



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 304 475**

51 Int. Cl.:
B01D 53/047 (2006.01)
C01B 3/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03004836 .7**
86 Fecha de presentación : **05.03.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1342497**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **10.09.2003**

54 Título: **PSA de ciclo rápido con carbono activado como adsorbente.**

30 Prioridad: **08.03.2002 US 94185**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.10.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.10.2008

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

72 Inventor/es: **Golden, Thimoty Christopher y**
Weist, Edward Landis Jr.

74 Agente: **Ungría López, Javier**

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

PSA de ciclo rápido con carbono activado como adsorbente.

5 Antecedentes de la invención

Esta invención se refiere a procesos de adsorción de oscilación de presión rápidos (RPSA) y, más particularmente, a la producción de hidrógeno mediante procesos RPSA.

10 El aumento de la demanda de hidrógeno, particularmente en el refinado y procesamiento de petróleo, ha proporcionado una fuerte motivación económica para desarrollar procesos para recuperar hidrógeno a partir de gas combustible de refinería, gas de horno de coque y otras fuentes similares, así como de fuentes más tradicionales, tales como de gas de descarga de conversión. Para la mayoría de las aplicaciones, se requiere un producto de hidrógeno de alta pureza.

15 Se conoce bien en la técnica el proceso de producción y recuperación de hidrógeno mediante la conversión de vapor y/o aire de corrientes de gas ricas en hidrocarburos, tales como gas natural, gas nafta u otras mezclas de hidrocarburos de bajo peso molecular. Las fuentes comerciales típicas para la producción de hidrógeno incluyen la conversión de gas natural o la oxidación parcial de diversos hidrocarburos. La conversión se lleva a cabo por reacción del hidrocarburo con una corriente y/o con un gas que contiene oxígeno (por ejemplo, aire o aire enriquecido con oxígeno), produciendo
20 una corriente de gas hidrógeno que contiene cantidades asociadas de óxidos de carbono, agua, metano residual y nitrógeno. A menos que se desee la recuperación de monóxido de carbono, el monóxido de carbono se convierte habitualmente en dióxido de carbono mediante una reacción de intercambio agua-gas para maximizar el contenido de hidrógeno en la corriente. Típicamente, esta corriente de gas se envía después a una unidad de PSA. Otras fuentes de gas ricas en hidrógeno que pueden mejorarse mediante la tecnología de PSA hasta un producto de alta pureza incluyen
25 gases de descarga de refinería con contaminantes de hidrocarburos C₁-C₆. Véase, por ejemplo, la Patente de Estados Unidos N° 3.176.444 de Kiyonaga.

En procesos PSA, se hace pasar un gas multicomponente por al menos uno de múltiples lechos de adsorción a una presión elevada, para adsorber al menos un componente fuertemente adsorbido mientras que lo atraviesa al menos
30 un componente débilmente adsorbido. En el caso de la producción de hidrógeno mediante adsorción de oscilación de presión (H₂PSA), el H₂ es el componente débilmente adsorbido que pasa a través del lecho. Véanse, por ejemplo, las Patentes de Estados Unidos N° 3.430.418 de Wagner, 3.564.816 de Batta y 3.986.849 de Fuderer *et al.* A un tiempo definido, la etapa de alimentación se interrumpe y el lecho de adsorción se despresuriza en una o más etapas, lo que permite que el producto de H₂ esencialmente puro salga del lecho. Después, se lleva a cabo una etapa de desorción a
35 contracorriente, seguida de una purga a contracorriente y de represurización.

Los procesos de H₂PSA para la producción de H₂ de alta pureza (del 99,9% y superior) a partir de un efluente de conversión de hidrocarburos han usado, típicamente, un procedimiento de adsorbente estratificado. Dicho procesamiento de H₂PSA se describe en la Patente de Estados Unidos N° 3.430.481 de Wagner. Típicamente, la primera
40 capa adsorbente es carbono activado que se usa para la eliminación de agua, CO₂ y CH₄. Típicamente, la segunda capa adsorbente es una zeolita para la eliminación de CO y N₂ hasta los bajos niveles necesarios para generar una corriente de H₂ de alta pureza.

Otras patentes que usan un procedimiento de lecho estratificado para producir H₂ de alta pureza a partir de un
45 efluente de conversión incluyen las Patentes de Estados Unidos N° 3.986.849 de Fuderer *et al.*, 4.964.888 de Miller, 5.133.785 de Kumar *et al.*, y 6.027.549 de Golden *et al.* En todas estas patentes, el tiempo (de alimentación) por adsorbedor en línea es del orden de 2 a 6 minutos. En la patente N° 3.986.849 hay un ejemplo con carbono activado como el adsorbente único para la purificación de una corriente que contiene H₂ con CH₄ al 5,8% y CO al 2,4%. El ejemplo sugiere que el carbono activado permite una penetración de CO significativa no deseada. Todos los ejemplos
50 preferidos posteriores usan lechos estratificados de carbono seguidos de zeolita.

Existe otra técnica sobre el uso de sólo carbono para procesos H₂PSA. La Patente de Estados Unidos N° 4.077.780 de Doshi muestra un proceso PSA para separar mezclas de gas que contienen amoníaco, argón, metano, nitrógeno e
55 hidrógeno para recuperar tanto nitrógeno como hidrógeno. El carbono activado es el adsorbente preferido para esta solicitud, porque se desea recuperar tanto N₂ como H₂ de la corriente de alimentación. Puesto que el carbono tiene una selectividad N₂/H₂ mucho menor que las zeolitas, es el adsorbente preferido para la recuperación simultánea de H₂ y N₂. El tiempo de alimentación mostrado por Doshi es de 5 minutos.

