

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 996 984**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/04** (2006.01)

**B01D 53/047** (2006.01)

**C01B 3/56** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.07.2018 PCT/FR2018/051786**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.02.2019 WO19025690**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2018 E 18773786 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2024 EP 3661624**

54 Título: **Procedimiento de producción continua de un flujo gaseoso de hidrógeno**

30 Prioridad:

**03.08.2017 FR 1757491**

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

**13.02.2025**

73 Titular/es:

**L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR  
L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS  
GEORGES CLAUDE (100.00%)  
75 Quai d'Orsay  
75007 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**GARY, DANIEL y  
ALLIDIÈRES, LAURENT**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 996 984 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 producción continua de un flujo gaseoso de hidrógeno

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un un flujo gaseoso de hidrógeno que tiene un contenido de CO inferior a 1 ppm a partir de gas de síntesis.

10 La producción masiva de hidrógeno se realiza tradicionalmente mediante el reformado con vapor de una fuente de carbono como el gas natural muy rico en metano (procedimiento denominado SMR). Este procedimiento conduce a la formación de un gas de síntesis principalmente rico en H<sub>2</sub> y CO. Para obtener hidrógeno, el gas de síntesis será sometido a un postratamiento, por ejemplo mediante procedimientos de purificación o incluso destilación.

En función del grado de pureza requerido y del coste de producción diana, se proponen varias soluciones.

15 La producción de H<sub>2</sub> ultrapuro se puede obtener mediante destilación criogénica de una mezcla rica en H<sub>2</sub>/CO. Previamente a la fase de destilación, el gas de síntesis producido debe ser descarbonatado y deshidratado. Esta técnica es interesante cuando se quiere producir 2 moléculas de H<sub>2</sub> y CO al mismo tiempo. El gas residual rico en H<sub>2</sub> que proviene de una caja fría de separación criogénica de CO contiene aproximadamente 97 %.

20 Esta misma mezcla H<sub>2</sub>/CO (gas de síntesis) procedente directamente del horno de reformado con vapor, o que se ha sometido a una o más etapas de reacción con agua (Water Gas Shift), también puede ser postratada pasando por un PSA (Pressure Swing Adsorption = (procedimiento de adsorción con modulación de presión), pero en este caso debido a los límites del PSA y para no penalizar demasiado su rendimiento, el producto final puede contener impurezas del tipo N<sub>2</sub>, CO a nivel de algunas ppm hasta algunas decenas o cientos de ppm.

25 Para determinadas las aplicaciones industriales (por ejemplo, para alimentar una pila de combustible), la molécula crítica resulta ser CO, que es venenoso para la pila de combustible si su concentración es superior a 200 ppb. Este valor podría descender en el futuro a 100 ppb a fin de autorizar tecnologías de pilas de combustible menos ricas en catalizadores caros (tipo platino).

30 Una técnica para purificar el hidrógeno que comprende entre 0,5 y 100 ppm de CO hasta 100 ppb consiste en hacer pasar el flujo gaseoso a través de un adsorbente (carbón activado o tamiz molecular) a muy baja temperatura, normalmente la del nitrógeno líquido. El inconveniente de esta técnica radica principalmente en el coste de los equipos (tanques bajo presión criogénicos, intercambiadores de calor, criostatos de LN<sub>2</sub>) así como en los costes de operación (LN<sub>2</sub>).

Otra técnica de purificación consiste en hacer pasar el hidrógeno a través de una membrana metálica recubierta de paladio. Debido al coste del paladio, esta técnica también es cara. Además, el hidrógeno se recupera a baja presión debido a la pérdida de presión en la membrana.

40 Los documentos WO 2008/132377 A2, FR 2 991 192 A1, EP 1826177 A2, EP 3181517 A1 y JP 2011-167629 A describen otros procedimientos de la técnica anterior.

45 De ahí el problema que surge es el de proporcionar un procedimiento mejorado para producir un flujo de hidrógeno libre de monóxido de carbono, sin recurrir a adsorción criogénica o membranas metálicas.

