

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 877 849**

51 Int. Cl.:

C25B 1/23 (2011.01)

C25B 1/02 (2006.01)

C25B 9/70 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.02.2013 PCT/EP2013/053780**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2013 WO13131778**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2013 E 13708114 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.06.2021 EP 2823087**

54 Título: **Procedimiento para la producción de monóxido de carbono de alta pureza**

30 Prioridad:

05.03.2012 WO PCT/EP2012/000976

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.11.2021

73 Titular/es:

HALDOR TOPSØE A/S (100.0%)
Haldor Topsøes Allé 1
2800 Kgs. Lyngby, DK

72 Inventor/es:

PEDERSEN, FRIIS CLAUS;
HANSEN, BØGILD JOHN;
ROSTRUP-NIELSEN, THOMAS;
NIELSEN, ULRIK, JENS;
OLSSON, HENRIK y
ANDERSEN, KIM HEDEGAARD

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 877 849 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

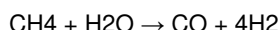
DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de monóxido de carbono de alta pureza

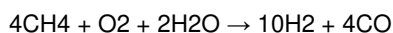
La presente invención trata de un procedimiento, según la reivindicación 1, para la producción de monóxido de carbono, CO, de alta pureza basado en la electrolisis de dióxido de carbono, CO₂, en combinación con una materia prima de CO₂ de alta pureza y una operación de limpieza de gases a temperaturas por encima de -100°C. En particular, se usan para la electrolisis pilas electrolíticas de óxido sólido, SOEC.

La invención propuesta se refiere a la producción de CO de alta pureza, donde la purificación se basa en técnicas de purificación simples de bajo coste que no implican técnicas criogénicas.

Tradicionalmente, el CO se produce a escala comercial al reformar hidrocarburos, p. ej.:



o



A continuación, el producto gaseoso (CO + H₂) se purifica hasta CO de alta pureza (típicamente > 99%) en diferentes etapas, que incluyen a modo de ejemplo un estado criogénico final para separar H₂ del CO y para retirar posibles impurezas de N₂ y Ar.

El CO hierve a -205°C, el H₂ a -252,87°C y por lo tanto este procedimiento criogénico es muy costoso y se tiene que llevar a cabo en grandes instalaciones centrales. Esto conduce a largos trayectos de distribución entre el centro de producción de CO y el usuario final y, siendo el CO un gas venenoso, sometido a estrictos requisitos de seguridad durante el manejo, el transporte y el almacenamiento, esto se suma significativamente al coste. Por consiguiente, el precio de cantidades menores (p. ej. < 100 Nm³/h) de CO de alta pureza es 5-10 veces mayor que el precio del H₂ producido en el mismo procedimiento de reformado.

El documento US2011253551 describe un método y un aparato para producir un producto que contiene monóxido de carbono en el que las caras catódica y anódica de un dispositivo de separación de oxígeno accionado eléctricamente se ponen en contacto con dióxido de carbono y un agente reductor, respectivamente. El dióxido de carbono se reduce hasta monóxido de carbono a través de la ionización de oxígeno y el agente reductor disminuye la presión parcial de oxígeno en la cara anódica para activar parcialmente el transporte de iones oxígeno dentro del dispositivo a través del consumo del oxígeno y para suministrar calor. La disminución de la presión parcial de oxígeno reduce el voltaje y, por lo tanto, la energía eléctrica requerida para ser aplicada al dispositivo y el calor se suministra para calentar el dispositivo hasta una temperatura de funcionamiento y para la reducción del dióxido de carbono que está presente en la cara catódica. El dispositivo se puede usar como parte de un aparato integrado en el que el dióxido de carbono se suministra desde una corriente residual de una planta de procesamiento.

El documento US6428678 divulga un procedimiento y un aparato para producir gas de síntesis mediante electrolisis. El procedimiento para producir gas sintético es calor intercambiado entre reaccionantes y productos de reacción de al menos un producto de reacción llevado a cabo usando microfibras huecas textiles que tienen superficies no activadas como termointercambiadores como electrolitos sólidos, las superficies interna y externa que soportan los ánodos y cátodos, respectivamente. El aparato para producir gas de síntesis mediante electrolisis comprende una multitud de microfibras huecas textiles apiladas como electrolitos sólidos, cuyas superficies interna y externa soportan los ánodos y cátodos, respectivamente, en donde los extremos de las microfibras huecas están unidos en un armazón, y una carcasa de presión que aloja los apilamientos está hecha de un material ferromagnético y tiene una superficie parcialmente esmaltada.

En el documento US6054025, una pluralidad de elementos polielectrolíticos sólidos están apilados a través de espaciadores que tienen placas metálicas conductoras y, junto con canales para aire, forman superficies de reacción electrolíticas tridimensionales. La pluralidad de elementos polielectrolíticos sólidos se apila al conectar los mismos eléctricamente en serie de modo que las superficies de la misma polaridad se enfrenten entre sí.

El documento US2011155583 describe un sistema y un método para generar hidrógeno mediante la electrolisis de agua a partir de una fuente de energía ecológica. La electricidad generada mediante un panel solar o un molino de viento se mide y se conecta con una pluralidad de apilamientos electrolíticos. El número de apilamientos electrolíticos operativos se controla constantemente mediante un mecanismo de control que calcula un número operativo óptimo de apilamientos electrolíticos que usan el parámetro eléctrico medido y el parámetro operativo de una unidad electrolítica.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un aparato y un método para la producción de CO que resuelva los problemas mencionados anteriormente.

5 Más específicamente, un objetivo de la presente invención es proporcionar un aparato de SOEC y un método para producir CO a un coste inferior que las técnicas conocidas actualmente.

El principio del electrolizador de CO₂ es que el CO₂ (posiblemente incluyendo algo de CO) se alimenta al cátodo del electrolizador. A medida que se aplica corriente, el CO₂ se convierte en CO para proporcionar una corriente de salida con una alta concentración de CO.