La Patente de Estados Unidos N° 6.261.343 de Golden *et al.* muestra el uso de lechos de PSA de sólo carbono
60 activado para la purificación de H₂ con O₂ y/o impurezas de Ar en la corriente de alimentación. Puesto que el Ar y/o el O₂ son los componentes más débilmente adsorbidos en la corriente de alimentación que contiene H₂ después del H₂, su penetración determinará el tiempo en línea. La Patente N° 6.261.343 muestra que el carbono activo tiene una capacidad de eliminación de O₂ y Ar mejorada sobre las zeolitas y, por lo tanto, es el adsorbente preferido cuando la pureza del H₂ está limitada por la penetración de O₂ y/o Ar.

65 La Patente de Estados Unidos N° 4.077.779 de Sircar *et al.* muestra el uso de lechos de sólo carbono activo para la producción de H₂ a partir de mezclas de CO₂/H₂. Por lo tanto, el carbono se está usando para eliminación masiva de CO₂ del H₂. El tiempo de alimentación descrito en la patente 4.077.779 es de 4 minutos.

El coste del hidrógeno de sistemas integrados de conversión/PSA está influido tanto por los costes de capital como por los de funcionamiento del sistema. La reducción del tiempo de ciclo del PSA puede reducir significativamente el coste de capital del PSA. A medida que el tiempo de ciclo disminuye, el tamaño de lecho también disminuye, dando como resultado una reducción en los costes de capital de la planta.

Además, con la llegada de la tecnología de celdas de combustible es de un interés considerable desarrollar microgeneradores de hidrógeno. Por ejemplo, un coche con motor de celdas de combustible con un convertidor a bordo requerirá una unidad de purificación de hidrógeno pequeña. El objetivo final es desarrollar una unidad de purificación tan pequeña como sea posible para producir un flujo de volumen de hidrógeno dado. El volumen de lecho que se requiere para producir un flujo de hidrógeno dado puede calificarse de factor del tamaño de lecho con unidades de pies^3 de lecho/ pies^3 de H_2/s . Por lo tanto, se desea obtener un sistema de purificación de hidrógeno con un factor de tamaño de lecho tan pequeño como sea posible. Para reducir el tamaño de lecho del PSA de hidrógeno para que quepa bajo el capó de un coche, se requieren ciclos rápidos.

Existen varias patentes que muestran procesos de PSA de ciclo rápido. La Patente de Estados Unidos N° 6.231.644 de Jain *et al.*, describe un proceso de separación de aire mejorado que utiliza un material adsorbente monolítico en el que el tiempo de ciclo es de 35 segundos. Las Patentes de Estados Unidos N° 6.176.897 y 6.056.804 de Keefer *et al.*, describen el funcionamiento de un sistema de PSA ultrarrápido usando módulos laminados adsorbentes a una frecuencia cíclica de 100 ciclos por minuto, que se corresponde con un tiempo de ciclo de 0,6 segundos, e incluso posiblemente tan elevada como de 600 ciclos por minuto (0,1 segundo de tiempo de ciclo). Estas patentes ilustran sistemas de adsorción de presión rápidos que funcionan a tiempos de ciclo muy cortos y que necesitan nuevas configuraciones adsorbentes e innovaciones en los ciclos de proceso y en los dispositivos mecánicos. El objetivo final de estas patentes es minimizar el tamaño de lecho que se requiere para la producción de un flujo de hidrógeno dado (minimizar el factor de tamaño de lecho). Ninguna de estas patentes muestra el uso de carbono activado como adsorbente preferido o único para aplicaciones de RPSA.

A pesar de los desarrollos anteriores, se desea proporcionar sistemas y procesos RPSA mejorados que comprenden el uso de carbono activado para la separación de gases.

Se desea además proporcionar dichos sistemas y procesos RPSA mejorados para producir hidrógeno que tenga una pureza de al menos el 99,9%.

Breve resumen de la invención

La invención proporciona un proceso de adsorción de oscilación de presión para recuperar un gas producto a partir de un gas de alimentación, comprendiendo el proceso: suministrar un aparato de adsorción de oscilación de presión que incluye una composición adsorbente que contiene carbono activado como ingrediente principal, en el que la composición adsorbente y dicho aparato estén sustancialmente libres de adsorbentes de zeolita; suministrar un gas de alimentación al aparato de adsorción de oscilación de presión durante un periodo de alimentación que no exceda de 20 segundos; y recuperar el gas producto del aparato de adsorción de oscilación de presión.

También se proporciona un aparato para realizar el proceso de la invención.

El proceso y el aparato son particularmente adecuados para el uso con celdas de combustible y en otras aplicaciones que requieren sistemas de ciclo rápidos compactos para producir hidrógeno de alta pureza.

