

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 820 347**

51 Int. Cl.:

| | |
|-------------------|-----------|
| C25B 15/00 | (2006.01) |
| C25B 15/08 | (2006.01) |
| C25B 1/00 | (2006.01) |
| C25B 9/00 | (2006.01) |
| C25B 9/18 | (2006.01) |
| C25B 15/02 | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.03.2013 PCT/EP2013/056411**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2014 WO14154253**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2013 E 13711915 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2020 EP 2989233**

54 Título: **Un proceso para producir CO a partir de CO₂ en una célula de electrolisis de óxido sólido**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.04.2021

73 Titular/es:
**HALDOR TOPSØE A/S (100.0%)
Haldor Topsøes Allé 1
2800 Kgs. Lyngby, DK**

72 Inventor/es:
**JAKOBSSON, NIKLAS BENGT;
FRIIS PEDERSEN, CLAUS y
BØGILD HANSEN, JOHN**

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 820 347 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

Un proceso para producir CO a partir de CO₂ en una célula de electrolisis de óxido sólido

5 Esta invención pertenece al campo de la electrolisis llevada a cabo en pilas de células de electrolisis de óxido sólido (SOEC). Una célula de electrolisis de óxido sólido es una célula de combustible de óxido sólido (SOFC) que se hace funcionar en modo inverso, que usa un electrolito de óxido sólido o cerámico para producir, por ejemplo, gas de hidrógeno y oxígeno mediante la electrolisis de agua. La Fig. 1 muestra la construcción esquemática de un sistema de células de electrolisis de óxido sólido. Comprende un núcleo de SOEC, en el que está alojada la pila de SOEC
10 junto con entradas y salidas para gases de proceso. El gas de alimentación, denominado a menudo gas combustible, se conduce a la parte de cátodo de la pila, desde donde se extrae el gas de producto de la electrolisis. La parte de ánodo de la pila se denomina también lado de oxígeno, porque en este lado se produce oxígeno.

15 La presente invención se refiere a un proceso para producir monóxido de carbono (CO) a partir de dióxido de carbono (CO₂) en una célula de electrolisis de óxido sólido (SOEC) o pila de SOEC, en el que se conduce CO₂ al lado de combustible de la pila con una corriente aplicada y se transporta el oxígeno en exceso al lado de oxígeno de la pila, usando opcionalmente aire o nitrógeno para lavar el lado de oxígeno, y en el que la corriente de producto de la SOEC, que contiene CO mezclado con CO₂, se somete a un proceso de separación.

20 Se conoce que el CO puede producirse a partir de CO₂ mediante electrolisis. Así, el documento US 2007/0045125 A1 describe un método para preparar gas de síntesis (gas de síntesis que comprende monóxido de carbono e hidrógeno) a partir de dióxido de carbono y agua usando una célula electroquímica que conduce sodio. El gas de síntesis también se produce mediante la electrolisis conjunta de dióxido de carbono y vapor en una célula de electrolisis de óxido sólido.

25 El documento US 8.138.380 B2 describe un método medioambientalmente beneficioso de producción de metanol mediante la conversión reductora de dióxido de carbono, incluyendo dicho método una etapa en la que se reduce dióxido de carbono recirculado a monóxido de carbono en una célula electroquímica.

30 Por el documento US 2008/0023338 A1 se conoce un método para producir al menos un componente de gas de síntesis mediante electrolisis a alta temperatura. Los componentes de gas de síntesis hidrógeno y monóxido de carbono pueden formarse mediante la descomposición de dióxido de carbono y agua o vapor en una célula de electrolisis de óxido sólido para formar monóxido de carbono e hidrógeno, una porción de los cuales puede hacerse reaccionar con dióxido de carbono para formar monóxido de carbono utilizando la denominada reacción de desplazamiento de agua-gas (WGS) inversa.

35 El documento US 2012/0228150 A1 describe un método de descomposición de CO₂ en C/CO y O₂ en un proceso continuo usando electrodos de ferritas deficientes en oxígeno (ODF) integradas con un electrolito de YSZ. Los electrodos de ODF pueden mantenerse activos aplicando un pequeño sesgo de potencial a través de los electrodos. El CO₂ y el agua también pueden someterse a electrolisis simultáneamente para producir gas de síntesis (H₂ + CO) y O₂ de manera continua. De ese modo, el CO₂ puede transformarse en una fuente de combustible valiosa permitiendo un uso neutro de CO₂ de combustibles hidrocarbonados.

45 El documento US 2011/0253551 se refiere a un método y un aparato para producir un producto que contiene CO, en los que los lados de cátodo y de ánodo de un dispositivo de separación de oxígeno accionado eléctricamente se ponen en contacto con CO₂ y un agente reductor, respectivamente. El CO₂ se reduce a CO a través de ionización de oxígeno, y el agente de reducción disminuye la presión parcial de oxígeno en el lado de ánodo para accionar parcialmente el transporte de iones oxígeno dentro del dispositivo a través del consumo del oxígeno y también para suministrar calor. La disminución de la presión parcial de oxígeno reduce el voltaje, y por tanto tiene que aplicarse potencia eléctrica al dispositivo, y se suministra el calor para calentar el dispositivo hasta la temperatura de funcionamiento y para reducir el CO₂ que se produce en el lado de cátodo.

50 El documento US 2008/0023338 da a conocer una electrolisis de SOEC de alta temperatura (de aproximadamente 500 a 1200°C) para la producción de gas de síntesis, en la que los componentes de gas de síntesis H₂ y CO se forman mediante la descomposición de CO₂ y H₂O o vapor. Uno o más de los componentes para el proceso, tales como vapor, energía o electricidad, pueden proporcionarse usando una fuente de energía nuclear.

55 J.B. Hansen *et al.*: "Production of Sustainable Fuels by Means of Solid Oxide Electrolysis", ECS Transactions 35(1), 2941-2948 (2011) tiene su foco principal en la producción de combustibles sostenibles mediante un funcionamiento de SOEC presurizado. Esta opción es atractiva porque se considera más eficiente para generar la presión de gas de síntesis requerida evaporando agua y hacer funcionar la SOEC a presión que comprimir el gas de síntesis aguas abajo de la pilas.

60 En el documento WO 2013/131778, que pertenece al solicitante, se da a conocer un aparato para la producción de CO de alta pureza, haciendo posible dicho aparato producir CO a un coste bajo sin tener que usar técnicas criogénicas. Más específicamente, se vuelve técnica y económicamente factible producir CO de alta pureza en pequeñas cantidades, por ejemplo, en el sitio de consumo o en centros de distribución locales.

Finalmente, el documento US 8.366.902 B2 describe métodos y sistemas para producir gas de síntesis utilizando calor de la conversión termoquímica de un combustible carbonáceo para respaldar la descomposición de agua y/o dióxido de carbono usando una o más células de electrolisis de óxido sólido. La descomposición simultánea de dióxido de carbono y agua o vapor mediante una o más células de electrolisis de óxido sólido puede emplearse para producir hidrógeno y monóxido de carbono.

Además de las patentes y solicitudes de patente mencionadas anteriormente, el concepto de someter a electrolisis CO_2 en células de electrolisis de óxido sólido se describe en "Modeling of a Solid Oxide Electrolysis Cell for Carbon Dioxide Electrolysis", una publicación de Meng Ni de la Universidad Politécnica de Hong Kong, y también por Sune Dalgaard Ebbesen y Mogens Mogensen en un artículo titulado "Electrolysis of Carbon Dioxide in Solid Oxide Electrolysis Cells", *Journal of Power Sources* 193, 349-358 (2009).

Específicamente, la presente invención se refiere a un proceso para producir monóxido de carbono (CO) a partir de dióxido de carbono (CO_2) en una pila de células de electrolisis de óxido sólido (SOEC), en el que se conduce CO_2 al lado de combustible de la SOEC con una corriente aplicada, y en el que el contenido de CO en la salida de la pila de SOEC es del 20-80% en peso, comprendiendo además dicho proceso:

calentar el gas de entrada en el lado de combustible por medio de una unidad de calentamiento, para suministrar calor a la SOEC, siendo la temperatura de funcionamiento de dicha unidad de calentamiento al menos la temperatura de funcionamiento de la pila de células menos 50°C , preferiblemente al menos la temperatura de funcionamiento de la pila de células, y

calentar el gas de entrada en el lado de oxígeno por medio de una unidad de calentamiento, para suministrar calor a la SOEC, siendo la temperatura de funcionamiento de dicha unidad de calentamiento al menos la temperatura de funcionamiento de la pila de células menos 50°C , preferiblemente al menos la temperatura de funcionamiento de la pila de células, en el que

- se mantiene una temperatura de funcionamiento adecuada para la SOEC con intercambiadores de calor de efluente de alimentación incorporados tanto en el lado de oxígeno como en el lado de combustible de la SOEC, y
- se recircula el dióxido de carbono desde una unidad de separación de gases, que todavía contiene algo de monóxido de carbono, al lado de combustible de la SOEC y se liga a la corriente de alimentación de CO_2 aguas arriba de una unidad de purificación de gas de alimentación.

El principio subyacente a la presente invención consiste en conducir CO_2 al lado de combustible de una SOEC con una corriente aplicada para convertir CO_2 en CO y transportar el exceso de oxígeno al lado de oxígeno de la SOEC. Puede usarse aire, nitrógeno o dióxido de carbono para lavar el lado de oxígeno. El lavado del lado de oxígeno de la SOEC tiene dos ventajas, más específicamente (1) la reducción de la concentración de oxígeno y los efectos corrosivos relacionados y (2) la provisión de medios para alimentar energía a la SOEC, haciéndola funcionar de manera endotérmica. La corriente de producto de la SOEC contiene CO y CO_2 mezclados, lo que se conduce a un proceso de separación tal como adsorción por oscilación de presión (PSA), adsorción por oscilación de temperatura (TSA), separación por membrana, separación criogénica o tecnología de lavador químico de líquidos, tal como lavado con N-metil-dietanolamina (MDEA).

La PSA es especialmente adecuada para la producción de CO de alta pureza según la presente invención. El dióxido de carbono es la impureza más abundante. Sin embargo, debido a impurezas en la alimentación de CO_2 o debido a un escape en la unidad de SOEC, pueden estar presentes cantidades traza de N_2 y H_2 en el gas de alimentación a la unidad de PSA.

Con el fin de eliminar dióxido de carbono, puede usarse una adsorción que comprende al menos dos columnas de adsorción, que contienen cada una adsorbentes que presentan propiedades de adsorción selectiva hacia el dióxido de carbono, para eliminar el CO_2 de la mezcla de gases. Esta realización se muestra en la Fig. 15. Además, puede emplearse una segunda etapa de adsorción para eliminar adicionalmente dióxido de carbono además de otros contaminantes tales como nitrógeno. Esta etapa de adsorción comprende al menos dos columnas de adsorción, que contienen cada una adsorbentes que presentan propiedades de adsorción selectiva hacia el monóxido de carbono. Una etapa de adsorción de este tipo puede usarse sola o como segunda etapa en combinación con la etapa de adsorción mencionada anteriormente selectiva hacia el CO_2 . Los adsorbentes que son selectivos con respecto a la adsorción de monóxido de carbono incluyen carbono activado, zeolitas naturales, zeolitas sintéticas, poliestireno o mezclas de los mismos. En particular, la adición de haluros de cobre o aluminio a cualquiera de los materiales mencionados anteriormente para introducir iones cobre monovalentes y/o aluminio trivalente sobre los materiales es beneficiosa con respecto a la selectividad y capacidad de monóxido de carbono. Opcionalmente, la adición de Cu o Al puede combinarse con impregnación de carbono sobre el portador para conservar la fase de oxidación de Cu y Al. Además, en el caso de un material de zeolita, pueden introducirse iones cobre en el material de zeolita mediante intercambio iónico para aumentar la selectividad y capacidad de monóxido de carbono.

