminio.
- 60
13. Dispositivo para el secado y la purificación de gases que contienen hidrógeno, que surgen durante la disociación electrolítica del agua en forma de un gas rico en oxígeno (A) y un gas rico en hidrógeno (B), que contienen residuos del otro gas separado, con una línea eléctrica (48) conectada a la línea de suministro (36) para suministrar electricidad a todos los consumidores del dispositivo, una línea de descarga (2) para el gas rico en oxígeno (A) a la atmósfera o al consumidor y una línea de alimentación (3) para el gas rico en hidrógeno (B), con un calentador (4) para precalentar el gas rico en hidrógeno (B), un reactor (5) para convertir oxígeno e hidrógeno residuales con formación de agua en un convertidor catalítico para formar un gas de proceso caliente
- 65

(C), al menos dos adsorbedores (9, 10) llenos de adsorbente, que están conectados entre sí a través de líneas de conexión (23, 24; 29, 30) y válvulas de conmutación (25, 26, 27, 28; 31, 32, 33, 34) en caso de sobrepresión en el estado de adsorción y regeneración y viceversa se disponen conmutables a través de una unidad de control (21) y forman dos circuitos de adsorción independientes (AK, RK), en el que los adsorbedores (9, 10) están conectados al reactor (5) a través de una línea de gas de proceso (14) que guía el gas de proceso (C) hacia los adsorbedores (9, 10) para la adsorción del agua, y los adsorbedores (9, 10) están conectados a través de un filtro (11) y una línea de gas puro (16), que se puede cerrar con una válvula de conmutación (49) en la parte superior, para descargar el gas de proceso seco como gas puro de hidrógeno de alta pureza (D) al consumidor, y los adsorbedores (9, 10) están conectados en la parte superior con una línea de gas de regeneración (18) que se ramifica desde la línea de gas puro (16) después del filtro (11) para alimentar una cantidad parcial (T_R) del gas puro (D) como gas de regeneración (E) para calentar en un elemento calefactor eléctrico (13) y en la parte inferior con una línea de gas de desorción (19) para descargar el gas de desorción cargado de agua (F) en contra de la dirección de flujo del gas de proceso (C) del adsorbedor (9, 10) conmutado a adsorción, caracterizado por que a la línea de gas de regeneración (18) está conectado un elevador de presión del gas (12) con convertidor de frecuencia para aspirar y comprimir la cantidad parcial (T_R) del gas puro (D) y un transmisor de caudal (35) con un calculador de caudal integrado para la determinación de valor de velocidad de rotación actual del elevador de presión del gas (12) como valor real o valor de velocidad de rotación como valor fijo para el caudal volumétrico al gas de regeneración (E) y aguas abajo del elevador de presión del gas (12) el elemento calefactor eléctrico (13) como un calentador de gas de regeneración, en el que en la dirección de flujo detrás del elemento calefactor eléctrico (13) un sensor de temperatura (17) para medir la temperatura real del gas de regeneración (E) y en el elemento calefactor eléctrico (13) está dispuesto un circuito electrónico (20) para ajustar a una temperatura objetivo correspondiente a la temperatura de desorción, y que el transmisor de caudal (35) está conectado al convertidor de frecuencia y el circuito (20) está conectado a la unidad de control (21) que, si falla la alimentación, conmuta todas las unidades de consumo de energía, como el elevador de presión del gas (12), el elemento calefactor eléctrico (13), la unidad de control (21), las válvulas de conmutación (25, 26, 27, 28; 31, 32, 33, 34; 43; 45; 49) y posiblemente la bomba (8), a una fuente de alimentación interna/externa (40) para el suministro temporal de energía eléctrica a través de la línea eléctrica (48) con un dispositivo de conmutación (37), en el que el elevador de presión del gas (12) mantiene una circulación de flujo de succión del gas residual (G) presente en los adsorbedores (9, 10) cuando el dispositivo se apaga formando gas puro y de desorción (D, F) en una trayectoria de flujo (K) que pasa a través de las líneas de gas (14, 16, 18, 19, 23, 24, 29, 30), los adsorbedores (9, 10), el elemento calefactor eléctrico (13), el intercambiador de calor (6), el separador (7) y el filtro (11), hasta que la regeneración se completa correctamente.