Breve descripción de varias vistas de los dibujos

La invención se describirá junto con los siguientes dibujos en los que los números de referencia iguales designan elementos iguales, y en los que:

la Figura 1 es un gráfico que muestra isoterma de CO y N_2 sobre carbono activo 5A y BPL;

la Figura 2 es un gráfico que muestra la captación de CO_2 a 30°C sobre carbono y zeolitas;

la Figura 3 es un gráfico que muestra un efecto de la velocidad-G de alimentación sobre la recuperación de H_2 ;

la Figura 4 es un gráfico que muestra un efecto de la velocidad-G de alimentación sobre la producción de H_2 ;

la Figura 5 es un gráfico que muestra isoterma de CO sobre carbono no modificado y carbono impregnado con CuCl a 30°C ; y

la Figura 6 es un gráfico que muestra isoterma de O_2 a 30°C sobre carbono BPL y zeolita 5A.

Descripción detallada de la invención

Para reducir el tamaño de los sistemas PSA existentes y seguir manteniendo la misma producción de producto, debe reducirse el tiempo de ciclo del proceso y, por consiguiente, debe aumentarse la velocidad de flujo de corriente

ES 2 304 475 T3

del proceso. El mantenimiento de una baja caída de presión y el logro de una rápida velocidad de transferencia del sorbato/moléculas del gas a la fase adsorbida se vuelven cruciales en una configuración de PSA rápida cuando se acorta el tiempo de permanencia de las moléculas en el adsorbedor.

Los inventores han descubierto que las características de transferencia de masa/caída de presión de los adsorbentes de PSA típicos los hacen inadecuados para RPSA. Claramente, los adsorbentes óptimos para RPSA deberían mantener o mejorar el rendimiento de PSA y minimizar los tamaños de lecho que se requieren, al tiempo que disminuyen los tiempos de ciclo. Además, se prefiere que el adsorbente de elección sea capaz de funcionar de una forma autónoma para facilitar la carga de la columna. También es preferible que el adsorbente de elección se fabrique fácilmente en una forma estructurada para obtener altas velocidades de transferencia de masa, baja caída de presión del lecho y resistencia a fluidificación.

Por consiguiente, esta invención proporciona un proceso de RPSA para recuperar un gas producto a partir de un gas de alimentación usando como el adsorbente único una composición que contiene carbono activado, más preferiblemente, que contiene carbono activado como ingrediente principal (es decir, más del 50% en peso de carbono activado), aún más preferiblemente, que consiste esencialmente en carbono activado y, más preferiblemente, que consiste solamente en carbono activado. La invención surge a partir del sorprendente descubrimiento de que un adsorbente de carbono activado da mejores resultados que lechos mixtos de carbono/zeolita convencionales para la eliminación de CO y N₂ puesto que los tiempos (de alimentación) en línea en el H₂PSA alcanzan valores de aproximadamente 20 segundos o menos. Este resultado es muy sorprendente puesto que, típicamente, se entiende de manera convencional que se requieren adsorbentes polares como zeolitas a la salida de adsorbedores de H₂PSA para asegurar altos niveles de eliminación de CO y N₂ de la corriente de alimentación rica en H₂.

Las formas de carbono activado que son adecuadas para usar en la invención no están particularmente limitadas, e incluyen, por ejemplo, perlas, gránulos, monolitos y lechos sinterizados de carbono activado, por ejemplo. Una forma preferida de carbono activado para el uso en la invención es tela de carbono activado, como se describe en la solicitud relacionada que tiene el N° de expediente del mandatario 06220 USA y el título, SELF-SUPPORTED STRUCTURED ADSORBENT FOR GAS SEPARATION, presentada el mismo día que esta solicitud.

El adsorbente de carbono activado puede tratarse químicamente por impregnación con sales metálicas, oxidadas o reducidas. Como se muestra en la Patente de Estados Unidos N° 4.702.749 de Sircar *et al.*, la oxidación de la superficie de carbono puede aumentar la concentración de grupos de oxígeno superficiales sobre el carbono. La polaridad aumentada de la superficie de carbono puede aumentar la capacidad de adsorción de compuestos polares como CO y N₂. Como se muestra en el Ejemplo 4, a continuación, la impregnación de las superficies de carbono con CuCl mejora la capacidad de adsorción de CO del carbono.

Aunque el proceso se realiza preferiblemente usando como el adsorbente único una composición que contiene carbono activado, también es posible en realizaciones alternativas de la invención emplear al menos una composición adsorbente adicional junto con el adsorbente de carbono activado, con de que la composición adsorbente adicional esté sustancialmente libre de zeolitas. La composición que contiene carbono activado también está sustancialmente libre de zeolitas en realizaciones preferidas, al igual que el aparato completo.

En el proceso de la invención, los componentes de una materia prima (preferiblemente un gas) se adsorben al adsorbente o adsorbentes en el aparato para separar el producto deseado (preferiblemente un gas) del resto de los componentes de la materia prima. Los gases de alimentación adecuados comprenden una mezcla de hidrógeno y al menos otro componente seleccionado del grupo constituido por dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrocarburos, oxígeno, metano, argón y nitrógeno. Se prefieren para usar en la invención mezclas gaseosas que comprenden hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. Los gases de alimentación particularmente preferidos comprenden del 30 al 90% de H₂, del 5 al 25% de CO₂, del 0,1 al 8% de CO, del 0,1 al 20% de N₂ y del 0,1 al 8% de CH₄ (los porcentajes anteriores son en volumen). En ciertas realizaciones se excluye el uso de aire como la mezcla gaseosa (aunque el aire puede ser un componente de la mezcla en al menos algunas realizaciones). La invención es adecuada para una diversidad de separaciones de gases, que incluyen la purificación de H₂, la producción de CO, la eliminación o recuperación de hidrocarburos y similares.