Este principio básico de la invención se ilustra en la Fig. 2. Diversas realizaciones del proceso según la invención aparecerán a partir de la siguiente descripción detallada de la invención.

En el diseño anterior según el principio básico de la invención, hay un riesgo significativo de que pueda escaparse gas del lado de oxígeno al lado de combustible de la SOEC. En el caso de que se use aire en el lado de oxígeno, el oxígeno se consume rápidamente en el lado de combustible a medida que el monóxido de carbono reacciona con oxígeno para formar dióxido de carbono. Esto puede ocurrir de manera espontánea a las temperaturas de funcionamiento elevadas usadas en la célula (normalmente por encima de 700°C) o en el Ni que está presente como parte del lado de combustible.

Un problema más grave es que también puede escaparse nitrógeno al lado de combustible, y el N₂ es difícil de separar de manera efectiva del CO en el proceso de purificación aguas abajo que, como se ha mencionado, usa PSA, TSA, separación por membrana, separación criogénica o tecnología de lavador químico de líquidos, tal como lavado con N-metil-dietanolamina (MDEA). Esto significa que es difícil de obtener CO de alta pureza. Sin embargo, si se usa CO₂ en el lado de oxígeno en lugar de aire, este problema se mitiga y los gases presentes en el sistema se restringen a solo CO, CO₂ y O₂.

El proceso de electrolisis en la SOEC requiere una temperatura de funcionamiento de entre 650 y 850°C. Dependiendo de las condiciones de funcionamiento específicas, la configuración de la pila y la integridad de la pila, la operación global puede consumir calor (es decir ser endotérmica), puede ser termoneutra o puede generar calor (es decir ser exotérmica). Cualquier operación llevada a cabo a temperaturas altas de este tipo conduce también a una pérdida de calor significativa. Esto significa que normalmente requerirá calentamiento externo para alcanzar y mantener la temperatura de funcionamiento deseada.

Cuando la operación se lleva a cabo a una corriente suficientemente grande en la pila de SOEC, eventualmente se generará el calor necesario, pero al mismo tiempo aumentará la degradación de la pila. Por tanto, en otra realización del proceso se usan calentadores externos para calentar el gas de entrada en el lado de oxígeno y el lado de combustible con el fin de suministrar calor a la pila de SOEC, mitigando de ese modo este problema. Tales calentadores externos son también útiles durante el arranque, ya que pueden proporcionar calor para ayudar a la SOEC a alcanzar su temperatura de funcionamiento. Las temperaturas de gas de alimentación adecuadas estarían alrededor de 700 a 850°C. Los calentadores externos pueden ser eléctricos, pero también pueden usarse calentadores externos alimentados con gas o líquido. El diseño de aparato correspondiente a esta realización del proceso se ilustra en la Fig. 3.

Además de usar calentadores de gas de entrada para obtener la temperatura de funcionamiento necesaria, el gas de escape caliente en el lado de oxígeno y el lado de combustible se utiliza para calentar el gas de entrada. Esto permite mantener una temperatura de funcionamiento adecuada para la SOEC y al mismo tiempo reducir la carga sobre los calentadores. Por tanto, incorporando un intercambiador de calor de efluente de alimentación tanto en el lado de oxígeno como en el lado de combustible se mitigan adicionalmente los problemas relacionados con el funcionamiento a alta temperatura y la pérdida de calor. Según la naturaleza del funcionamiento de la SOEC, se transfiere masa (O₂) del lado de combustible al lado de oxígeno, lo que conduce a una limitación de la temperatura máxima que puede alcanzarse en el intercambiador de calor de efluente de alimentación en el lado de combustible solo. Como consecuencia de esto, habrá un aumento de masa a través de la SOEC en el lado de oxígeno, lo que conduce a la creación de un exceso de calor en la corriente de salida de oxígeno de SOEC. Esto conduce a su vez también a un exceso de calor en la corriente de salida del intercambiador de calor de efluente de alimentación en el lado de oxígeno. Por tanto, con el fin de utilizar este calor en exceso en el lado de oxígeno, se implementa un tercer intercambiador de calor de efluente de alimentación, transfiriendo dicho tercer intercambiador de calor calor del lado de salida caliente del intercambiador de calor de efluente de alimentación en el lado de oxígeno a la entrada fría del intercambiador de calor de efluente de alimentación en el lado de combustible. Usando traceado eléctrico en combinación con aislamiento de alta temperatura en las tuberías de conexión entre los calentadores y los intercambiadores de calor, así como entre los intercambiadores de calor, los calentadores y la pila, puede conservarse adicionalmente el nivel de temperatura deseado en la pila de SOEC. El diseño de aparato correspondiente a esta realización del proceso se ilustra en la Fig. 4.

Debido a la transferencia de iones oxígeno del lado de combustible al lado de oxígeno del sistema de SOEC, la masa térmica de los flujos de entrada y salida de combustible/oxígeno será diferente cuando se realice la electrolisis. Como esta diferencia variará con el flujo de oxígeno, que es proporcional a la corriente (posiblemente cambiante), en general no es posible recuperar todo el calor de los gases de salida de SOEC para todas las condiciones de funcionamiento ilustradas en la Fig. 4. Como alternativa efectiva en cuanto al calor, puede usarse la configuración mostrada en la Fig. 5. En este caso, no se usa ningún lavado en el lado de oxígeno y se proporciona el gas de alimentación (CO₂) mediante dos flujos controlados individualmente. Un flujo (a) comparte un intercambiador de calor (A) con el flujo de salida del lado de combustible de SOEC, y el otro flujo (b) comparte un intercambiador de calor (B) con el flujo de salida del lado de oxígeno de la SOEC. Ajustando los flujos (a) y (b) al tiempo que se mantiene la entrada total deseada (a + b), es posible garantizar masas térmicas iguales de las entradas a los dos intercambiadores de calor. Esto hace posible obtener una recuperación ideal del calor de la SOEC para todas las condiciones de producción de CO deseadas (por ejemplo, variaciones de la tasa de producción de CO y la relación de CO/CO₂ en el gas de salida combustible).

La introducción de intercambiadores de calor de efluente de alimentación aumenta la eficiencia con respecto al consumo de energía de la planta, y también reduce enormemente la carga sobre los calentadores de alta temperatura. Sin embargo, con respecto a la tasa de enfriamiento en el caso de una avería o parada de la planta, los intercambiadores de calor de efluente de alimentación se ralentizarán y restringirán la tasa máxima de enfriamiento mediante la inserción de gases fríos en las entradas de alimentación y de purga. Con el fin de mitigar la degradación de SOEC durante la avería o parada, es beneficioso ser capaz de controlar la tasa de enfriamiento estrechamente. En particular, es deseable un enfriamiento rápido cuando se usa protección de ánodo eléctrica (EAP) durante un fallo de corriente, cuando la protección eléctrica está proporcionada por una reserva de batería. En este caso, la pila debe enfriarse hasta una temperatura por debajo de la temperatura de oxidación del cátodo/níquel (por ejemplo, 400°C) antes de usar la reserva de batería.

Con el fin de controlar la tasa de enfriamiento de SOEC de manera precisa y con un mayor grado de libertad, está diseñado un punto de conexión entre el calentador de alta temperatura y la SOEC, en el que puede añadirse un medio de enfriamiento tal como aire, N₂ o CO₂ al sistema y por tanto puede aumentarse la tasa de enfriamiento y controlarse independientemente. Este punto de conexión puede introducirse en el lado de ánodo, así como en el lado de cátodo de la SOEC.

De la misma manera que puede ser deseable un enfriamiento rápido, también puede haber muchas aplicaciones en las que sería deseable ser capaz de calentar el sistema rápidamente hasta la temperatura de funcionamiento de la pila. Esto puede conseguirse, por ejemplo, enviando un flujo relativamente grande de gases calientes a través de la pila. Para aumentar el influjo de calor más allá del nivel de potencia de los calentadores de núcleo de SOEC, puede ser ventajoso usar calentadores externos conectados a flujos de gas (grandes) independientes tal como se muestra en la Fig. 6. Para evitar un daño a la pila, pueden controlarse el flujo y la temperatura de los calentadores externos, por ejemplo, para mantener el gradiente de temperatura a través de la pila por debajo de un nivel especificado dado.

Las conexiones de gas para los flujos de calentamiento y de enfriamiento pueden ser idénticas.

El intercambiador de calor de efluente de alimentación empleado en el lado de cátodo de la SOEC puede estar sujeto a corrosión debido a la formación de carbono en la atmósfera rica en monóxido de carbono presente en este lado. Este tipo de corrosión se conoce generalmente como pulverización metálica, y puede mitigarse eligiendo un material o recubrimiento apropiado con respecto al intercambiador de calor y a las condiciones del intercambiador de calor. Una solución alternativa para el problema de la pulverización metálica es simplemente enfriar bruscamente el gas que procede del lado de cátodo de la SOEC hasta una temperatura de alrededor de 400-600°C, a la que la pulverización metálica se inhibe cinéticamente. El enfriamiento brusco debe realizarse con un gas inerte tal como N₂, H₂O, pero lo más preferiblemente con CO₂. El intercambiador de calor de efluente de alimentación está todavía en servicio, pero utilizando ahora el calor de un intervalo de temperatura dentro de 400-600°C, lo más preferiblemente dentro de 400-550°C, en lugar de desde la temperatura de funcionamiento de SOEC. Esto reduce obviamente la eficiencia global de la planta con respecto al calor y al consumo de CO₂, pero sí mitiga el problema de la pulverización metálica y es una alternativa a usar materiales más exóticos en el lado de cátodo; véase la Fig. 7.

En la etapa de purificación de gas, en la que se separa CO de CO₂ (usando, por ejemplo, una unidad de adsorción por oscilación de presión), es un hecho inherente que algo del CO seguirá al CO₂ en la separación de gases. Al recircular esta mezcla de CO y CO₂, puede obtenerse una utilización aumentada de la materia prima y por tanto un rendimiento aumentado con respecto a CO. Con el fin de evitar una acumulación de componentes inertes no deseados, tiene que imponerse una corriente de purga a la corriente de recirculación. Esta corriente de purga debe hacerse pasar a un oxidador catalítico para oxidar CO a CO₂ o a un oxidador térmico antes de alcanzar el entorno circundante.

En esta invención, la unidad de SOEC junto con los precalentadores en el lado de cátodo y el lado de ánodo, así como los intercambiadores de calor de efluente de alimentación situados directamente aguas abajo de la unidad de SOEC comprenden una entidad denominada núcleo de SOEC. Este núcleo está encapsulado y aislado térmicamente frente al entorno para mitigar la pérdida de calor de y los gradientes térmicos dentro de estas unidades que están funcionando a altas temperaturas.

En el caso de escape de CO de las unidades dentro del núcleo de SOEC o de los tubos que conectan las unidades dentro del núcleo de SOEC, la envuelta de núcleo puede estar conectada a la línea de purga de PSA con el fin de garantizar que cualquier escape de CO se oxide a CO₂ en la unidad de oxidación. Para mitigar adicionalmente el escape de CO al entorno, la corriente de salida del lado de oxígeno (lado de ánodo) de la SOEC también se conduce a la unidad de oxidación para garantizar que cualquier escape de CO al lado de oxígeno del sistema también se oxida a CO₂; véase la Fig. 8.