Una solución de la presente invención es un procedimiento para producir un flujo gaseoso de hidrógeno 5 que tiene un contenido de CO inferior a 1 ppm a partir de gas de síntesis como se define en la reivindicación 1, comprendiendo este procedimiento un ciclo de producción que presenta dos fases:

- 50 • una primera fase que comprende las siguientes etapas sucesivas:
  - 55 a) una etapa de purificar el gas de síntesis 1 mediante adsorción utilizando una unidad de tipo PSA 2,
  - b) una etapa de recuperar a la salida de la unidad PSA un flujo gaseoso de hidrógeno 3 que tiene un contenido de CO superior a 1 ppm,
  - 60 c) una etapa de purificar un flujo gaseoso recuperado en la etapa b) mediante adsorción utilizando una unidad de tipo TSA 4 de tipo quimisorbedor, y
  - d) una etapa de recuperar a la salida de la unidad TSA un flujo gaseoso de hidrógeno 5 que tiene un contenido de CO inferior a 1 ppm.
- 65 • una segunda fase, que comprende las siguientes etapas sucesivas:

e) una etapa de purificar el gas de síntesis 1 mediante adsorción utilizando la unidad de tipo PSA 2,

f) una etapa de recuperar a la salida de la unidad PSA un flujo gaseoso de hidrógeno 5 que tiene un contenido de CO inferior a 1 ppm,

durante toda la duración de las etapas e) y f), la unidad TSA está eludida 7 por el un flujo gaseoso de hidrógeno y regenerada 6.

Por TSA, se entienden los procedimientos de modulación de temperatura (Temperature Swing Adsorption).

En los procedimientos TSA, el adsorbente al final de su uso se regenera in situ, es decir se evacuan las impurezas detenidas a fin de que dicho adsorbente recupere la mayor parte de sus capacidades de adsorción y pueda iniciar nuevamente un ciclo de depuración, debiéndose el imprescindible efecto de regeneración a un aumento de temperatura. Durante la segunda fase, la unidad TSA está eludida mediante una línea de elución 7,

En los procedimientos de tipo PSA, el adsorbente al final de la fase de producción se regenera por desorción de las impurezas obtenidas mediante una reducción de su presión parcial. Esta reducción de presión se puede obtener mediante una reducción de la presión total y/o mediante un barrido con un gas libre o que contenga pocas impurezas.

Según el caso, el procedimiento según la invención puede presentar una o varias de las características siguientes:

- la unidad TSA comprende un único adsorbedor 4.
- el adsorbedor comprende un material activo que absorberá químicamente al menos parte del CO, este material activo comprende níquel y/o cobre.
- la unidad PSA 2 comprende al menos dos adsorbentes, cada uno de los cuales sigue en desfase un ciclo de presión que comprende las etapas de adsorción, despresurización y represurización.
- el ciclo de presión llevado a cabo durante la segunda fase tiene una duración menor que la duración del ciclo de presión llevado a cabo durante la primera fase.
- el ciclo de presión durante la primera fase y el ciclo de presión durante la segunda fase tienen una duración idéntica, y la despresurización del ciclo de presión realizada durante la segunda fase se realiza a una presión inferior a la presión de la despresurización realizada durante la primera fase. En efecto, en este caso, la presión se reducirá de al menos 50 mbar.
- la unidad de PSA comprende al menos un adsorbente que comprende una capa de alúmina, una capa de carbón activado y una capa de tamiz molecular.
- la duración de la primera fase es superior a al menos 10 veces la duración de la segunda fase.