10 2CO_2 (cátodo) \rightarrow 2CO (cátodo) + O_2 (ánodo)

Si se inserta CO₂ puro en la SOEC, la salida será CO convertido y CO₂ sin convertir. Si es necesario, el CO₂ sin convertir se puede retirar en un separador de CO/CO₂ que funciona a temperaturas por encima de -100°C para producir el CO de alta pureza final.

15 Un problema particular con las técnicas separadoras de gases conocidas que funcionan a temperaturas por encima de -100°C es que en general solo son selectivas para una o unas pocas moléculas y de ahí que tengan dificultades para retirar, por ejemplo, Ar o N₂ de la corriente de salida del electrolizador de CO + CO₂.

Por consiguiente, una realización de esta invención incluye:

- 20
- El uso de CO₂ de alta pureza como materia prima para el electrolizador
 - Hacer funcionar el electrolizador de SOEC en esquemas en los que no se añaden impurezas a la corriente de producto aunque estén presentes fugas en el apilamiento del electrolizador.

En la presente, pureza se define como: Concentración (CO₂) + Concentración (CO).

Separación de Gases

25 Existen cuatro tecnologías comúnmente conocidas para separar CO₂ o CO de una corriente gaseosa. Estas se pueden caracterizar como métodos de absorción, adsorción, filtración con membrana y condensación y todos se pueden usar para la presente invención.

30 La absorción con disolvente implica un procedimiento cíclico en el que CO₂ o CO se absorbe desde una corriente gaseosa dirigida dentro de un líquido, típicamente agua o una amina. Típicamente, el CO₂ se retira y la corriente gaseosa procesada es entonces la corriente de CO purificada final. El líquido absorbente se puede procesar para retirar el CO₂, que a continuación se puede reutilizar para una electrolisis adicional. El líquido libre de CO₂ resultante se usa de nuevo para la absorción y el procedimiento continúa. Esta técnica se usa bastante ampliamente en un intervalo de aplicaciones, pero necesita una gran cantidad de energía para regenerar el disolvente.

35 La adsorción se basa en un procedimiento cíclico en el que CO₂ o CO se adsorbe desde una corriente gaseosa sobre la superficie de un sólido, típicamente una zeolita mineral. Típicamente, el CO₂ se retira y la corriente gaseosa procesada es entonces la corriente de CO purificada final. A continuación, el sólido se purifica en fases usando diferencias bien en la presión o bien en la temperatura para retirar el CO₂. Tecnologías de adsorción comunes son los llamados absorbentes de oscilación de presión (PSA), que se usan ampliamente en la industria, pero pueden ser bastante costosos para el funcionamiento a pequeña escala (< 2000 Nm³/h).

40 Se pueden usar membranas hechas de polímeros o materiales cerámicos para tamizar eficazmente CO₂ o CO de corrientes gaseosas. El material de la membrana está diseñado específicamente para separar preferentemente las moléculas de la mezcla. Existe una gama de configuraciones bien simplemente como dispositivos de separación de gases o que incorporen fases de absorción de líquido. Este procedimiento no se ha aplicado todavía a gran escala y existen retos relacionados con la composición y la temperatura de los gases de entrada. Por otra parte, la selectividad de las membranas está limitada y típicamente se necesitarán muchos reciclados para obtener una salida de gas de alta pureza (p. ej. > 99,5%).

50 Las técnicas de condensación usan bajas temperaturas para enfriar y condensar el CO₂ desde las corrientes gaseosas del electrolizador. Usar dos enfriadores en los que se condensa CO₂ en uno (p. ej. a -90°C) y se libera CO₂ del otro (p. ej. a -40°C) permitiría el funcionamiento continuo de una unidad de retirada de CO₂ por condensación.

Limpieza de gases basada en SOEC.

Como una alternativa a las técnicas de limpieza de gases tradicionales mencionadas anteriormente, esta invención tiene un diseño de electrolizador especializado que se usa para retirar la cantidad necesaria de CO₂ desde la corriente de CO + CO₂.

En lo siguiente, se describirá una gama de realizaciones según la invención y se explicarán sus ventajas.

En principio, todo el CO₂ alimentado a un electrolizador se puede convertir en CO al aplicar la corriente y el voltaje correctos a las pilas. Típicamente, la limitación práctica para una alta relación de conversión es que un apilamiento funciona con una sola corriente que va a través del apilamiento y con flujos de gas ligeramente no uniformes entre las diferentes pilas del apilamiento. La Fig. 2 muestra esquemáticamente los flujos de gas y corriente de un apilamiento. El gas se alimenta en el fondo y a continuación se propaga ascendentemente en el apilamiento para cruzar las pilas. Debido a la pérdida de presión en los canales de flujo ascendente y las diferencias inevitables en la pérdida de presión a través de diferentes pilas, siempre habrá algunas variaciones en los flujos a través de las diferentes pilas.

La corriente que se puede aplicar a todas las pilas del apilamiento está limitada por el flujo a través de la pila con el flujo mínimo, de modo que la corriente máxima corresponda a una conversión de 100% en la pila con el flujo mínimo. Si se aplica corriente que corresponda a un grado de conversión por encima de 100% para esta pila de flujo mínimo, la corriente introduciría cambios estructurales en la pila de flujo mínimo y la pila se deterioraría rápidamente junto con el apilamiento. Típicamente, esto conduce a grados de conversión máximos de 80% para apilamientos de 70 pilas y 90% para apilamientos de 10 pilas.

En una realización de la presente invención que se muestra en la fig. 1, es necesario separar el CO del CO₂ después de la electrolisis con SOEC del gas de entrada de CO₂ de alta pureza. El separador de CO₂ puede ser cualquiera conocido en la especialidad así como una SOEC adicional como se divulgará en lo siguiente. El CO₂ separado se puede reciclar a la cara de entrada del electrolizador de SOEC.

