

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 768**

51 Int. Cl.:
C01B 3/04 (2006.01)
C01B 3/50 (2006.01)
C01B 13/02 (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07726003 .2**
96 Fecha de presentación: **14.06.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2038210**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.03.2009**

54 Título: **REACTOR CON GRADIENTE TÉRMICO CONTROLADO PARA LA PRODUCCIÓN DE
HIDRÓGENO PURO.**

30 Prioridad:
15.06.2006 FR 0605309

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.01.2012

73 Titular/es:
**H2 POWER SYSTEMS LIMITED
CONNAUGHT HOUSE 1 BURLINGTON ROAD
DUBLIN 4, IE**

72 Inventor/es:
**ROHRICH, Klaus;
WIRTH, Harald y
KONGMARK, Nils**

74 Agente: **Zea Checa, Bernabé**

ES 2 372 768 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

Reactor con gradiente térmico controlado para la producción de hidrógeno puro

- [0001]** El hidrógeno es el vector energético del futuro, y se están realizando muchos desarrollos en el campo de pilas de combustible, motores de combustión de hidrógeno y otras tecnologías relacionadas. Sin embargo, los costes económicos y ecológicos de fabricación, transporte y almacenamiento del hidrógeno representan obstáculos para un cambio rápido de una economía basada en combustibles fósiles hacia una economía basada en hidrógeno. La producción de hidrógeno por disociación térmica del agua en un reactor de membrana, en la etapa final utilizando energía solar, no sólo resulta neutra para el medio ambiente, sino que también puede proporcionar una eficiencia potencialmente elevada.
- 10 **[0002]** El dispositivo propuesto se basa en la disociación térmica del agua en un reactor de membrana. Se ha optimizado, a la luz de las transferencias de calor y masa, para una extracción simultánea y estequiométrica del oxígeno e hidrógeno [1]. Autónomo, con un tamaño pequeño o mediano para la producción de hidrógeno, el dispositivo ayudará a reducir la necesidad de transporte y almacenamiento de hidrógeno. En consecuencia, facilita la introducción del hidrógeno como vector energético, generando importantes beneficios económicos.
- 15 **[0003]** El hidrógeno producido por el dispositivo es puro, siendo el agua el único contaminante. Puede conducirse directamente a una pila de combustible, y por lo tanto utilizarse para la coproducción de calor y electricidad para usos domésticos o en pequeñas unidades de producción descentralizadas. El uso del dispositivo para aplicaciones móviles también es concebible en versiones integradas muy compactas en vehículos equipados con pilas de combustible.
- 20 **[0004]** La reciente tendencia en el sector de los materiales, y en particular el desarrollo de nuevos tipos de membranas, ha permitido la fabricación de dispositivos que resultan económicamente viables y duraderos, tal como este dispositivo.
- [0005]** Los principios de los dispositivos de producción de hidrógeno basados en la disociación del agua a altas temperaturas y en la separación de gases por membranas se proponen en varias publicaciones y patentes, tal como las de Fally [2] y [3], Kogan [4], Seitzer [5] y [6], y Lee y otros [7].
- 25 **[0006]** Los principales problemas hallados en los generadores de hidrógeno basados en la disociación térmica del agua residen en el hecho de que, sin ajustes adicionales, el hidrógeno se encuentra presente sólo en la zona de alta temperatura donde el agua está disociada por lo menos parcialmente. El hidrógeno se extrae colocando las membranas en las zonas calientes, o bien absorbiendo el vapor disociado para evitar la recombinación. Las membranas selectivas al hidrógeno actualmente disponibles no soportan temperaturas muy elevadas en la zona de disociación, y el proceso de absorción consume una gran cantidad de energía. En ambos casos, estos dispositivos tienen una vida muy limitada, o una eficacia limitada.
- 30 **[0007]** Estos problemas pueden evitarse separando el oxígeno de la mezcla de gas en la zona caliente, extrayendo después el resto de vapor de la misma, el cual está enriquecido con hidrógeno y puede separarse de varias maneras. Sin embargo, la mezcla de gas extraída lleva parte de la energía del reactor y hace que el proceso sea contraproducente. Extraer el hidrógeno más cerca de la zona caliente y no extraer el vapor de lastre sería más eficaz. Fally [3] apuntó en esta dirección colocando las membranas selectivas al hidrógeno saliendo de la cámara de reacción.
- 35 **[0008]** Las membranas selectivas al hidrógeno que funcionan de manera eficiente lo hacen a temperaturas que se encuentran por debajo de la temperatura de disociación del agua. En estos rangos de temperatura, las membranas que se han desarrollado presentan incluso un efecto catalizador, acelerando de este modo la transferencia de hidrógeno [8].
- 40 **[0009]** Esta invención, según se caracteriza de acuerdo con la reivindicación 1, describe un planteamiento global hacia la disociación térmica del agua y la separación de hidrógeno, teniendo en cuenta tanto las limitaciones materiales como la necesidad de una alta eficiencia. Se implementa de este modo un perfil de temperaturas, optimizado respecto a las características de los distintos materiales de los componentes, en la selección de una geometría específica, por las dimensiones del dispositivo, y por el posicionamiento de sus componentes.
- 45 **[0010]** Esta invención se refiere a una cámara de reacción llena de agua (o vapor; en lo sucesivo, "agua" también representa el estado de agregación de vapor) en cuyo interior se disponen todos los componentes funcionales de acuerdo con la reivindicación 1.
- 50 **[0011]** La(s) fuente(s) de calor se disponen en el agua en el interior de la cámara de reacción, con una potencia suficiente para calentar el agua en su proximidad a temperaturas en las que ésta está por lo menos parcialmente disociada. Una disociación significativa del agua comienza a temperaturas de unos 2000 K para aproximadamente un uno por ciento de las moléculas existentes. Las paredes de la cámara de reacción están refrigeradas. Existe un

