(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 978 771**

(51) Int. Cl.:

B01D 53/04	(2006.01)	***B01D 53/047***	(2006.01)
B01D 53/26	(2006.01)	***B01J 20/34***	(2006.01)
B01D 53/75	(2006.01)		
B01D 53/82	(2006.01)		
B01J 20/06	(2006.01)		
B01J 20/28	(2006.01)		
B01J 35/10	(2006.01)		
B01J 23/889	(2006.01)		
B01D 53/86	(2006.01)		
C01G 45/00	(2006.01)		

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2021 E 22174903 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2024 EP 4088807**

(54) Título: **Eliminación de impurezas de hidrógeno de corrientes de gas**

(30) Prioridad:

29.10.2020 US 202017083435

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.09.2024

(73) Titular/es:

AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. (100.0%)
1940 Air Products Boulevard
Allentown, PA 18106-5500, US

(72) Inventor/es:

LAU, GARRET C.;
CASTEEL, JR., WILLIAM J;
GOLDEN, TIMOTHY C.;
RAVI, VENKATARAMANAN;
HUFTON, JEFFREY R. y
KUMAR, GAURAV

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

Eliminación de impurezas de hidrógeno de corrientes de gas

La presente invención se refiere en general a la eliminación del hidrógeno (H_2) como una impureza de las corrientes de gas, normalmente junto con la eliminación del monóxido de carbono (CO) como una impureza adicional en las corrientes de gas. En particular, la invención se refiere a la eliminación de estas impurezas del aire. La invención tiene particular aplicación en la producción de nitrógeno gas (N_2) de alta pureza (HP, por sus siglas en inglés) y ultra alta pureza (UHP, por sus siglas en inglés).

En muchos procesos químicos, el monóxido de carbono y el hidrógeno son especies no deseadas en el nitrógeno debido a su reactividad química. Por ejemplo, la industria electrónica requiere nitrógeno UHP (típicamente, con CO y H_2 cada uno a menos de 10 partes por billón en volumen (ppbv)) para proporcionar una atmósfera inerte para la producción de materiales semiconductores. Las impurezas presentes en el nitrógeno durante la formación de las obleas de silicio aumentan en gran medida las tasas de fallo del chip.

Cuando el aire se somete a separación criogénica para producir nitrógeno, el monóxido de carbono presente en el aire de alimentación terminará esencialmente en el nitrógeno producto, ya que el monóxido de carbono y el nitrógeno tienen puntos de ebullición similares. El hidrógeno se enriquece en el nitrógeno producto hasta aproximadamente dos veces su concentración en el aire de alimentación. Por lo tanto, la producción de nitrógeno UHP, es decir, nitrógeno que está al menos sustancialmente libre de monóxido de carbono e hidrógeno, para la industria electrónica requiere procesos para eliminar hidrógeno y/o monóxido de carbono de la corriente de aire o nitrógeno.

En el proceso estándar para la separación criogénica de aire para recuperar nitrógeno y oxígeno (O_2), el aire de alimentación se comprime, se enfría a baja temperatura, y luego se introduce en una unidad de destilación criogénica (conocida de otro modo como unidad de separación de aire o ASU, por sus siglas en inglés), que normalmente implica una o dos columnas de destilación. Si no se eliminan, el agua y el dióxido de carbono presentes en el aire de alimentación se congelarán y bloquearán los intercambiadores de calor empleados para enfriar el gas antes de la destilación. La unidad de separación usada para eliminar agua y dióxido de carbono se denomina comúnmente unidad de extremo inicial (FEU, por sus siglas en ingles).

Antes de entrar en la FEU, el aire atmosférico se comprime típicamente a una presión elevada de 0,45 a 1,1 MPa (50 a 150 psig), seguido de enfriamiento con agua y eliminación del agua condensada. El aire enfriado, que está entonces aproximadamente a 38°C (100°F), se puede enfriar adicionalmente hasta 4,5°C (40°F) usando la combinación de una torre de enfriamiento con agua y un post-enfriador de contacto directo (DCAC, por sus siglas en inglés). La mayor parte del agua contenida en el aire se elimina mediante condensación y separación de fases. El gas se hace pasar entonces a un lecho de tamiz molecular o lechos mixtos de alúmina/tamiz molecular de la FEU, en donde el agua y el dióxido de carbono restantes se eliminan por adsorción. Esta separación aprovecha el hecho de que tanto el agua como el dióxido de carbono son atraídos mucho más fuertemente por los adsorbentes sólidos que el oxígeno y el nitrógeno, de modo que se eliminan preferentemente de la corriente del gas por el adsorbente. La corriente de aire que sale del lecho, que está al menos sustancialmente libre de dióxido de carbono y agua, se envía entonces a la unidad de destilación criogénica.

Finalmente, se agota la capacidad del adsorbente para adsorber el agua y dióxido de carbono, y el agua y/o el dióxido de carbono comenzarán a "saturar" el lecho adsorbente y abandonar la FEU. El lecho agotado se saca "fuera de línea", es decir, se retira del gas de alimentación, y se regenera para desorber algo del agua y dióxido de carbono, y restaurar la capacidad de adsorción del adsorbente. Para conseguir caudales constantes de alimentación y gas producto, se usan al menos dos lechos adsorbentes, operando un lecho "en línea" bajo la etapa de adsorción mientras que el otro lecho se regenera, invirtiéndose sus funciones periódicamente en el ciclo operativo.

La regeneración del lecho se realiza calentando el lecho a temperatura más alta (adsorción por oscilación térmica, o TSA (por sus siglas en inglés) - véanse, por ejemplo, los Documentos de Patente de los EE.UU. de Números US4541851 y US5137548- o disminuyendo la presión del gas en el lecho sin calentamiento (adsorción por oscilación de presión, o PSA (por sus siglas en inglés) - véase, por ejemplo, el Documento de Patente de los EE.UU. de Número US5232474). La etapa de calentamiento en el enfoque de TSA se puede llevar a cabo a la presión original de la alimentación, o más comúnmente, a una presión menor de 0,1 a 0,2 MPa (2 a 15 psig). En cualquier caso, se usa un flujo de un gas que está al menos sustancialmente libre de dióxido de carbono y agua para purgar simultáneamente los lechos. La presente invención implica típicamente una etapa de regeneración térmica, sin embargo, se puede aplicar en el caso de regeneración de tipo PSA.

Durante la regeneración térmica, parte del aire purificado procedente del lecho en alimentación, parte del gas producto nitrógeno UHP procedente de la unidad de destilación criogénica, o parte de la corriente residual procedente de la caja fría se calienta de 200 a 250°C. El gas caliente se hace pasar a través del lecho del adsorbedor que se regenera durante un período de tiempo igual a quizás la mitad del tiempo de regeneración total. Esta etapa es seguida entonces por el flujo del gas de regeneración frío (por ejemplo, de 5 a 30°C) durante el resto del tiempo de regeneración, enfriando de este modo el lecho a esa temperatura. La regeneración se lleva a cabo normalmente en una dirección a

contracorriente con respecto a la etapa de adsorción y se lleva a cabo normalmente a la presión inferior de 0,1 a 0,2 MPa (2 a 15 psig).

La FEU de una TSA estándar es capaz de forma eficiente eliminar dióxido de carbono y agua del aire. Sin embargo, los lechos de tamices moleculares o de alúmina no son eficaces para la eliminación de monóxido de carbono o hidrógeno. Las aplicaciones para el nitrógeno UHP en el área electrónica estipulan a menudo especificaciones tanto de hidrógeno como de monóxido de carbono. Por lo tanto, existe la necesidad de procesos para la eliminación combinada de monóxido de carbono e hidrógeno del aire.

Un enfoque común para producir nitrógeno UHP es el pretratamiento del aire e implica oxidar el monóxido de carbono y el hidrógeno en el gas de alimentación y después eliminar el dióxido de carbono y agua resultantes en la FEU. Este enfoque es atractivo porque las reacciones de oxidación en la corriente de aire son muy favorables termodinámicamente y la conversión en el equilibrio es esencialmente completa. Además, los subproductos formados por el proceso se manejan de forma conveniente por la FEU existente.

La oxidación del monóxido de carbono a dióxido de carbono y del hidrógeno a agua en presencia de oxígeno se produce fácilmente en ausencia de catalizadores a altas temperaturas (por ejemplo, por encima de 500°C). La oxidación a temperaturas más bajas en aire requiere normalmente catalizadores. A este respecto, la hopcalita se usa para oxidar el monóxido de carbono y los catalizadores de metales nobles se usan para oxidar el hidrógeno.

Un ejemplo del uso de tales catalizadores para eliminar el monóxido de carbono y el hidrógeno del aire en una FEU de una ASU criogénica se proporciona en el Documento de Patente de los EE.UU de Número US6511640 que describe una unidad TSA que comprende un lecho adsorbente que consiste en una primera capa para eliminar agua, una segunda capa para oxidar monóxido de carbono, una tercera capa para eliminar dióxido de carbono, una cuarta capa para oxidar hidrógeno y una capa de adsorción final para eliminar agua y dióxido de carbono. Se especifica un catalizador de hopcalita para la oxidación del monóxido de carbono en la capa de catalizador inferior, y se debe usar un catalizador de metal precioso (por ejemplo, metal noble) para oxidar el hidrógeno para producir agua en la capa superior de catalizador. La eliminación del hidrógeno se produce mediante un proceso de quimisorción en lugar del típico mecanismo de reacción, como se evidencia por las curvas de ruptura. El dióxido de carbono interfiere con la quimisorción y la posterior eliminación del hidrógeno del gas, de modo que el catalizador de metal precioso se coloca después de la eliminación de agua (capa de alúmina) y de la eliminación del dióxido de carbono (13X). Para la captura del agua producida a partir de la oxidación del hidrógeno se coloca una capa final de 13X por encima del catalizador de metal precioso

Sin embargo, los procesos conocidos para eliminar hidrógeno, o monóxido de carbono e hidrógeno que usan la tecnología en lecho tal como la descrita en el Documento de Patente de los EE.UU de Número US6511640 sufren de algunos problemas.

En primer lugar, la eliminación del hidrógeno necesita el uso de caros catalizadores metálicos soportados, típicamente un catalizador de metal precioso a base de paladio, platino, rutenio, rodio y similares, soportado sobre alúmina, zeolita o sílice. Los metales preciosos generalmente tienen una gran demanda y están sujetos a tensiones del mercado, lo que los hace muy caros en una base de masa unitaria. El coste del soporte, la fabricación del catalizador, el transporte, etc. son cargas adicionales sobre el catalizador final. Además, los catalizadores que emplean metales preciosos a menudo se cargan con la cantidad mínima de metal posible, lo que los hace más susceptibles al envenenamiento.

En segundo lugar, los catalizadores de metales preciosos usados en la tecnología en lecho se regeneran térmicamente en corrientes que contienen oxígeno, normalmente gas residual enriquecido con oxígeno procedente de la ASU. Los metales nobles son bien conocidos por resistir la oxidación, pero con el tiempo se oxidarán lentamente y perderán su actividad catalítica en estas condiciones.

En tercer lugar, las tecnologías en lecho diseñadas para eliminar tanto el monóxido de carbono como el hidrógeno a menudo se disponen en forma de múltiples capas de catalizador, una para la oxidación del monóxido de carbono y otra para la oxidación del hidrógeno. Esta disposición es especialmente el caso cuando hay razones para realizar la oxidación del monóxido de carbono y la oxidación del hidrógeno en diferentes ubicaciones dentro de la unidad de TSA. Por ejemplo, la oxidación del monóxido de carbono se realiza a menudo después de la eliminación del agua (ya que el agua desactiva el catalizador) y antes de la eliminación del dióxido de carbono (por lo que también se elimina el dióxido de carbono formado a partir de la oxidación). La oxidación del hidrógeno se realiza a menudo después de la eliminación tanto del agua como del dióxido de carbono. Se puede especificar un catalizador a base de metales preciosos para las dos capas de catalizador por separado. Sin embargo, es ampliamente conocido que la hopcalita es muy eficaz para convertir monóxido de carbono en dióxido de carbono. La hopcalita es significativamente más barata que los catalizadores de metales preciosos. Esto ha llevado a la especificación ampliamente extendida de la hopcalita como la capa de catalizador para la oxidación del monóxido de carbono y del catalizador a base de metal noble como la capa de catalizador para la oxidación del hidrógeno. Alternativamente, se conoce el uso de una zeolita intercambiada con plata para la adsorción y eliminación del monóxido de carbono, seguido de un catalizador a base de metal para la reacción del hidrógeno. El aumento de la estratificación en un lecho empaquetado conduce a una mayor complejidad para la carga y sustitución del lecho, y a costes adicionales asociados con los tamices para la segregación de las

capas. Algunos diseños de recipientes TSA no son muy susceptibles a múltiples capas de lecho (por ejemplo, diseños de flujo radial), por lo que un número excesivo de capas puede incluso hacer que el enfoque sea inviable.

Finalmente, la mayoría de los diseños de TSA que incorporan un catalizador de oxidación usan una capa final de adsorbente para capturar cualquier resto de agua o dióxido de carbono formado a partir de la oxidación del hidrógeno y monóxido de carbono en las capas de catalizador. La capa adsorbente añade volumen y, por lo tanto, costes de capital al recipiente de TSA (además del coste adicional para el adsorbente) así como costes operativos debido al aumento en la potencia de regeneración y a los requisitos del gas, ya que para un recipiente más grande la carga adsorbente es mayor. También añade volumen vacío, lo que disminuye la recuperación efectiva del gas purificado procedente del TSA. La eliminación del catalizador desactivado se hace más difícil, ya que se debe eliminar primero la capa adsorbente. Finalmente, el catalizador no se regenera tan eficazmente como lo haría si estuviera en el extremo del producto del lecho. Esto se debe a que el gas de purga caliente se hace pasar desde el extremo del producto hasta el extremo de la alimentación del lecho, de modo que el impacto en forma de pérdida de calor (pérdidas externas hacia el medio ambiente y de energía usada para la desorción) se vuelve más significativa a medida que la capa de catalizador se coloca más lejos del extremo del producto del lecho.

La eliminación de impurezas tanto de hidrógeno como de monóxido de carbono de un gas seco a baja temperatura (0°C a 60°C) usando solo catalizador de hopcalita se muestra en el Documento de Patente de Europa de Número EP2662653A adjudicada a Linde AG y en el Documento de Patente de Europa de Número EP2789376A adjudicada Air Products and Chemicals, Inc.