En una realización adicional de la invención, se propone un esquema que permite que los apilamientos de SOEC funcionen con grados de conversión muy altos para producir directamente una corriente de salida de CO de pureza muy alta (p. ej. mayor de 90% y p. ej. mayor de 99%). Esta realización se basa en el control individual de la corriente a través de cada pila basándose en la comprobación del voltaje a través de cada pila.

El voltaje a través de una pila SOEC se puede expresar como:

$$E = I_{\text{pila}} R_{\text{pila}} + E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}} \sqrt{p_{\text{O}_2}}} \right)$$

donde I_{pila} y R_{pila} son la corriente y la resistividad de la pila pertinente, respectivamente. p_{CO_2} , p_{CO} y p_{O_2} son las presiones parciales (en bar) de CO₂, CO y O₂, respectivamente.

Esto implica que cuando la fracción de CO₂ en el gas disminuye, el voltaje a través de cada pila se incrementa bastante significativamente.

En una realización de esta invención, se usa un apilamiento de SOEC para la producción directa de CO de alta pureza. Esto se realiza al comprobar el voltaje a través de cada pila y ajustar individualmente la corriente a través de cada pila para dar un voltaje de pila deseado correspondiente a un nivel deseado de CO₂.

Esto se muestra en la fig. 3, donde un apilamiento es alimentado con un flujo no uniforme de CO₂ y una corriente común $I_{\text{común}}$. A continuación, la corriente a través de cada pila (p. ej. la pila 'i') se ajusta (con la corriente ΔI_i) para proporcionar una corriente específica de la pila (p. ej. $I_i = I_{\text{común}} + \Delta I_i$) que da como resultado el voltaje deseado (p. ej. V_{ref}) y de ahí la concentración de CO a través de las pilas individuales.

Este esquema de ajuste de corriente se puede conseguir de muchos modos. Esto podría ser al proporcionar una corriente común relativamente grande y a continuación retirar la corriente excedente con un diodo o más flexiblemente con un transistor y un circuito de control de la corriente del transistor. Una alternativa más eficaz energéticamente sería proporcionar una corriente común relativamente baja y a continuación añadir corriente adicional (p. ej. basándose en la tecnología del modo de conmutación) para obtener el voltaje de la pila deseado.

En una realización adicional de esta invención que se muestra en la fig. 4, el voltaje individual y el control de corriente solo se aplica a la última fase de la conversión de CO₂ en CO. A continuación, se realiza el grueso de la

conversión de CO₂ en apilamientos tradicionales donde todas las pilas se hacen funcionar a la misma corriente. Por ejemplo, esto podría ser la conversión de una corriente de CO₂ al 100% en CO₂ al 15% y CO al 85% en un funcionamiento de apilamiento tradicional con corrientes comunes para todas las pilas. En una segunda fase (que implica típicamente menos pilas y flujos superiores) el CO₂ al 15% y el CO al 85% se convierte en CO de alta pureza, p. ej. CO al 99,7% y CO₂ al 0,3%, en un apilamiento en el que la corriente se controla individualmente para las diferentes pilas o grupos de pilas. Esta realización es económica ya que proporciona un coste bajo relativo, un apilamiento de SOEC tradicional para el grueso de la conversión de CO₂ y el apilamiento de SOEC de control del voltaje y la corriente individuales más costosos relativos para una pequeña parte de la conversión.

Evitación de impurezas relacionadas con apilamientos de SOEC

Para evitar la costosa separación de CO₂ en la fase de salida de esta invención, es crítico que el electrolizador de SOEC no añada impurezas a la corriente gaseosa.

La principal fuente de estas impurezas potenciales son las fugas en el apilamiento de SOEC. Pueden ser fugas entre la cara catódica y la anódica del apilamiento y pueden ser fugas entre el apilamiento y la atmósfera externa según se indica en la fig. 5. Estos tipos de fuga se experimentan a menudo en apilamientos de óxidos sólidos. Las fugas están provocadas parcialmente por selladuras imperfectas entre pilas e interconexiones y parcialmente debido a que pueden existir fácilmente pequeñas grietas en electrolitos de pilas de óxido sólido después de la producción o pueden surgir durante la vida del sistema.

Si el electrolizador funciona con oxígeno puro sobre la cara anódica, las fugas entre la cara anódica y la catódica no afectarán a la pureza del gas producido (definida como concentración de CO₂ + concentración de CO) ya que el oxígeno se quemará con CO para formar CO₂. Sin embargo, el oxígeno de alta pureza es muy difícil de manejar a las altas temperaturas alrededor de 800°C a las que se genera en un electrolizador de SOEC. Estos problemas están relacionados con la corrosión y posiblemente incluso con la combustión de las partes metálicas a alta temperatura. Por lo tanto, puede ser atractivo barrer la cara del oxígeno del electrolizador para reducir la concentración de oxígeno.

En una realización de esta invención, la cara del oxígeno (el ánodo) se barre con CO₂ para reducir la concentración de oxígeno sin reducir la pureza de CO₂ + CO de los gases de salida de SOEC aunque el apilamiento de SOEC esté sometido a fugas internas.

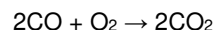
En una realización adicional de esta invención que se muestra en la fig. 6, el apilamiento o los apilamientos de SOEC están encerrados en un compartimento cerrado que se barre con CO₂. Esto implica que la pureza de CO₂ + CO de los gases de salida de SOEC se mantiene aunque el apilamiento de SOEC esté sometidos a fugas externas.

En una realización adicional de esta invención, diferentes compartimentos de apilamientos de SOEC se hacen funcionar a diferentes presiones. Si la presión sobre la cara anódica (O₂) es P₁, la presión sobre la cara catódica (CO₂) es P₂ y la presión fuera del apilamiento es P₀, entonces el apilamiento se podría hacer funcionar, por ejemplo, a condiciones en las que:

$$P_0 < P_1 < P_2$$

Esto asegurará que penetren muy pocas impurezas desde la cara externa en el apilamiento y que se difundan muy pocas impurezas desde la cara anódica hacia la cara catódica, donde se produce el CO.