gradiente de temperaturas entre las fuentes de calor calientes y las paredes de la cámara de reacción, que permanecen frías.

[0012] Cerca de las fuentes de calor se colocan unas membranas selectivas al oxígeno, en la zona donde el agua se disocia. Éstas se utilizan para extraer el oxígeno en esta zona de disociación inicial. Además, actúan de protección para proteger a los demás componentes de la radiación térmica directa procedente de las fuentes de calor.

[0013] Las membranas selectivas al hidrógeno se colocan en las zonas más frías cerca de las paredes de la cámara de reacción. La refrigeración controla la temperatura de estas paredes. La distancia entre las membranas selectivas al hidrógeno y la zona de disociación es en función de los materiales utilizados en las membranas, de acuerdo con las condiciones específicas de operatividad del conjunto.

[0014] Las membranas se fabrican de manera que los gases extraídos puedan bombearse o lavarse utilizando un gas portador neutro. Opciones posibles son unos componentes tubulares cuyas membranas formen parte por lo menos de las paredes en las que van integradas. El hidrógeno y el oxígeno se extraen en la misma proporción que en la molécula de agua. La extracción es controlada mediante la potencia de la bomba o mediante la velocidad de lavado. Para mantener unas condiciones de funcionamiento constantes se inyecta una cantidad correspondiente de agua por las paredes del reactor.

[0015] Con esta disposición, la zona de mayor temperatura se enriquece con hidrógeno, y se desarrolla un intercambio de este hidrógeno con la zona de temperatura más baja para compensar la diferencia de concentración. La principal ventaja de esta disposición es el flujo libre de los gases, a la vez que ofrece la posibilidad de un concepto geométrico simple, lo que facilita la fabricación de los componentes.

[0016] La eficacia del dispositivo viene determinada por la cantidad de gases extraídos respecto a la potencia implementada para calentar el agua y para refrigerar el dispositivo. La cantidad de gases extraídos depende de la cantidad de hidrógeno y oxígeno disponible y, por lo tanto, del grado de disociación del agua.

[0017] Para mejorar la eficiencia del dispositivo, las membranas selectivas al oxígeno se disponen alrededor de la(s) fuente(s) de calor de manera que se reduce el flujo de calor desde la(s) fuente(s) de calor hacia la zona más allá de las altas temperaturas. El resultado de tal disposición es un equilibrio de la temperatura en la región entre una zona de calentamiento y las membranas selectivas al oxígeno que se encuentran cerca. La fuente de calor puede trabajar con una menor potencia y la zona de disociación del agua es más amplia.

[0018] Se disponen protecciones adicionales a la radiación, que son permeables al hidrógeno, entre las zonas de mayor temperatura y las zonas de menor temperatura para aumentar el efecto creado por las membranas selectivas al oxígeno.