El producto de la invención es, preferiblemente, gas hidrógeno de alta pureza. Por lo tanto, la invención es capaz de proporcionar un gas producto que contiene al menos el 99,9% de hidrógeno, preferiblemente, al menos el 99,99% de hidrógeno.

El gas de alimentación se proporciona, preferiblemente, a una temperatura de 0 a 100°C y se suministra al aparato a una presión de alimentación preferida de 20 a 500 psig (de 0,14 a 3,4 MPa). Los tiempos de alimentación preferidos son de 20 segundos o menos. Las velocidades-G de alimentación preferidas son de 733 kg moles/h/m² (150 lbmol/h/pie²) o superiores.

Preferiblemente, los ciclos de PSA de la invención incluyen al menos etapas de alimentación, compensación de presión, despresurización, purga y represurización. Como se usa este documento, el término "PSA" abarca, no sólo los procesos PSA estrictamente hablando, sino también procesos similares tales como VSA (adsorción de oscilación al vacío) y MPSA (adsorción de oscilación de presión mixta). El número de compensaciones de presión y el número de lechos no están particularmente limitados.

Si se desea, el adsorbente o adsorbentes pueden regenerarse mediante, por ejemplo, regeneración al vacío.

La invención se ilustrará con más detalle con referencia a los siguientes Ejemplos, pero debería entenderse que la presente invención no debe considerarse limitada a los mismos.

Ejemplo 1

Las isotermas de adsorción para N_2 y CO se midieron a $30^\circ C$ sobre carbono activado Calgon BPL (Pittsburg, PA) y zeolita 5A de UOP (Des Plaines, IL). Las isotermas se muestran en la Figura 1. 5A tiene una capacidad de adsorción de N_2 y CO mayor que el carbono activado BPL. Esta es la razón por la que a menudo se usa una capa final de zeolita 5A como la capa adsorbente final en procesos H_2 PSA, especialmente cuando se requiere H_2 de alta pureza. La capacidad de adsorción de 5A para N_2 es 1,7 cinco veces superior a la de BPL (en base a las proporciones de las constantes de Henry), mientras que 5A tiene una capacidad de adsorción de CO 6,2 veces mayor que la de BPL. El uso de adsorbentes de mayor capacidad reduce el tamaño de lecho y optimiza el rendimiento del proceso.

Ejemplo 2

Los adsorbentes preferidos para el uso en aplicaciones de adsorción deberían tener las propiedades tanto de equilibrio como de transferencia de masa deseadas. Además de una buena capacidad, también se desea que los adsorbentes usados presenten velocidades rápidas de transferencia de masa. El efecto de una velocidad de transferencia de masa mejorada es especialmente importante cuando los tiempos de ciclo se acortan y las velocidades de flujo de gas son elevadas. La velocidad de captación de CO_2 se midió sobre perlas de zeolita 5A de 1 mm de UOP y de carbono activado granular de 1 mm de tipo PCB de Calgon. La velocidad de captación se midió en una unidad de adsorción volumétrica convencional a $30^\circ C$ con una presión inicial de 50 tor (6,7 KPa) de CO_2 . Mediante la medición de la caída de presión en función del tiempo, se construyó una representación de la aproximación fraccional al equilibrio frente al tiempo. A partir de estas representaciones puede obtenerse el coeficiente de la fuerza impulsora lineal de transferencia de masa. La obtención del coeficiente de la fuerza impulsora lineal de transferencia de masa se describe en varias referencias, incluyendo "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", D. Ruthven, John Wiley and Sons, 1984.

Las representaciones de la captación de CO_2 se muestran en la Figura 2. Los datos de la Figura 2 demuestran que la velocidad de captación de CO_2 es más rápida para el carbono que para la zeolita. Los coeficientes de la fuerza impulsora lineal de transferencia de masa obtenidos a partir de las representaciones son de $0,75\ s^{-1}$ y $0,60\ s^{-1}$, respectivamente, para el carbono y la zeolita. Por lo tanto, los Ejemplos 1 y 2 muestran que, aunque el carbono activado tiene unas propiedades de equilibrio inferiores frente a las zeolitas para la adsorción de CO y N_2 , también tiene propiedades de transferencia de masa mejoradas. Las propiedades de transferencia de masa mejoradas del carbono no se habían apreciado anteriormente.