La presente invención se refiere al suministro de H<sub>2</sub> ultrapuro, producido a partir de una fuente de tipo gas de síntesis, o gas muy rico en H<sub>2</sub>. Esta mezcla rica en H<sub>2</sub> se purificará la mayor parte del tiempo en 2 etapas. La metodología propuesta combina dos subprocedimientos acoplados, a saber:

- primer subprocedimiento: el flujo gaseoso de suministro en hidrógeno se introduce en una unidad de tipo PSA que comprende al menos dos adsorbentes cargados con diferentes adsorbentes distribuidos por estratos y destinados a atrapar impurezas mediante adsorción física. El PSA funcionará en ciclos cortos (unos pocos minutos). Los adsorbentes de la unidad PSA seguirán en desfase las siguientes etapas sucesivas: adsorción a alta presión del ciclo, descompresión en cocorriente, descompresión en contracorriente, elución, recompresión en contracorriente, recompresión en cocorriente. Normalmente los adsorbentes de la unidad PSA pueden contener una capa de alúmina para eliminar el vapor de agua, una o más capas de carbón activado para eliminar ciertas moléculas como CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y la mayor parte del CO y nitrógeno, una o más capas de tamiz molecular para eliminar aún más los restos de CO y nitrógeno. El hidrógeno así producido tendrá una pureza > 99,999%, las impurezas residuales serán mínimas (ppm hasta algunas decenas de ppm). Sin embargo, esta pureza del hidrógeno no es suficiente para su uso en una pila de combustible debido a la presencia de CO (contenido > ppm).
- segundo subprocedimiento: el hidrógeno impuro que sale del PSA se purifica pasándolo a través de una unidad TSA, que comprende preferiblemente un único adsorbente cargado con un material activo que

absorberá químicamente la impureza residual de CO. La TSA funcionará en ciclos largos: unos pocos días, incluso semanas o incluso meses. La regeneración del TSA se realizará preferentemente a una temperatura superior a 150°C. La temperatura del flujo de regeneración (nitrógeno, hidrógeno o mezcla) se elevará mediante un sistema de calefacción (calentador). La duración del calentamiento del flujo de regeneración se mantendrá hasta el final del ciclo de regeneración, al final se parará el calentador, se barrerá y enjuagará el reactor con hidrógeno puro, después se aislará bajo una atmósfera de H<sub>2</sub>. La temperatura del TSA volverá a la temperatura ambiente por intercambio convectivo con su entorno, o por circulación de hidrógeno a temperatura ambiente, o por circulación de líquido de enfriamiento en el reactor. Una vez que esté a temperatura ambiente, el TSA estará disponible y operativo nuevamente para un nuevo ciclo de purificación.

A la salida de la unidad TSA se recupera un flujo gaseoso de hidrógeno que tiene un contenido de CO inferior a 1 ppm.

Durante toda la duración de la regeneración del TSA, el PSA se establece en "alta pureza"; en otras palabras, se reduce el rendimiento del PSA y se hace posible la producción de hidrógeno con un contenido de CO inferior a 1 ppm, ya sea reduciendo el tiempo del ciclo global o, preferiblemente, reduciendo la presión de despresurización.

Además, durante toda la duración de la regeneración del TSA, el un flujo gaseoso de hidrógeno ya no se purifica en 2 etapas sino en una sola etapa, y mediante la unidad PSA. Durante este modo de funcionamiento, el TSA se eluye mediante la línea de elución.

La solución según la invención permite así producir en continuo un flujo gaseoso de hidrógeno con un contenido de CO inferior a 1 ppm, limitando al mismo tiempo la cantidad de adsorbentes en la unidad TSA y optimizando el rendimiento del PSA aguas arriba que sólo ve su rendimiento degradado en modo de "alta pureza" durante unas pocas horas al día, semanas o incluso meses.

Los ensayos han mostrado la posibilidad de depurar un contenido inferior a 0,1 ppm de CO, un flujo de hidrógeno contaminado por CO presente en este caso trazas (20 - 100 ppm). Esta purificación por TSA se lleva a cabo a temperatura ambiente y a la presión suministrada por el PSA aguas arriba (típicamente en el intervalo de 15-35 atmósferas). El control y la eficiencia de la purificación TSA se realiza mediante un analizador comercial de tipo FTIR (Fourier Transform InfraRed spectroscopy) cuyo nivel de detección de CO es < 100 ppb. La purificación de TSA continúa al menos hasta la aparición (traspaso) de trazas de CO en la salida del adsorbedor. La purificación podrá continuar más allá con el fin de obtener la curva de traspaso de CO en función del tiempo de purificación.