El término "hopcalita" es un término genérico para una gama de catalizadores que comprende típica y principalmente una mezcla de óxido de manganeso y óxido de cobre. Los catalizadores de hopcalita se conocen y usan desde al menos 1920 (véase, por ejemplo, el Documento de Patente de los EE.UU de Número US1345323) para oxidar monóxido de carbono para formar dióxido de carbono.

En el Documento de Patente de Europa de Número EP2789376A los inventores observaron que la hopcalita es capaz de simultáneamente (i) oxidar monóxido de carbono a dióxido de carbono; (ii) absorber químicamente hidrógeno; y (iii) oxidar hidrógeno para formar agua, además de adsorber el dióxido de carbono resultante y el agua así producidos. Los mecanismos implicados para el monóxido de carbono son los siguientes:

$CO\ (gas) \leftrightarrow CO\ (adsorbido)$

es decir, el CO procedente del gas, se adsorbe sobre la superficie del catalizador

$CO\ (adsorbido) + O\ (superficie) \leftrightarrow CO_2\ (adsorbido)$

es decir, el CO adsorbido reacciona con oxígeno en la superficie del catalizador para formar CO_2

$CO_2\ (adsorbido) \leftrightarrow CO_2\ (gas)$

es decir, CO_2 se desorbe a la fase gaseosa

En la eliminación del hidrógeno están implicados mecanismos similares (sustituyendo “H_2" por "CO" en estos mecanismos de reacción).

En el momento pertinente, aunque ya se conocía para la oxidación de monóxido de carbono, la hopcalita no se conocía en dicho momento para la eliminación simultánea de hidrógeno. De hecho, basándose en el estado de la técnica de entonces, resultó completamente inesperado que el hidrógeno se eliminara mediante un mecanismo de adsorción. En la eliminación catalítica de hidrógeno, el hidrógeno de la corriente de la alimentación se convierte en agua. Por lo tanto, en un proceso puramente catalítico, la impureza de la alimentación se convierte en otra especie. Sin embargo, los resultados de los experimentos recogidos en el Documento de Patente de Europa de Número EP2789376A indican claramente que el hidrógeno se elimina por adsorción. A este respecto, el hidrógeno atraviesa el lecho y continúa aumentando su concentración hasta que se satura el lecho y se alcanza la concentración de entrada de la alimentación. No se observó formación de agua, aunque se sabía que el agua también se puede formar a partir de una parte del hidrógeno en el gas seco, pero cualquier agua producto se debe adsorber después por el catalizador. Sin embargo, los inventores observan que el mecanismo limitante de la eliminación del hidrógeno es la adsorción que a su vez determina el tamaño del lecho de adsorción.

La hopcalita actúa tanto como catalizador y como adsorbente. La observación de que el hidrógeno se puede eliminar por adsorción no se ha descrito antes del Documento de Patente de Europa de Número EP2789376A porque la capa de hopcalita debe satisfacer ciertos criterios para permitir la eliminación del hidrógeno.

En primer lugar, al menos sustancialmente todo el agua y el dióxido de carbono se deben eliminar de la alimentación de gas antes de que alcancen la hopcalita, ya que ambos compiten con el hidrógeno por los sitios de quimisorción en el catalizador. En este sentido, es preferible que los niveles de agua y dióxido de carbono se reduzcan cada uno a no más de 10 partes por millón en volumen ("ppmv"), preferiblemente no más de 1 ppmv. Esto significa que la capa de hopcalita se debe colocar aguas abajo de la(s) capa(s) de eliminación de agua y dióxido de carbono en una unidad de

adsorción tal como una unidad de TSA. Como se ha explicado anteriormente, este no es el caso en la técnica anterior relevante de TSA en lecho que usa la hopcalita para la oxidación de monóxido de carbono.

En segundo lugar, se encontró a partir de ensayos de laboratorio que es necesario un tiempo de residencia mínimo en la capa de catalizador para eliminar eficazmente el hidrógeno mediante quimisorción. Cuando se usa hopcalita en la técnica para la oxidación del monóxido de carbono después de la eliminación del agua y del dióxido de carbono, el tiempo de residencia del gas en el lecho de catalizador es menor de 1,2 segundos (o "s"). Los inventores en el Documento de Patente de Europa de Número EP2789376A encontraron que la quimiosorción significativa del hidrógeno sobre hopcalita requiere un mayor tiempo de residencia del gas en la capa de catalizador, típicamente al menos 1,5 s, y más preferiblemente más de 2 s.

Puesto que la hopcalita es un catalizador relativamente económico, este enfoque permite el diseño y construcción de lechos de TSA en capas más sencillos y de menor coste para las FEU. Como un beneficio añadido de este enfoque, como es una mezcla de óxidos metálicos, la hopcalita no puede sufrir sobreoxidación durante la regeneración térmica con el gas de purga enriquecido con oxígeno.

El catalizador de hopcalita típico usado para la oxidación del monóxido de carbono tiene una relación molar de cobre a manganeso de 0,45 a 0,55, por ejemplo, aproximadamente 0,5, con un área superficial (BET con N_2 a 77K) de más de 250 m^2/g, por ejemplo, de 280 m^2/g a 320 m^2/g, y un volumen total de poros de 0,4 a 0,5 cm^3/g. En lo sucesivo, dicho catalizador de hopcalita se denomina catalizador de hopcalita "estándar".

Un ejemplo de un catalizador de hopcalita estándar en este contexto es Carulite® 300 (Carus Corporation) usado en los Documentos de Patente de Europa de Números EP2662653 y EP2789376A.

Ahora se ha descubierto que la eliminación de impurezas de hidrógeno del gas seco, particularmente de aire, se realiza de manera más eficiente mediante un catalizador de hopcalita con una composición diferente a la de un catalizador de hopcalita estándar usado para eliminar monóxido de carbono. Específicamente, los inventores han descubierto que la eliminación de las trazas de hidrógeno se mejora mediante el uso de un catalizador de hopcalita con una mayor relación molar de cobre a manganeso (Cu/Mn) que la de un catalizador de hopcalita estándar.

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para eliminar hidrógeno de un gas seco que comprende hidrógeno como una impureza, comprendiendo dicho proceso hacer pasar dicho gas seco a una temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente 60°C a través de al menos una capa de un primer catalizador de hopcalita para producir un gas producto que está al menos sustancialmente libre de hidrógeno, en donde dicho primer catalizador de hopcalita tiene una relación molar de cobre a manganeso en un intervalo de más de 0,55 a 7, y en donde dicho gas seco se hace pasar a través de al menos una capa de un segundo catalizador de hopcalita aguas arriba de dicha(s) capa(s) de dicho primer catalizador de hopcalita, en donde dicho segundo catalizador de hopcalita tiene una relación molar de cobre a manganeso de no más de 0,55.

A partir de la técnica anterior se sabe que la capacidad para el monóxido de carbono de los catalizadores de hopcalita tiende a disminuir a medida que aumenta la relación molar de cobre a manganeso. Sin embargo, según el conocimiento de los inventores, no se ha descrito el efecto de la relación molar de Cu/Mn sobre la capacidad para el hidrógeno de los catalizadores de hopcalita. A este respecto, los inventores han observado que la capacidad para el hidrógeno (mmol/g) de los catalizadores de hopcalita es mayor si la relación molar de cobre a manganeso es superior a la de los catalizadores de hopcalita estándar. Por lo tanto, existe una oportunidad para mejorar los procesos descritos en Documento de Patente de Europa de Número EP2789376A mediante la selección cuidadosa de los catalizadores de hopcalita.

Los inventores han observado que la capacidad para el hidrógeno de un catalizador de hopcalita aumenta a medida que la relación molar de Cu/Mn aumenta de aproximadamente 0,5 y alcanza su máximo a medida que la relación de Cu/Mn alcanza aproximadamente 3. Por lo tanto, la relación molar de cobre a manganeso en el primer catalizador de hopcalita es típicamente al menos 0,6, o al menos 0,7, o al menos 0,8, o al menos 0,9, o al menos 1, o al menos 1,1, o al menos 1,2, o al menos 1,5.

Además, los inventores también han observado que la capacidad para el hidrógeno de un catalizador de hopcalita con una relación molar de Cu/Mn mayor de aproximadamente 7, por ejemplo, aproximadamente 10, es menor que la de un catalizador de hopcalita estándar. Por lo tanto, típicamente hay una "punto óptimo" en la relación molar de Cu/Mn en términos de capacidad para el hidrógeno.

La relación molar de cobre a manganeso en el primer catalizador de hopcalita no es más de 7, por ejemplo, no más de 6 o no más de 5. Preferiblemente, la relación molar de cobre a manganeso en el primer catalizador de hopcalita está en un intervalo de 0,6 a 4, por ejemplo, de 0,6 a 3 o de 1 a 4.

Como se mencionó anteriormente, se ha observado que la capacidad pico para el hidrógeno de un catalizador de hopcalita ocurre cuando la relación molar de Cu/Mn es aproximadamente 3. Por lo tanto, en algunas realizaciones, la relación molar de cobre a manganeso en el primer catalizador de hopcalita está en un intervalo de 1 a 5, tal como de 2 a 4, por ejemplo, de 2,5 a 3,5. Los inventores esperan que tales catalizadores de hopcalita sean particularmente

adecuados para capas de catalizador donde el enfoque es eliminar el hidrógeno traza en lugar del monóxido de carbono traza.

También como se ha mencionado anteriormente, la capacidad de la hopcalita para el monóxido de carbono tiende a reducirse a medida que la relación molar de Cu/Mn aumenta más allá de aproximadamente 0,5. Por lo tanto, en otras realizaciones, la relación molar de cobre a manganeso en el primer catalizador de hopcalita está en un intervalo de 0,6 a 1,2, por ejemplo, de 0,8 a 1,2, o de 0,9 a 1,2, o de 1 a 1,2. Los inventores han observado que un catalizador de hopcalita con una relación molar de Cu/Mn de 1, tiende a lograr un equilibrio aceptable entre la ganancia en la capacidad para el hidrógeno y la pérdida de la capacidad para el monóxido de carbono. Los inventores esperan que tales catalizadores de hopcalita sean particularmente adecuados para capas de catalizadores donde el enfoque es eliminar tanto el hidrógeno traza como el dióxido de carbono traza.

El gas seco se puede hacer pasar a través de una o más capas de un primer catalizador de hopcalita para eliminar tanto impurezas de hidrógeno como de monóxido de carbono.

El hidrógeno traza y el monóxido de carbono traza se eliminan haciendo pasar el gas seco a través de una única capa del primer catalizador de hopcalita ubicado aguas abajo de la(s) capa(s) del segundo catalizador de hopcalita. En tales realizaciones, la relación molar de Cu/Mn del primer catalizador de hopcalita puede estar en el intervalo de 0,6 a 3, tal como de 0,6 a 1,2, por ejemplo, de 0,8 a 1,2, o de 0,9 a 1,2. Otro intervalo adecuado para la relación molar de Cu/Mn puede ser de 1 a 3, tal como de 1 a 1,2.

El hidrógeno traza y el monóxido de carbono traza se eliminan en capas separadas de hopcalita. El monóxido de carbono traza se elimina haciendo pasar el gas seco a través de al menos una capa de un catalizador de hopcalita estándar o una mezcla de un catalizador de hopcalita estándar y un catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu, y el hidrógeno traza se elimina haciendo pasar el gas seco a través de al menos una capa de un catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu.

En tales realizaciones, la relación molar de Cu/Mn del catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu usado para eliminar el monóxido de carbono traza puede estar en el intervalo de 0,6 a 3, tal como de 0,6 a 1,2, por ejemplo, de 0,8 a 1,2, o de 0,9 a 1,2, o de 1 a 1,2. Adicional o alternativamente, la relación molar de Cu/Mn del catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu usado para eliminar el hidrógeno traza puede estar en el intervalo de 0,6 a 4, tal como de 2 a 4, por ejemplo, de 2,5 a 3,5.

Se puede proporcionar una capa de material adsorbente de dióxido de carbono entre capas adyacentes de catalizador de hopcalita.

Los inventores han observado que el catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu es menos sensible a la presencia de dióxido de carbono en el gas seco que un catalizador de hopcalita estándar. A este respecto, se describe en el Documento de Patente de Europa de Número EP2789376A que el gas de alimentación en la capa de catalizador debe contener no más de 10 ppmv de dióxido de carbono para permitir la eliminación del hidrógeno por adsorción sobre la hopcalita. Sin embargo, los inventores han demostrado que tanto el hidrógeno como el monóxido de carbono se pueden eliminar incluso de forma eficaz en presencia de 400 ppmv de dióxido de carbono.

Sin desear estar limitado por ninguna teoría particular, los inventores creen que el catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu está menos afectado por el dióxido de carbono porque el área superficial del catalizador es menor que el área superficial de un catalizador de hopcalita estándar. Por lo tanto, el primer catalizador de hopcalita tiene habitualmente un área superficial de menos de 280 m^2/g, tal como no más de 250 m^2/g, por ejemplo, de 150 m^2/g a 250 m^2/g, o tal como no más de 200 m^2/g, por ejemplo, de 100 m^2/g a 200 m^2/g.

El volumen total de poros y/o el tamaño promedio de poro también pueden contribuir al rendimiento mejorado del catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu en presencia del dióxido de carbono.

A este respecto, el primer catalizador de hopcalita tiene típicamente un volumen total de poros de menos de 0,4 cm^3/g. En realizaciones preferidas, el primer catalizador de hopcalita tiene un volumen total de poros en un intervalo de 0,1 cm^3/g a 0,3 cm^3/g.

Una ventaja de las realizaciones preferidas de la presente invención es que el proceso puede acomodar concentraciones mayores de impurezas de hidrógeno y monóxido de carbono en el gas seco que las concentraciones descritas en el Documento de Patente de Europa de Número EP2789376A. A este respecto, el gas seco del presente proceso contiene típicamente hasta 40 ppmv de hidrógeno, por ejemplo, de más de 20 ppmv a 40 ppmv. Adicional o alternativamente, el gas seco puede contener hasta 50 ppmv de monóxido de carbono.