- 35 14. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado por que el elevador de presión del gas (12) es una bomba de impulsión periférica de funcionamiento en seco, herméticamente cerrada con accionamiento acoplado magnéticamente, un compresor de paletas rotativo o un compresor de pistón rotativo.
- 40 15. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado por que el transmisor de caudal (35) es un medidor de corrientes parásitas con un calculador de caudal integrado o un medidor de área variable.
16. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado por que la fuente de alimentación interna/externa (40) es una unidad de pila de combustible y/o una fuente UPS y/o un generador de emergencia.
- 45 17. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado por que está previsto un almacenamiento intermedio (41) para almacenar gas puro (D) generado previamente, que por un lado está conectado a la línea de gas puro (16) a través de un ramal (42) llevado a la posición abierta o cerrada mediante una válvula de conmutación (43) y, por otro lado, está conectado a la unidad de pila de combustible (40) a través de una línea de alimentación (44) que se abre o cierra mediante una válvula de conmutación (45) para alimentar el gas puro almacenado (D) a la unidad de pila de combustible (40).
- 50 18. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado por que está previsto un depósito de hidrógeno separado, que está conectado a la unidad de pila de combustible (40) a través de la línea de alimentación (44) que se lleva a la posición abierta o cerrada mediante la válvula de conmutación (45) para alimentar hidrógeno a la unidad de pila de combustible (40).
- 55 19. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado por que la unidad de pila de combustible (40) tiene un elemento de control interno (46) conectado a la unidad de control (21), que está conectado a un dispositivo de conmutación (37) que desconecta o conecta la unidad de pila de combustible (40) con la alimentación.
- 60 20. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado por que el calculador de caudal del transmisor de caudal (35) desconecta el elemento calefactor eléctrico (13) o impide su conexión en ausencia del gas de regeneración.
- 65 21. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado por que el elemento calefactor eléctrico (13) está

conectado eléctricamente a la unidad de pila de combustible (40) a través de un inversor (47).

- 5 22. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado por que en la línea de gas de proceso (14) se colocan el intercambiador de calor (6) para enfriar el gas de proceso (C)/gas de desorción (F) y el separador (7) para separar el agua condensada, uno detrás del otro en la dirección de flujo del gas de proceso (C), en el que el separador (7) está conectado a través de una bomba (8) para transportar el agua condensada a una línea de transporte (15) que desemboca en el electrolizador.
- 10 23. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado por que la línea de gas de proceso (14), a través del intercambiador de calor (6), el separador (7) y el adsorbedor (9) conmutado a adsorción por las válvulas de conmutación (25, 26, 27, 28), la línea de gas puro (16) que está cerrada hacia el consumidor pero abierta a la línea de gas de regeneración (18), la línea de gas de regeneración (18) a través del adsorbedor (10) conmutada a regeneración por las válvulas (31, 32, 33, 34) con la línea de gas de desorción (19) que retorna hacia la línea de gas de proceso (14), forma la trayectoria de flujo (K), en la que el gas puro y de desorción (D, F) formado a partir del gas residual (G) en el dispositivo es transportado en el circuito de flujo de succión por el elevador de presión del gas (12) hasta que se completa la regeneración.
- 20 24. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado por que la línea de gas de desorción (19) está integrada en la línea de gas de proceso (14) en la dirección de flujo del gas de proceso (C) aguas abajo del reactor (5).
- 25 25. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado por que la bomba (8), el elevador de presión del gas (12), el elemento calefactor eléctrico (13), las válvulas de conmutación (25 a 28, 31 a 34, 43, 45, 49) y la unidad de control (21) están conectados, para encenderse o apagarse, a través del dispositivo de conmutación (37) a la unidad de pila de combustible (40) o la fuente UPS para el suministro de energía.
26. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado por que los adsorbedores (9, 10) están llenos de gel de sílice, tamices moleculares o gel de óxido de aluminio como adsorbente de agua.

