



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 764**

51 Int. Cl.:
C01B 3/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07786317 .3**

96 Fecha de presentación : **25.07.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2043949**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.04.2009**

54 Título: **Obtención de hidrógeno y energía mediante reacción térmica de silanos.**

30 Prioridad: **25.07.2006 DE 10 2006 034 885**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.10.2011

73 Titular/es: **SPAWNT PRIVATE S.à.r.l.**
16, rue Jean l'Aveugle
1148 Luxembourg, LU

72 Inventor/es: **Pretterebner, Julius y**
Auner, Norbert

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 365 764 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

Obtención de hidrógeno y energía mediante reacción térmica de silanos

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de hidrógeno.

5 Uno de ambos métodos a escala industrial para la obtención de silicio puro es el "procedimiento Degussa", que se basa en monosilano como educto. El monosilano gaseoso, también en mezcla con otros gases inertes, se precipita sobre silicio a temperaturas sobre 1000°C. El sentido de las altas temperaturas consiste sobre todo en obtener silicio macizo policristalino, que es fácilmente procesable para la subsiguiente depuración, por ejemplo mediante fusión. No obstante, la descomposición térmica de monosilano para dar productos que contienen hidrógeno en mayor o menor medida comienza a temperaturas considerablemente inferiores.

10 Informaciones de la literatura muestran que a presiones entre 0,13 y 6,61 MPa y temperaturas de aproximadamente 400-600°C se producen partículas esféricas con un diámetro medio de 3 µm. Otras fuentes indican el comienzo de descomposición con 450°C, e informan sobre una descomposición del 75 % a 500°C, así como conversión completa a 700°C. No obstante, temperaturas de reacción reducidas conducen a productos de reacción finamente divididos, o incluso amorfos, como se observan también en el "procedimiento Degussa" como productos secundarios.

15 Procedimientos para generar silicio finamente dividido, condensado a partir de la fase gaseosa, como producto principal, requieren un procesado adicional del polvo, para permitir finalmente una elaboración a silicio macizo.

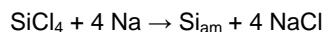
20 Sobre reacciones de monosilano con agua se sabe relativamente poco. Por la literatura es sabido que el agua neutra líquida es sensiblemente inerte frente a monosilano, ya que el agua se puede emplear para el lavado de gases en trazas de monosilano. Del mismo modo, en procesos técnicos se produce monosilano impurificado por vapor de agua.

Por otra parte es sabido que los compuestos de Si-H no son estables en disoluciones básicas, ya que Si presenta una oxofilia elevada. Ya el contenido en álcalis de vidrios es suficiente para iniciar la descomposición. Del mismo modo se produce una descomposición en disoluciones ácidas, aunque con velocidad más reducida que en el intervalo de pH alcalino.

25 Por la tecnología de semiconductores se sabe que el agua líquida reacciona con superficies de silano y deja capas de óxido en el orden de magnitud de 1 nm. Del mismo modo, a partir de diversos silanos substituidos, o también compuestos de Si-H en mezcla con vapor de agua, se pueden generar capas de SiO₂ bajo presión reducida en procesos CVD.

Experimentos con mezclas salinas, que contienen silicio sólido amorfo en rayos X, obtenido a partir de

30



35 en disolventes apolares orgánicos, muestran que el gas inerte saturado a temperatura ambiente con vapor de agua no tiene acción oxidante a temperatura ambiente, pero a 400°C se alcanza más de un 70 % en un intervalo de aproximadamente 3 h, a 550°C se alcanza más de un 75 % de conversión.

Por la JP 59045901 A se conoce la reacción alcalina de silanos para la generación de hidrógeno. Este procedimiento tiene el inconveniente de consumir lejía, generar agua en exceso, y por consiguiente se da un transporte másico elevado.

40 La WO 2007/0191772 A2 describe un procedimiento para la obtención de hidrógeno, en el que se hace reaccionar con agua un silano a temperatura ambiente en presencia de un catalizador.

Es tarea de la invención crear un procedimiento efectivo para la obtención de hidrógeno.

La tarea se soluciona mediante características de la reivindicación 1.