El compartimento P₀ se puede purgar adicionalmente con CO₂, donde la corriente de purga después de la adición de aire se hace pasar a través de una etapa de oxidación catalítica, véase la Figura 6. La etapa de oxidación catalítica debe comprender un catalizador activo en la reacción de oxidación entre CO y O₂.



Por ejemplo, el catalizador podría ser un catalizador de metal noble tal como Pt y/o Pd, opcionalmente combinado con V₂O₅ y WO₃ sobre un soporte basado en alúmina o TiO₂. El catalizador podría funcionar por encima de 100°C, preferiblemente entre 150 y 250°C, para asegurar la eliminación de CO emitido al ambiente local.

Además, la presión absoluta en el compartimento denominada P₀ se puede elegir para que sea fija por debajo de presión atmosférica para asegurar que la fuga de CO en P₀ no pueda escapar a los alrededores bajo ninguna circunstancia.

Mejora de la pureza del gas de entrada a SOEC

Para evitar el uso de una materia prima de CO₂ muy costosa, esta invención tiene que tener en cuenta que las fugas de CO₂ tienen algún contenido de gases "contaminantes" no deseados. Esto puede tener dos efectos no deseados sobre el sistema:

- 5 • El gas contaminante puede afectar al funcionamiento de o incluso al envenenamiento de la SOEC o el equipo de separación de CO/CO₂
- Para un equipo de separación de CO/CO₂ bien diseñado, los gases contaminantes se separarán en general en la corriente de CO₂. Como típicamente es ventajoso reciclar esta corriente a la SOEC, los gases contaminantes se pueden acumular en el sistema
- 10 Para tratar estos problemas potenciales, la presente invención incluye realizaciones como las observadas en la Fig. 10, en la que:
 - Se usan adsorbentes o absorbentes antes de la SOEC para retirar contaminaciones gaseosas no deseadas. En particular, se sabe que las especies azufradas y los solixanos envenenan pilas de óxido sólido. Estos se pueden absorber, por ejemplo, con carbón activo o absorbentes basados en Ni o Cu.
- 15 • Se puede formar una 'purga' en la corriente de reciclado para evitar la acumulación de gases contaminantes. Sin embargo, la corriente de reciclado incluirá típicamente CO que en la mayoría de los casos no se puede poner en comunicación con la atmósfera con seguridad. Una realización de esta invención incluye una salida de purga de la corriente de reciclado que se combina con oxígeno procedente bien del aire o bien de la salida de oxígeno de la SOEC y donde el CO y el exceso de O₂ forma CO₂ sobre un catalizador de oxidación (CatOx).
- 20

Evitación de la formación de carbono y la desintegración a polvo del metal

Un problema práctico en relación con dispositivos que producen CO de alta pureza que funcionan a temperaturas elevadas es que se puede formar carbono a partir de monóxido de carbono a través de la llamada reacción de Boudouard:



La deposición de carbono es termodinámicamente ventajosa en regiones de temperatura por debajo de alrededor de 700°C y a medida que el gas rico en CO se enfría se puede depositar carbono sobre, por ejemplo, superficies metálicas de tubos o termointercambiadores. Esto puede corroer el metal a través del mecanismo conocido como desintegración a polvo del metal que finalmente puede destruir las partes metálicas sometidas.

30 La deposición de carbono y la desintegración a polvo del metal se pueden evitar en ambientes ricos en CO al usar metales especiales o revestimientos especiales de las superficies sometidas. En una realización especial de esta invención, se usan metales o revestimientos seleccionados para evitar la formación de carbono y la desintegración a polvo del metal en la sección de salida del electrolizador de SOEC.

35 Esta realización incluye el uso de metales ricos en Ni tales como Inconel o específicamente Inconel 693. Esta realización también incluye revestimientos especiales de superficies metálicas tales como superficies revestidas con revestimientos de Cu o Sn/Ni, por ejemplo con Sn al 55-65%.

40 Además de los revestimientos mencionados, otra posibilidad es usar una disposición de doble tubo. En el caso del Cu, una opción viable es insertar un tubo de cobre dentro de un tubo con la resistencia mecánica requerida. Los tubos de cobre pierden su resistencia mecánica a temperaturas elevadas, pero, al aplicar un tubo de cobre dentro de un tubo de, por ejemplo, acero inoxidable hipercalado y asegurar un contacto íntimo entre las superficies del tubo, la resistencia mecánica del tubo de acero se puede combinar con la resistencia a la desintegración a polvo del metal del tubo de cobre. La protección hacia la desintegración a polvo del metal se debe a que la mayoría del gas se expone a la superficie de Cu. Pequeñas porciones de gas pueden encontrar su camino a compartimentos provocados por imperfecciones en el recubrimiento, pero el gas potente para la desintegración a polvo del metal está estancado y así solo puede tener un efecto insignificante sobre la superficie metálica. Esto es especialmente ventajoso en aplicaciones que funcionen cerca de presiones atmosféricas ya que las fuerzas que separan los tubos

45 en una reducción de la presión del sistema son directamente dependientes del nivel de presión del sistema.

50

Ejemplos

Sistema completo

La Fig. 7 muestra un diagrama esquemático de una posible realización de la invención.

- 5 CO₂ de alta pureza se hace barrer tanto la cara del 'combustible' como la del 'oxígeno' de un apilamiento de SOEC. Para recuperar la mayoría del calor del sistema, el CO₂ de entrada sobre la cara del combustible pasa por dos termointercambiadores, mientras que solo se usa un termointercambiador individual sobre la cara de entrada de la cara del 'oxígeno'. La razón de esta configuración asimétrica es que el oxígeno pasa desde la cara del combustible a la del oxígeno y que por lo tanto la capacidad térmica es la mayor sobre las corrientes de entrada de combustible y de salida de oxígeno. Esto también se refleja en las temperaturas y los cometidos de los diferentes termointercambiadores según se muestra en la fig. 7.