Como se ha mencionado anteriormente, el presente proceso puede soportar una mayor cantidad de dióxido de carbono en el gas seco. A este respecto, el proceso puede soportar dióxido de carbono hasta 900 ppmv, por ejemplo, hasta 600 ppmv, o hasta 500 ppmv, en el gas seco. El proceso tolerará normalmente dióxido de carbono en el gas seco en una cantidad de más de 10 ppmv a 600 ppmv, tal como de 20 ppmv a 600 ppmv, por ejemplo, de 50 ppmv a 500 ppmv.

El Documento de Patente de Europa de Número EP2789376A indica como ejemplo regenerar una capa de catalizador de hopcalita estándar a una temperatura de 180°C. Por el contrario, el catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu usado en la presente invención se puede regenerar a una temperatura por debajo de 180°C, por ejemplo, a no más de 150°C, o a no más de 100°C, por ejemplo, de 50°C a 100°C, o 70°C, o 60°C.

La temperatura de regeneración más baja extiende el intervalo de los ciclos de pre-purificación del aire en donde se puede usar hopcalita para eliminar tanto monóxido de carbono como hidrógeno. A este respecto, el presente proceso se puede incorporar dentro de un ciclo de adsorción por oscilación de temperatura (TSA), un ciclo de adsorción por oscilación de presión térmica (TPSA, por sus siglas en inglés) o un ciclo de adsorción por oscilación de presión potenciada térmicamente (TEPSA, por sus siglas en inglés) que tienen niveles decrecientes de temperatura de regeneración de aproximadamente 200°C, aproximadamente 180°C y aproximadamente 60°C, respectivamente. El catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu sería significativamente menos costoso que el catalizador de metal noble en TEPSA o PSA.

Una ventaja adicional de las realizaciones preferidas de la presente invención es que las temperaturas de la alimentación preferidas pueden ser más bajas. A este respecto, el gas seco en el Documento de Patente de Europa de Número EP2789376A, está lo más preferiblemente a una temperatura de 15°C a 30°C. Sin embargo, en la presente invención, el gas seco puede estar a una temperatura por debajo de 15°C hasta 10°C.

El gas seco se hace pasar normalmente a través de la(s) capa(s) del primer catalizador de hopcalita a una presión en un intervalo de 0,3 MPa a 4,5 MPa (3 bar a 45 bar), típicamente de 0,3 MPa a 3 MPa (3 bar a 30 bar).

El gas seco se hace pasar a través de al menos una capa de un segundo catalizador de hopcalita aguas arriba de la(s) primera(s) capa(s) del primer catalizador de hopcalita, en donde el segundo catalizador de hopcalita tiene una relación molar de cobre a manganeso de no más de 0,55. El gas seco se hace pasar típicamente a través de una capa de material adsorbente de dióxido de carbono aguas abajo del segundo catalizador de hopcalita y aguas arriba del primer catalizador de hopcalita.

Por lo tanto, en una realización del primer aspecto, se proporciona un proceso para eliminar hidrógeno del aire seco que comprende el hidrógeno como impureza, comprendiendo el proceso hacer pasar el aire seco a una presión de 0,3 MPa a 3 MPa (3 bar a 30 bar) y a una temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente 60°C a través de al menos una capa de un primer catalizador de hopcalita para producir aire seco que está al menos sustancialmente libre de hidrógeno, en donde el primer catalizador de hopcalita tiene una relación molar de cobre a manganeso en un intervalo de 2 a 4.

Además, en una segunda realización del primer aspecto, se proporciona un proceso para eliminar hidrógeno y monóxido de carbono del aire seco que comprenden hidrógeno y monóxido de carbono como impurezas, comprendiendo el proceso hacer pasar el aire seco a una presión de 0,3 MPa a 3 MPa (3 bar a 30 bar) y a una temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente 60°C a través de al menos una capa de un primer catalizador de hopcalita para producir aire seco que está al menos sustancialmente libre de hidrógeno y monóxido de carbono, en donde el primer catalizador de hopcalita tiene una relación molar de cobre a manganeso en un intervalo de 0,6 a 1,2, por ejemplo, de 0,9 a 1,2, y en donde dicho gas seco se hace pasar a través de al menos una capa de un segundo catalizador de hopcalita aguas arriba de dicha(s) capa(s) de dicho primer catalizador de hopcalita, en donde dicho segundo catalizador de hopcalita tiene una relación molar de cobre a manganeso de no más de 0,55.

En un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona una unidad de adsorción para eliminar impurezas de agua, dióxido de carbono, hidrógeno y monóxido de carbono de un gas que comprende las impurezas, comprendiendo la unidad un lecho adsorbente con un extremo de alimentación y un extremo de producto opuesto al extremo de alimentación, consistiendo el lecho adsorbente en:

- una capa de material adsorbente de agua prevista en el extremo de alimentación del lecho para eliminar el agua del gas para producir gas seco;
- al menos una capa de un primer catalizador de hopcalita con una relación molar de cobre a manganeso en un intervalo de más de 0,55 a 7 para eliminar impurezas de hidrógeno del gas seco para producir gas producto que está sustancialmente libre de hidrógeno;
- al menos una capa de material adsorbente de dióxido de carbono para eliminar dióxido de carbono del gas seco; y
- al menos una capa de un segundo catalizador de hopcalita aguas arriba de la(s) capa(s) del primer catalizador de hopcalita para eliminar monóxido de carbono del gas seco, en donde el segundo catalizador de hopcalita tiene una relación molar de cobre a manganeso de no más de 0,55.

En un lecho adsorbente son posibles diversas disposiciones de capas. A este respecto, el lecho adsorbente puede consistir en (por orden "en sentido de la corriente")

- una capa de un material adsorbente de agua, una única capa del primer catalizador de hopcalita y una única capa de un material adsorbente de dióxido de carbono (un ejemplo de referencia - que no forma parte de la presente invención)

- una capa de un material adsorbente de agua, una única capa del material adsorbente de dióxido de carbono y una única capa del primer catalizador de hopcalita - preferido cuando la unidad es una unidad de TEPSA (un ejemplo de referencia - que no forma parte de la presente invención)

- una capa de un material adsorbente de agua, una única capa del material adsorbente de dióxido de carbono, una única capa del primer catalizador de hopcalita y una única capa de un material adsorbente de dióxido de carbono (un ejemplo de referencia - que no forma parte de la presente invención)

- una capa de un material adsorbente de agua, una primera capa del primer catalizador de hopcalita, una única capa de un material adsorbente de dióxido de carbono y una segunda capa de un primer catalizador de hopcalita - preferido cuando la unidad es una unidad de TSA, una unidad de TPSA o una unidad de TEPSA (un ejemplo de referencia - que no forma parte de la presente invención)

- una capa de un material adsorbente de agua, una única capa de un catalizador de hopcalita estándar, una única capa de un material adsorbente de dióxido de carbono y una única capa del primer catalizador de hopcalita - preferido cuando la unidad es una unidad de TSA, una unidad de TPSA o una unidad de TEPSA (un ejemplo de la presente invención)

- una capa de un material adsorbente de agua, una única capa de un catalizador de hopcalita estándar, una única capa del primer catalizador de hopcalita y una única capa de un material adsorbente de dióxido de carbono (un ejemplo de la presente invención)

- una capa de un material adsorbente de agua, una única capa de un material adsorbente de dióxido de carbono, una única capa de un catalizador de hopcalita estándar y una única capa del primer catalizador de hopcalita (un ejemplo de la presente invención)

En cada una de las tres disposiciones descritas anteriormente como preferidas, el uso del catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu da como resultado el uso de una cantidad total menor de catalizador que si se usara únicamente el catalizador de hopcalita estándar.

Los catalizadores de hopcalita son típicamente los únicos catalizadores presentes para eliminar el hidrógeno. Por tanto, una ventaja de las realizaciones preferidas de la presente invención es que la impureza de hidrógeno se elimina del gas seco en ausencia de un catalizador de metal noble.

La invención se describirá ahora con referencia a los Ejemplos de Referencia y a las realizaciones específicas no limitativas representadas en las figuras en donde:

La Figura 1 es un diagrama de flujo que representa un Ejemplo de Referencia con tres capas en cada unidad TSA;

La Figura 2 es un diagrama de flujo que representa un Ejemplo de Referencia con cuatro capas en cada unidad TSA;

La Figura 3 es un gráfico que representa la relación entre la capacidad de absorción para el hidrógeno (mmol/g) y la relación molar de Cu/Mn en hopcalitas sintetizadas (Ejemplo de Referencia 1);

La Figura 4 es un gráfico que representa la relación entre la capacidad de absorción para el hidrógeno y la capacidad de absorción para el monóxido de carbono (mmol/g) y la relación molar de Cu/Mn en hopcalitas comerciales (véase el Ejemplo de Referencia 1);

La Figura 5 es un gráfico que representa la ruptura de hidrógeno frente al tiempo normalizado para la hopcalita con una relación molar de Cu/Mn de 0,5 en comparación con la hopcalita con una relación molar de 1,0 a 2 ppmv de hidrógeno, 10 ppmv de monóxido de carbono en aire a 14°C, 25°C y 40°C, y a 0,9 MPa (130 psig) (véase el Ejemplo de Referencia 2);

La Figura 6A es un gráfico que representa el tiempo de ruptura normalizado para 10 ppb de hidrógeno frente a la relación molar de Cu/Mn de la hopcalita (véase el Ejemplo de Referencia 2);

La Figura 6B es un gráfico que representa el tiempo de ruptura normalizado para 10 ppb de hidrógeno frente al área superficial de la hopcalita (véase el Ejemplo de Referencia 2);

La Figura 6C es un gráfico que representa el tiempo de ruptura normalizado para 10 ppb de hidrógeno frente al volumen de poros de la hopcalita (véase el Ejemplo de Referencia 2);

La Figura 7 es un gráfico que representa la concentración de ruptura del hidrógeno frente al tiempo para la hopcalita con una relación molar de Cu/Mn de 0,5 en comparación con la hopcalita con una relación molar de 1,0 a 5 ppmv de hidrógeno, 10 ppmv de monóxido de carbono en aire a 25°C, y a 0,9 MPa (130 psig) después de la temperatura de regeneración de 70°C (véase el Ejemplo de Referencia 2);

La Figura 8 es un gráfico que representa la carga de agua frente a la temperatura de regeneración para un catalizador de hopcalita estándar y un catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu;

La Figura 9 representa diferentes opciones de estratificación en lechos adsorbentes de unidades de adsorción según los Ejemplos de Referencia y el segundo aspecto de la presente invención;

La Figura 10 es un gráfico que representa los tiempos de residencia normalizados requeridos para 10 ppb de hidrógeno en el caso del producto en condiciones de alimentación del Ejemplo de Referencia 2C a diversas temperaturas de alimentación para un catalizador de hopcalita estándar y un catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu; y

La Figura 11 es una representación esquemática de un lecho de adsorción estratificado que implica un catalizador de hopcalita estándar en comparación con un Ejemplo de Referencia con un lecho de adsorción estratificado que implica un catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu para lograr la pureza final equivalente del aire.

Un proceso para eliminar hidrógeno de un gas seco que comprende hidrógeno como impureza, comprendiendo el proceso hacer pasar el gas seco a una temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente 60°C a través de al menos una capa de un primer catalizador de hopcalita para producir gas producto que está al menos sustancialmente libre de hidrógeno, en donde dicho primer catalizador de hopcalita tiene una relación molar de cobre a manganeso de más de 0,55 a 7, y en donde dicho gas seco se hace pasar a través de al menos una capa de un segundo catalizador de hopcalita aguas arriba de dicha(s) capa(s) de dicho primer catalizador de hopcalita, en donde dicho segundo catalizador de hopcalita tiene una relación molar de cobre a manganeso de no más de 0,55.

La impureza de hidrógeno, o el hidrógeno traza, se elimina típicamente del gas seco en ausencia de un catalizador de metal noble.

La hopcalita está presente típicamente como único catalizador para eliminar hidrógeno traza. El catalizador de hopcalita es un catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu solo o bien, una combinación de catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu y catalizador de hopcalita estándar. Cuando se usan combinaciones de diferentes hopcalitas, los diferentes catalizadores de hopcalita están preferiblemente en diferentes capas, aunque son posibles una o más capas de hopcalitas mixtas.

El primer catalizador de hopcalita comprende típicamente de aproximadamente el 5 % en peso a aproximadamente el 40 % en peso de manganeso y de aproximadamente el 25 % en peso a aproximadamente el 70 % en peso de cobre en realizaciones con una relación molar de cobre a manganeso en el intervalo de 0,6 a 7, y de aproximadamente el 15 % en peso a aproximadamente el 40 % en peso de manganeso y de aproximadamente el 25 % en peso a aproximadamente el 60 % en peso de cobre en realizaciones con una relación molar de cobre a manganeso en el intervalo de 0,6 a 3. A este respecto, "% en peso" se basa en el contenido metálico total del catalizador medido por fluorescencia de rayos X, o XRF (por sus siglas en inglés).

El primer catalizador de hopcalita puede consistir esencialmente en óxidos de manganeso y cobre. Sin embargo, en realizaciones preferidas, el catalizador comprende al menos una (y preferiblemente una) especie metálica adicional seleccionada del grupo que consiste en potasio, sodio, calcio, silicio y aluminio. Las especies metálicas adicionales están presentes típicamente en una cantidad total de aproximadamente el 2 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso.

El primer catalizador de hopcalita puede tener cualquier forma adecuada pero normalmente está en forma de gránulos, tales como gránulos extruidos. Los gránulos de catalizador tienen típicamente un diámetro medio promedio en un intervalo de aproximadamente 1 mm a aproximadamente 6 mm, tal como de aproximadamente 2,5 mm a 3,5 mm, y una longitud media promedia en un intervalo de aproximadamente 1 mm a aproximadamente 10 mm, tal como de aproximadamente 3 mm a aproximadamente 7 mm.

El gas seco tiene típicamente un tiempo de residencia dentro de la capa de hopcalita de alto contenido de Cu de al menos 0,1 s, tal como al menos 0,2 s, por ejemplo, al menos 0,3 s. El tiempo de residencia del gas seco dentro de la capa de catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu es preferentemente no más de aproximadamente 5 s, tal como no más de 4 s, por ejemplo, no más de 3 s, o no más de 2 s. El tiempo de residencia puede ser de 0,1 s a 5 s, de 0,2 s a 4 s, o de 0,3 s a 3 s. Sin embargo, el tiempo de residencia es normalmente más corto que el tiempo requerido en el Documento de Patente de Europa de Número EP2789376A debido a la mayor reactividad del catalizador con el hidrógeno.