Ejemplo 3

Se usó un paquete de simulación por ordenador para estimar el rendimiento de H_2 PSA con un gas de alimentación que contiene H_2 al 73%, CO_2 al 15%, CO al 5,5%, CH_4 al 5,5% y N_2 al 1%. La presión de alimentación era de 325 psig (2,24 MPa) y la temperatura de alimentación era de $70^\circ F$ ($21^\circ C$). La pureza del producto era de 10 ppm de CO . El ciclo de PSA empleado era un ciclo de 5 lechos con 2 etapas de compensación de presión (un ciclo descrito en la Patente de Estados Unidos N° 3.564.816 de Batta). El efecto del tiempo de ciclo sobre el rendimiento de PSA se simuló para dos fracciones adsorbentes diferentes, una un lecho de carbono al 60%/zeolita al 40% y la otra un lecho entero de carbono. Los resultados de las simulaciones se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1

Adsorbentes	Alimentación de 60 segundos		Alimentación de 30 segundos		Alimentación de 15 segundos	
	Recuperación (%)	Producción relativa	Recuperación (%)	Producción relativa	Recuperación (%)	Producción relativa
Carbono/ Zeolita	88,8	1,0	87,4	0,92	82,0	0,71
Carbono	85,8	0,88	85,0	0,84	82,2	0,73

Los resultados de la Tabla 1 muestran que la recuperación de H_2 y la producción relativa de H_2 (gas de alimentación procesado por volumen de lecho por ciclo) para las dos fracciones de lecho diferentes a tres tiempos de alimentación diferentes. A un tiempo de alimentación de 60 segundos, el lecho estratificado de carbono/zeolita tiene una recupera-

ES 2 304 475 T3

ción de H₂ 3 puntos de porcentaje superior y una producción volumétrica de H₂ un 12% superior (es decir, el sistema requiere un 12% menos de volumen de lecho). Sin embargo, a medida que el tiempo de alimentación disminuye por debajo de 30 segundos hasta 15 segundos, el lecho de sólo carbono tiene una recuperación de H₂ superior y una producción de H₂ superior. Los resultados en la Tabla 1 muestran de forma clara e inesperadamente que el rendimiento adsorbente está en función del tiempo de alimentación. Esta observación no se había apreciado anteriormente.

Los resultados de la Tabla 1 también pueden expresarse en términos de velocidad de flujo de alimentación. Una forma típica de expresar flujos de alimentación en sistemas de adsorción es en unidades de lbmoles de flujo/pie² de área de la sección transversal del lecho/hora, a menudo denominada velocidad-G de alimentación. Los resultados de la Tabla 1 para recuperación de H₂ se representan en función de la velocidad-G de alimentación en la Figura 3.

Los resultados de la Figura 3 muestran que una vez que las velocidades G de alimentación superan los 781,9 kgmol/h/m² (160 lbmol/h/pie²), el lecho de sólo carbono da mejores resultados que el lecho estratificado de carbono/zeolita. La Figura 4 muestra que esto mismo se mantiene para la producción de H₂. Por lo tanto, a tiempos de alimentación cortos y velocidades de flujo de alimentación rápidas, un lecho no estratificado constituido por carbono da mejores resultados que un lecho estratificado de carbono y zeolita.

Ejemplo 4

Es bien sabido que la modificación de superficie de superficies de carbono activado puede efectuarse por impregnación con diversas sales o mediante reacciones químicas. Por consiguiente, se impregnaron veinte gramos de carbono activado RB-2 de Norit (Atlanta, GA) con 10 gramos de CuCl por disolución de CuCl en NH₄OH e impregnación sobre el carbono. Después del secado al aire a 120°C, el material se activó luego en N₂ a 300°C. Las isothermas de CO sobre el carbono tal y como se recibió y sobre carbono impregnado con CuCl a 30°C se muestran en la Figura 5. Los resultados muestran claramente que la impregnación de la superficie de carbono con CuCl mejora su capacidad de adsorción de CO. Por lo tanto, se espera que un carbono químicamente modificado con una capacidad de adsorción de CO y N₂ mejorada pueda mejorar adicionalmente el rendimiento de un adsorbente de carbono para la purificación de H₂.

Por último, a los tiempos de alimentación cortos y velocidades-G elevadas que se han descrito a grandes rasgos en esta invención, las velocidades de gas que se obtienen durante el procesamiento PSA son muy elevadas. A estas elevadas velocidades de gas, la fluidificación de la masa adsorbente se convierte en un problema. Otra ventaja de los adsorbentes basados en carbono para aplicaciones de PSA de ciclo rápido es que el carbono se fabrica muy fácilmente en una forma estructurada como un bloque o monolito sinterizado. Esta es otra ventaja de un adsorbente entero de carbono o de carbono modificado para la purificación de H₂.

Ejemplo 5

Otra forma de examinar el beneficio del PSA de ciclo rápido es examinar los factores de tamaño de lecho (BSF) o el volumen de lecho que se requiere para producir un flujo dado de producto de H₂. Los valores de producción anteriores que se presentan en la Tabla 1 eran por ciclo. La Tabla 2 a continuación proporciona los valores de producción por tiempo unitario.

TABLA 2

Adsorbente	BSF relativo a tiempo de alimentación de 60 s	BSF relativo a tiempo de alimentación de 30 s	BSF relativo a tiempo de alimentación de 15 s
Carbono/Zeolita	1,0	0,54	0,35
Carbono	1,13	0,60	0,34

Los resultados de la Tabla 2 muestran que el tamaño de lecho disminuye para producir un flujo de H₂ dado a medida que el tiempo de ciclo (tiempo de alimentación) disminuye. A un tiempo de alimentación de 60 segundos, el volumen de lecho que se requiere para producir un flujo de H₂ dado es un 13% mayor para el lecho de sólo carbono frente al lecho de carbono/zeolita. Sin embargo, a medida que el tiempo de alimentación disminuye hasta 15 segundos, el lecho de sólo carbono da resultados ligeramente mejores que el lecho de carbono/zeolita. Una gran ventaja de usar tiempos de alimentación cortos se demuestra en la Tabla 2. El volumen de lecho que se requiere para un flujo de H₂ dado disminuye en un factor de 2,86 (1,0/0,35) para el lecho de carbono/zeolita y en un factor de 3,32 (1,13/0,34) a medida que el tiempo de alimentación disminuye de 60 segundos a 15 segundos. Esto demuestra claramente el efecto del tiempo de alimentación sobre el tamaño de lecho.