- 10 Para evitar la desintegración a polvo del metal y la formación de carbono, el termointercambiador en la cara del combustible de la SOEC (cara catódica) está hecho bien de metales ricos en Ni tales como Inconel, particularmente Inconel 693, o bien de partes metálicas revestidas, p. ej. partes revestidas con Sn/Ni.

- 20 Con esta configuración, las temperaturas de salida de los termointercambiadores más cercanos a los apilamientos son 675°C y 750°C sobre la cara del combustible y del oxígeno, respectivamente. Se supone que el apilamiento de SOEC se hace funcionar en el punto de funcionamiento termoneutro a una temperatura de 800°C. Por consiguiente, las corrientes de CO₂ de entrada se calientan hasta 800°C en dos calentadores eléctricos. Una variación simple de esta configuración sería usar un calentador eléctrico en la entrada de combustible, calentar la corriente aquí hasta aproximadamente 825°C y dejar que la capacidad de termointercambio del apilamiento de SOEC caliente la entrada de la cara del oxígeno.

- 25 En esta configuración, el apilamiento de SOEC tiene una capacidad para producir aproximadamente 1,2 Nm³/h de CO. Por ejemplo, esto se podría conseguir con apilamientos basados en 50 pilas con una superficie efectiva de 10 x 10 cm. Estas pilas podrían funcionar con una densidad de corriente del orden de 0,75 A/Cm², un voltaje de la pila de 1,25 V y una eficacia de conversión de SOEC efectiva de 3,1 kWh/Nm³.

- 30 Las pilas SOEC se podrían basar en una capa de soporte de Ni/YSZ, un electrodo de la cara del combustible de Ni/YSZ, un electrolito de YSZ y un electrodo de LSM sobre la cara del oxígeno.

- 35 Las corrientes de entrada de CO₂ se eligen aquí para ser alrededor de 2 Nm³/h en la cara tanto del combustible como del oxígeno. Esto da una concentración de CO bastante moderada de solo 63% en la salida. Esto se elige para permitir una distribución de flujo no uniforme en los apilamientos, pero son posibles concentraciones de salida muy superiores al usar, por ejemplo, un control individual de la corriente de las pilas.

- 40 El flujo de entrada de 2 Nm³/h a la cara del oxígeno se elige para asegurar una concentración de O₂ muy por debajo de 50% en la salida. Esto reduce la velocidad de corrosión sobre la cara del oxígeno y simplifica la elección de materiales para termointercambiadores y conductos.

- 45 A la salida de la cara del combustible, la corriente gaseosa se enfría y la mayoría del CO se está retirando en un separador que, por ejemplo, se podría basar en membranas. El CO₂ restante en este ejemplo solo se envía al aire, pero también se podría reciclar (incluyendo alguna posible fracción de CO) a la entrada de la cara del combustible. En esta configuración, una fracción de la salida de SOEC se recicla a la entrada, donde el CO residual también puede ayudar a evitar la oxidación a la entrada de la cara del combustible del apilamiento de SOEC.

Ejemplo de disposición de apilamientos

- 50 La Fig. 8 muestra un ejemplo de disposición de apilamientos. El apilamiento inferior está constituido por 20 pilas, el superior por 10 pilas. La parte inferior de ambos apilamientos está en este caso enfrentada a la placa colectora interna.

Evitación de contaminaciones procedentes de fugas de apilamientos de SOEC

La Fig. 9 muestra la importancia de manejar activamente las posibles impurezas introducidas en la corriente de salida de un sistema de SOEC por fugas de los apilamientos.

- 55 La prueba 1 muestra las impurezas (N₂ y O₂) de un apilamiento que funciona con presión uniforme y con aire usado para barrer la cara del oxígeno.

En la prueba 2, se usó CO₂ en lugar de aire para barrer la cara del oxígeno y en este caso el nivel de impurezas se ha reducido desde alrededor de 1,5% en moles a menos de 0,75% en moles

- 5 En la prueba 3, la presión de la cara del combustible (el cátodo) se ha incrementado para ser alrededor de 100 mbar superior que sobre la cara del oxígeno en el compartimento del apilamiento externo. Se usó CO₂ para barrer la cara del oxígeno. En esta prueba, el nivel de impurezas estaba por debajo de 0,3% en moles, lo que es suficiente para cumplir, por ejemplo, la calidad industrial estándar para CO embotellado.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de CO de alta pureza, que comprende las etapas de:
 - 5 proporcionar un primer CO₂ gaseoso con una pureza por encima de 90% a un dispositivo que comprende al menos una pila electrolítica de óxido sólido (SOEC) y que comprende una unidad de separación de gases, proporcionar una corriente a al menos una SOEC y producir un segundo gas que comprende CO en dicha SOEC por medio de electrolisis de CO₂,
 - 10 enfriar dicho segundo gas y proporcionar el gas enfriado a una unidad de separación de gases de salida, y hacer funcionar dicha unidad de separación a temperaturas entre 0°C y 50°C, produciendo de ese modo un tercer gas de salida que comprende CO con una pureza por encima de 90%.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho dispositivo comprende una pluralidad de pilas electrolíticas de óxido sólido (SOECs) dispuestas en un apilamiento, y en donde el procedimiento comprende además la etapa de controlar individualmente la corriente a través de SOECs seleccionadas.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además la etapa de barrer la cara anódica de la al menos una SOEC con CO₂.
- 25 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que comprende además un compartimento que encierra la al menos una SOEC y que comprende además la etapa de barrer el espacio encerrado por dicho compartimento.
- 30 5. Procedimiento según la reivindicación 4, que comprende además la etapa de controlar la presión en el compartimento, en las cámaras anódicas de las SOECs y en las cámaras catódicas de las SOECs, a diferentes niveles a fin de reducir la difusión a las cámaras anódicas.
- 35 6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la separación de gases comprende las etapas de proporcionar dicho segundo gas a un apilamiento de SOEC para separación de gases y controlar la corriente a través de cada pila individual en dicho apilamiento de SOEC para separación de gases.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, para la producción de CO con una pureza por encima de 95%, preferiblemente por encima de 99% y lo más preferiblemente por encima de 99,5%.