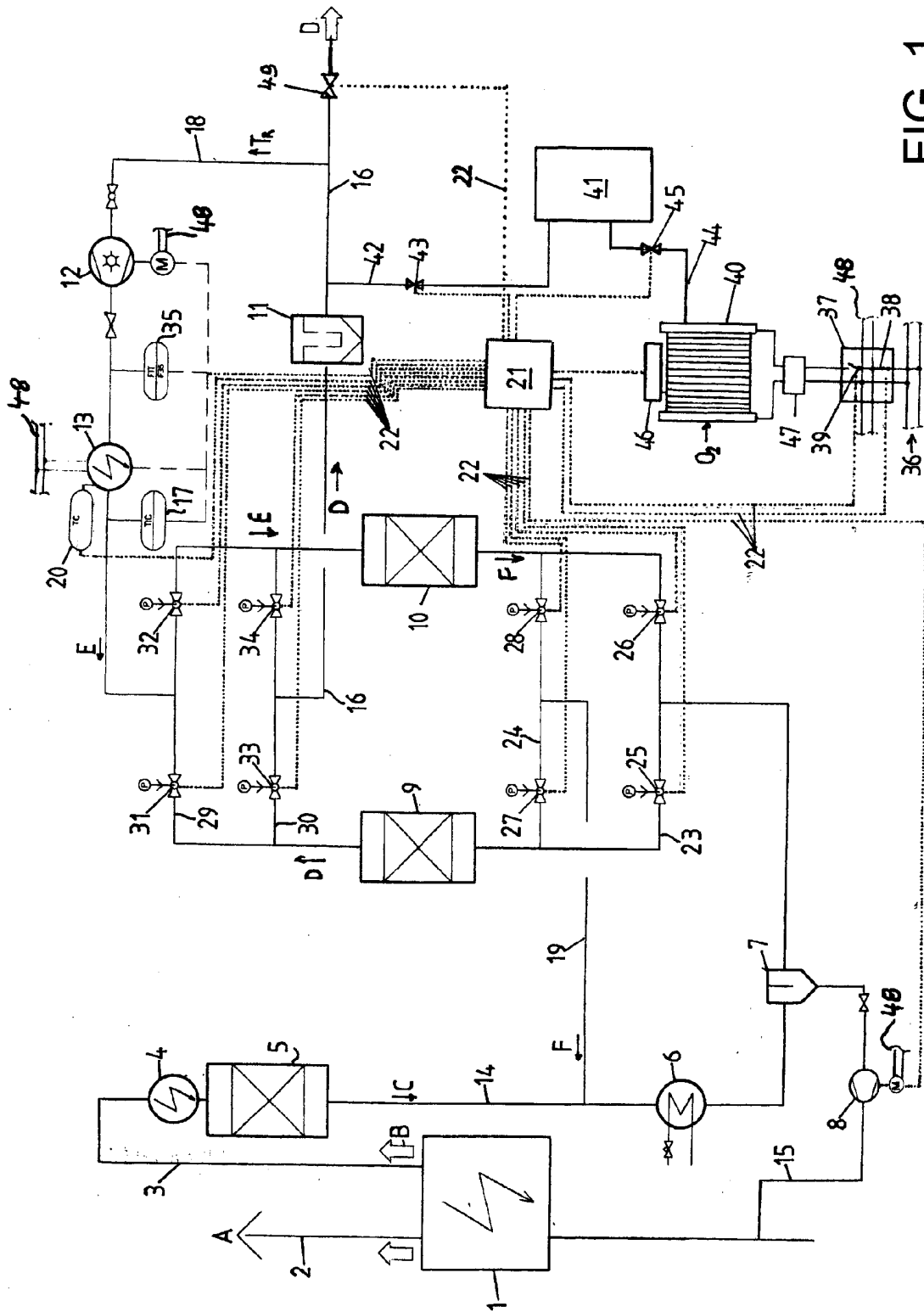


FIG. 1