Como alternativa, pueden establecerse unidades de oxidación independientes para la purga del núcleo de SOEC y para la salida de lado de oxígeno de la unidad de SOEC. Alternativamente, estas dos corrientes también pueden compartir una unidad de oxidación común.

En el caso de una unidad de oxidación catalítica, esta unidad de oxidación catalítica incluiría un reactor de oxidación catalítica que utiliza un catalizador. Dicho catalizador comprende un catalizador de metal noble, tal como Pt o Pd combinado opcionalmente con V_2O_5 y WO_3 sobre un portador de TiO_2 o de alúmina, y el catalizador funciona a temperaturas por encima de 100°C , preferiblemente entre 150 y 250°C .

En general, la fuente de CO_2 está disponible a presión elevada, mientras que la SOEC funciona cerca de presión atmosférica. Con respecto a la recirculación, al disponer un compresor entre la SOEC y el proceso de separación, tal como adsorción por oscilación de presión (PSA), se omite la necesidad de un compresor de recirculación. El diseño de aparato correspondiente a esta realización del proceso se ilustra en la Fig. 9.

Además de la purificación de la corriente de salida de producto de la SOEC, también puede ser necesario purificar el gas de alimentación de CO_2 en el lado de combustible. Se usan adsorbentes o absorbentes aguas arriba de la SOEC para eliminar contaminantes no deseados en el gas. Se sabe que especies de azufre y siloxanos en particular, pero también otros contaminantes, tales como halógenos e hidrocarburos superiores (por ejemplo, benceno), contaminan las células de óxido sólido. Tales compuestos pueden absorberse, por ejemplo, con carbono activo o absorbentes a base de alúmina, ZnO , Ni o Cu , tal como Topsoe HTZ-51, Topsoe SC-101 y Topsoe ST-101. La Fig. 10 muestra un diseño de aparato correspondiente al mostrado en la Fig. 9, pero con una unidad de purificación de gas de alimentación añadida.

La formación de carbono también puede suprimirse mediante la adición de H_2S . Normalmente se considera que tanto la formación de carbono como la pulverización metálica tienen lugar a través de las siguientes reacciones:



y



Una adición de H_2S no afecta al potencial termodinámico para la pulverización metálica, pero calma las superficies metálicas de modo que se bloquean los sitios en los que tendrían lugar las reacciones de formación de carbono.

En el caso de usar SOECs para la producción de CO , un alto grado de conversión de CO_2 a CO puede dar como resultado una composición de gas, con la que hay un potencial de formación de carbono a partir de la reacción de Boudouard, y en el caso de la producción conjunta de H_2 y CO puede haber un potencial para la formación de carbono a partir de la reacción de Boudouard y a partir de la reducción de CO . En particular, una distribución de flujo y una densidad de corriente irregulares, etc., pueden provocar una variación local del contenido de CO por encima del límite de potencial para la formación de carbono.

La adición de H_2S a la corriente de alimentación hasta un nivel de H_2S de entre 50 ppb y 2 ppm, lo más preferiblemente entre 100 ppb y 1 ppm, suprimiría de manera efectiva la formación de carbono en la pila de SOEC, es decir en el cátodo que contiene Ni , y también protegería el equipamiento aguas abajo frente a los ataques por pulverización metálica. El nivel relativamente bajo mencionado anteriormente es suficiente para suprimir la formación de carbono, y al mismo tiempo no provoca ningún efecto perjudicial sobre el rendimiento de la pila de SOEC.

El H_2S puede añadirse al gas de alimentación justo aguas abajo de la unidad de purificación de gas de alimentación para proteger la SOEC y el equipamiento aguas abajo frente a la formación de carbono y la pulverización metálica. Como alternativa, el H_2S puede añadirse justo aguas abajo de la SOEC para proteger solo el equipamiento aguas abajo frente a la pulverización metálica. Esta realización de la invención se ilustra en la Fig. 13.

Para eliminar el azufre del gas de producto pueden usarse los mismos adsorbentes que se usan para la purificación de gas de alimentación, es decir carbono activo o adsorbentes a base de alúmina, ZnO , Ni o Cu , tal como Topsoe HTZ-51, Topsoe SC-101 y Topsoe ST-101. La unidad de purificación se sitúa preferiblemente entre el compresor de gas de producto y la unidad de purificación de producto.

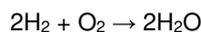
El principio básico para la purificación de gas de alimentación es la quimisorción de los compuestos de azufre sobre los sitios activos de los materiales mencionados anteriormente. Sin embargo, en el caso de Ni y Cu estos tienen que permanecer en estado reducido con el fin de mantener su rendimiento con respecto a la purificación de gas de alimentación. Sin embargo, debe indicarse que el CO_2 puro es en esencia un entorno oxidante, y por tanto existe un riesgo de oxidación con respecto a Cu y Ni . El riesgo de oxidación depende de la temperatura de funcionamiento, pero, por ejemplo, el Cu distribuido por un portador de alta área superficial también puede oxidarse a temperaturas cercanas a temperatura ambiental.

También es esencial garantizar condiciones reductoras en el lado de alimentación, teniendo que mantenerse el ánodo que contiene Ni en un estado reducido en todo momento para temperaturas por encima de 400°C .

En resumen, es deseable garantizar condiciones reductoras con respecto a la purificación de gas de alimentación y también con respecto a la integridad de la SOEC. Esto puede llevarse a cabo recirculando CO desde la SOEC.

5 Sin embargo, para obtener un sistema que no dependa de una corriente de recirculación, una adición de pequeñas cantidades de H₂ es una solución más práctica desde un punto de vista operativo, ya que el almacenamiento *in situ* de CO proporciona a menudo retos con respecto a las precauciones de seguridad debido a la naturaleza peligrosa de este gas. Esta realización de la invención se ilustra en la Fig. 14 a y b.

10 Con el fin de evitar la complicación del proceso de purificación de producto (PSA, TSA, separación por membrana, separación criogénica o tecnología de lavador químico de líquidos), el H₂ puede eliminarse mediante oxidación selectiva de hidrógeno:



15 El agua formada se separa fácilmente usando enfriamiento y condensación. Esto hará posible usar H₂ en cualquier operación de SOEC en la que el producto objetivo sea CO.

20 El H₂ se oxida a través de catalizadores de oxidación a una temperatura menor que el CO. El nivel de temperatura aplicable depende del catalizador. Puede esperarse que un catalizador de Pd o Pt oxide el H₂ a niveles de temperatura de desde temperatura ambiental hasta 70°C, mientras que se necesitan temperaturas por encima de los 150°C para oxidar el CO. Al añadir un nivel estequiométrico del O₂ requerido para oxidar el H₂ presente en el gas y hacer pasar el gas a través de un reactor que contiene un catalizador de oxidación que funciona a una temperatura, en la que el H₂ se oxida selectivamente, la corriente de producto de CO/CO₂ se limpia de manera efectiva de H₂.

25 En la práctica, puede ser conveniente evitar un control estrecho del nivel de H₂ en el gas y una dosificación precisa de O₂, y por tanto puede aplicarse un ligero exceso (por ejemplo, el 10%) de oxígeno y eliminarse el O₂ restante en un segundo reactor de oxidación que funciona a una temperatura por encima de la temperatura de oxidación para CO. Esto garantiza la eliminación total de O₂ y proporciona una seguridad adicional para la eliminación completa de H₂.

30 El O₂ puede extraerse convenientemente de la mezcla de O₂-CO₂ en el lado de ánodo de la SOEC.

Finalmente, con el fin de evitar la penetración de aire ambiental en la pila de SOEC, el compartimento alrededor de la pila puede purgarse con CO₂. Con el propósito de utilizar adicionalmente esta corriente de purga, se instala un calentador para llevar el gas de CO₂ de entrada, utilizado como purga de compartimento, hasta la temperatura de funcionamiento de la pila de SOEC o por encima. Este calentador podría aplicarse, por ejemplo, como calentador radiante, incorporándose el calentador al colector de gas de purga de CO₂, calentando simultáneamente el perímetro físico de la pila y el gas de purga de CO₂ de entrada. En esta configuración, que se muestra en la Fig. 11, el calentador radiante puede reemplazar el calentador de entrada de lado de oxígeno, o alternativamente puede usarse como calentador adicional que se usa para reducir el tiempo para el arranque en frío.

40 Con respecto a la materia prima, la presente invención se centra en aplicaciones, en las que el monóxido de carbono es el producto deseado, pero los principios aplicados y las configuraciones de proceso también son válidos para los casos, en los que una mezcla de CO₂ y vapor comprende la materia prima y una mezcla de hidrógeno y CO es el producto deseado. En todas las realizaciones y ejemplos dados y para el caso de utilizar una mezcla de CO₂ y vapor como materia prima, el vapor seguirá al CO₂ y el H₂ seguirá al gas de producto de CO. Sin embargo, en el enfoque de purificación por PSA de dos etapas descrito anteriormente, la etapa de PSA final separaría el H₂ del CO y por tanto solo es aplicable en casos en los que se desea la separación del H₂ del CO para el proceso aguas abajo. Con respecto a la purificación de gas de producto, el vapor se elimina preferiblemente de la corriente de producto aguas arriba de la unidad de separación de gas de producto.

50 En sistemas grandes se usarán normalmente varias pilas o secciones de pila. En este caso, un problema potencial es que si aparece un escape de pila (por ejemplo, una célula rota) en una pila, esto puede dañar la pila vecina. El mecanismo en este caso es que una grieta en una célula conduce a una combustión espontánea entre los gases de producto producidos y el oxígeno producido. Esto creará un punto caliente alrededor de la grieta, lo que puede crear un estrés térmico que aumente la grieta. Esto a su vez conduce a un punto grande y muy caliente, que puede provocar un estrés térmico también en células vecinas, lo que de nuevo puede conducir a grietas en las células. Eventualmente, esto puede conducir a la destrucción de toda la pila y posiblemente también a la destrucción de pilas vecinas.

60 Para evitar un escenario de este tipo, un diseño de sistema preferido ilustrado en la Fig. 12 hace posible eliminar la corriente de electrolisis selectivamente de pilas averiadas o secciones de pila averiadas. Esto puede hacerse o bien mediante un control individual (suministros de potencia) para cada (sección de) pila o bien usando conmutadores eléctricos que pueden cortocircuitar las pilas o secciones de pila averiadas.