La figura 1 es una vista en sección longitudinal que muestra esquemáticamente un dispositivo de acuerdo con la técnica anterior.

La figura 2 es una vista en sección transversal detallando la disposición de membranas de tubo de oxígeno alrededor de un tubo calefactor.

La figura 3a es una vista en sección transversal detallando la disposición de membranas de tubo de oxígeno alrededor de un tubo calefactor y entre este último y las membranas de tubo de hidrógeno en un dispositivo de acuerdo con la técnica anterior.

La figura 3b es una vista en sección longitudinal que muestra de manera esquemática tubos de membrana de oxígeno rodeando tubos calefactores distribuidos en una cámara de reacción de acuerdo con la técnica anterior, los cuales van ellos mismos rodeados por membranas de tubo de hidrógeno dispuestas siguiendo el borde interior de una cámara de reacción de acuerdo con la técnica anterior.

Las figuras 4a y 4b muestran una vista en sección transversal de un dispositivo de acuerdo con las figuras 3a y 3b en el que se intercalan unas protecciones a la radiación adicionales entre las membranas de tubo de oxígeno y las membranas de tubo de hidrógeno.

La figura 5 es una vista en sección longitudinal que muestra un dispositivo de acuerdo con una segunda realización de la invención.

[0019] La figura 1 muestra un dispositivo de acuerdo con la técnica anterior. El dispositivo comprende un volumen de reacción cerrado. En el ejemplo, la cámara de reacción (1) es cilíndrica. La figura 1 muestra una sección radial, mostrando todas las demás figuras secciones transversales. Atravesando la cámara de reacción, y en paralelo a su eje de simetría, existen tres tipos de uno o más tubos con funciones específicas:

1. Uno o más tubos macizos que son esencialmente estancos al gas, que consisten, por lo menos parcialmente, en un dispositivo de membrana que es selectivamente permeable al hidrógeno (2, "membrana de hidrógeno").

5 2. Uno o más tubos macizos que son esencialmente estancos al gas, que consisten, por lo menos parcialmente, en un dispositivo de membrana que es selectivamente permeable al oxígeno (3, "membrana de oxígeno"), y

3. Uno o más tubos macizos que son esencialmente estancos al gas (4 "tubos calefactores"), que contienen la(s) fuente(s) de calor (6).

10 **[0020]** Los tubos calefactores están rodeados por las membranas de oxígeno. La separación física entre el agua y la fuente de calor por el tubo calefactor permite utilizar cualquier tipo de calefacción. Aunque la simetría cilíndrica seleccionada para esta implementación favorece el uso de calefacción eléctrica o fuentes de calor por combustión, tales como quemadores de gas porosos o quemadores de gas turbulentos, la geometría puede adaptarse para el uso de calefacción solar. La energía de la fuente de calor es tal que el agua que la rodea se calienta a temperaturas en las que el agua está por lo menos parcialmente disociada.

15 **[0021]** Una temperatura típica del tubo calefactor es de 2500 K. A tales temperaturas, la transferencia de calor por radiación prevalece; la transferencia de calor por convección natural es relativamente limitada, y la transferencia de calor por conducción en el vapor es insignificante.

20 **[0022]** Cada tubo calefactor está rodeado por una membrana de oxígeno. Los materiales de la membrana selectiva al oxígeno, realizada, por ejemplo, de cerámica a base de óxido de circonio, tienen una buena permeabilidad y son resistentes a las muy altas temperaturas de la zona de disociación del agua. Estas membranas de oxígeno están dispuestas alrededor de la fuente de calor en uno o más anillos concéntricos, una disposición que comprende dos anillos, tal como se muestra en la figura 2, para reflejar la radiación directa procedente de la fuente de calor y protegiéndola. En consecuencia, la temperatura en la zona entre el tubo calefactor y las membranas de oxígeno aumenta y el gradiente térmico en esta zona disminuye. Por lo tanto, la fuente de calor puede trabajar con
25 una potencia menor para las mismas cantidades de agua disociada. El interior de las membranas de oxígeno se lava con un gas neutro o de bombeo para eliminar el oxígeno extraído. Las membranas de oxígeno bloquean una parte significativa de la radiación directa, pero dejan espacio para el intercambio de agua y otros gases, particularmente hidrógeno, entre la zona de disociación y las zonas más allá de las membranas de oxígeno, a una distancia del tubo calefactor.