La Figura 6 muestra las isothermas de O₂ a 30°C sobre carbono BPL y zeolita 5A. Claramente, el adsorbente preferido es el carbono, que muestra una capacidad de adsorción de O₂ aumentada sobre la zeolita 5A.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de adsorción de oscilación de presión para recuperar un gas producto que comprende hidrógeno a partir de un gas de alimentación que comprende una mezcla de hidrógeno y al menos otro componente seleccionado del grupo constituido por dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrocarburos, oxígeno, metano, argón y nitrógeno, comprendiendo dicho proceso:

suministrar un aparato de adsorción de oscilación de presión que comprende una composición adsorbente que consiste esencialmente en carbono activado en forma de gránulos,

un monolito, un lecho sinterizado o una tela, en el que dicha composición adsorbente y dicho aparato estén sustancialmente libres de adsorbentes de zeolita;

suministrar el gas de alimentación a dicho aparato de adsorción de oscilación de presión a una velocidad G que supere los $781,9 \text{ kg/mol/h/m}^2$ (160 lbmol/h/ft^2); y

recuperar dicho gas producto de dicho aparato de adsorción de oscilación de presión.

2. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicha composición adsorbente consiste en carbono activado.

3. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho aparato no contiene ningún otro adsorbente distinto de dicha composición adsorbente.

4. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicha composición adsorbente se proporciona como una tela auto-portante.

5. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicha composición adsorbente se modifica adicionalmente antes de dicho suministro por impregnación con sales metálicas, oxidación, reducción y/o intercambio iónico.

6. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicha composición adsorbente se modifica antes de dicho suministro por impregnación con CuCl .

7. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho gas de alimentación comprende del 30 al 90% de H_2 , del 5 al 25% de CO_2 , del 0,1 al 8% de CO , del 0,1 al 20% de N_2 y del 0,1 al 8% de CH_4 .

8. El proceso de la reivindicación 1, en el que una pureza de H_2 en dicho gas producto no está limitada por la penetración de O_2 y/o Ar .

9. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho gas producto comprende al menos el 99,9% de hidrógeno.

10. El proceso de la reivindicación 1, en el que durante dicho suministro, dicho gas de alimentación tiene una temperatura de alimentación de 0 a 100°C y una presión de alimentación de 20 a 500 psig (de 0,14 a 3,4 MPa).

11. El proceso de la reivindicación 1, en el que la velocidad G de alimentación es de 733 kgmol/h/m^2 (150 lbmol/h/ft^2) o superior.

12. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicha composición adsorbente se modifica antes de dicho suministro por impregnación con sales metálicas y/o por intercambio iónico.