La figura 2 ilustra los resultados de una prueba de TSA alimentada por hidrógeno impuro (contaminado con 95 ppm de CO), la ultrapurificación (<0,1 ppm) se mantiene durante 30 horas o más, más allá de las cuales el CO traspasa. Por tanto, mediante este tipo de ensayo se puede calcular la capacidad de adsorción del material absorbente químico deseado.

La figura 3 también presenta resultados de traspaso de CO a través de un TSA con diferentes condiciones paramétricas, mostrando el impacto de la temperatura de funcionamiento. Un gradiente de temperatura de 10°C cambia significativamente la capacidad de parada del absorbente químico.

Esta observación es importante para el dimensionamiento de un TSA, los datos tomados a bajas temperaturas permitirán diseños de TSA conservadores, por lo tanto sin riesgo en cuanto aumente la temperatura ambiente (y por tanto de funcionamiento).

Esta ultrapurificación inducida por TSA es posible utilizando un material, por ejemplo a base de Ni, o incluso Cu.

La capacidad de adsorción de Ni o Cu en CO depende en gran medida de las condiciones de funcionamiento.

Se definieron las condiciones de regeneración (baja presión, es decir, del orden de 1,5 bar o menos y temperatura superior a 150 °C) a fin de utilizar el adsorbente en TSA y se comprobó la repetibilidad. En función de las condiciones de funcionamiento y del diseño, es posible que el TSA, por ejemplo, solo se regenere una vez al mes.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para producir un flujo gaseoso de hidrógeno (5) que tiene un contenido de CO inferior a 1 ppm a partir de gas de síntesis (1), que comprende un ciclo de producción que tiene dos fases:
- una primera fase que comprende las siguientes etapas sucesivas:
- 10 a) una etapa de purificar el gas de síntesis (1) mediante adsorción utilizando una unidad de tipo PSA (2),  
b) una etapa de recuperar a la salida de la unidad PSA (2) un flujo gaseoso de hidrógeno que tiene un contenido de CO superior a 1 ppm,  
c) una etapa de purificar un flujo gaseoso recuperado en la etapa b) mediante adsorción utilizando una unidad de tipo TSA de tipo absorbente químico (4), y  
d) una etapa de recuperar a la salida de la unidad TSA un flujo gaseoso de hidrógeno (5) que tiene un contenido de CO inferior a 1 ppm.
- 15 - una segunda fase, que comprende las siguientes etapas sucesivas:
- e) una etapa de purificar el gas de síntesis (1) mediante adsorción utilizando la unidad de tipo PSA (2),  
20 f) una etapa de recuperar a la salida de la unidad PSA un flujo gaseoso de hidrógeno (5) que tiene un contenido de CO inferior a 1 ppm,  
durante toda la duración de la etapa e) y f) la unidad TSA es eludida (7) por el un flujo gaseoso de hidrógeno y regenerada (6), y durante toda la duración de la regeneración del TSA, el PSA se establece en "alta pureza"; en otras palabras, se reduce el rendimiento del PSA y se hace posible la producción de hidrógeno con un contenido de CO inferior a 1 ppm, ya sea reduciendo el tiempo del ciclo global o, preferiblemente, reduciendo la presión de despresurización.
- 25 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado por que la unidad TSA comprende un único adsorbente (4).
- 30 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que el adsorbente comprende un material activo que absorberá químicamente al menos parte del CO, comprendiendo este material activo níquel y/o cobre.
- 35 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la unidad PSA (2) comprende al menos dos adsorbentes, cada uno de los cuales sigue en desfase un ciclo de presión que comprende las etapas de adsorción, despresurización y represurización.
- 40 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que el ciclo de presión llevado a cabo durante la segunda fase tiene una duración menor que la duración del ciclo de presión llevado a cabo durante la primera fase.
- 45 6. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que
- el ciclo de presión durante la primera fase y el ciclo de presión durante la segunda fase tienen una duración idéntica, y  
- la despresurización del ciclo de presión realizada durante la segunda fase se realiza a una presión inferior a la presión de la despresurización realizada durante la primera fase.
- 50 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la unidad PSA (2) comprende al menos un adsorbente que comprende una capa de alúmina, una capa de carbón activado y una capa de tamiz molecular.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la duración de la primera fase es superior a 10 veces la duración de la segunda fase.