Fig. 1

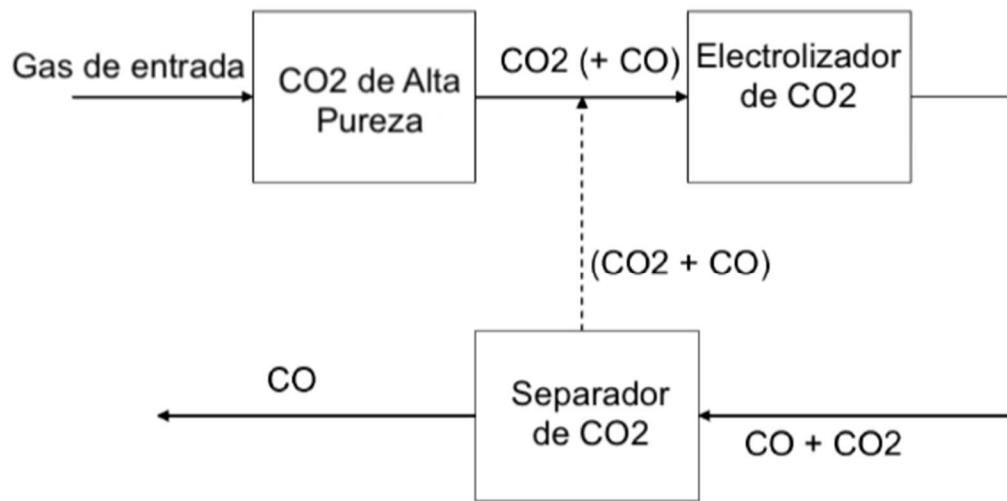


Fig. 2

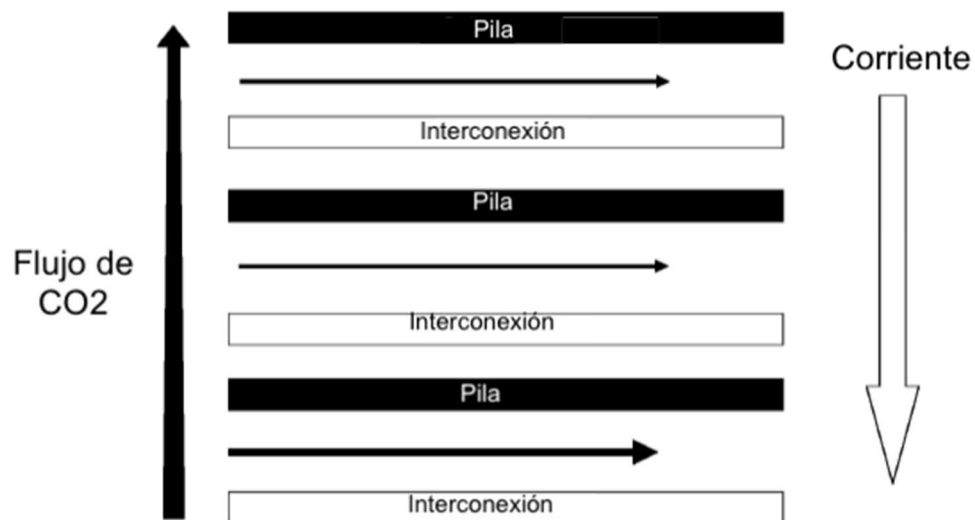


Fig. 3

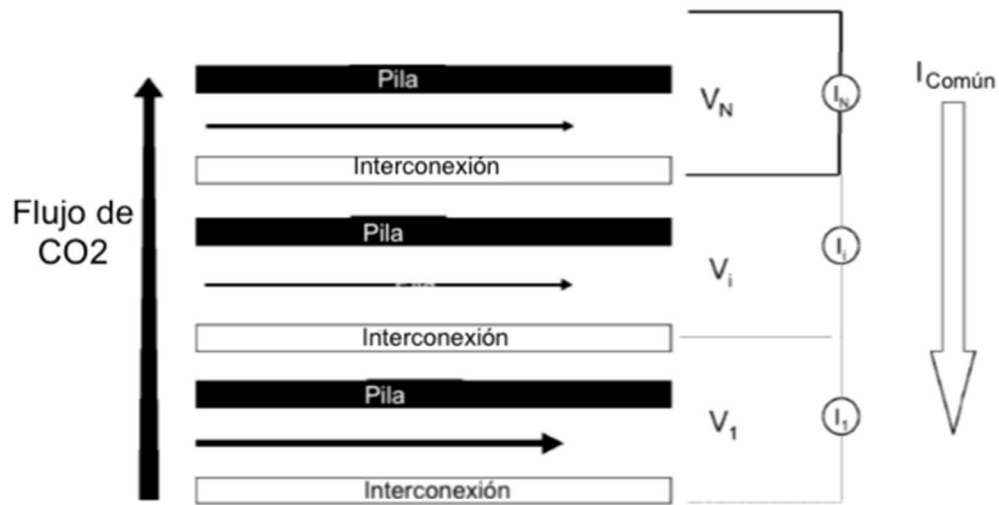


Fig. 4