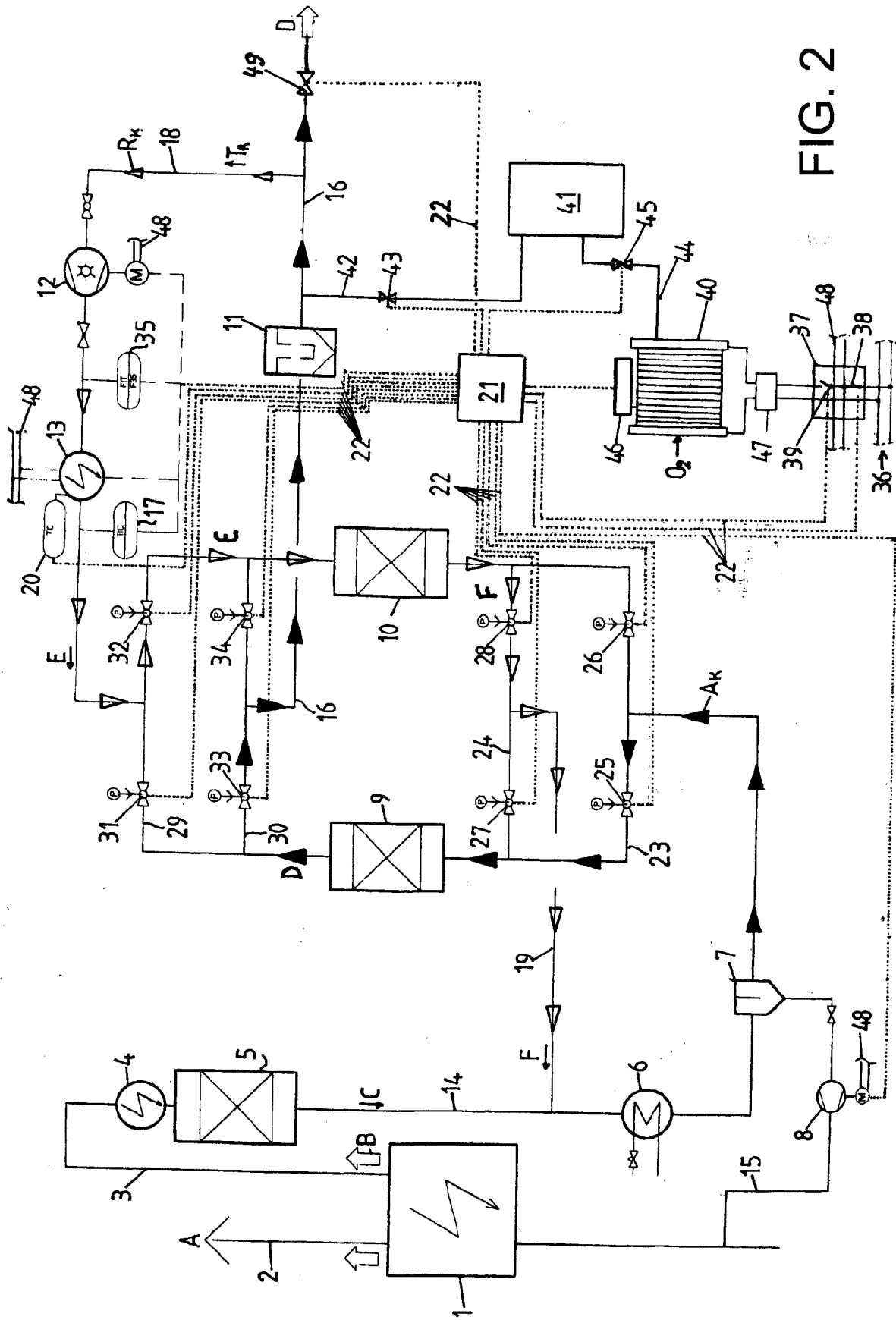


FIG. 2