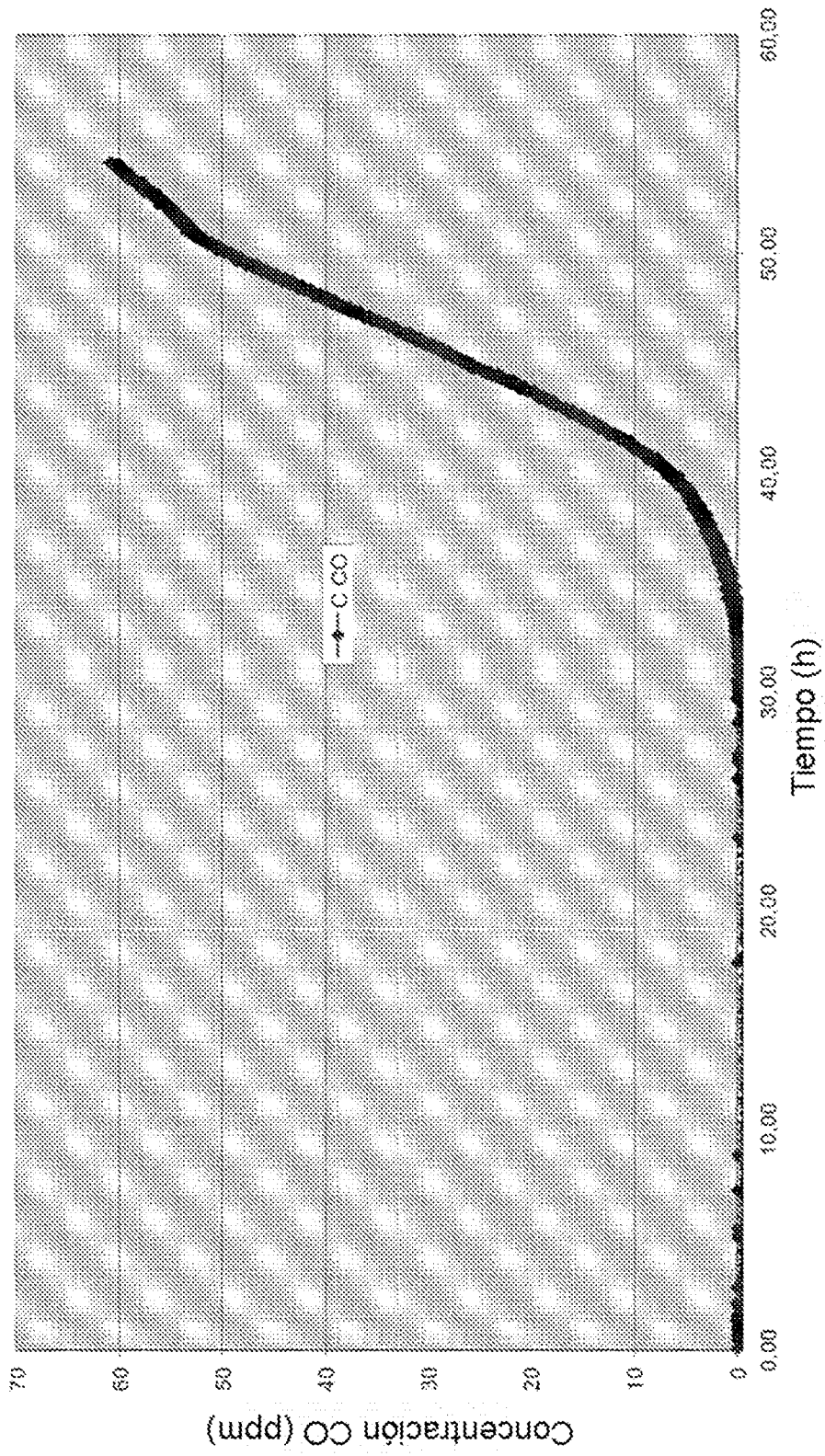


Figura 2