En el contexto de la presente invención, "tiempo de residencia" se define como el volumen de la capa de catalizador dividido por el caudal volumétrico del gas de alimentación evaluado a la temperatura y presión dentro de la capa de catalizador.

El contenido de hidrógeno del gas seco es típicamente no más de 40 ppmv. El contenido de hidrógeno en el gas seco puede ser tan bajo como 0,1 ppmv, por ejemplo, de 0,1 ppmv a 40 ppmv, por ejemplo, de más de 20 ppmv a 40 ppmv.

El contenido de monóxido de carbono del gas seco es típicamente no más de 50 ppmv, y normalmente de 0,5 ppmv a 20 ppmv.

El gas seco contiene típicamente no más de 10 ppmv, normalmente no más de 1 ppmv y típicamente no más de 0,5 ppmv, de agua.

Puesto que el catalizador comprende una mezcla de óxidos metálicos, el propio catalizador puede proporcionar el oxígeno requerido para oxidar el monóxido de carbono y/o el hidrógeno. A este respecto, el monóxido de carbono se oxidaría a dióxido de carbono según el siguiente mecanismo de reacción:

$CO + MnO_2 \rightarrow CO_2 + MnO$

Sobre esta base, la presencia de oxígeno (O_2) en el gas no es necesaria para la oxidación. Dicho esto, el oxígeno gas puede estar presente en el gas seco y, si es así, estaría disponible como el oxidante para las reacciones de oxidación. El oxígeno puede estar presente en una cantidad de aproximadamente el 1 % en moles a aproximadamente el 99,9 % en moles. En algunas realizaciones, el gas seco es oxígeno que contiene, por ejemplo, hasta un 1 % en moles de hidrógeno como impureza. En otras realizaciones, además del oxígeno, el gas seco puede comprender al menos otro componente gaseoso tal como nitrógeno y/o uno o más gases nobles. En tales realizaciones, el oxígeno puede estar presente en una cantidad de aproximadamente el 1 % en moles a aproximadamente el 50 % en moles. En realizaciones preferidas, el gas seco es aire.

El proceso se puede llevar a cabo a cualquier presión adecuada, por ejemplo, a presión atmosférica o 0,1 MPa (1 bar). El efecto de aumentar la presión del gas es aumentar la presión parcial de la impureza que se elimina. Puesto que la capacidad de adsorción aumenta a medida que aumenta la presión parcial, la operación del proceso a presiones más altas mejora la capacidad de adsorción del lecho, permitiendo de ese modo una reducción en el tamaño del lecho. Por lo tanto, el proceso se opera preferiblemente a una presión elevada de más de 0,1 MPa (1 bar) y normalmente menos de 5 MPa (50 bar), por ejemplo, de 0,3 a 2,5 MPa (3 a 25 bar). A lo largo del documento, las presiones dadas en unidades métricas se calculan sobre una base absoluta.

El gas seco está típicamente a una temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente 60°C, por ejemplo, de aproximadamente 5°C a aproximadamente 50°C, tal como de aproximadamente 15°C a aproximadamente 30°C, es decir, aproximadamente temperatura ambiente, o de aproximadamente 10°C a aproximadamente 15°C.

El gas producto comprende típicamente no más de aproximadamente 1 ppmv, por ejemplo, no más de aproximadamente 500 ppb, preferiblemente no más de aproximadamente 50 ppb y más preferiblemente no más de aproximadamente 10 ppb, de monóxido de carbono.

El gas producto comprende típicamente no más de aproximadamente 1 ppmv, por ejemplo, no más de aproximadamente 500 ppb, preferiblemente no más de aproximadamente 50 ppb y más preferiblemente no más de aproximadamente 10 ppb, de hidrógeno.

El gas seco se puede formar haciendo pasar gas de alimentación a través de al menos una capa adsorbente para eliminar agua y dióxido de carbono. La capa adsorbente puede comprender solo alúmina o alúmina promovida por carbonato de potasio (para eliminar tanto agua como dióxido de carbono), o una primera capa de alúmina o alúmina promovida por carbonato de potasio (para eliminar principalmente agua) junto con una segunda capa de zeolita (por ejemplo, 13X) para eliminar dióxido de carbono.

Puede haber una capa de material adsorbente de dióxido de carbono (por ejemplo, zeolita 13X) después de la capa de catalizador para capturar dióxido de carbono en el gas producto que atraviesa la capa de catalizador.

En realizaciones preferidas, se regenera la capa de catalizador. En este contexto, el catalizador se debe regenerar térmicamente para restaurar la capacidad quimioabsorbente del catalizador hacia el hidrógeno. La capa de catalizador se regenera preferiblemente haciendo pasar un gas de regeneración a una temperatura en un intervalo de 60°C a 200°C, o de 60°C a menos de 180°C, a través de la capa de catalizador. El gas de regeneración se hace pasar normalmente a través de la capa de catalizador durante no más de 6 h y normalmente no más de 4 h.

La capa de catalizador se regenera normalmente haciendo pasar un gas de regeneración a una temperatura de al menos 60°C a través de la capa de catalizador durante al menos 25 minutos. Más preferiblemente, el gas de regeneración se hace pasar a una temperatura de al menos 150°C durante al menos 2 h.

Como gas de regeneración se puede usar cualquier gas adecuado. Por ejemplo, el gas de regeneración puede comprender un gas residual procedente de un proceso de destilación criogénica. En otro ejemplo, el gas de

regeneración comprende una porción del gas producto. En otro ejemplo más, el gas de regeneración comprende oxígeno y está a una temperatura al menos tan alta como la temperatura del gas producto cuando se usa como gas de regeneración, para suministrar oxígeno a la superficie del catalizador.

La invención se describirá ahora con referencia a los Ejemplos de Referencia representados en los diagramas de flujo representados en las Figuras 1 y 2.

Según la Figura 1, una corriente 10 de aire se comprime a una presión elevada de 0,3 a 2,5 MPa (3 a 25 bar) en un compresor 12 de aire principal. La corriente comprimida se enfría en el enfriador 14 y una parte del agua en la corriente de aire se condensa y se separa del gas, y se descarga a través de la válvula 16. Una corriente 17 de aire enfriado y parcialmente seco a una temperatura de 5 a 60°C se hace pasar entonces al recipiente 24 a través de la válvula 20. Los recipientes 24 y 26 están empaquetados cada uno con capas idénticas de adsorbente y catalizador.

Dentro de los recipientes, el aire de alimentación pasa a una primera capa (24a o 26a) de adsorbente de agua que seca el aire de alimentación. Esta capa también puede eliminar una parte del dióxido de carbono en el gas de alimentación debido a la co-adsorción de dióxido de carbono con agua. Esta capa consiste típicamente en alúmina, alúmina promovida por una base, o gel de sílice.

El aire de alimentación seco pasa entonces a una segunda capa (24b o 26b) donde se elimina el dióxido de carbono hasta un nivel de 10 ppmv o menos. Esta capa consiste en un adsorbente zeolítico tal como NaX, NaLSX o CaX.

El aire seco y libre de dióxido de carbono se hace pasar entonces a través de una capa de hopcalita de alto contenido de cobre (24c o 26c) donde el monóxido de carbono se oxida a dióxido de carbono y el hidrógeno se absorbe químicamente y, posiblemente reaccione para formar agua. El nivel de traza resultante de dióxido de carbono y cualquier agua producida a partir de estas reacciones se adsorben sobre la hopcalita.

El flujo de aire continúa durante un periodo de tiempo predeterminado, y las diversas capas se dimensionan de manera que el agua, dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrógeno se retienen en el lecho, y del recipiente 24 sales una corriente de aire purificado (que contiene no más de 0,5 ppmv de agua, no más de 1 ppmv de dióxido de carbono, no más de 500 ppb de monóxido de carbono y no más de 500 ppb de hidrógeno). Este aire purificado pasa a través de la válvula 36 y se dirige como corriente 40 a un sistema de destilación criogénica (no mostrado) donde se produce nitrógeno UHP.

El recipiente 26 se somete a etapas de regeneración térmica, mientras que el recipiente 24 procesa la corriente de alimentación. La regeneración desorbe el agua de la capa 26a y el dióxido de carbono de la capa 26b. Además, la regeneración térmica del catalizador de hopcalita en la capa 26c restaura la capacidad de quimisorción del material para el hidrógeno. La regeneración térmica se puede llevar a cabo a una temperatura de al menos 60°C, más preferentemente al menos 150°C, por ejemplo, a aproximadamente 180°C, con el fin de impulsar la relación de hidrógeno/agua quimisorbida desde el catalizador.

La regeneración se lleva a cabo calentando una corriente de gas de purga seco y libre de dióxido de carbono 47, a través del calentador 52, para producir una corriente de gas de purga caliente 48 que se alimenta al recipiente 26 *a través* el colector 42 y de la válvula 46. El gas de purga se puede tomar como una porción del gas producto 40 o del gas residual procedente de la unidad de destilación criogénica. El gas de purga caliente pasa a través de las capas 26c, 26b y 26a del recipiente 26, regenerando de este modo el catalizador y el adsorbente. El gas efluente procedente del lecho 26 pasa a través de la válvula 32 y del colector 28 antes de ser evacuado del proceso como corriente 34. Una vez que las capas se han calentado y regenerado suficientemente, el lecho se enfría mediante el apagado o puenteando el calentador 52, de modo que el gas de purga frío a una temperatura de 10 a 60°C fluya a través del lecho.

Las etapas de alimentación y regeneración se llevan a cabo como se describen durante un período de tiempo predeterminado, después de lo cual las funciones de los recipientes 24 y 26 se conmutan de modo que el recipiente 26 se pone "en línea" y acepta gas de alimentación, y el recipiente 24 pasa a "fuera de línea" y se regenera. Los recipientes se alternan entre alimentación y regeneración para mantener constante la producción de aire purificado.

Los expertos en la técnica apreciarán que la etapa de regeneración se puede realizar de diferentes maneras para ayudar a mejorar la eficiencia del proceso. El lecho que experimenta regeneración se puede despresurizar primero a esencialmente presión atmosférica a través de las válvulas 30 ó 32 y la purga 34, y la etapa de calentamiento y enfriamiento se pueden llevar a cabo a la presión más baja. El fluido de purga caliente se puede alimentar al recipiente hasta que todo el recipiente alcance la temperatura de regeneración más alta, y entonces se puede iniciar el flujo del gas de enfriamiento. Esto se conoce en la técnica como un ciclo TSA. Sin embargo, en realizaciones preferidas, sólo una porción del gas de purga caliente necesario para calentar todo el contenido del recipiente se usa antes de iniciar la etapa de enfriamiento. Esto genera un pulso de calor que pasa secuencialmente a través de todas las capas de catalizador y adsorbente, y el contenido de energía del pulso disminuye a medida que pasa hacia el lado de la alimentación del recipiente, conocido en la técnica como ciclos de TPSA o TEPSA (debido a la pérdida de calor y al suministro de energía para la desorción del agua y dióxido de carbono).

La Figura 1 ilustra un proceso TSA de dos lechos, pero también son posibles sistemas que usan tres o más recipientes.

En la Figura 2 se ilustra un segundo Ejemplo de Referencia donde se añade una capa adsorbente adicional 24d, 26d después de la capa de catalizador 24c, 26c. Aunque el catalizador de hopcalita tiene una capacidad significativa para la adsorción de dióxido de carbono, la capacidad es finita. Por lo tanto, es posible que la ruptura del dióxido de carbono formado a partir de la oxidación de monóxido de carbono en el catalizador limite el tiempo durante el cual el sistema ilustrado en la Figura 1 está en línea. En ese caso, se puede lograr un tiempo en línea más largo añadiendo una corta capa de adsorbente de dióxido de carbono 24d, 26d después de la capa de hopcalita. Esta capa consistiría en un adsorbente zeolítico tal como 13X, CaX o NaLSX.

Ejemplos

La presente invención se describirá ahora en los siguientes Ejemplos y Ejemplos de Referencia. En todos los Ejemplos, las unidades de ppmv y ppb son en base molar.

Ejemplo de Referencia 1 - Preparación de catalizadores de hopcalita con diferentes relaciones molares de Cu/Mn y medición de las capacidades de absorción para el hidrógeno y monóxido de carbono

Se prepararon muestras de catalizadores de hopcalita con relaciones molares de cobre a manganeso de 0,3, 0,7, 1,0, 3,0 y 10,0 mediante un método comparable al de Hutchings y col. (Applied Catalysis A: General 166 (1998) 143-152). Así, se mezclaron disoluciones de nitrato de cobre (II) y nitrato de manganeso (II) en relaciones de Cu/Mn objeto, se precipitaron mediante la adición de una disolución acuosa de carbonato de sodio (Na_2CO_3), y se lavaron con agua para eliminar el exceso de sodio disuelto. Los sólidos se secaron al aire a 90°C y luego se calcinaron a 400°C para eliminar el dióxido de carbono. Las composiciones preparadas de esta manera tenían áreas superficiales más bajas que la hopcalita suministrada comercialmente, con áreas superficiales menores de 100 m^2/g. Se determinó que los tamaños de partícula de cada composición eran similares a los del ensanchamiento de la líneas de difracción de rayos X del polvo de los picos de difracción. Por lo tanto, las diferencias de absorción para el hidrógeno se atribuyeron a las diferencias de Cu/Mn, y no a la variación en el tamaño de partícula o en el área superficial.

La capacidad de absorción para el hidrógeno (H_2) en los catalizadores de hopcalita sintetizados se midió en un dispositivo comercial de medición de isotermas de gas (Unidad de Adsorción UHPA 300 , VTI Corp.). Se usaron dos gramos para cada polvo de hopcalita. Los polvos se activaron mediante vacío a 200°C durante la noche, después se mantuvieron a 30°C durante el periodo de la medición de la absorción para el hidrógeno. En los experimentos de ruptura de la columna empaquetada se dosificó hidrógeno a presiones parciales crecientes, con 5,5 segundos de tiempo para el equilibrio, para simular tiempos de contacto. Después de 5,5 segundos, el instrumento registró la capacidad de absorción y se dosificó la siguiente presión incremental de hidrógeno.