65 Una vez que una pila o una sección de pila se ha desconectado, la concentración del gas de producto deseado en el flujo de gas de producto se reducirá, y por tanto es deseable:

ES 2 820 347 T3

- usar una unidad de separación de gases (por ejemplo, una PSA) con rango dinámico suficiente para manejar estos cambios en las composiciones de gas de producto, y
 - hacer funcionar el sistema en condiciones, en las que la corriente a través de las otras pilas pueda aumentarse cuando se desconecte una (sección de) pila. En este caso, la composición de gas de producto puede volverse más o menos independiente de la avería de una o incluso varias averías de (sección de) pila.
- 5

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un proceso para producir monóxido de carbono (CO) a partir de dióxido de carbono (CO₂) en una pila de células de electrolisis de óxido sólido (SOEC), en el que se conduce CO₂ al lado de combustible de la SOEC con una corriente aplicada, y en el que el contenido de CO en la salida de la pila de SOEC es del 20-80% en peso, comprendiendo además dicho proceso:
- 10 calentar el gas de entrada en el lado de combustible por medio de una unidad de calentamiento, para suministrar calor a la SOEC, siendo la temperatura de funcionamiento de dicha unidad de calentamiento al menos la temperatura de funcionamiento de la pila de células menos 50°C, preferiblemente al menos la temperatura de funcionamiento de la pila de células, y calentar el gas de entrada en el lado de oxígeno por medio de una unidad de calentamiento, para suministrar calor a la SOEC, siendo la temperatura de funcionamiento de dicha unidad de calentamiento al menos la temperatura de funcionamiento de la pila de células menos 50°C, preferiblemente al menos la temperatura de funcionamiento de la pila de células,
- 15 en el que
- se mantiene una temperatura de funcionamiento adecuada para la SOEC con intercambiadores de calor de efluente de alimentación incorporados tanto en el lado de oxígeno como en el lado de combustible de la SOEC, y
 - se recircula el dióxido de carbono desde una unidad de separación de gases, que todavía contiene algo de monóxido de carbono, al lado de combustible de la SOEC y se liga a la corriente de alimentación de CO₂ aguas arriba de una unidad de purificación de gas de alimentación.
- 20
- 25 2.- El proceso según la reivindicación 1, en el que la corriente de producto de la pila de SOEC se somete a un proceso de separación en una unidad de separación, seleccionándose dicha unidad de separación de adsorción por oscilación de presión (PSA), adsorción por oscilación de temperatura (TSA), separación por membrana, separación criogénica y tecnología de lavador químico de líquidos, tal como lavado con N-metil-dietanolamina (MDEA).
- 30 3.- El proceso según la reivindicación 2, en el que la unidad de adsorción por oscilación de presión (PSA) comprende una etapa de adsorción que consiste en dos o más columnas de adsorción, que contienen cada una adsorbentes con propiedades de adsorción selectiva hacia el dióxido de carbono.
- 35 4.- El proceso según la reivindicación 2, en el que la unidad de adsorción por oscilación de presión (PSA) comprende una etapa de adsorción que consiste en dos o más columnas de adsorción, que contienen cada una adsorbentes con propiedades de adsorción selectiva hacia el monóxido de carbono.
- 40 5.- El proceso según la reivindicación 2, en el que la unidad de adsorción por oscilación de presión (PSA) comprende al menos dos etapas de adsorción, de las que la primera etapa comprende dos o más columnas de adsorción, que contienen cada una adsorbentes con propiedades de adsorción selectiva hacia el dióxido de carbono, mientras que la segunda etapa comprende dos o más columnas de adsorción, que contienen cada una adsorbentes con propiedades de adsorción selectiva hacia el monóxido de carbono.
- 45 6.- El proceso según la reivindicación 1, en el que no se usa ningún lavado en el lado de oxígeno y se proporciona gas de alimentación en forma de CO₂ mediante dos flujos controlados individualmente, de los que uno comparte un intercambiador de calor con el flujo de salida del lado de combustible de la pila y el otro comparte un intercambiador de calor con el flujo de salida del lado de oxígeno de la pila.
- 50 7.- El proceso según la reivindicación 1, en el que se controla la tasa de enfriamiento del sistema y en el que se garantiza un enfriamiento rápido hasta por debajo de 300°C en menos de 24 horas a través de la adición de un medio de enfriamiento al sistema en el caso de fallo de corriente.
- 55 8.- El proceso según la reivindicación 7, en el que se sitúa un compresor entre la pila de SOEC y la unidad de purificación.
- 9.- El proceso según la reivindicación 7, en el que se impone una corriente de purga a la corriente de recirculación para evitar una acumulación de componentes inertes no deseados, haciéndose pasar dicha corriente de purga a un oxidador catalítico para oxidar CO a CO₂ o a un oxidador térmico antes de alcanzar el entorno circundante.
- 60 10.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gas que procede del lado de cátodo de la SOEC se enfría bruscamente hasta una temperatura de aproximadamente 400-600°C para evitar la pulverización metálica.
- 65 11.- El proceso según la reivindicación 10, en el que el enfriamiento brusco se lleva a cabo con un gas inerte, tal como N₂, o preferiblemente con CO₂.

ES 2 820 347 T3

- 12.- El proceso según la reivindicación 10, en el que el intercambiador de calor de efluente de alimentación utiliza el calor de un intervalo de temperatura dentro de 400-600°C, preferiblemente dentro de 450-550°C, en lugar de la temperatura de funcionamiento de SOEC con el fin de mitigar la pulverización metálica.
- 5 13.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el H₂S se añade a la corriente de alimentación hasta un nivel de entre 50 ppb y 2 ppm, preferiblemente entre 100 ppb y 1 ppm, para suprimir la formación de carbono en el sistema.
- 10 14.- El proceso según la reivindicación 13, en el que el H₂S se añade al gas de alimentación inmediatamente aguas abajo de la unidad de purificación de gas de alimentación para proteger la pila de SOEC y el equipamiento aguas abajo frente a la formación de carbono y la pulverización metálica.
- 15 15.- El proceso según la reivindicación 13, en el que el H₂S se añade al gas de alimentación inmediatamente aguas abajo de la pila de SOEC para proteger el equipamiento aguas abajo frente a la formación de carbono y la pulverización metálica.
- 20 16.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se añade una unidad de purificación de gas de alimentación que utiliza adsorbentes a base de carbono activo, alúmina, ZnO, Ni o Cu para evitar la contaminación de la SOEC.
- 25 17.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se añaden pequeñas cantidades de H₂ para obtener un sistema que no depende de una corriente de recirculación.
- 30 18.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compartimento alrededor de la pila de SOEC se purga con CO₂, y en el que se instala un calentador para llevar el gas de CO₂ de entrada, utilizado como purga de compartimento, hasta la temperatura de funcionamiento de la pila de SOEC o por encima.
- 19.- El proceso según la reivindicación 18, en el que el calentador se aplica como calentador radiante, que se incorpora al colector de gas de purga de CO₂, calentando simultáneamente el perímetro físico de la pila y el gas de purga de CO₂ de entrada.