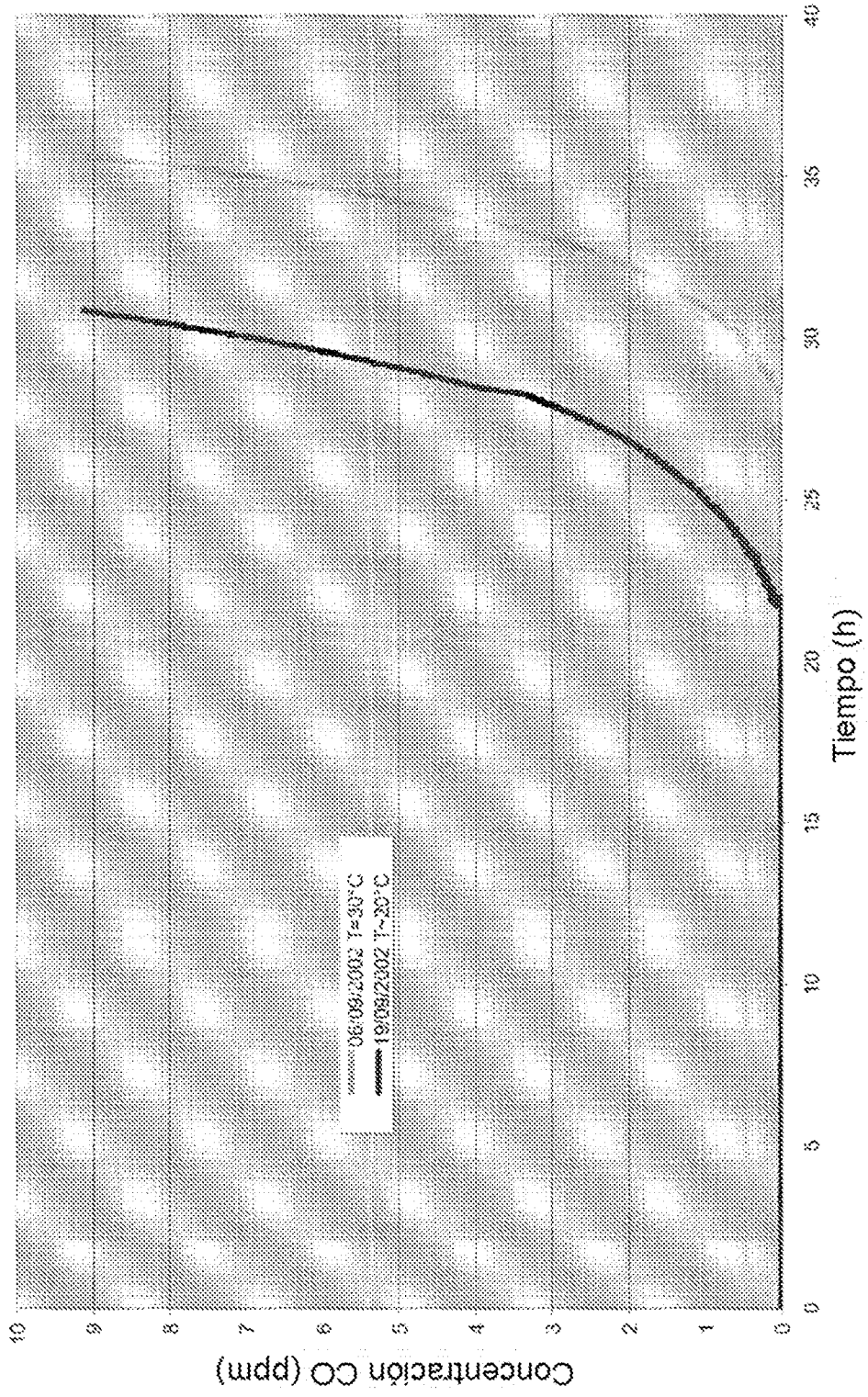


Figura 3