En la Figura 3 se muestran las capacidades de absorción para el hidrógeno comparativas a una presión parcial de 10 kPa (75 torr). A este respecto, se observa que la capacidad para el hidrógeno aumenta significativamente para hopcalitas de una relación molar de cobre a manganeso de 1 y 3, pero disminuye para la hopcalita de una relación molar de cobre a manganeso de 10.

La capacidad de absorción para el hidrógeno y monóxido de carbono (CO) en los catalizadores de hopcalita comerciales se midió de manera similar a la anterior usando un dispositivo comercial de medición de isotermas de gas Micromeritics 3-Flex. Se eligieron catalizadores de hopcalita estándar y de alto contenido en cobre disponibles comercialmente, con propiedades típicas como las que se describen en la Tabla 1.

Tabla 1

Propiedades	**Impurezas del gas de alimentación**	**Hopcalita estándar**	**Hopcalita de alto contenido de Cu**
Relación molar de Cu/Mn		0,45 a 0,55	0,6 a 3,0
Área superficial (m^2/g)		280 a 320	100 a 200
Densidad aparente (kg/m^3)		720 a 1000	750 a 1100
Dimensiones		Gránulos de malla de EE.UU. 6 x 12	Extruidos de 3 mm de diámetro
Volumen total de poros (cm^3/g)		0,4 a 0,5	0,1 a 0,3
Densidad de Hg (g/cm^3)		1,3	1,7

Propiedades	Impurezas del gas de alimentación	Hopcalita estándar	Hopcalita de alto contenido de Cu
Densidad de He (g/cm^3)		2,7	2,4
Diámetro medio de poro (nm)		40	5
Contenido de agua a 200°C (% en peso)		4	2
Tiempo de residencia normalizado requerido para <0,1 ppm de H_2 y CO en el gas producto*	2 ppm H_2	1	0,4
	10 ppm de CO	0,5	0,7
	2 ppm H_2, 10 ppm de CO	1,3	0,9
	2 ppm H_2, 10 ppm de CO, 400 ppm de CO_2	12,6	1,7
	2 ppm H_2, 10 ppm de CO, con pico de 10 ppm de H_2 durante 30 minutos	> 4,1	1,9
* Basado en un tiempo de funcionamiento de 240 min, condiciones de gas de alimentación a 25°C y 9 bar g (130 psi g), y las concentraciones de impurezas en el aire dadas en la tabla. Tiempos de residencia relativos del catalizador normalizados frente al tiempo de residencia para hopcalita estándar con un nivel de impurezas de sólo 2 ppm de H_2.			

Dos gramos de cada catalizador de hopcalita se activaron mediante vacío a 200°C durante la noche, después se mantuvieron a 25°C durante la medición de la absorción para el hidrógeno o monóxido de carbono. Se dosificó hidrógeno o monóxido de carbono a presiones parciales crecientes, con 10 segundos de tiempo para alcanzar el equilibrio. Después de 10 segundos, se registró la capacidad de absorción mediante el instrumento, y se dosificó la siguiente presión incremental de hidrógeno o monóxido de carbono.

En la Figura 4 se muestran las capacidades comparativas de absorción para el hidrógeno y el monóxido de carbono a 0,7 kPa (5 torr) y 1,4 kPa (10 torr), respectivamente, de presión parcial. La capacidad para el monóxido de carbono es mayor para la hopcalita comercial con una relación de cobre a manganeso de 0,5 en comparación con la hopcalita comercial con una relación de cobre a manganeso de 0,9.

El aumento de la capacidad para el hidrógeno de las hopcalitas con mayores relaciones molares de Cu/Mn es inesperado, dado que la capacidad para el monóxido de carbono es menor para estas hopcalitas.

Ejemplo de Referencia 2 - Experimentos de ruptura

El gas de alimentación se hizo pasar a través de un recipiente reactor relleno con hopcalita, y se monitorizó la concentración del efluente gaseoso para demostrar las diferencias en el rendimiento de la hopcalita estándar frente al rendimiento de la hopcalita de alto contenido de Cu. El recipiente reactor se equipó con grifos de muestreo a lo largo de la longitud del reactor.

Los mismos materiales de catalizador de hopcalita estándar y de hopcalita de alto contenido de Cu disponibles comercialmente usados en el Ejemplo de Referencia 1 se probaron en el Ejemplo de Referencia 2. En la Tabla 1 se muestran las propiedades típicas del material.

Antes de la etapa de alimentación, se regeneró el catalizador mediante calentamiento a 200°C (catalizador de hopcalita estándar) o a 70°C (catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu) en un flujo de aire durante al menos 4 h, después se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Se trató previamente aire seco (para eliminar dióxido de carbono y niveles traza de hidrógeno y monóxido de carbono) y se usó como gas de alimentación, y se mezclaron mezclas diluidas en nitrógeno (gases de pico) de monóxido de carbono, hidrógeno y/o dióxido de carbono con el aire de alimentación para lograr las composiciones del gas de

alimentación deseadas. Las concentraciones variables de hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono en el aire se describen en los Ejemplos de Referencia 2A a 2F dados a continuación. La presión de la columna se mantuvo a 0,9 MPa (130 psig), y la temperatura del reactor se controló con serpentines externos que hacían circular agua fría o caliente a una temperatura de 14°C, 25°C o 40°C. El caudal del gas de alimentación fue de $1,7x10^{-3}$ m^3/s (3,5 scfm)

Se inició una etapa de alimentación iniciando los flujos de aire y gas de pico deseados a la columna, y muestreando el gas en los diversos orificios de muestreo con un analizador de gas residual (Peak Performer 1, Peak Laboratories) para detectar hidrógeno y monóxido de carbono. También estaban disponibles analizadores para medir el contenido de dióxido de carbono en el gas efluente (Teledyne GFC7000TU) y el punto de rocío (Meeco Aquamatic +). Se pudo observar que el dióxido de carbono rompía antes que el hidrógeno en la hopcalita de alto contenido de Cu en algunas condiciones, pero nunca se observó agua en el efluente.

El muestreo en los múltiples puertos de muestreo durante una prueba permitió la evaluación del rendimiento de ruptura para diversos tiempos de residencia del gas, donde el tiempo de residencia se define como el volumen de la capa de catalizador desde el extremo de alimentación hasta el orificio de muestreo elegido dividido por el caudal volumétrico del gas de alimentación evaluado a la temperatura y presión del reactor.

Se usaron curvas de ruptura para calcular los requisitos del tiempo de residencia relativo mostrados en la Tabla 1 para condiciones variables de alimentación en los Ejemplos de Referencia 2A a 2E. Los resultados del Ejemplo de Referencia 2F se muestran en la Figura 7. En la Figura 10 se muestran los resultados del Ejemplo de Referencia 2C a temperaturas variables del gas de alimentación, y extrapolados a temperaturas más bajas.

Ejemplo de Referencia 2A	2 ppmv de hidrógeno
Ejemplo de Referencia 2B	10 ppmv de monóxido de carbono
Ejemplo de Referencia 2C	2 ppmv de hidrógeno & 10 ppmv de monóxido de carbono

En la Figura 5 se representan los resultados de ruptura de hidrógeno con esta composición de gas de alimentación y un tiempo de residencia en la capa de catalizador de 2,4 s.

Los tiempos de ruptura de hidrógeno para el catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu fueron significativamente más largos a todas las temperaturas ensayadas en comparación con los del catalizador de hopcalita estándar.

Durante todo el experimento no se detectaron monóxido de carbono ni agua. El dióxido de carbono (formado a partir de la oxidación de monóxido de carbono) se detectó a partir del catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu, pero no a partir del catalizador de hopcalita estándar.

Los intervalos óptimos de propiedades variables del material de hopcalita para la capacidad para el hidrógeno se han determinado con ensayos de ruptura, como se describe en el Ejemplo de Referencia 2C, y como se muestra en la Figura 6A (relación molar de Cu/Mn), en la Figura 6B (área superficial) y en la Figura 6C (volumen de poros) en materiales variables de hopcalita suministrados comercialmente. Las superficies específicas y los volúmenes de poros se determinaron mediante isotermas con N_2 a 77K (Micrometrics 3Flex) y las relaciones de Cu/Mn se determinaron mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X (espectrómetro Axios WDXRF).

Ejemplo de Referencia 2D	2 ppmv de hidrógeno & 400 ppmv de dióxido de carbono
Ejemplo de Referencia 2E	2 ppmv de hidrógeno, 10 ppmv de monóxido de carbono & 10 ppmv de hidrógeno durante 30 minutos

En este conjunto de experimentos, la concentración de hidrógeno se aumentó de 2 a 10 ppmv aproximadamente en 210 minutos después del inicio de una etapa de alimentación. El pico continuó durante 30 minutos antes de devolver la concentración de hidrógeno a 2 ppmv.

Ejemplo de Referencia 2F	2 ppmv de hidrógeno & 10 ppmv de monóxido de carbono con 70°C de temperatura de regeneración

Después de una etapa de alimentación de los ensayos descritos en el Ejemplo de Referencia 2C, se realizó un experimento adicional tanto en catalizadores de hopcalita estándar como en hopcalita de alto contenido de Cu.

La etapa de regeneración, antes de la etapa de alimentación, se realizó a solo 70°C en lugar de 200°C. A continuación, se realizó una etapa de alimentación en las mismas condiciones que se describen en el Ejemplo de Referencia 2C, mientras se medía la concentración de hidrógeno del gal que salía de la capa a un tiempo de residencia de 3,5 segundos.

No se detectó monóxido de carbono en el gas producto durante el experimento.

Las Figuras 4 & 5 muestran que el catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu tiene una capacidad para el hidrógeno significativamente mayor que el catalizador de hopcalita estándar, lo que permite el uso de hopcalita de alto contenido de Cu para la eliminación de hidrógeno y monóxido de carbono en ciclos de purificación de gases que usan regeneración a baja temperatura (como se describe en, pero sin limitación, el Documento de Patente de los EE.UU. de Número US5614000 que describe la purificación de TEPSA antes de la destilación criogénica).

Ejemplo de Referencia 3 - Carga de agua residual en la hopcalita estándar frente a la hopcalita de alto contenido de Cu a diferentes temperaturas de regeneración

La hopcalita estándar disponible comercialmente, y la hopcalita de alto contenido de Cu, como se describió anteriormente en el Ejemplo de Referencia 1, se saturaron con agua adsorbida sellándolas en una cámara humidificada con 100 % de HR durante la noche. A continuación, se tomaron muestras de cada una, en alícuotas de 50 mg, para medir la carga de agua residual en un analizador termogravimétrico, o TGA (Q5000IR, TA Instruments). La celda de muestra de TGA se purgó con nitrógeno, y se usó el siguiente método de calentamiento:

(i) rampa de 10°C/min hasta la temperatura de regeneración;

(ii) reposo a la temperatura de regeneración durante 12 horas;

(iii) rampa de 10°C/min a 400°C; y

(iv) reposo a 400°C durante 30 minutos.

Las temperaturas de regeneración incluyeron 60°C, 100°C, 150°C, 180°C, 200°C, 220°C y 250°C.

El agua residual (% en peso) se calculó usando la siguiente fórmula:

$$\frac{100 \text{ x (pérdida de peso entre temperatura de regeneración y } 400°C)}{(\text{peso de muestra después de reposo a } 400°C)}$$

Como se muestra en la Figura 8, el catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu tenía menos agua residual que el catalizador de hopcalita estándar a cualquier temperatura de regeneración dada. Se sabe en la técnica que el agua adsorbida desactiva el catalizador. Por lo tanto, estos resultados sugieren que el catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu se puede regenerar a temperaturas más bajas que el catalizador de hopcalita estándar

Ejemplo 4 - Diferentes disposiciones de estratificación para una unidad de pre-purificación de aire

Una unidad de adsorción de pre-purificación de aire se puede diseñar usando diferentes adsorbentes para eliminar agua, dióxido de carbono, hidrógeno y monóxido de carbono.

Una alimentación de aire a una presión de 130 psig y una temperatura de 25°C puede contener 1900 ppmv de agua, 400 ppmv de dióxido de carbono, 2 ppmv de hidrógeno y 10 ppmv de monóxido de carbono. Como se muestra en la Figura 9, muchas configuraciones de estratificación posibles pueden lograr la eliminación de estas impurezas.

La disposición ejemplificada en la Figura 1 del Documento de Patente de Europa de Número EP2789376A (donde se usó catalizador de hopcalita estándar (Carulite 300) como una única capa en el extremo del producto del lecho para la eliminación de hidrógeno y monóxido de carbono) se ilustra en la Figura 11 en comparación con una disposición correspondiente según un Ejemplo de Referencia de la presente invención. A este respecto, usando el catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu, dividido en dos capas, se requiere menos catalizador para reducir las impurezas de hidrógeno y monóxido de carbono, cada uno por debajo de 0,1 ppmv. La alúmina y 13X se pueden usar en cualquier configuración para reducir el agua y el dióxido de carbono respectivamente, por debajo de 1 ppmv en el gas producto, es decir, en el aire purificado.

Dicha unidad de adsorción podría funcionar de manera cíclica, donde el gas de purga, tomado del proceso de destilación criogénica aguas abajo, se puede usar para regenerar los materiales en la unidad de adsorción a presión ambiente y a una temperatura de 200°C, antes de enfriar el lecho de adsorción y volver a presurizar la unidad a las condiciones de alimentación para comenzar otro ciclo en línea.

El aire de alimentación también se puede enfriar mediante un dispositivo a una temperatura en el intervalo de 10°C a 15°C para permitir ventajas adicionales que surgen del uso del catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu. A temperaturas de alimentación más bajas, el tamaño total de la unidad de adsorción se puede reducir ya que el aire más frío contendrá menos vapor de agua y, por consiguiente, se requerirá menos alúmina. Además, la alúmina y 13X

tendrán una capacidad de adsorción aumentada para el agua y el dióxido de carbono a temperatura más baja. Sin embargo, aunque el requisito del catalizador de hopcalita aumentará a temperaturas más frías, el aumento en el requisito con respecto al catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu será menor que el del catalizador de hopcalita estándar, como se ilustra en la Figura 11.

Con respecto al Ejemplo de Referencia para la presente invención según la Figura 11, una capa de material de adsorción de agua (por ejemplo, alúmina) en el extremo frontal del lecho es típicamente la disposición más práctica.