30 **[0023]** El volumen del reactor puede contener una (figura 3 a) o varias (figura 3 b) disposiciones de tubos calefactores y membranas de oxígeno.

[0024] La geometría de la cámara de reacción, la colocación de los componentes en el interior y la temperatura de las paredes de la cámara de reacción gobiernan cómo varía la temperatura "fuera" de las membranas de oxígeno, es decir, a la máxima distancia desde el tubo calefactor. La refrigeración controla la temperatura de las paredes de la
35 cámara de reacción, la cual se selecciona de manera que la distribución de temperaturas se encuentra dentro del volumen de la cámara de reacción y cerca de sus paredes crea las condiciones óptimas de una zona de unos pocos centímetros donde pueden colocarse las membranas de hidrógeno. Las membranas de hidrógeno disponibles en la actualidad están diseñadas para las temperaturas de funcionamiento de los materiales selectivos por debajo de 1500 K. La energía de refrigeración necesaria puede determinarse, por ejemplo, con una herramienta de simulación
40 digital. El interior de las membranas de hidrógeno se lava con un gas neutro o de bombeo para eliminar el hidrógeno extraído.

[0025] La reducción de la temperatura, debido a los dos anillos de membrana de oxígeno concéntricos actúa de protección de la radiación, se ha simulado para una geometría específica, y es del orden de 300 K. Para reducir todavía más la transferencia de la radiación térmica hacia las membranas de hidrógeno y las paredes del reactor, se
45 instalan también unas protecciones de la radiación en una zona entre las membranas de oxígeno y las membranas de hidrógeno. La reducción de la transferencia térmica permite reducir la energía necesaria para calentar y refrigerar y, además, permite una geometría más compacta debido al gradiente térmico entre las membranas de oxígeno y las membranas de hidrógeno, ya que su distancia es típicamente varias decenas de centímetros mayor. Sin embargo, sigue siendo posible un intercambio de gas suficiente a través de las protecciones de la radiación. En la figura 4 se
50 muestra una disposición específica de las protecciones adicionales de la radiación (7) de acuerdo con la invención.

[0026] La cámara de reacción contiene agua y comprende varias entradas de agua (5). La cantidad de agua que se introduce inicialmente se selecciona de manera que después del calentamiento se obtenga un valor de presión de vapor específico, por ejemplo, por debajo de 10 bares, con el fin de evitar complicaciones y de acuerdo con lo establecido por numerosas normas de seguridad.

55 **[0027]** Una vez que se ha extraído el oxígeno de la zona de disociación, el hidrógeno sobrante será difundido por todo el reactor. El hidrógeno sobrante se extrae en las zonas de menor temperatura. El hidrógeno y el oxígeno se

extraen en su relación estequiométrica en agua, es decir, en una relación molecular de 2 a 1, controlando la velocidad de lavado o la potencia de la bomba. Debido a que la cámara de reacción contiene sólo vapor de agua y sus productos de disociación, y debido a que el volumen del reactor se encuentra físicamente separado de la fuente de calor, el hidrógeno extraído es puro y no se mezcla con ningún otro gas de lastre. Con el fin de mantener unas 5 condiciones de trabajo estables se inyecta agua para compensar exactamente el oxígeno y el hidrógeno extraído. Por lo tanto, la cantidad de gas en el interior del reactor se mantiene constante mientras está en funcionamiento.

[0028] La entrada de agua se realiza en forma de gotas o vapor frío de manera que el agua pueda refrigerar las juntas dispuestas entre los tubos funcionales y la cámara de reacción. La inyección de agua también puede implementarse mediante una penetración de vapor a través de las paredes porosas del reactor. El agua o vapor 10 inyectado puede ser precalentado utilizando la descarga de refrigeración térmica de las paredes del reactor (que comprende parte del aislamiento térmico), con el calor del hidrógeno u oxígeno extraído, así como la pérdida de calor del sistema de calefacción (por ejemplo, los gases de escape de los quemadores).

[0029] Una implementación específica del dispositivo puede utilizar radiación solar como fuente de calor. Utilizando unos sistemas de espejos 8 y lentes 9 (véase figura 5 para un diagrama esquemático), es posible 15 concentrar radiación solar para dirigirla en un tubo 10 que contenga un termorreceptor 11. Este receptor, por ejemplo, un único bloque metálico, se calienta, creándose una fuente de calor similar a un quemador.