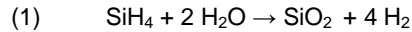
45 La reacción térmica de silanos con vapor de agua u oxígeno tiene la ventaja de una eficiencia de hidrógeno elevada. Además, el proceso está exento de emisiones. El hidrógeno producido presenta una pureza elevada, y por lo tanto es apropiado, sobre todo, también para empleo en cabinas de combustible PEM.

En este caso muestra:

la figura 1 un diagrama de proceso según la variante más compleja del procedimiento, representándose simplificaciones y variantes del proceso posiblemente, pero no por separado, y

la figura 2 una sinopsis de resultados de simulación de las diferentes variantes.

- 5 Monosilano (SiH_4) reacciona correspondientemente a la ecuación 1 con vapor de agua a temperaturas a partir de 400°C para dar hidrógeno y SiO_2 :



10 Esta reacción puede ser la base de un proceso de central eléctrica. En la forma más sencilla, la reacción se lleva a cabo correspondientemente a la ecuación 1 a una temperatura de 400°C , y a una presión de 3 bar en un reactor. El calor liberado se utiliza para evaporar el agua alimentada al reactor. El calor excedente se descarga a la atmósfera. El hidrógeno producido se alimenta a una cabina de combustible PEM (FC) (versión 1).

15 En tanto la reacción se efectúe también a presiones más elevadas (por ejemplo 80 bar), se puede obtener energía eléctrica adicionalmente si el hidrógeno se descomprime en una turbina de gas antes de la cabina de combustible. A tal efecto, los productos sólidos se deben separar por medio de un ciclón. Una parte de los calores liberados del reactor se puede emplear además para la evaporación de agua adicional, de modo que ésta se puede alimentar a una turbina de vapor (versión 2).

20 Ya que el parámetro de vapor fresco del vapor es muy reducido (max. 400°C a 80 bar), se debe investigar si la reactividad se mantiene aún a 1000°C . Las altas temperaturas son ventajosas tanto para la turbina de gas, cuyo grado de acción aumenta con la temperatura de entrada, como también para el circuito de vapor de agua, en el que se pueden realizar entonces los parámetros de vapor fresco correspondientes al estado de la técnica. La puesta a disposición de hidrógeno se calculó con tres presiones diferentes. Estas son 3 bar (versión 3a), 30 bar (versión 3b) y 80 bar (versión 3c). Ya que la presión de reactor corresponde a 80 bar, en la versión 3c se suprime la turbina de gas. Finalmente es concebible un aumento de presión adicional en el reactor (300 bar), para aumentar adicionalmente el rendimiento de la turbina de gas (versión 4).

El diagrama de proceso de la versión 3 es el más complejo, y se representa en la figura 1. Las otras versiones son simplificaciones o variaciones de la versión 3, de modo que no están representadas.

30 Los grados de acción energéticos representados en la tabla 1 se refieren al valor de calefacción de monosilano, que se calcula con $44,26 \text{ MJ/kg}$ (comparación metano: 50 MJ/kg). En tanto el hidrógeno no se alimenta a la cabina de combustible, los grados de acción consideran adicionalmente el valor de calefacción de hidrógeno (120 MJ/kg) en lugar de energía eléctrica generada.

Por el contrario, los grados de acción exergéticos consideran las exergías químicas y físicas de monosilano, o bien de hidrógeno.

Grados de acción sin cabina de combustible:

$$(2) \quad \eta_{\text{tot. H}_2} = \frac{\dot{m}_{\text{H}_2} * \text{LHV}_{\text{H}_2} + \dot{W}_{\text{el. netto}}}{\dot{m}_{\text{SiH}_4} * \text{LHV}_{\text{SiH}_4}}$$

35

$$(3) \quad \varepsilon_{\text{tot. H}_2} = \frac{\dot{E}_{\text{H}_2} + \dot{W}_{\text{el. netto}}}{\dot{E}_{\text{SiH}_4} + \dot{E}_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Grados de acción con cabina de combustible:

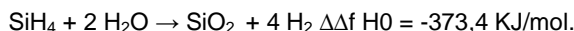
$$(4) \quad \eta_{101} = \frac{\dot{W}_{el.netto}}{\dot{m}_{SiH_4} * LHV_{SiH_4}}$$

$$(5) \quad \epsilon_{101} = \frac{\dot{W}_{el.netto}}{\dot{E}_{SiH_4} + \dot{E}_{H_2O}}$$

5 En la simulación de procesos llevada a cabo, hasta la fecha no se han considerado pérdidas de presión. Además se partió de una reacción completa y una separación ideal de mezclas. Los grados de acción isoentrópicos de componentes técnicos se seleccionaron con un 90 % en el caso de turbina de gas y turbina de presión media, un 89 % en el caso de turbina de alta presión, un 87 % en el caso de turbina de baja presión y un 85 % en el caso de bombas. Los parámetros de vapor fresco ascienden a 600°C y 300 bar, o bien 600°C en el sobrecalentamiento intermedio. El calor de productos sólidos se emplea hasta una temperatura de 100°C para el calentamiento en el circuito de vapor de agua. Hasta el momento no se emplea el calor liberado de la cabina de combustible.

10 Como muestra la tabla 1, en la versión 4 se puede esperar el mejor grado de acción. No obstante, las mejoras frente a la versión 3a son relativamente reducidas. En la tabla según la figura 2 se representa una sinopsis de resultados.

Partiendo de las entalpías de formación standard de monosilano, así como de agua y SiO₂ (aproximadamente como cuarzo), se muestra que la reacción de monosilano con agua para dar SiO₂ se desarrolló por vía exotérmica, con



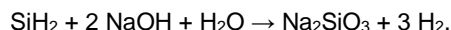
15 De hecho, la cantidad de calor liberada será más reducida, ya que SiO₂ no se produce como cuarzo cristalino, y el producto de reacción, dependiendo de temperatura y tiempo de reacción, se puede formar también como hidrato (contiene Si-OH), mediante lo cual se modifica la estequiometría de la reacción.

20 En comparación con silicio elemental, poli- u oligosilanos, así como especialmente monosilano, son más apropiados como acumulador de hidrógeno, ya que se puede liberar más hidrógeno, respecto a la masa de educto (Si + 2 H₂O → SiO₂ + 2 H₂). Sin considerar el agua empleada, así como otros catalizadores o reactivos, para Si elemental resulta una densidad de almacenaje de hidrógeno de aproximadamente un 14 %, para (SiH₂)_x por el contrario un 20 %, y para SiH₄ un 25 %. Incluyendo el agua que reacciona en proporción estequiométrica resultan capacidades de almacenaje de aproximadamente un 6 % (Si), un 9 % ((SiH₂)_x), y un 11,5 %. Teóricamente, a partir de los silanos que contienen hidrógeno es posible también una liberación puramente térmica de hidrógeno contenido en ajuste al procedimiento "Degussa", formándose silicio elemental como producto secundario según

25 SiH_n → Si + n/2 H₂ (n = 2-4). La capacidad de almacenaje en esta ruta de descomposición para ((SiH₂)_x) se situaría en aproximadamente un 6,5 %, para SiH₄ en un 12,5 %. Lamentablemente, el silicio obtenido no se puede transformar de nuevo en los silanos de manera reversible mediante reacciones de hidrogenado simples. En ajuste a la síntesis de hidrógeno alcalina a partir de silicio elemental conocida según



existe ya una solicitud de patente japonesa sin examinar JP 59045901 A, que muestra la reacción de silanos con disoluciones alcalinas, a modo de ejemplo según



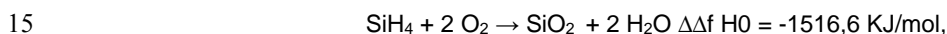
35 Bajo consideración de las anteriores informaciones se puede partir de que una catálisis alcalina o la reacción con álcalis para temperaturas elevadas es innecesaria.