Fig. 1

Definiciones

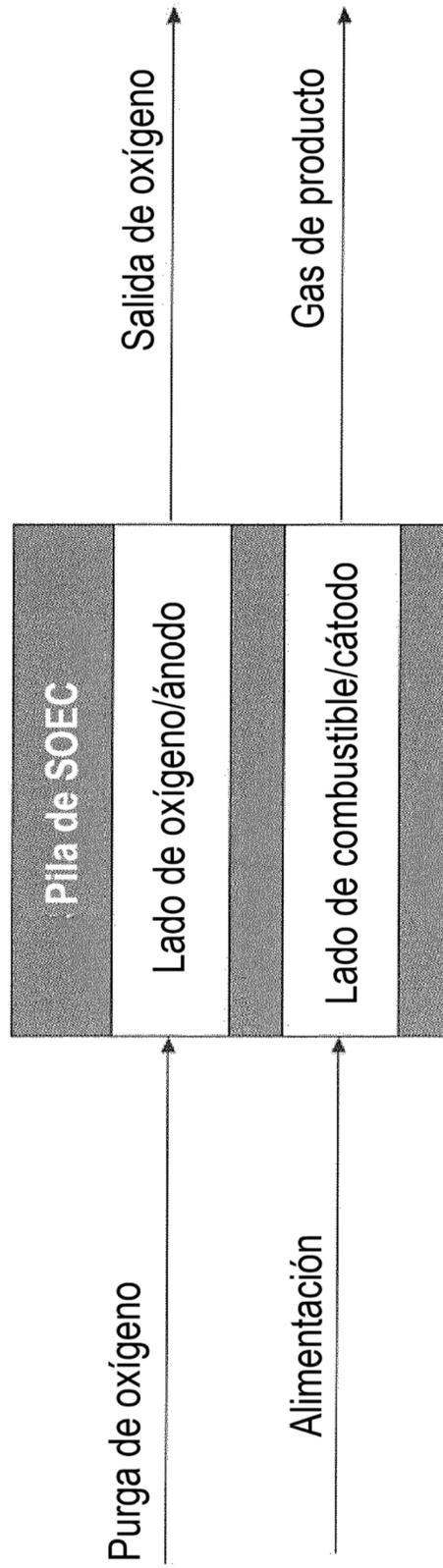


Fig. 2

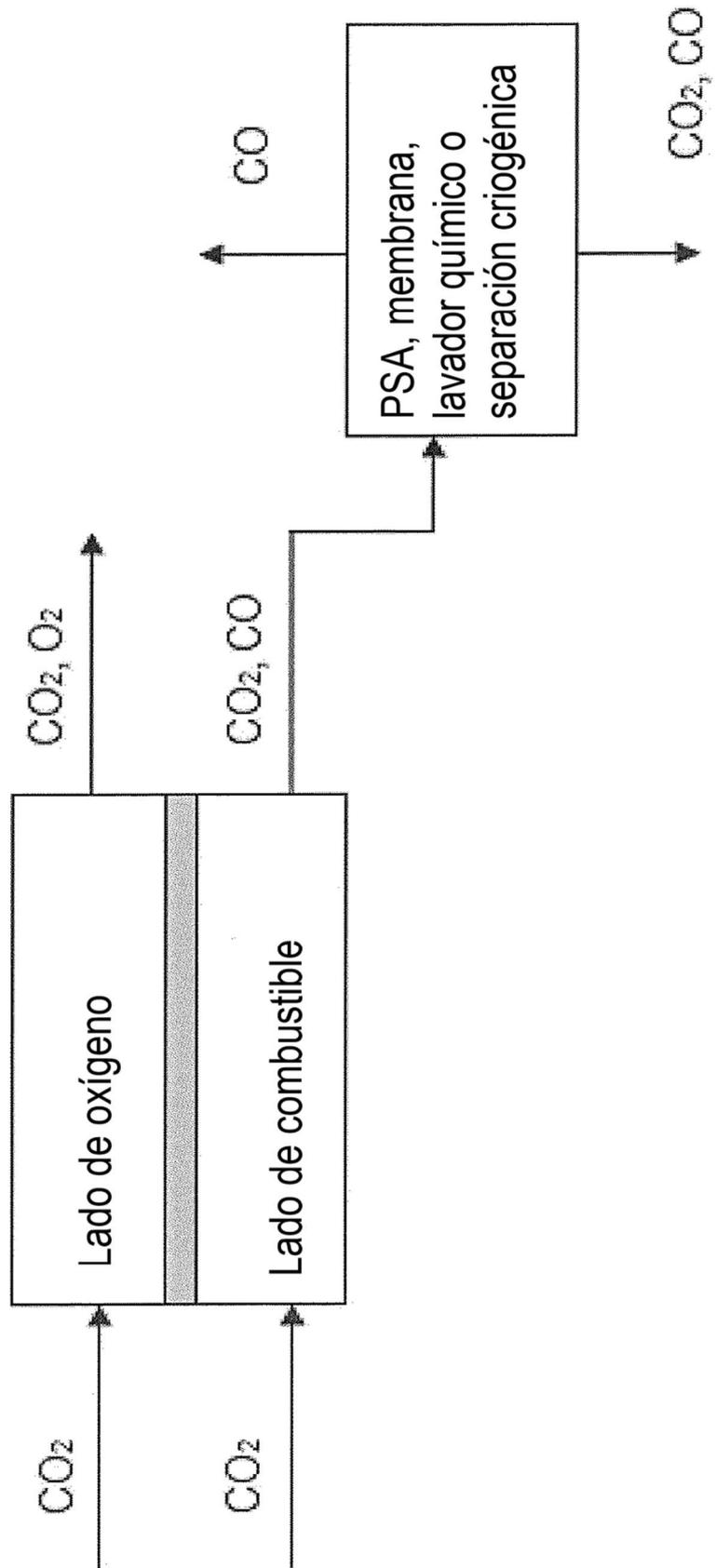


Fig. 3

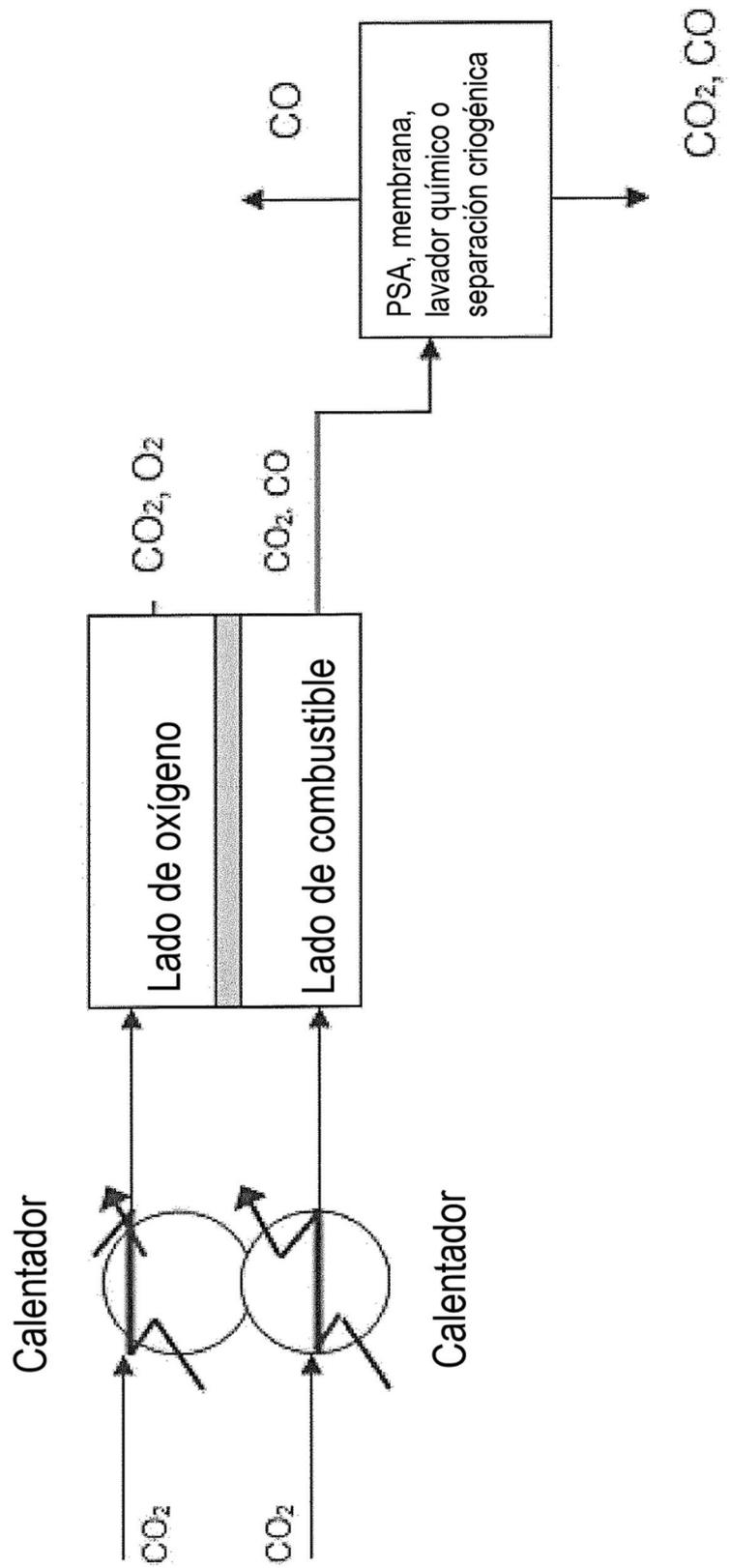


Fig. 4