[0030] Mientras está en funcionamiento, la eficiencia del dispositivo está determinada por la energía necesaria para calentar y disociar el agua inyectada así como por las pérdidas de calor debido a la refrigeración de las paredes y a los gases extraídos. La eficiencia térmica del dispositivo puede mejorarse utilizando el vapor caliente de un 20 consumidor de hidrógeno (por ejemplo, una pila de combustible o un motor de combustión de hidrógeno) para llenar el dispositivo.

[1] Patente nº FR2839713: Creative Services y Nils Kongmark, "*Dispositif pour la production des gaz purs, en particulier d'hydrogène et d'oxygène, a partir des mélanges de gaz ou des liquides, pour l'approvisionnement mobile et stationnaire d'énergie*", 21-11-2003.

25 [2] Patente nº GB1489054: Jacques Fally, "*Hydrogen Generating Device*", 19-10-1977.

[3] Patente nº GB1532403: Jacques Fally, "*Hydrogen Generating Device*", 15-11-1978.

[4] Patente nº US5397559: Abraham Kogan, "*Method for the Separate Recovery of a High Molecular Weight Gas and a Low Molecular Weight Gas from a Gaseous Starting Mixture*", 14-03-1995.

30 [5] Patente nº US3901668: Walter H. Seitzer, "*Manufacture of Oxygen from High Temperature Steam*", 26-08-1975.

[6] Patente nº US3901669: Walter H. Seitzer, "*Manufacture of Oxygen from High Temperature Steam*", 26-08-1975.

35 [7] Patente nº US2004050801: Tae H. Lee, Shuangyan Wang, Stephen E. Dorris, y Uthamalingam Balachandran, "*Hydrogen Production by High- Temperature Water Splitting Using Electron-Conducting Membranes*", 18-03-2004.

[8] Por ejemplo: U. Balachandran, T.H. Lee, S. Wang, y S. E. Dorris, "*Use of Mixed Conducting Membrane to Produce Hydrogen by Water Dissociation*", Int. J. Hydrogen Energy 29 (2004) 291-296.

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo de separación térmica de agua en hidrógeno y oxígeno que comprende una cámara de reacción cerrada (1) que contiene agua y, en el interior de dicha cámara de reacción:

- un sistema de calefacción que comprende uno o más elementos de fuente de calor (4, 11)

- 5 - una o más membranas sustancialmente estancas al gas (3) para el paso selectivo de oxígeno,
 - una o más membranas sustancialmente estancas al gas (2) para el paso selectivo de hidrógeno, y
 - un mecanismo (5) para el paso de agua hacia dicha cámara de reacción,

caracterizado por el hecho de que

- dicha(s) fuente(s) de calor (4, 11) está(n) colocada(s) en el agua dentro de la cámara de reacción (1),

- 10 - la distribución de temperaturas está predeterminado por
 - la presencia de zonas en las que la temperatura es elevada de manera que el agua en dichas zonas está por lo menos parcialmente disociada y que presentan un tamaño para contener dichas membranas selectivas al oxígeno, y
 - la presencia de zonas de temperaturas inferiores que presentan un tamaño para contener dichas membranas selectivas al hidrógeno y en la que las temperaturas inferiores corresponden a las condiciones funcionales de los materiales de las membranas,
- 15

y por el hecho de que la distribución de temperaturas se obtiene y se regula por la energía térmica, un enfriamiento de las paredes de la cámara de reacción, la disposición de las membranas y la distancia entre la(s) fuente(s) de calor y las paredes de la cámara de reacción,

- 20 - dichas membranas selectivas al oxígeno (3) están dispuestas en dichas zonas de temperatura elevada,
 - dichas membranas selectivas al hidrógeno (2) están dispuestas en dichas zonas temperatura inferior, y
 - una o más capas de protecciones de la radiación (7) están dispuestas en la zona formada entre las temperaturas elevadas y la formada por las temperaturas inferiores de manera que el flujo de calor se reduce y el gradiente térmico aumenta mientras se deja pasar el hidrógeno.

25 2. Dispositivo según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que las membranas selectivas al oxígeno (3) están dispuestas alrededor de la(s) fuente(s) de calor para reducir el flujo de calor desde la(s) fuente(s) de calor hacia las zonas fuera de las temperaturas elevadas y formar una protección para los otros componentes contra una radiación térmica directa proveniente de la(s) fuente(s) de calor.