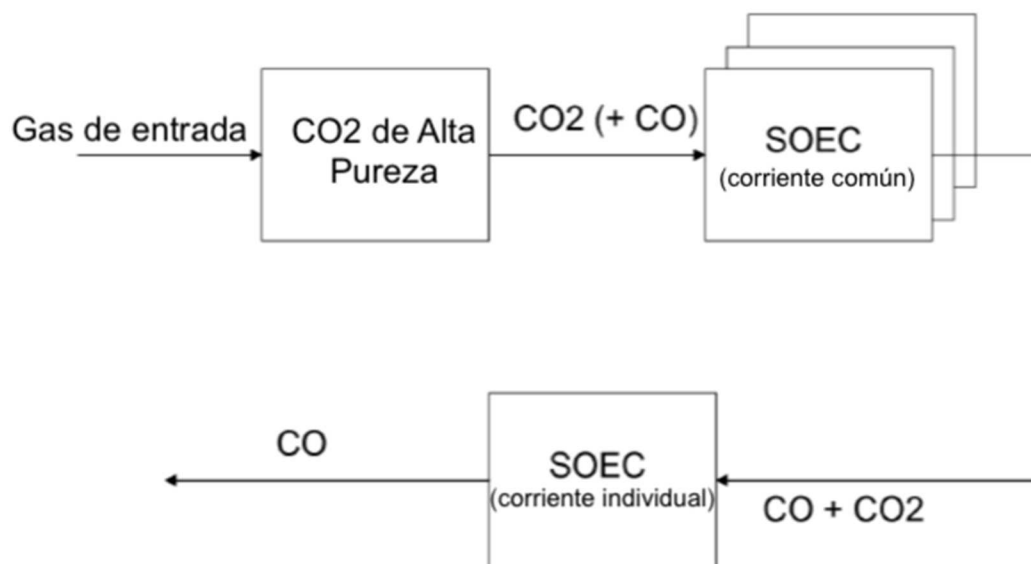


Fig. 5

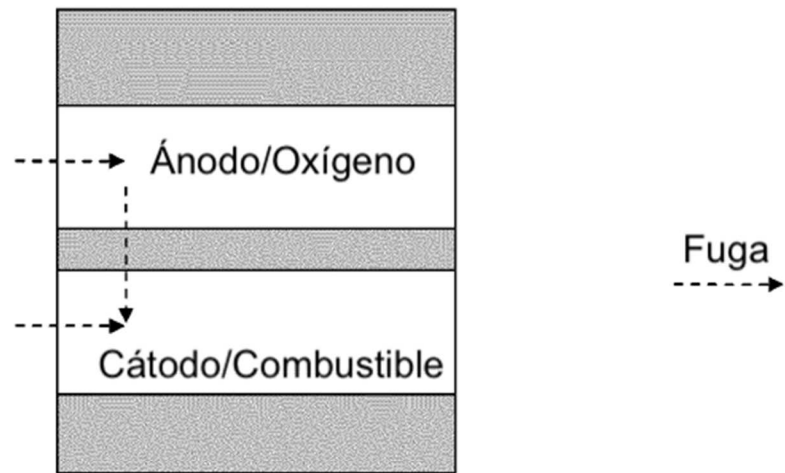


Fig. 6

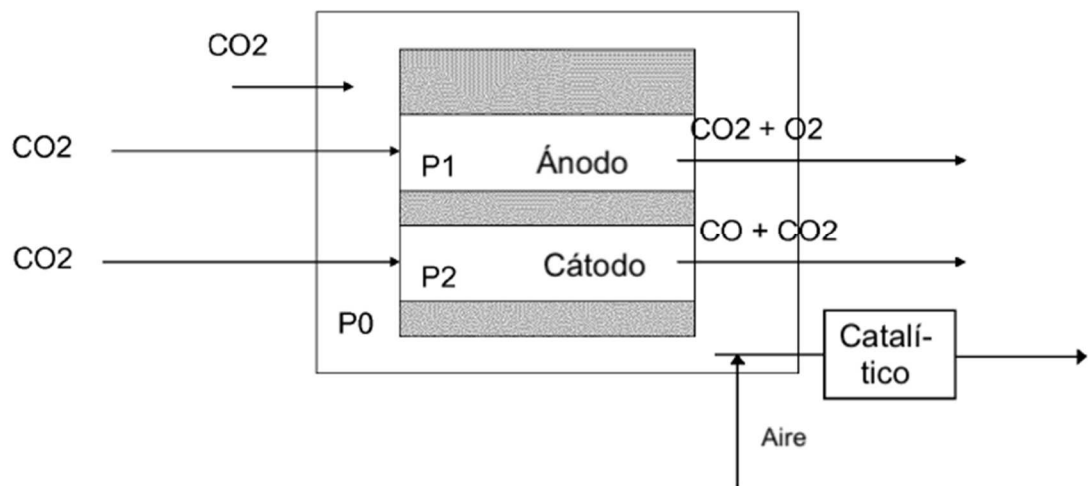


Fig. 7