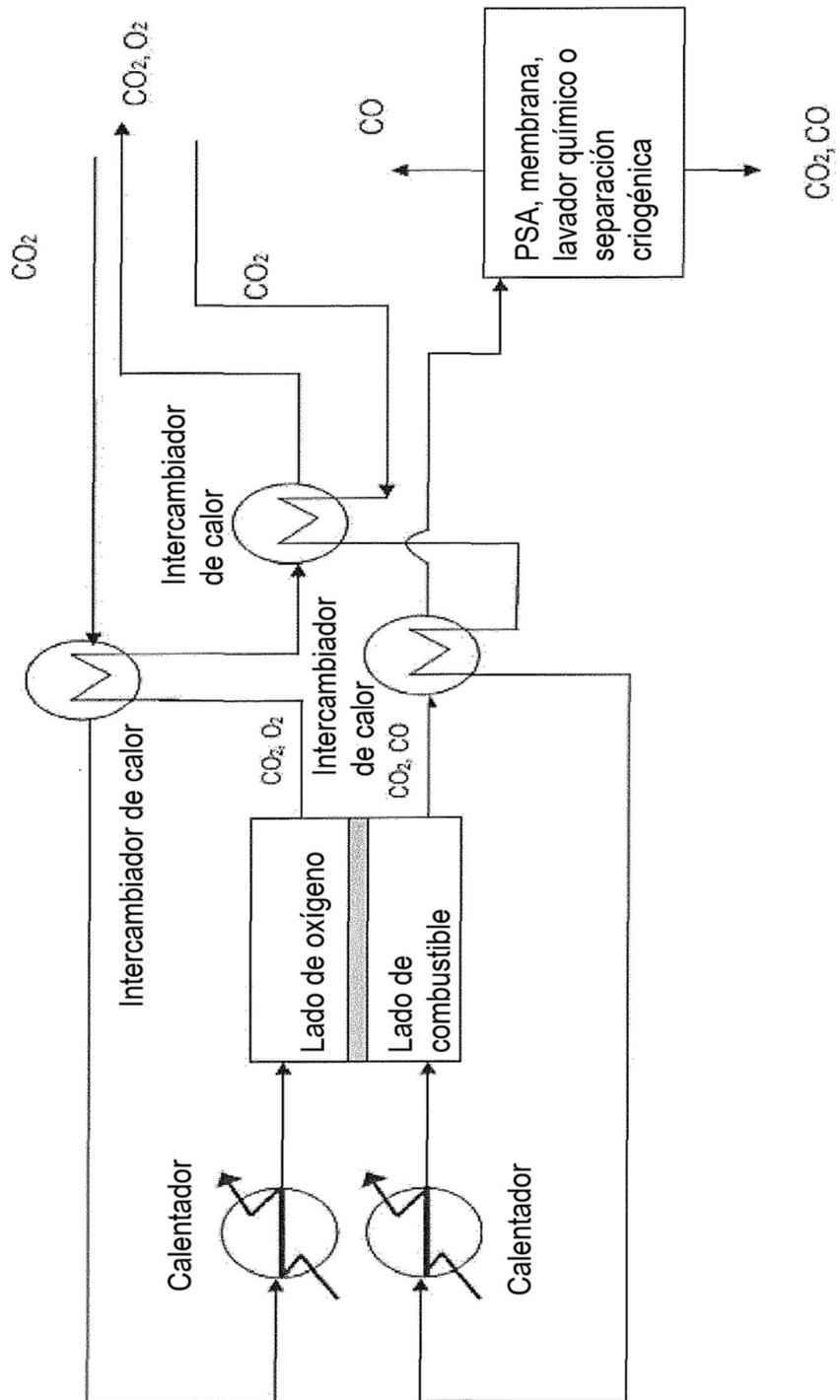


Fig. 5

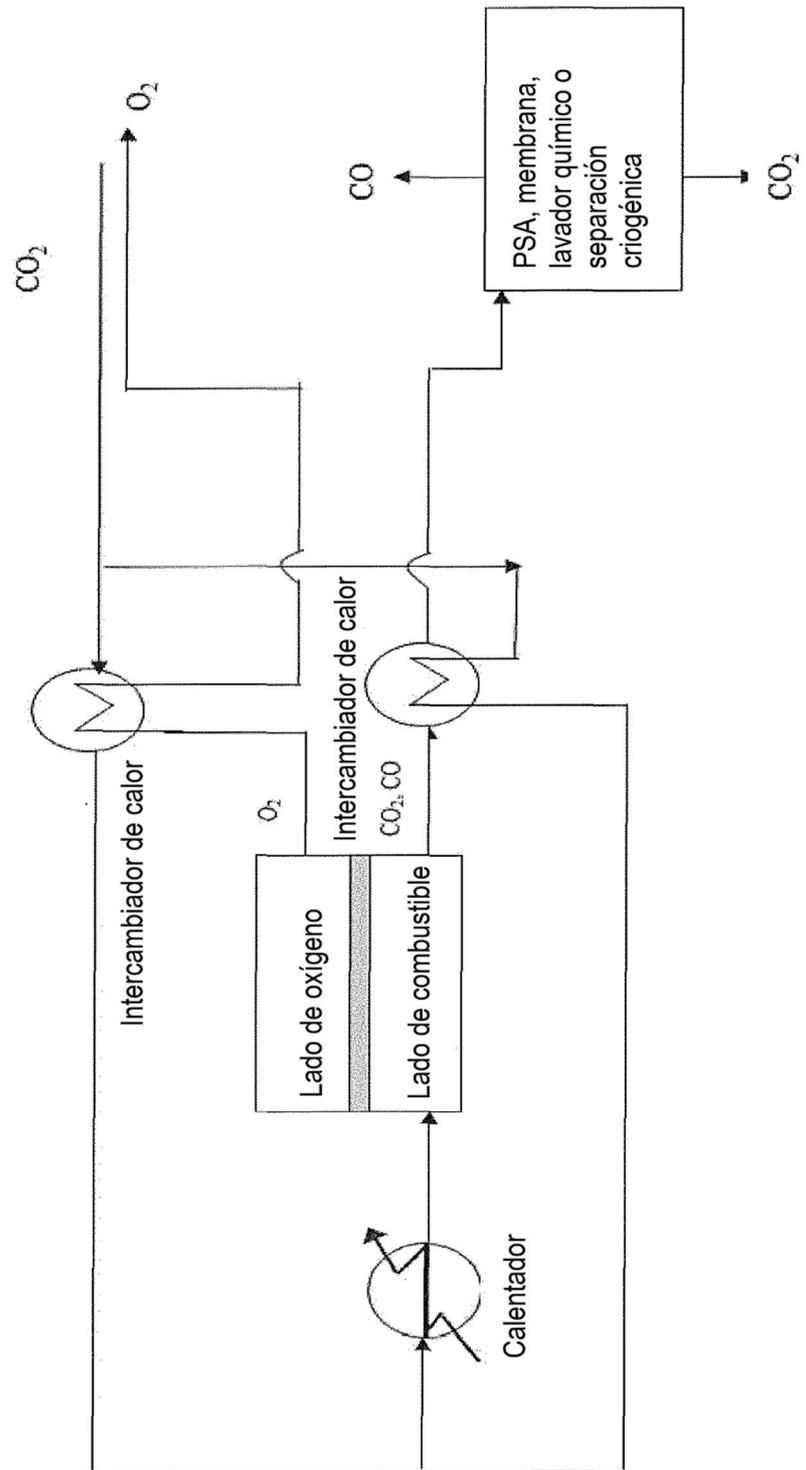


Fig. 6

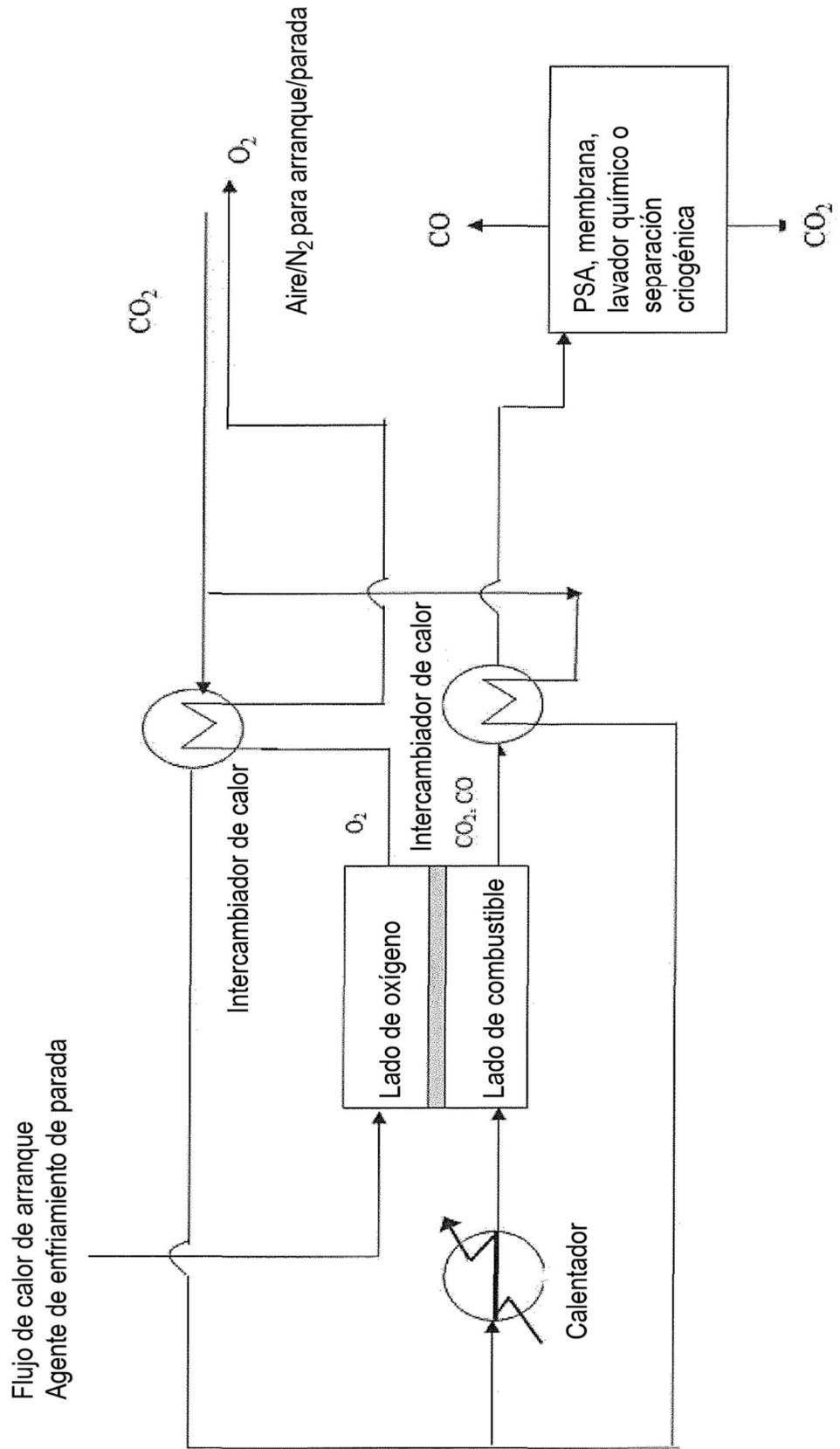


Fig. 7

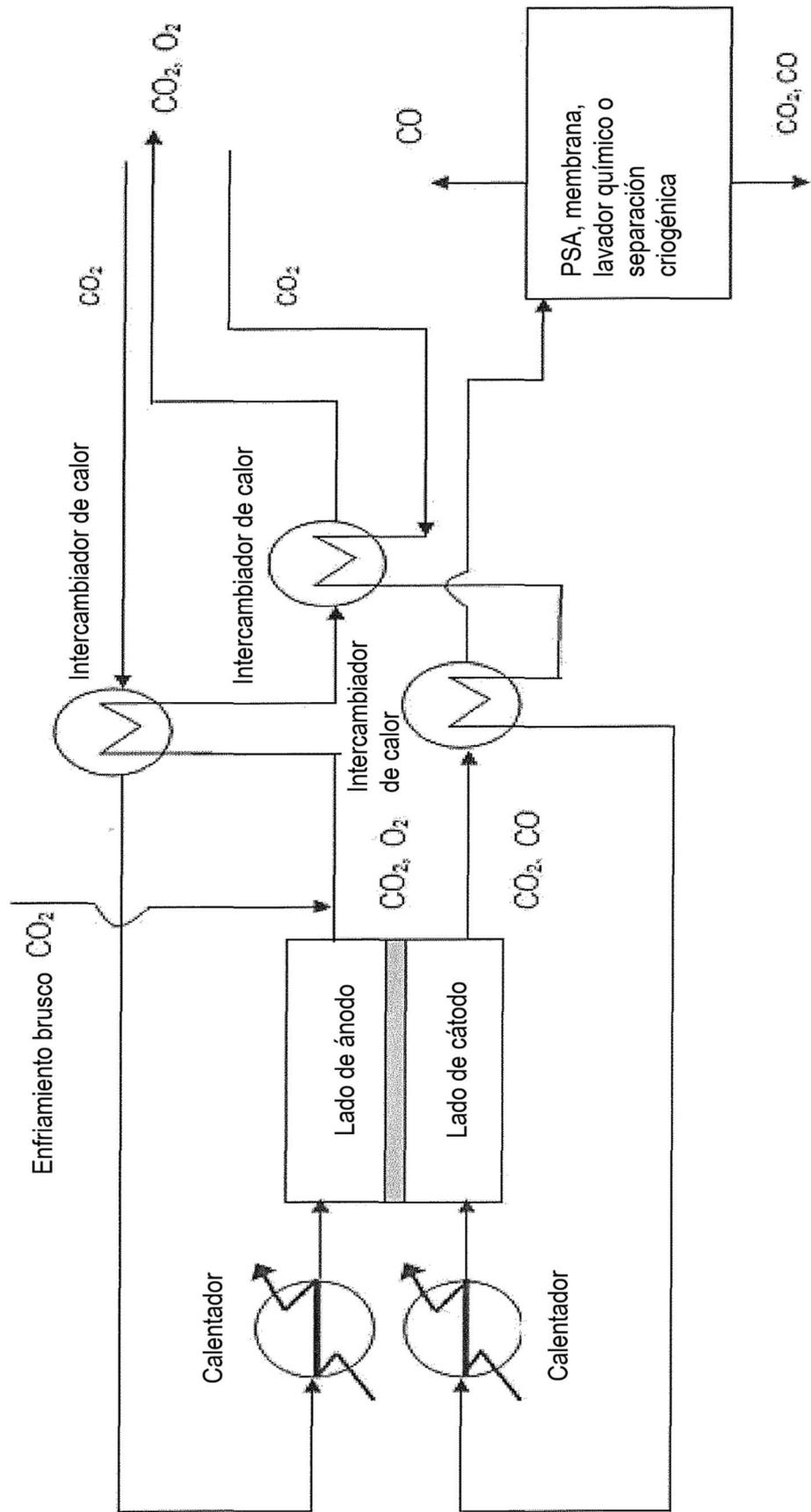