40 Si se pone en contacto monosilano, o un oligosilano gaseoso o finamente distribuido bajo las condiciones de reacción a temperaturas de 400°C o más, con vapor de agua a presiones de al menos 0,1 MPa, incluso si no se produce la reacción directa, se efectúa una reacción, ya que la termólisis en fase gaseosa libera Si elemental, que reacciona con agua. Ya que el tamaño de germen en la fase gaseosa es claramente más reducido que los 3 μm observados en el estado final, el silicio atómico o producido en clusters se hace reaccionar sensiblemente por completo. Sin embargo, no se puede excluir que el producto de reacción, en especial a temperatura de reacción relativamente reducida, contiene aún enlaces Si-H, lo que influye negativamente sobre el rendimiento de hidrógeno.

Por otra parte, el carácter exotérmico de la reacción conduciría a calentamiento independiente adicional de la mezcla de reacción. La proporción de mezcla razonable SiH₄ : H₂O se puede estimar difícilmente, pero mediante la estequiometría de reacción es necesaria una cantidad mínima de 1 : 2 para la oxidación completa. Del mismo modo no se puede excluir que la reacción se produzca ya a temperaturas < 400°C.

5 El hidrógeno generado de este modo, tras separación de las partículas producidas, excepto restos de vapor de agua, es puro y, por consiguiente, especialmente apropiado para un empleo en cabinas de combustible PEM. Mediante la alta capacidad de almacenaje, también es concebible la aplicación del procedimiento en sistemas móviles. En lugar de una reacción electroquímica, naturalmente también es posible una combustión de hidrógeno, o bien de la mezcla de hidrógeno/vapor, en un motor de combustión de cualquier tipo. No obstante, también para la
 10 aplicación de esta tecnología se debe considerar que la carga de partículas de gas de hidrógeno generado sea lo más reducida posible, para minimizar abrasión en piezas móviles. Alternativamente es concebible una separación de espacio de espacio de combustión y volumen de gas de trabajo, como por ejemplo en el caso de un motor Stirling.

También es posible la combustión directa de silanos con aire para la obtención de energía térmica. Según



a partir de las entalpías de formación standard se puede estimar una cantidad de calor que, no obstante, puede ser más reducida en la práctica por los motivos ya indicados anteriormente. Por lo demás, se debe considerar que el vapor de agua y agua no líquida son producto de reacción de combustión. Experimentos de combustión
 20 calorimétricos han mostrado que ciclopentasilano (SiH₂)₅ en una atmósfera de oxígeno libera un calor de combustión de 32,5 kJ/g. Como comparación, decano C₁₀H₁₂ presenta, en la misma estructura de ensayo, un calor de combustión de 47,6 kJ/g, y desarrollos de ensayo con tetrametilsilano Si(CH₃)₄ dieron por 45,2 kJ/g. Mediante la siguiente tabla se ilustran otros valores comparativos:

Mezcla de reacción	Impulso específico [N sec/kg]	Calor de combustión adiabático [K]
Ciclopentasilano + O ₂	2886	2863
H ₂ + O ₂	3632	3684
Keroseno + O ₂	2890	3736
1,1-dimetilhidrazina + N ₂ O ₄	2777	3420

25 Bajo la condición de una separación apropiada, si es necesaria, de espacio de combustión y piezas sensibles a abrasión, con este modo de proceder se puede obtener a partir de SiH₄ claramente más calor que mediante la utilización en dos etapas de hidrógeno exclusivamente según