A continuación, se puede usar una primera capa de catalizador de hopcalita para la eliminación del monóxido de carbono traza. Esta capa puede ser un catalizador de hopcalita estándar o un catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu. Si se usa catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu, se puede usar una cantidad razonable de tiempo de residencia para eliminar también al menos sustancialmente todo el hidrógeno traza (véase la Tabla 1). Una ventaja del catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu en esta ubicación (inmediatamente después de la capa de alúmina) es que está más cerca del aumento de temperatura de la adsorción de agua sobre alúmina, donde una temperatura más alta mejora la capacidad en la capa de catalizador (Figura 5). La hopcalita estándar no se puede colocar inmediatamente después de la capa de alúmina debido a la sensibilidad de la hopcalita al dióxido de carbono (véase el Documento de Patente de Europa de Número EP2789376A).

Los catalizadores de hopcalita con áreas superficiales más bajas tendrán una menor capacidad para el dióxido de carbono. La menor área superficial del catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu necesita la presencia de una capa de oxidación de monóxido de carbono aguas arriba de una capa de eliminación de dióxido de carbono. La hopcalita de baja área superficial no puede ser la capa final si el monóxido de carbono todavía está presente en el gas de alimentación, de lo contrario, el dióxido de carbono formado a partir de la oxidación de monóxido de carbono terminará en la corriente de producto. Por lo tanto, una capa de material adsorbente de dióxido de carbono (por ejemplo, 13X) es típicamente la siguiente capa.

En realizaciones en donde hay una cantidad relativamente grande de hidrógeno, monóxido de carbono y/o dióxido de carbono en el gas de alimentación, se puede usar una segunda capa de catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu como capa de purificación final.

Como se muestra en el Documento de Patente de Europa de Número EP2789376A, se debe colocar un catalizador de hopcalita estándar después de una capa para eliminar agua y una capa para eliminar dióxido de carbono, ya que estas impurezas envenenan el catalizador de hopcalita y reducen drásticamente su eficacia hacia la oxidación del hidrógeno y dióxido de carbono.

Por el contrario, el catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu es menos sensible al dióxido de carbono. Sin desear estar condicionados por ninguna teoría particular, los inventores atribuyen esta insensibilidad a (a) una relación de Cu/Mn más alta que proporciona una actividad para el hidrógeno más alta, y (b) la superficie específica relativamente más baja y una afinidad decreciente del contenido de CuO más alto del material por el agua, que normalmente envenenaría la actividad de la hopcalita. Aunque la eficacia de la eliminación del monóxido de carbono es menor que la de la hopcalita estándar, un experto en la técnica puede diseñar una unidad de adsorción con el extremo frontal usando menos catalizador global en comparación con usar simplemente hopcalita estándar (véase la Tabla 1).

La Tabla 1 proporciona detalles de los tiempos de contacto requeridos relativos, mostrando cómo el catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu reduce la cantidad del tiempo de residencia necesario en comparación con la hopcalita estándar para impurezas variables en el gas de alimentación.

El uso de catalizadores de hopcalita "de alto contenido de cobre" o "de alto contenido de Cu" para eliminar impurezas de hidrógeno permite longitudes más cortas del lecho de catalizador, menor gasto de capital (menos acero del recipiente) y menores costes operativos (menor caída de presión/potencia y menor energía para la regeneración).

Las ventajas adicionales resultantes del uso de un catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu sobre un catalizador de hopcalita estándar para eliminar el hidrógeno traza de un gas seco tal como aire seco incluyen:

- capacidad aumentada para el hidrógeno (y por tanto tiempo en línea) tanto a temperatura ambiente (véanse las Figuras 4 & 5) como a temperatura baja, por ejemplo, a 14°C (véase la Figura 5)

- sensibilidad reducida a la presencia de dióxido de carbono (véase el Ejemplo de Referencia 2D, Tabla 1) y a los picos en la concentración de hidrógeno de la alimentación (véase el Ejemplo de Referencia 2E)

- facilidad aumentada de regeneración (Figuras 6 & 7) dando como resultado que se requiera menos energía en un sistema de TSA – se pueden implementar más fácilmente versiones de TSA que usan menos calor de regeneración, tales como ciclos de adsorción por oscilación de presión térmica (TPSA) (véase, por ejemplo, el Documento de Patente de los EE.UU. de Número US5855650)

- uso de hopcalita para eliminar hidrógeno traza en un intervalo más amplio de ciclos de pre-purificación de aire como resultado de la disminución de la temperatura de regeneración requerida - intervalo extendido para incluir

ciclos de adsorción por oscilación de presión mejorados térmicamente (TEPSA) (véase, por ejemplo, el Documento de Patente de los EE.UU. de Número US5614000) o ciclos de adsorción por oscilación de presión (PSA), en donde la técnica anterior usa catalizador de metal noble para la eliminación de trazas de hidrógeno (véase, por ejemplo, el Documento de Patente de los EE.UU. de Número US5202096 o US5906675) – El catalizador de hopcalita de alto contenido de Cu sería menos costoso que el catalizador de metal noble en TEPSA o PSA

Estas ventajas permiten más flexibilidad en la configuración de un sistema de pre-purificación de aire para nitrógeno de alta pureza (Figura 9). Los purificadores que usan catalizadores de hopcalita de alto contenido de cobre requieren menos catalizador, particularmente en los casos con mayores cantidades de impureza de hidrógeno en el gas de alimentación. Esto es útil, por ejemplo, en la readaptación de plantas existentes que desarrollan inesperadamente mayores cantidades de impurezas de hidrógeno en las alimentaciones procedentes de nuevas instalaciones industriales en operaciones cercanas.

Aunque la invención se ha descrito con referencia a las realizaciones preferidas representadas en las figuras, se apreciará que la invención no se limita a los detalles descritos anteriormente con referencia a las realizaciones preferidas, sino que se pueden realizar numerosas modificaciones y variaciones sin apartarse del alcance de la invención como se define en las siguientes reivindicaciones.

En esta memoria descriptiva, a menos que se indique expresamente lo contrario, la palabra "o" se usa en el sentido de un operador que devuelve un valor verdadero cuando se cumplen una o ambas de las condiciones indicadas, en oposición al operador "exclusivo o" que requiere solo que se cumpla una de las condiciones. La palabra "que comprende" se usa en el sentido de "que incluye" en lugar de significar "que consiste en".

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para eliminar hidrógeno de un gas seco que comprende hidrógeno como impureza, comprendiendo dicho proceso hacer pasar dicho gas seco a una temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente 60°C a través de al menos una capa de un primer catalizador de hopcalita para producir gas producto que está al menos sustancialmente libre de hidrógeno, en donde dicho primer catalizador de hopcalita tiene una relación molar de cobre a manganeso en un intervalo de más de 0,55 a 7, y en donde dicho gas seco se hace pasar a través de al menos una capa de un segundo catalizador de hopcalita aguas arriba de dicha(s) capa(s) de dicho primer catalizador de hopcalita, en donde dicho segundo catalizador de hopcalita tiene una relación molar de cobre a manganeso de no más de 0,55.

2. Un proceso según la Reivindicación 1, en donde dicha relación molar de cobre a manganeso en dicho primer catalizador de hopcalita está en un intervalo de 0,8 a 7.

3. Un proceso según la Reivindicación 1, en donde dicha relación molar de cobre a manganeso en dicho primer catalizador de hopcalita está en un intervalo de 0,6 a 4.

4. Un proceso según la Reivindicación 3, en donde dicha relación molar de cobre a manganeso en dicho primer catalizador de hopcalita está en un intervalo de 0,6 a 1,2.

5. Un proceso según la Reivindicación 2 o la Reivindicación 3, en donde dicha relación molar de cobre a manganeso en dicho primer catalizador de hopcalita está en un intervalo de 2 a 4.

6. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho primer catalizador de hopcalita tiene un área superficial en un intervalo de 100 m^2/g a 200 m^2/g.

7. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho primer catalizador de hopcalita tiene un volumen total de poros en un intervalo de 0,1 cm^3/g a 0,3 cm^3/g.

8. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha impureza de hidrógeno está presente en dicho gas seco en una cantidad de hasta 40 ppmv.

9. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho gas seco comprende dióxido de carbono en una cantidad de hasta 900 ppmv.

10. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha(s) capa(s) de dicho primer catalizador de hopcalita se regenera(n) a una temperatura no superior a 150°C.

11. Un proceso según la Reivindicación 10, en donde dicha(s) capa(s) de dicho primer catalizador de hopcalita se regenera(n) a una temperatura de 50°C a 100°C.

12. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la temperatura de dicho gas seco está en un intervalo de 10°C a 15°C.

13. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho gas seco se hace pasar a través de dicha(s) capa(s) de dicho primer catalizador de hopcalita a una presión en un intervalo de 0,3 MPa a 4,5 MPa (3 bar a 45 bar).

14. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho gas seco es aire.

15. Una unidad de adsorción para eliminar impurezas de agua, dióxido de carbono, hidrógeno y monóxido de carbono de un gas que comprende dichas impurezas, comprendiendo dicha unidad un lecho adsorbente con un extremo de alimentación y un extremo de producto aguas abajo de dicho extremo de alimentación, consistiendo dicho lecho adsorbente en:

una capa de material adsorbente de agua prevista en el extremo de alimentación del lecho para eliminar el agua de dicho gas para producir gas seco;

al menos una capa de un primer catalizador de hopcalita con una relación molar de cobre a manganeso en un intervalo de más de 0,55 a 7 para eliminar impurezas de hidrógeno de dicho gas seco para producir gas producto que está sustancialmente libre de hidrógeno;

al menos una capa de material adsorbente de dióxido de carbono para eliminar dióxido de carbono de dicho gas seco; y

al menos una capa de un segundo catalizador de hopcalita aguas arriba de dicha(s) capa(s) de dicho primer catalizador de hopcalita para eliminar monóxido de carbono de dicho gas seco, en donde dicho segundo catalizador de hopcalita tiene una relación molar de cobre a manganeso de no más de 0,55.

16. Una unidad de adsorción según la Reivindicación 15, en donde el lecho adsorbente consiste en (por orden "según el sentido de la corriente") una capa de un material adsorbente de agua, una única capa del segundo catalizador de

hopcalita, una única capa de un material adsorbente de dióxido de carbono y una única capa del primer catalizador de hopcalita.

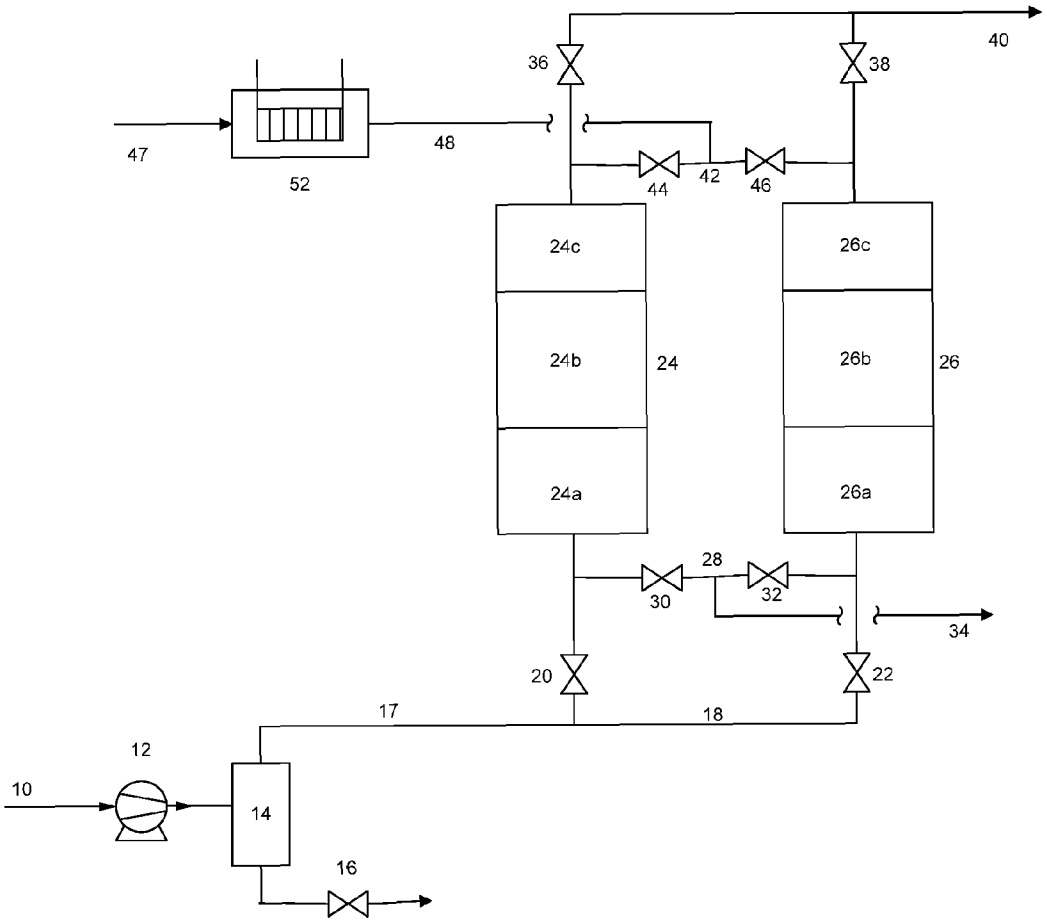

40
36
38
47
48
52
44
42
46
24c
26c
24b
24
26b
26
24a
26a
28
30
32
34
20
22
17
18
12
10
14
16