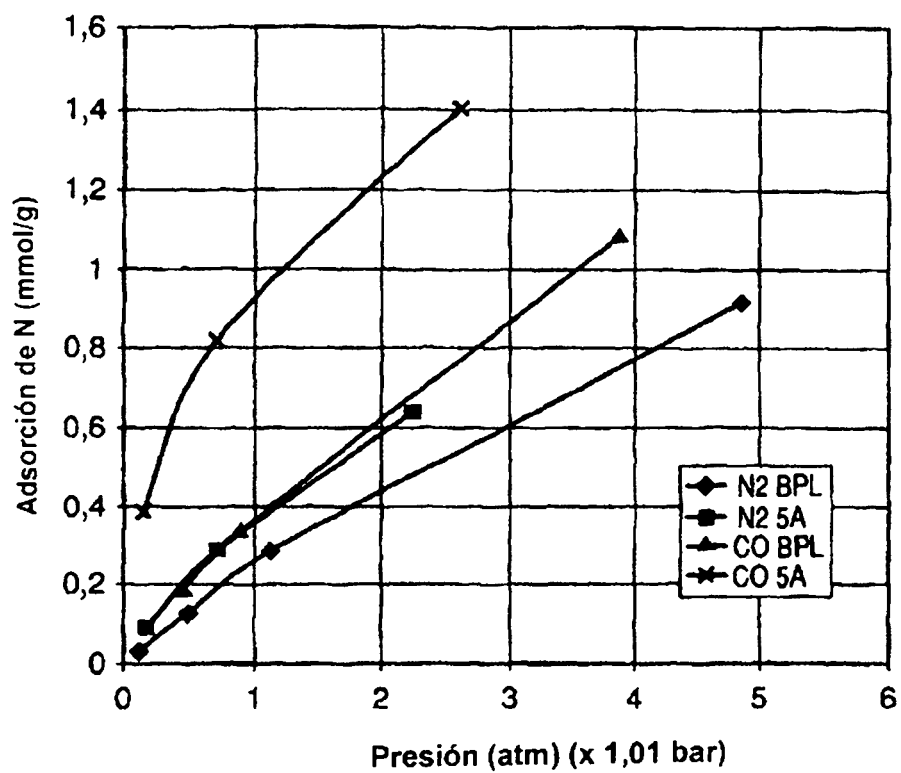


FIG. 1

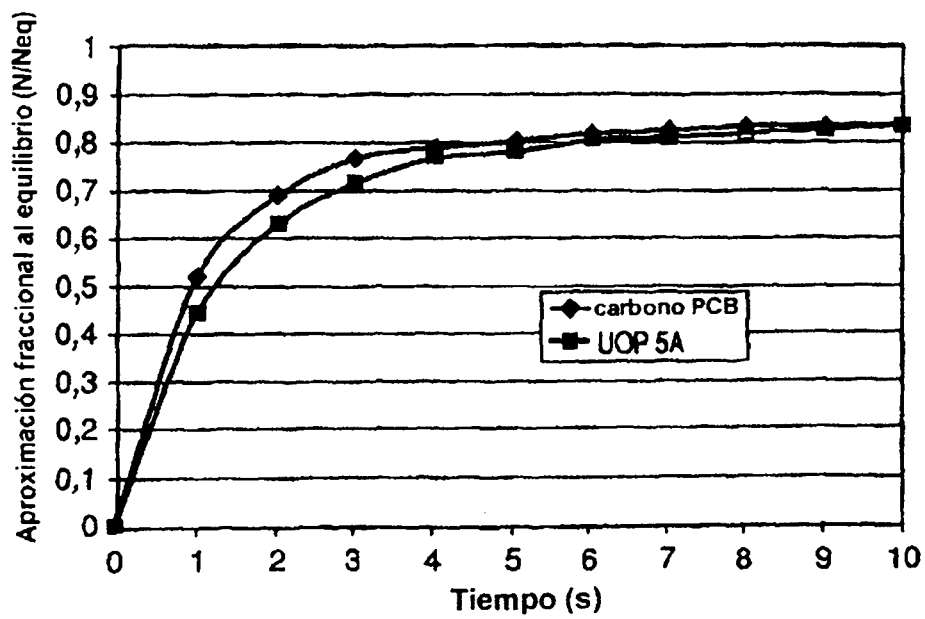


FIG. 2

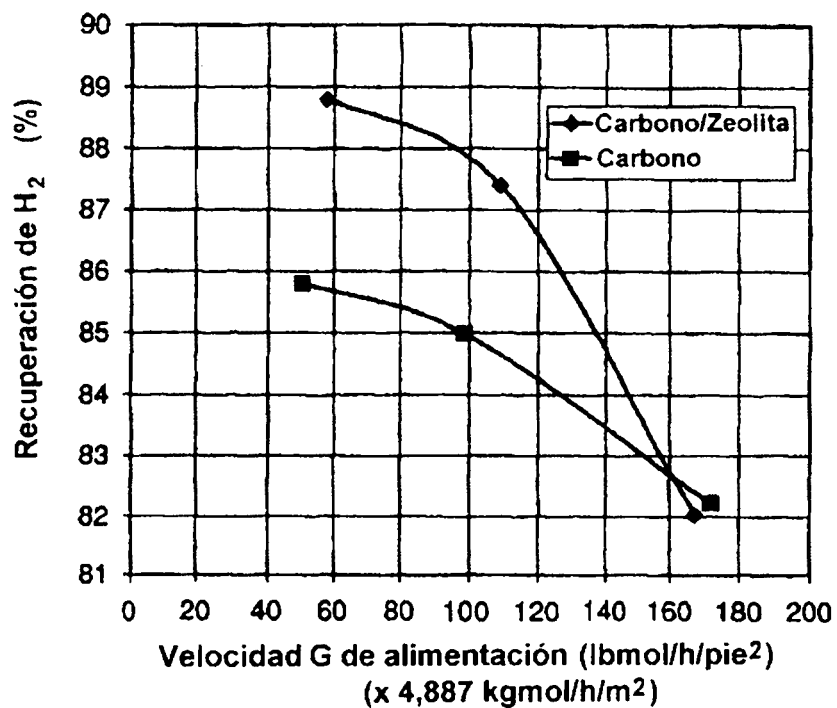


FIG. 3