Fig. 8

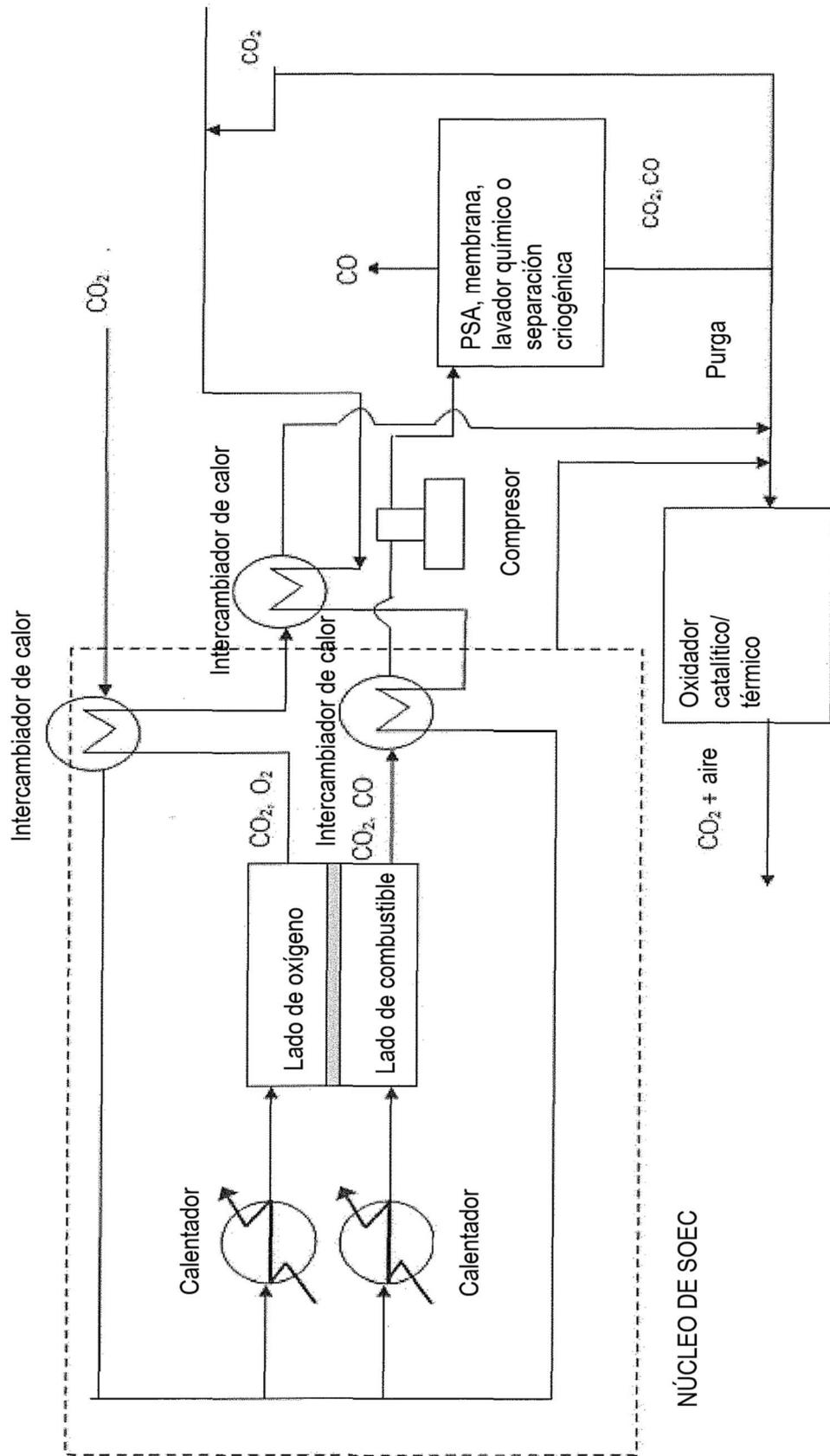


Fig. 9

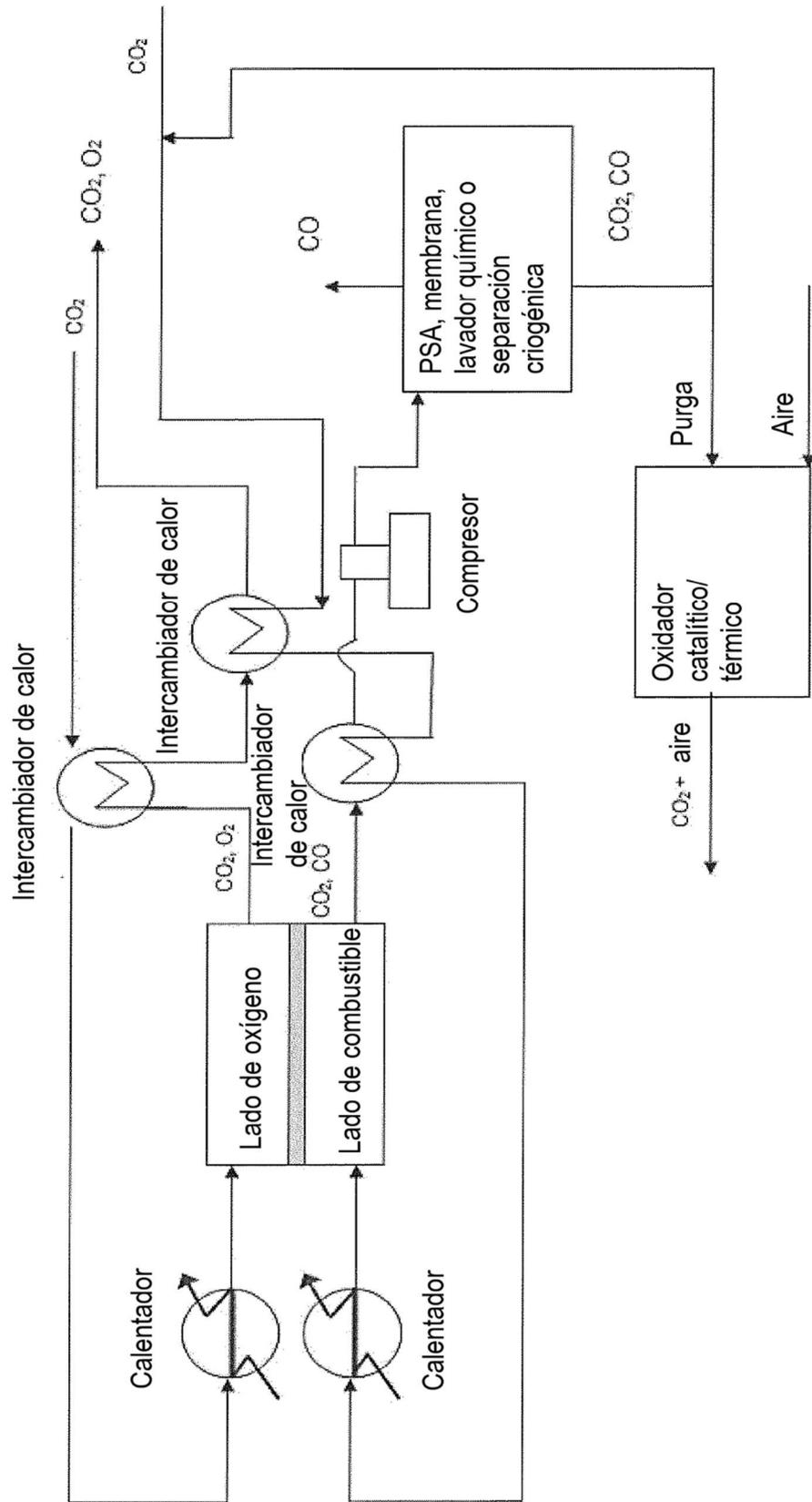


Fig. 11

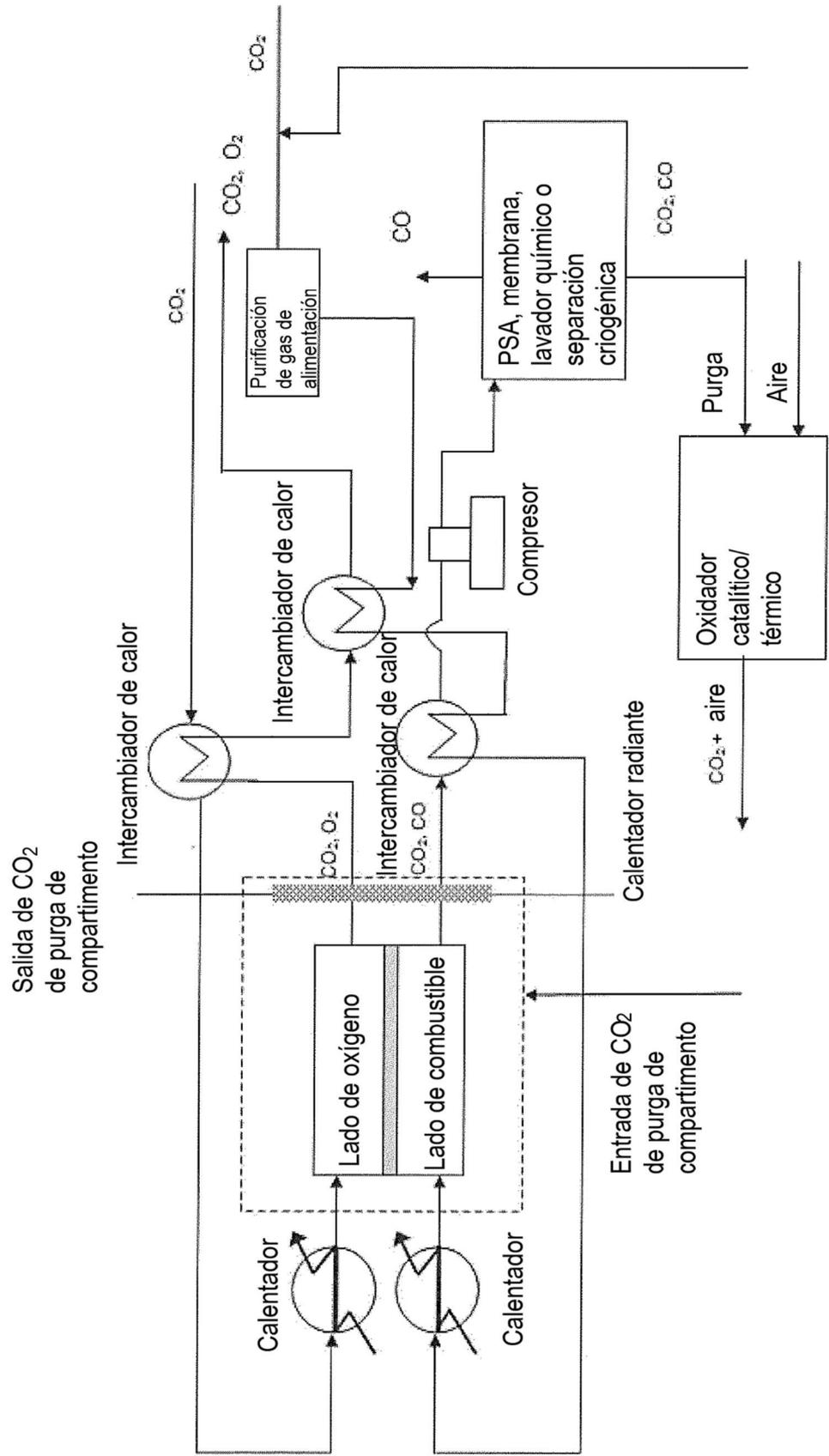


Fig. 12

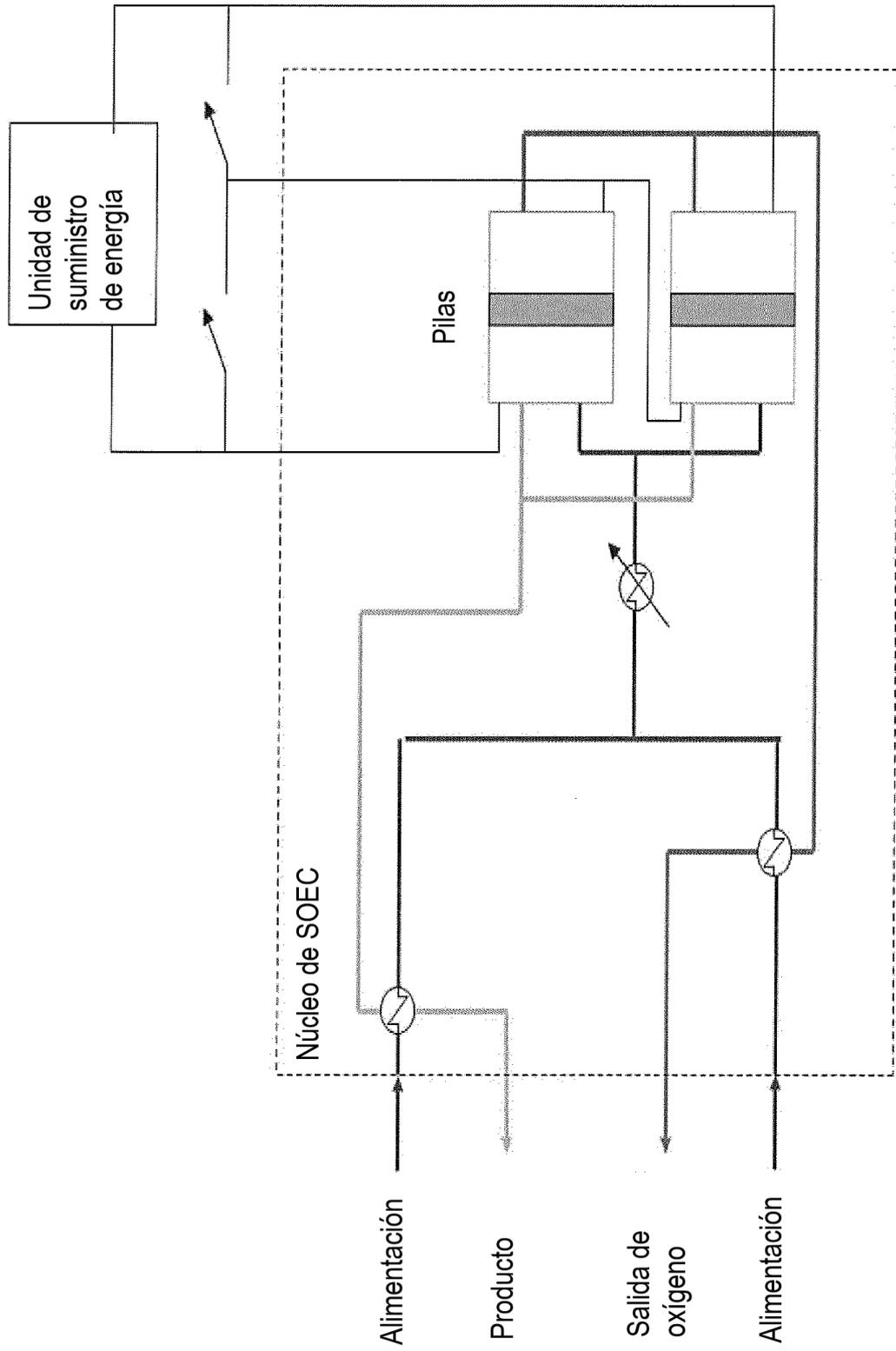