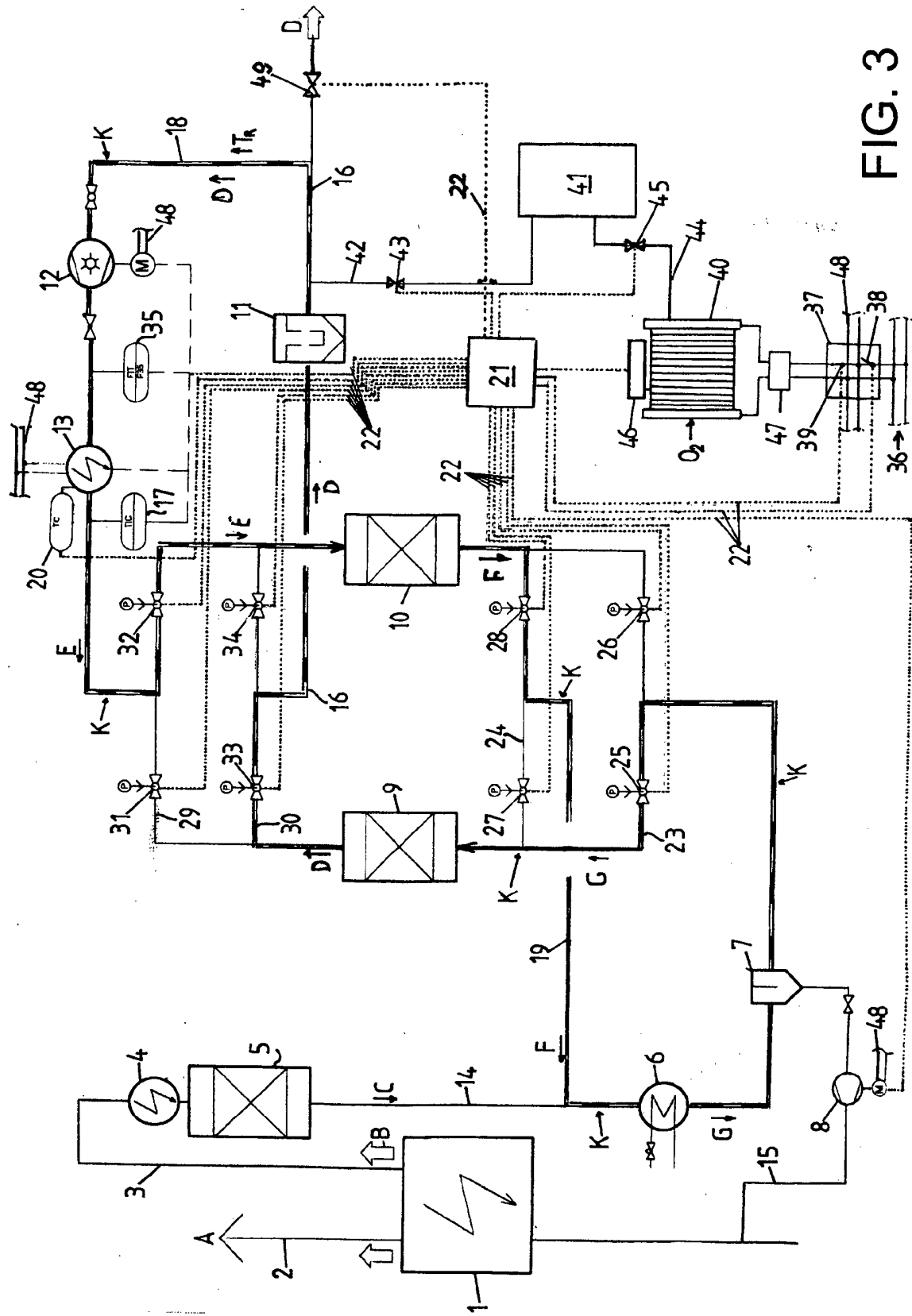


FIG. 3