30 3. Dispositivo según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que dicho sistema de calefacción consiste en uno o más quemadores de gas porosos.

4. Dispositivo según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que dicho sistema de calefacción consiste en uno o más quemadores de gas turbulentos.

35 5. Dispositivo según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que dicho sistema de calefacción consiste en uno o más concentradores (8, 9) de radiación solar que concentran los rayos hacia el interior del reactor (1).

6. Dispositivo según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que la distribución de presión y temperatura se mantienen estables regulando la potencia de dicha(s) fuente(s) de calor, la cantidad de agua inyectada a la cámara de reacción y el enfriamiento de sus paredes.

40 7. Dispositivo según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que las paredes de la cámara de reacción (1), dichas membranas selectivas al oxígeno (3), dichas membranas selectivas al hidrógeno (2), ambas de dichas membranas o cualquier otro componente de la cámara de reacción (1) pueden contener uno o más reactivos o catalizadores que favorezcan la disociación del agua en hidrógeno y oxígeno a temperaturas inferiores.

45 8. Dispositivo según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que la alimentación de agua se utiliza para enfriar los componentes termosensibles del reactor.

9. Dispositivo según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que conjuntamente con un consumidor de hidrógeno, el agua producida por dicho consumidor se recicla en el dispositivo, optimizando de este modo su grado de eficiencia energética.