Fig. 13

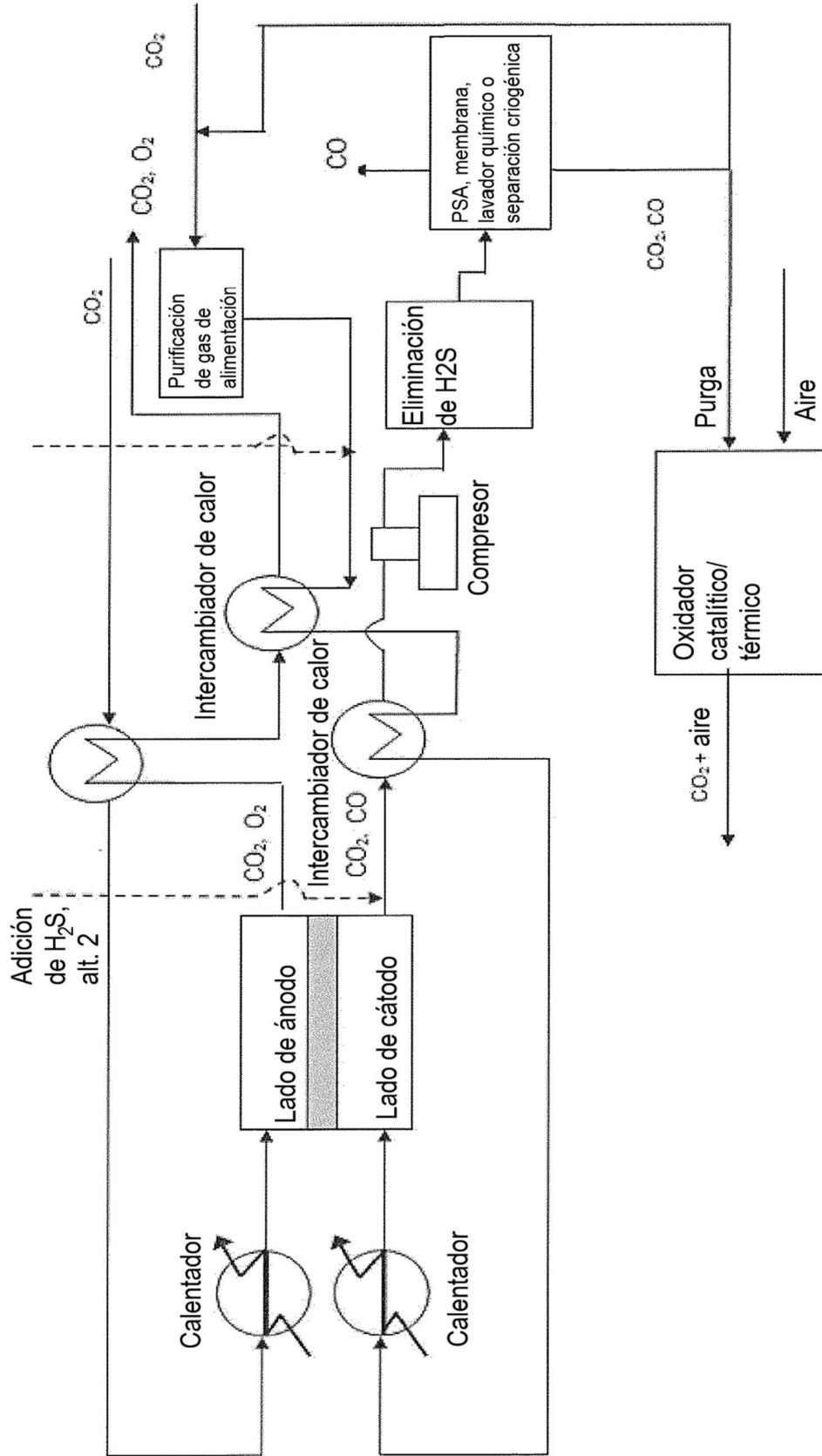


Fig. 14a

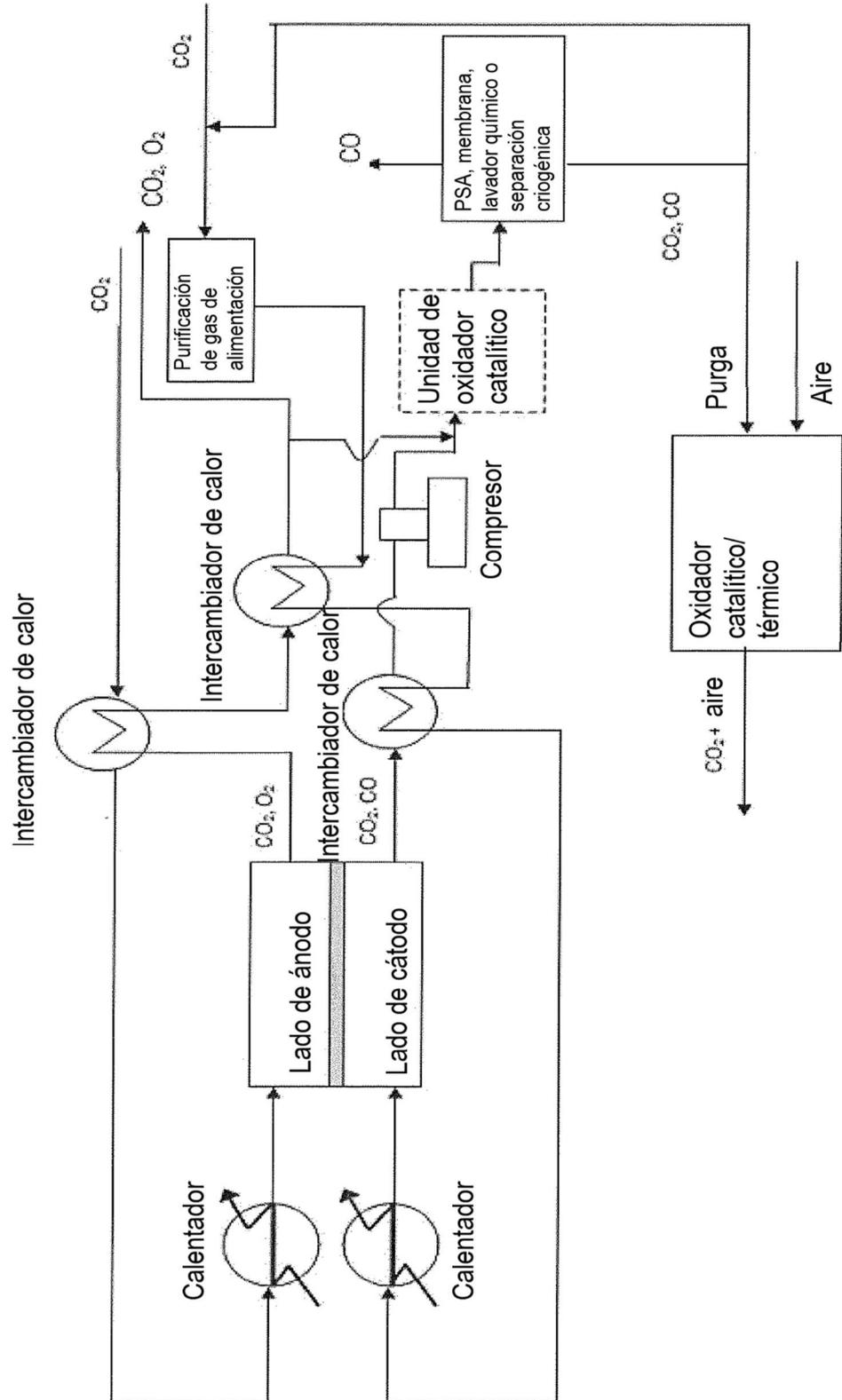


Fig. 14b

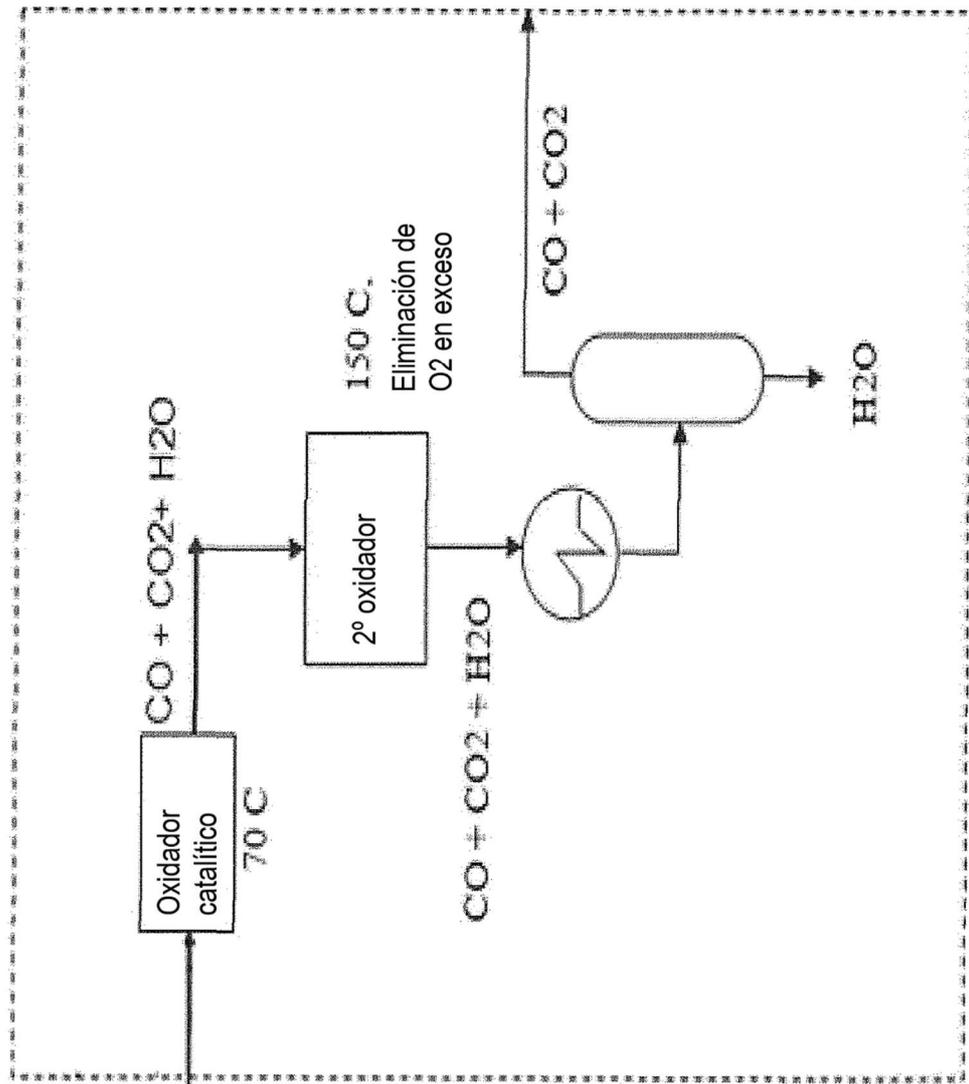


Fig. 15