FIG. 1

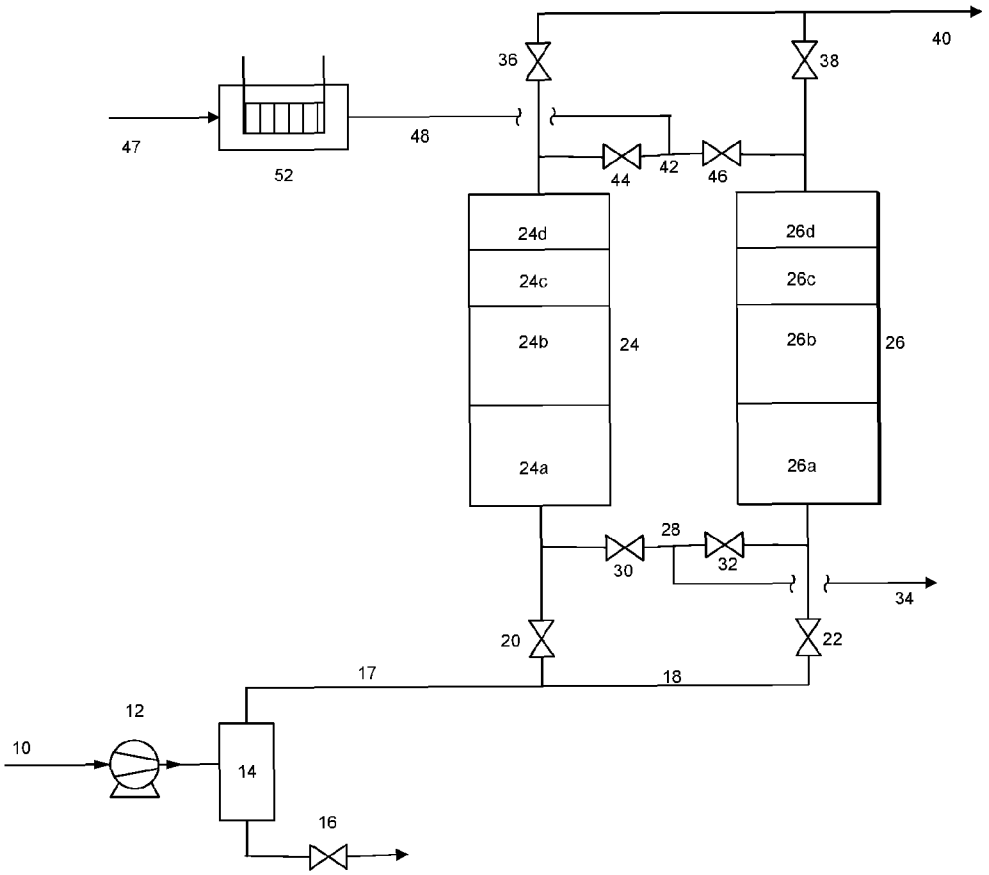

40
36
38
47
48
52
44
42
46
24d
26d
24c
26c
24b
24
26b
26
24a
26a
28
30
32
34
20
22
17
18
12
10
14
16

FIG. 2

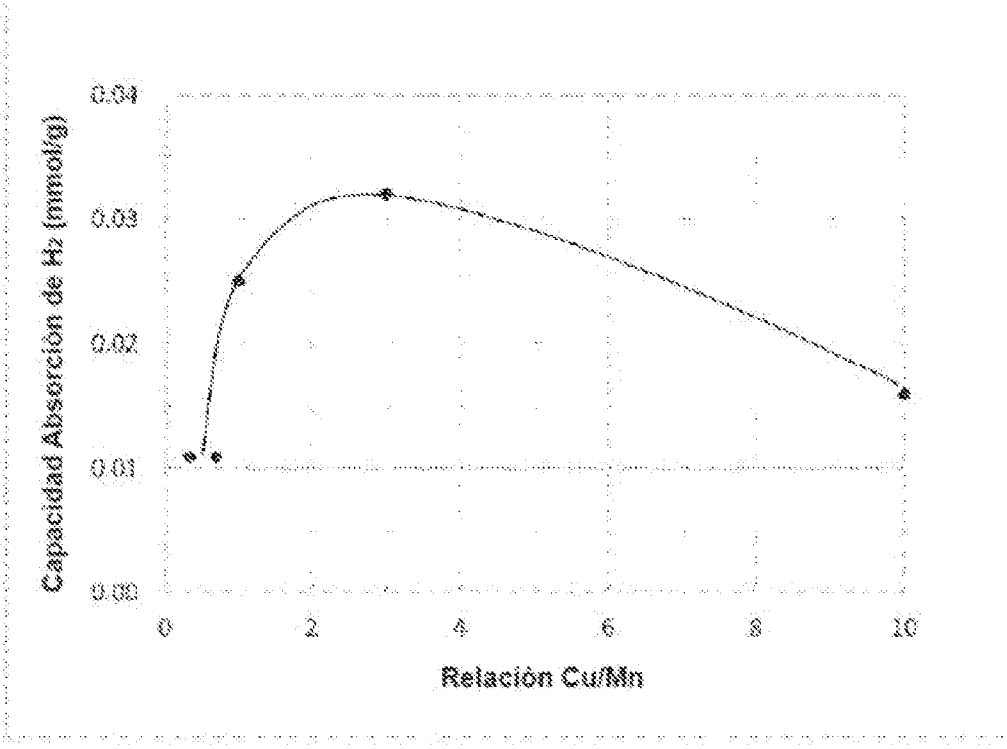

Capacidad Absorción de H2 (mmol/g)
0.04
0.03
0.02
0.01
0.00
0
2
4
6
8
10
Relación Cu/Mn

FIG. 3

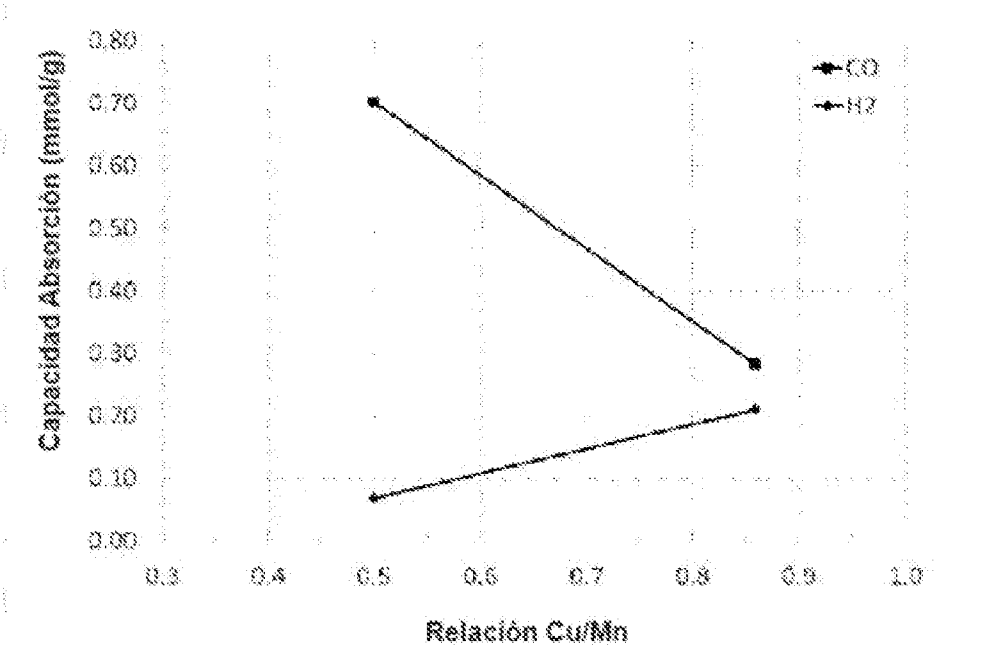

Capacidad Absorción (mmol/g)
0.80
0.70
0.60
0.50
0.40
0.30
0.20
0.10
0.00
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
Relación Cu/Mn
CO
H2

FIG. 4

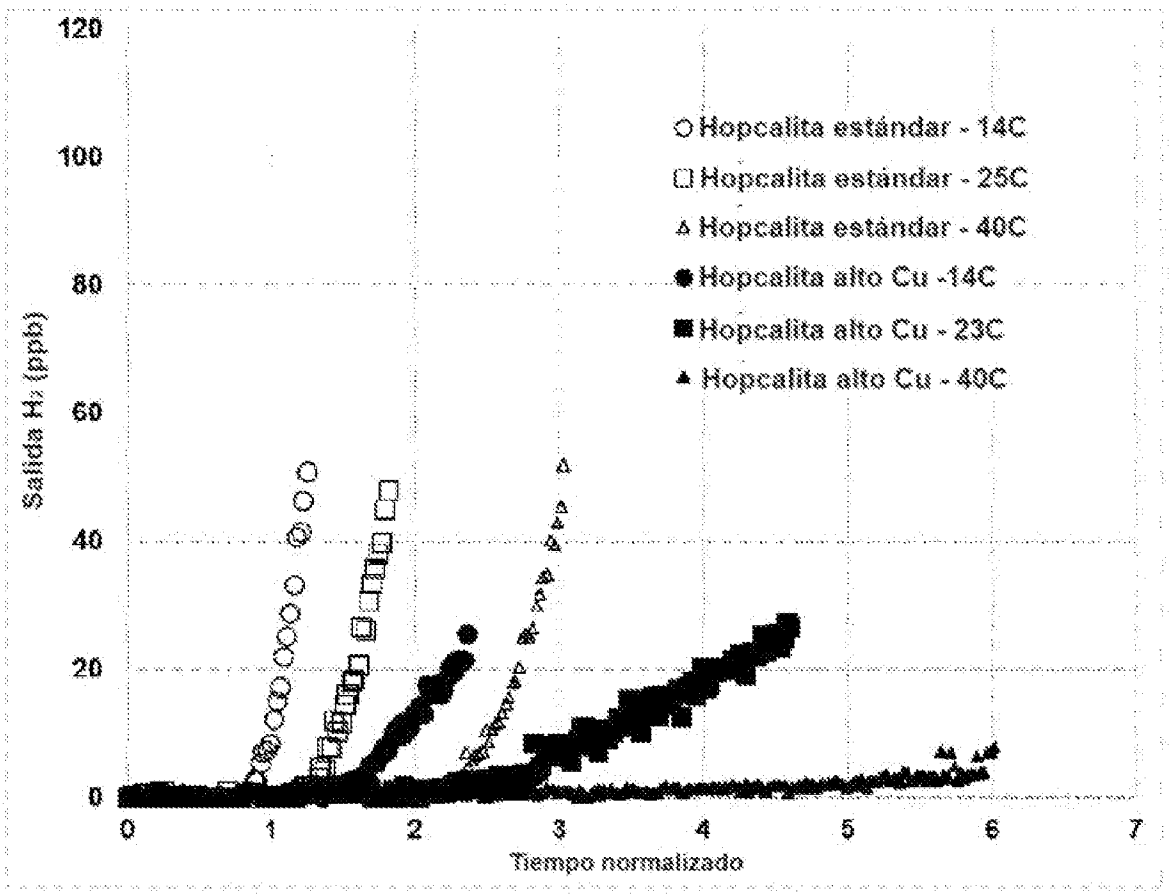

120
100
80
60
40
20
0
Salida H2 (ppb)
0
1
2
3
4
5
6
7
Tiempo normalizado
Hopcalita estándar - 14C
Hopcalita estándar - 25C
Hopcalita estándar - 40C
Hopcalita alto Cu -14C
Hopcalita alto Cu - 23C
Hopcalita alto Cu - 40C