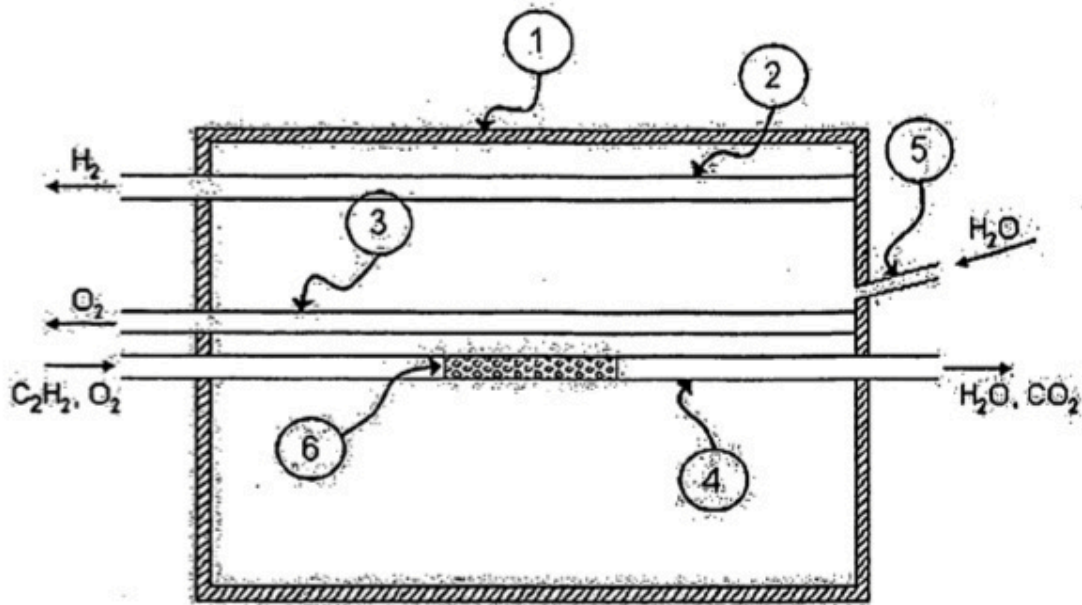


FIG. 1

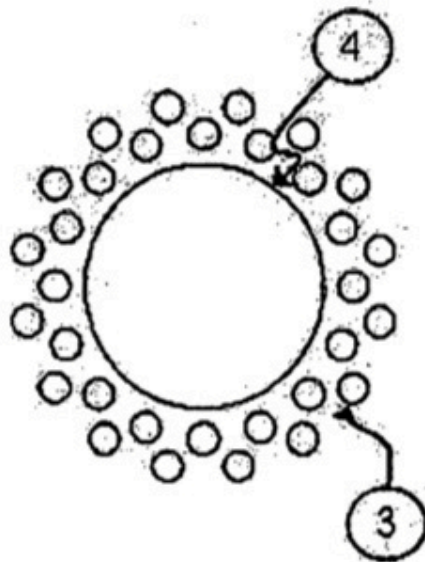


FIG. 2

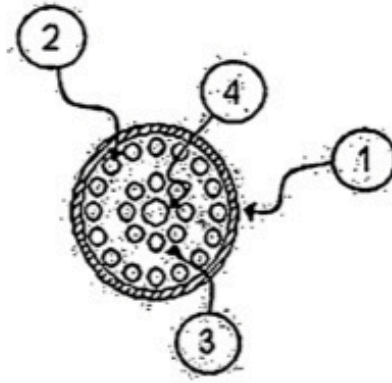


FIG. 3 a

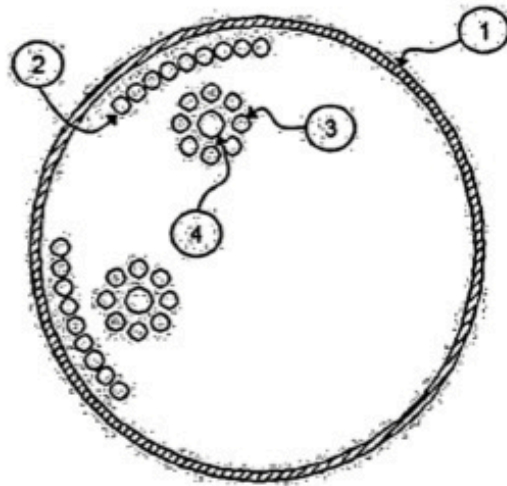


FIG. 3 b

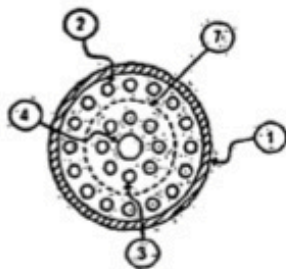


FIG. 4 a

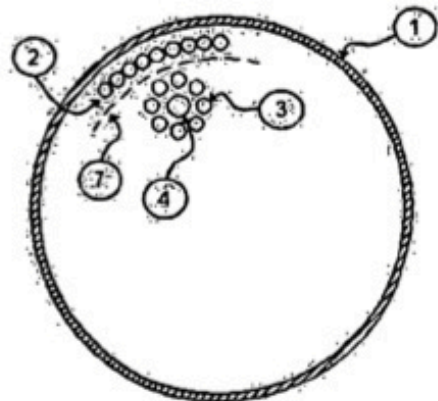


FIG. 4 b

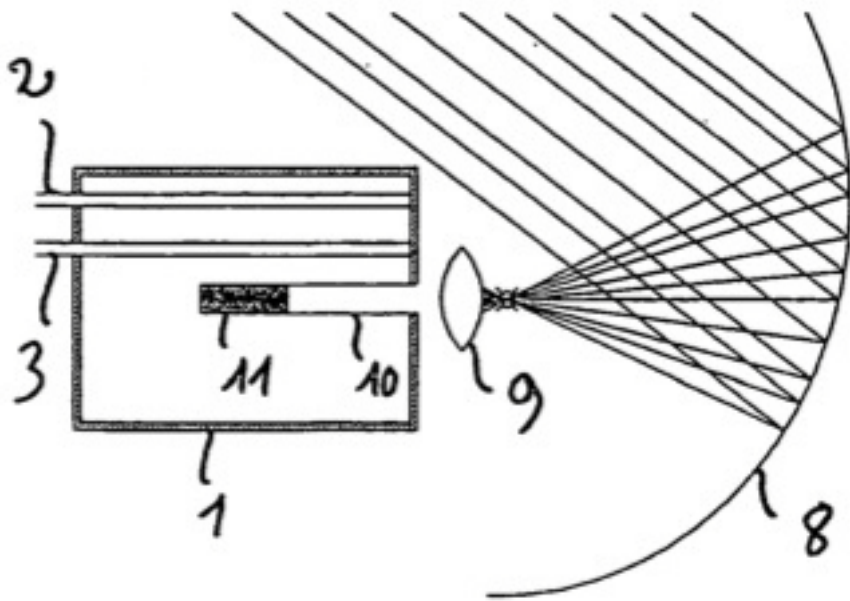


FIG. 5