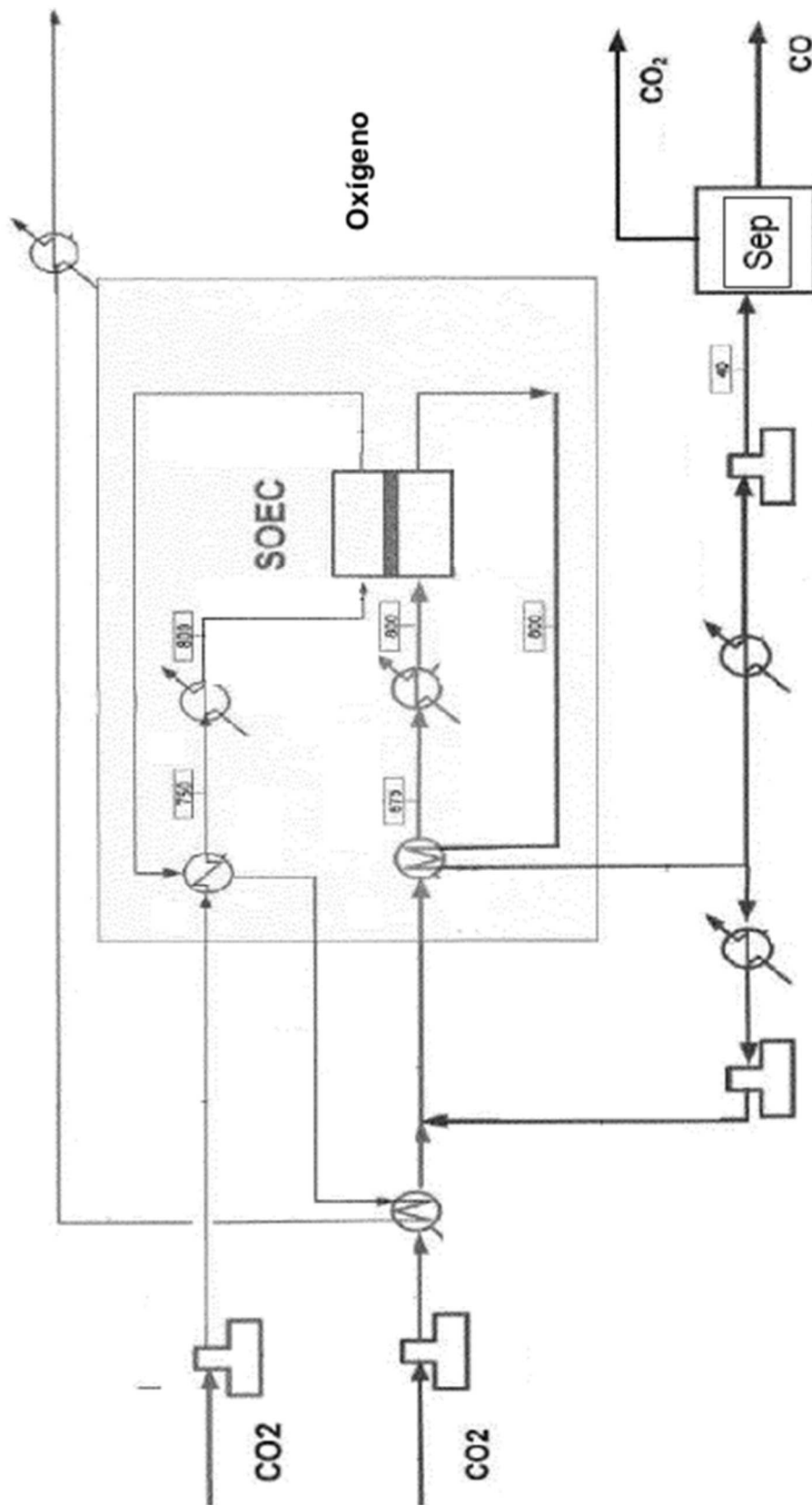


Fig. 8

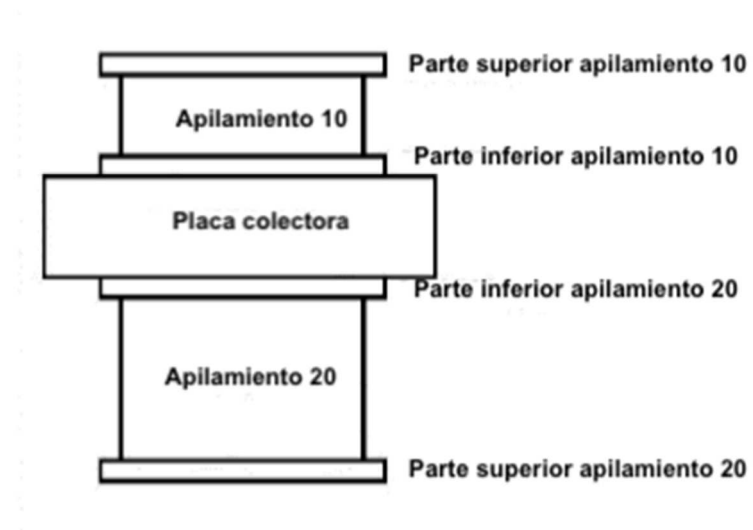


Fig. 9

Contaminación (% en moles)

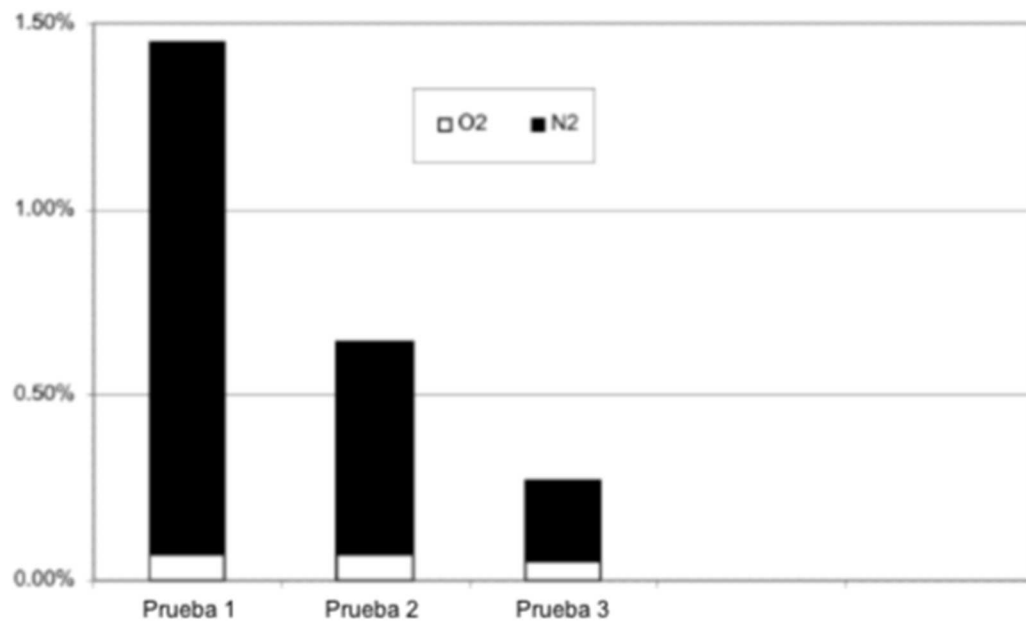


Fig. 10