30 Lista de signos de referencia

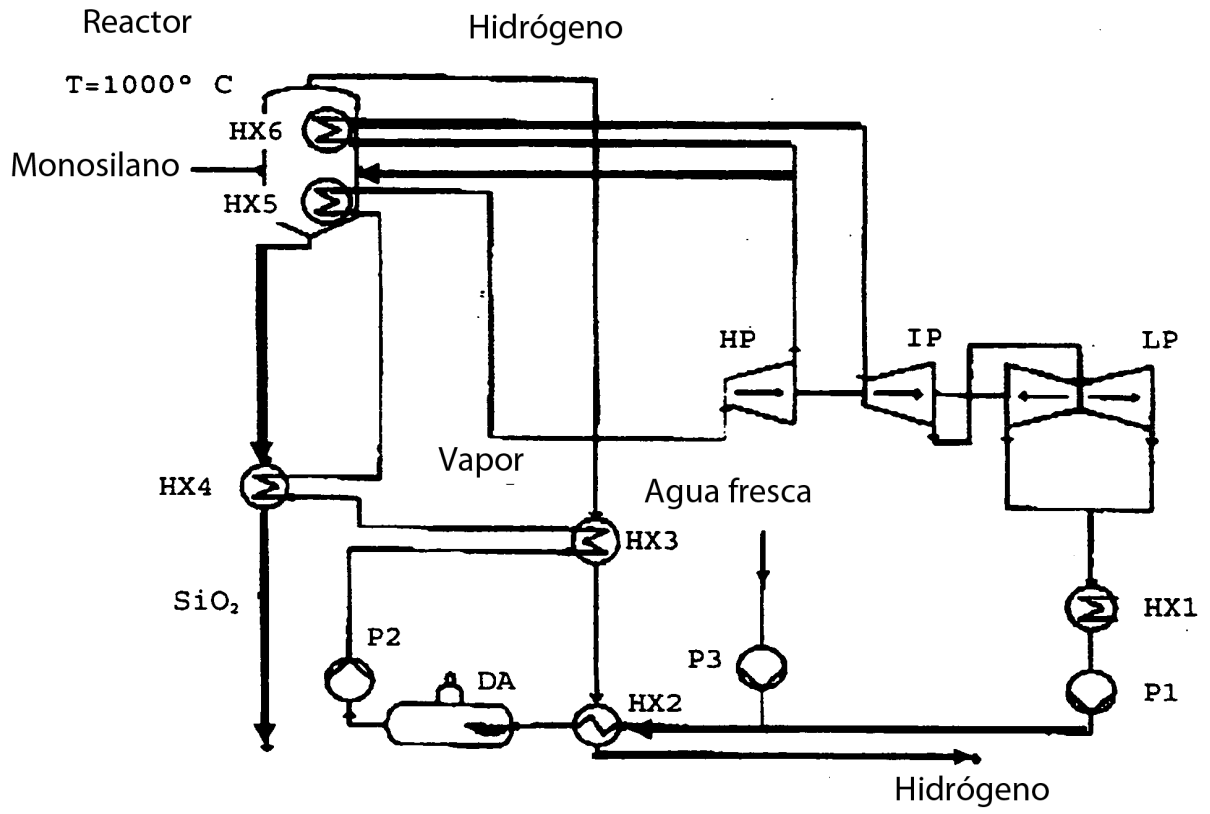
- HP, IP; LP turbinas de gas
- HX1-HX6 cambiador de calor
- P1-P3 bombas

35

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de hidrógeno, caracterizado porque se hace reaccionar silano con vapor de agua a temperaturas en el intervalo de temperaturas entre 400°C y 1000°C para dar hidrógeno.

Fig. 1



proceso	Versión 1	Versión 2	Versión 3a	Versión 3b	Versión 3c	Versión 4
Tra. de reactor [°C]	400	400	1000	1000	1000	1000
Presión de reactor [bar]	3	80	80	80	80	300
Temperatura H2 [°C]	80	80	80	80	80	80
Presión H2 [bar]	3	3	3	30	80	3
Cabina de combustible	X	X	X	X	X	X
Turbina de gas	-	X	X	X	-	X
WDK	-	X	X	X	X	X
\dot{m}_{SiH_4} [t/h]	92,9	92,9	92,9	92,9	92,9	92,9
\dot{m}_{H_2} [t/h]	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3
$\dot{W}_{el,neto}$ [MW]	388,8	479,8	546,7	526,9	513,7	548,1
de esto BZ [MW]	388,8	388,8	388,8	388,8	388,8	388,8
ϵ_{tot}	35,00%	42,98%	48,98%	47,20%	46,02%	49,04%
ϵ_{tot,H_2}	67,92%	75,73%	81,73%	79,95%	78,77%	81,75%
η_{tot}	34,04%	42,00%	47,86%	46,13%	44,97%	47,99
η_{tot,H_2}	68,08%	76,04%	81,90%	80,17%	79,01%	82,02%

Fig. 2