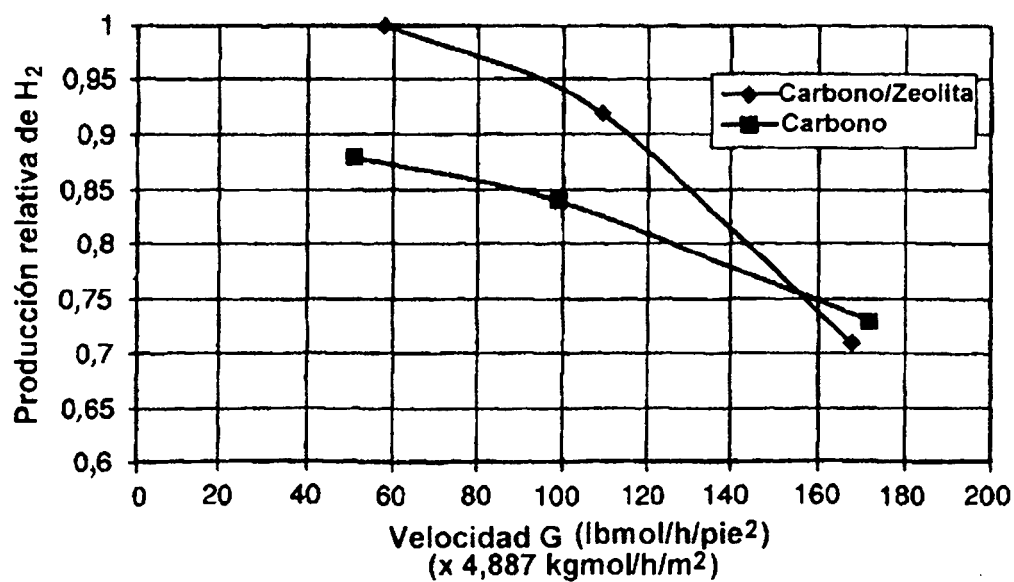


FIG. 4

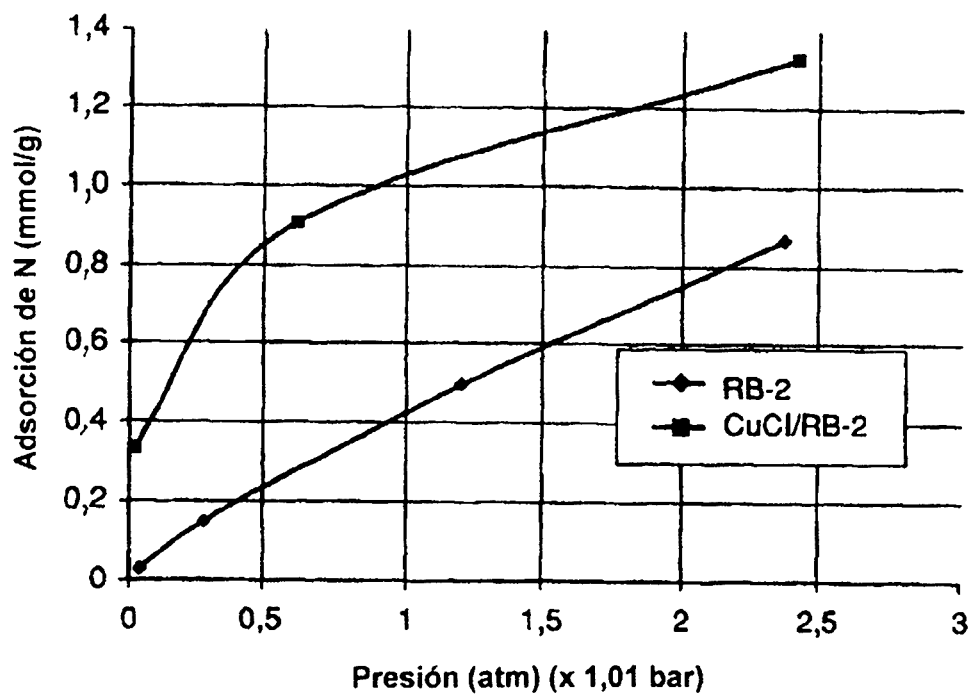


FIG. 5

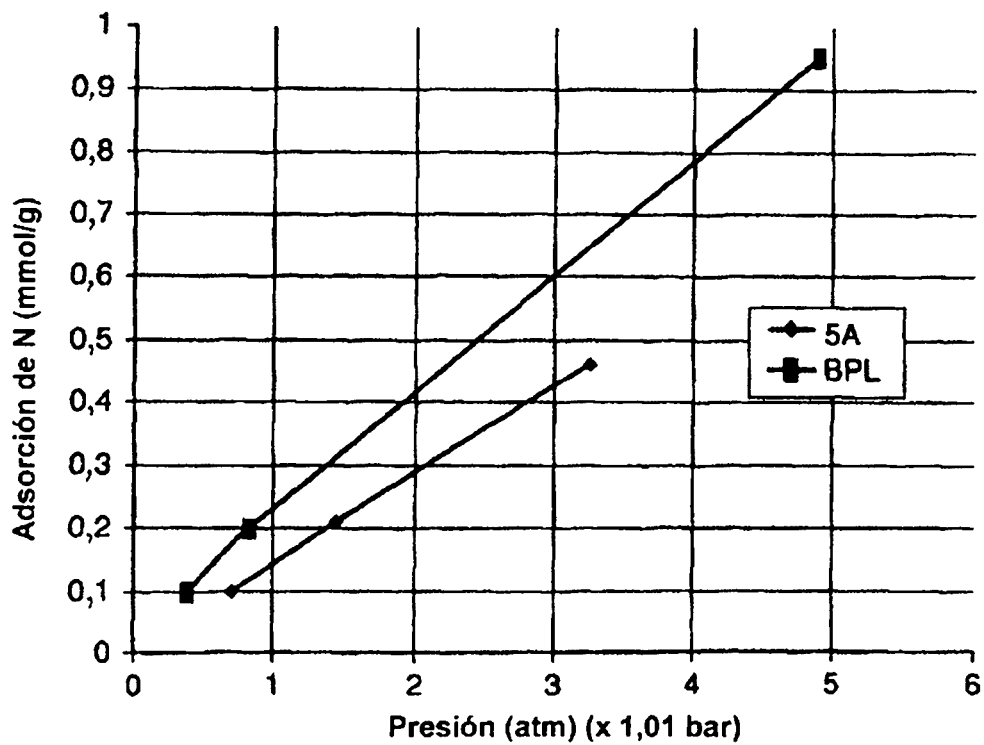


FIG. 6