FIG. 5

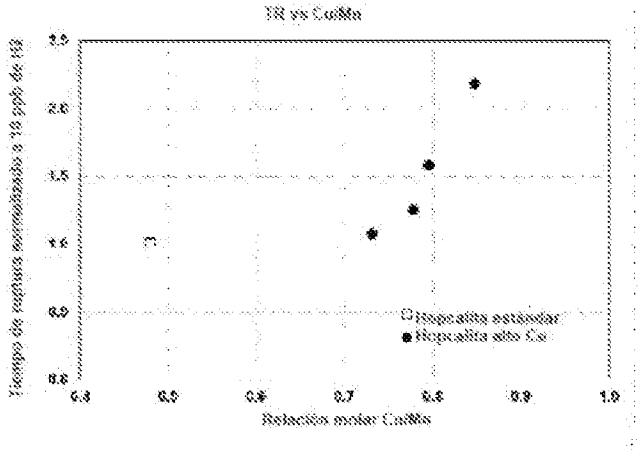


FIG. 6A

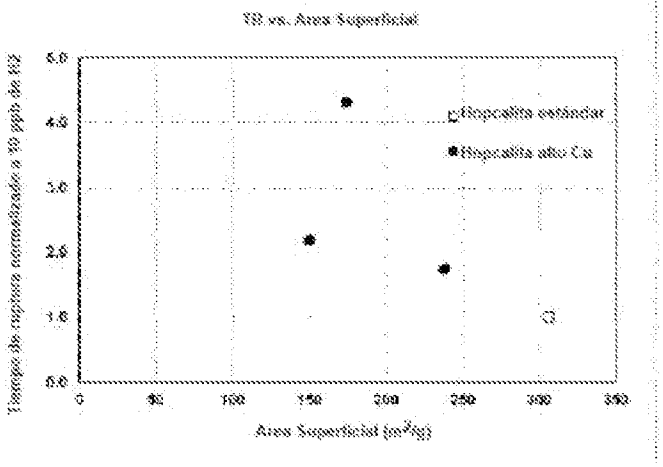


FIG. 6B

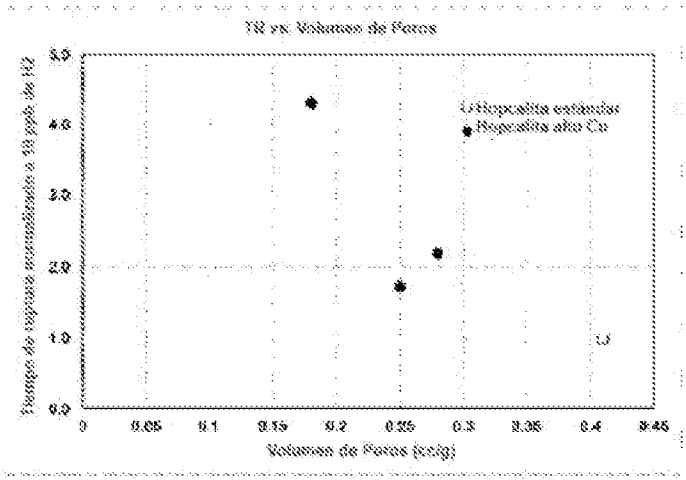


FIG. 6C

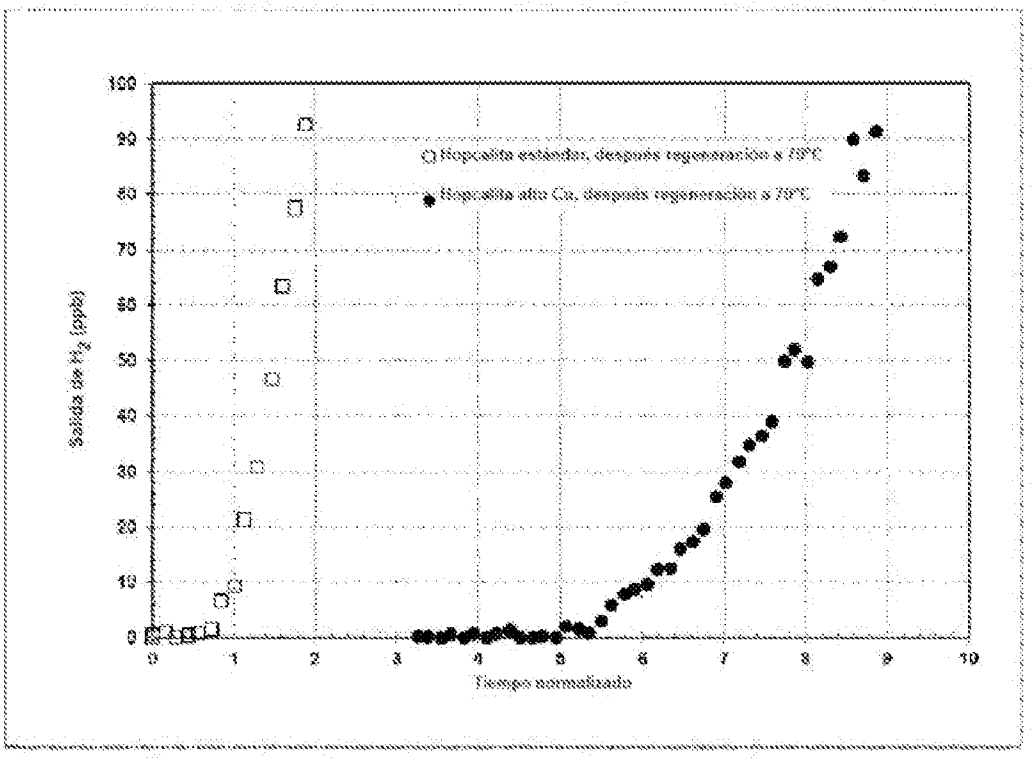

Hopcalita estándar, después regeneración a 70°C
Hopcalita alto Cu, después regeneración a 70°C
Salida de H_2 (ppm)
Tiempo normalizado

FIG. 7

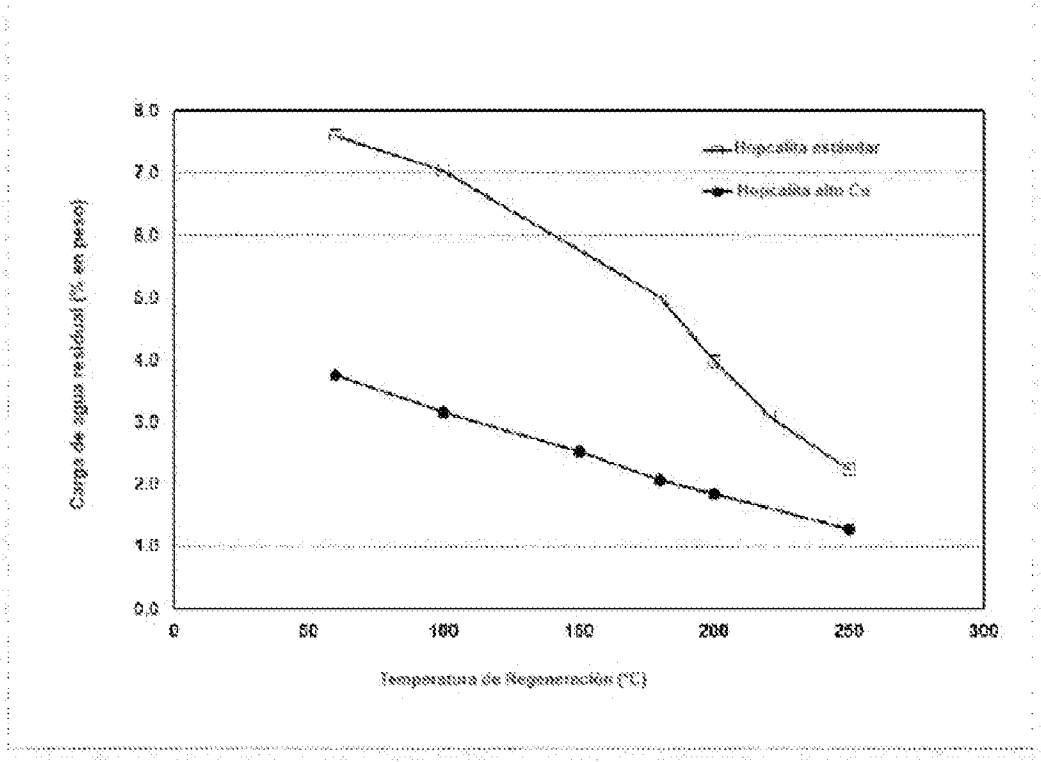

Hopcalita estándar
Hopcalita alto Cu
Carga de agua residual (% en peso)
Temperatura de Regeneración (°C)

FIG. 8

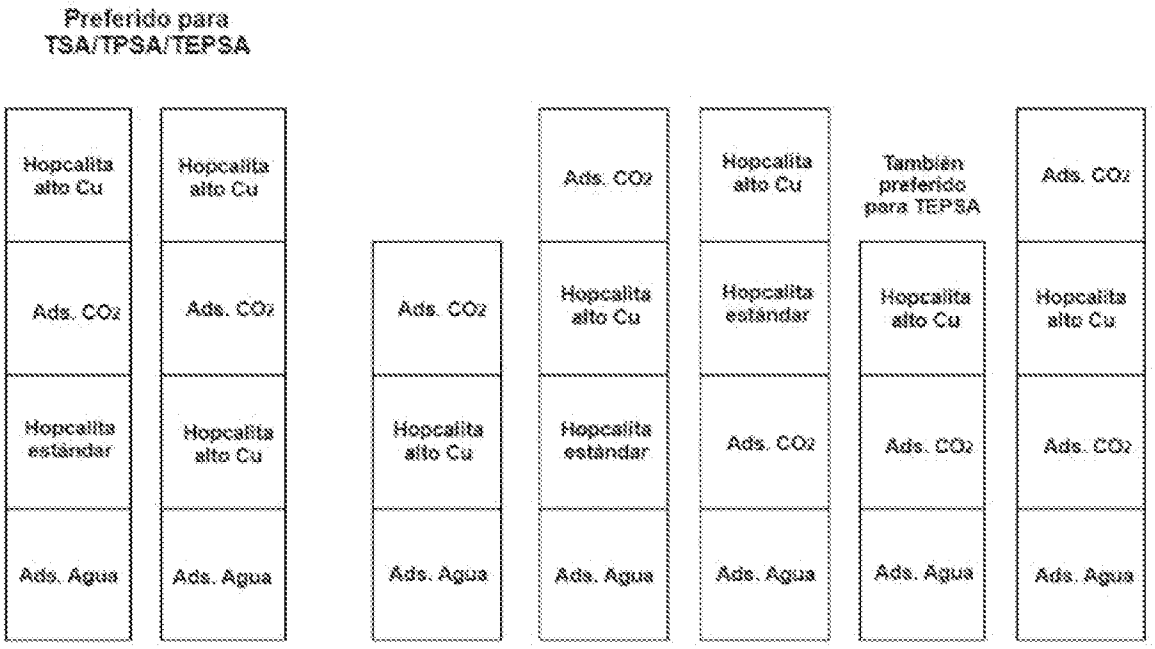

Preferido para TSA/TPSA/TEPSA
Hopcalita alto Cu
Ads. CO2
Hopcalita estándar
Ads. Agua
Hopcalita alto Cu
Ads. CO2
Hopcalita alto Cu
Ads. Agua
Ads. CO2
Hopcalita alto Cu
Ads. Agua
Ads. CO2
Hopcalita alto Cu
Hopcalita estándar
Ads. Agua
Hopcalita alto Cu
Hopcalita estándar
Ads. CO2
Ads. Agua
También preferido para TEPSA
Hopcalita alto Cu
Ads. CO2
Ads. Agua
Ads. CO2
Hopcalita alto Cu
Ads. CO2
Ads. Agua

FIG. 9

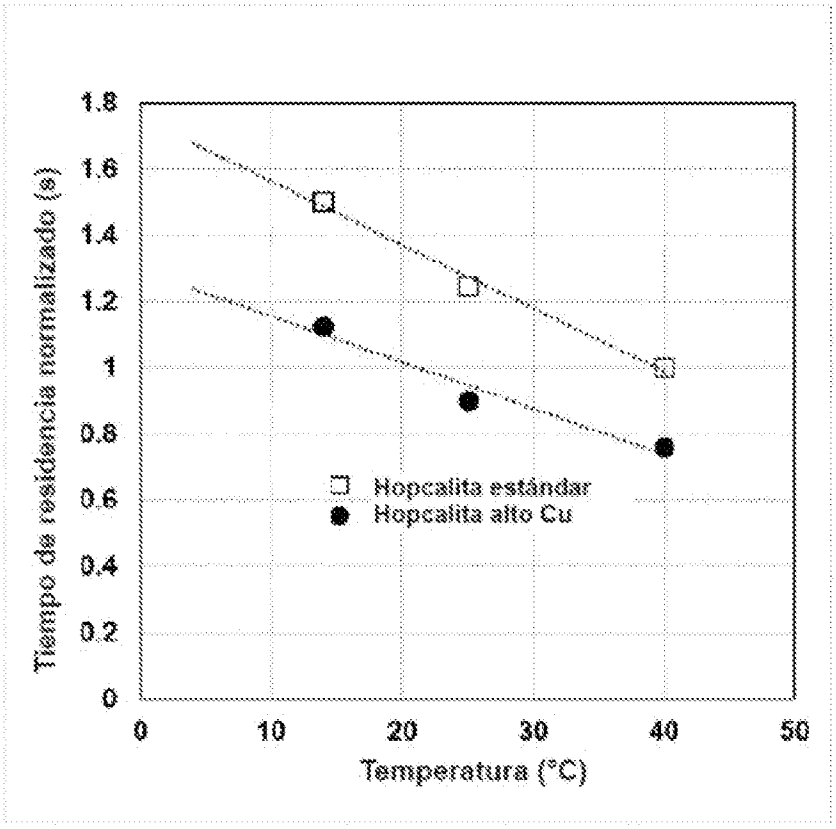

Tiempo de residencia normalizado (s)
1.8
1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
10
20
30
40
50
Temperatura (°C)
Hopcalita estándar
Hopcalita alto Cu

FIG. 10

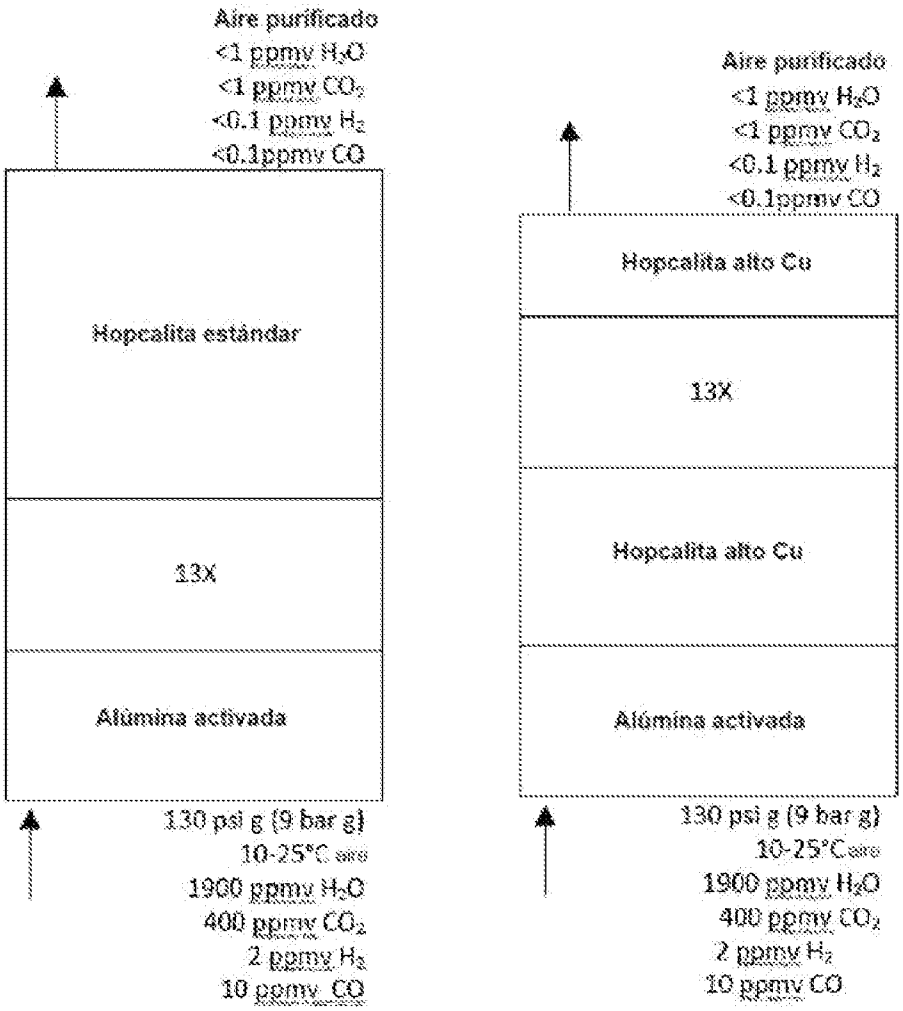

Aire purificado
<1 ppmv H_2O
<1 ppmv CO_2
<0.1 ppmv H_2
<0.1ppmv CO
Hopcalita estándar
13X
Alúmina activada
130 psi g (9 bar g)
10-25°C aire
1900 ppmv H_2O
400 ppmv CO_2
2 ppmv H_2
10 ppmv CO
Aire purificado
<1 ppmv H_2O
<1 ppmv CO_2
<0.1 ppmv H_2
<0.1ppmv CO
Hopcalita alto Cu
13X
Hopcalita alto Cu
Alúmina activada
130 psi g (9 bar g)
10-25°C aire
1900 ppmv H_2O
400 ppmv CO_2
2 ppmv H_2
10 ppmv CO

FIG. 11