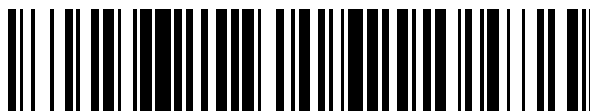


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 286**

51 Int. Cl.:
C01B 3/50

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03713122 .4**
96 Fecha de presentación: **25.02.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1480907**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.12.2004**

54 Título: **SISTEMA PARA LA GENERACIÓN DE COMBUSTIBLE DE HIDRÓGENO PARA UNA CÉLULA DE COMBUSTIBLE.**

30 Prioridad:
27.02.2002 SE 0200589

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.02.2012

73 Titular/es:
VOLVO TECHNOLOGY CORPORATION
405 08 Göteborg, SE

72 Inventor/es:
PETERSSON, Martin y
ANDERSSON, Bengt

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

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).

ES 2 374 286 T3

DESCRIPCIÓN

Sistema para la generación de combustible de hidrógeno para una célula de combustible

5 Campo técnico

La presente invención está relacionada con un sistema para generar combustible de hidrógeno para una célula de combustible, dicho sistema comprende un proceso para reformar un combustible primario para poder formar hidrógeno. La invención está destinada, en particular, para su aplicación en dispositivos móviles en que la célula de combustible constituye una fuente de energía para conducir y/o una fuente de energía adicional (denominada normalmente APU – unidad auxiliar de energía) en algún tipo de medio de transporte, como un automóvil particular, camioneta, autobús, maquinaria industrial, camión de carga, barco, avión, helicóptero, o vehículo espacial.

15 Antecedentes

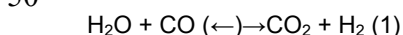
Las células de combustibles son una fuente de energía muy interesante debido a sus muy bajas descargas de sustitutos ambientalmente peligrosos. No obstante, para poder utilizar la técnica de forma seriamente competitiva si se compara con otras fuentes de energía más tradicionales como los motores de combustión, existe una necesidad para otras mejoras como un aumento en la eficiencia y en la disminución de costes. En particular para las aplicaciones móviles, existe también una gran necesidad de sistemas de células de combustible ligeras y que requieran menos espacio.

Las células de combustible que en la actualidad se consideran de mayor interés para las aplicaciones vehiculares son las que se denominan células de combustible PEM (membrana de intercambio de protones), que utilizan hidrógeno como combustible. En la célula de combustible, el hidrógeno reacciona con oxígeno, de la que es posible extraer energía eléctrica (corriente eléctrica) mientras se forma agua.

Debido a que existen problemas relacionados en la distribución y almacenamiento de hidrógeno, es más recomendable, particularmente para las aplicaciones móviles, utilizar otro combustible, es decir, un combustible primario, que mediante lo que se denomina reforma, se convierte en hidrógeno en un sistema conectado a la célula de combustible. El combustible primario puede consistir de un compuesto de hidrocarburo como metanol, etanol, gasolina, combustible diesel, combustible de propulsión de jet, biogás o gas natural. Para poder hacer funcionar de forma satisfactoria este tipo de sistema de células de combustible, es importante que la generación de combustible primario, es decir, la reforma junto con cualquier posible paso de purificación, tenga lugar de forma eficiente. De forma general, mientras los anteriores desarrollos han resultado en la actual célula de combustible de un tamaño más pequeño, los sistemas periféricos, como el sistema para generar el combustible, no se han desarrollado tan rápidamente.

La reforma del combustible primario para producir hidrógeno tiene lugar por medio de varias reacciones químicas diferentes, en parte dependiendo del tipo de combustible primario. El proceso puede también constituirse en varias formas ligeramente diferentes. De forma general, la reforma resulta en la conversión principal del hidrocarburo en hidrógeno (H₂), monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO₂).

En la reforma, los compuestos hidrocarburo, aire y agua (H₂O) se mezclan con un catalizador de reforma en una cámara de reacción, con los compuestos hidrocarburo principales en convertirse, mediante una reforma por vapor, y/o oxidación parcial a elevadas temperaturas, en hidrógeno y CO. Dependiendo de la temperatura, por ejemplo, ciertos hidrocarburos, como el metanol, puede formar entonces principalmente hidrógeno y CO₂. Durante esta reforma de combustible, también tiene lugar otra reacción importante, es decir, la que se denomina reacción WGS (reacción de desplazamiento con vapor de agua):



Tal como se indica en la reacción 1, la reacción WGS es lo que se denomina una reacción de equilibrio, lo que significa que la reacción también se desplaza hacia la izquierda. Si la reacción neta se desplaza hacia la derecha o la izquierda depende de condiciones operacionales, como la temperatura, y las concentraciones de las sustancias participantes. Por ejemplo, la reacción neta se desplazará hacia la derecha si el agua o el CO se suministra a la mezcla de reacción que está en equilibrio. Lo mismo ocurre si el CO₂ o el hidrógeno se eliminan de la mezcla de reacción. Mientras que lo principalmente deseable, en este sentido, es conducir la reacción lo más lejos posible de la derecha para poder formar la mayor cantidad posible de hidrógeno, otros parámetros, como la tasa de reacción, también deben tenerse en consideración. A las temperaturas relativamente altas que son apropiadas para la reforma por vapor y la oxidación parcial, el equilibrio de la reacción 1 está desplazado hacia la izquierda, que es hacia la formación de agua y CO. Para poder aumentar la formación de hidrógeno, y para disminuir la cantidad de CO, que normalmente no se requiere en una célula de combustible, los sistemas convencionales normalmente incluyen un segundo paso de reforma en que se permite la reacción WGS, después de enfriarse el gas del proceso formado en el primer paso, para proceder a una temperatura inferior para que el equilibrio se desplace hacia la derecha.

Tras la reforma (que incluye un segundo paso de WGS), la mezcla de gas que se forma en los procesos de reforma convencional normalmente contiene aprox. 2% de CO. No obstante, esta concentración debe disminuirse en al menos por debajo de aprox. 0,1% ya que el CO desactiva el catalizador de la célula de combustible; por esta razón, otro paso adicional, frecuentemente denominado como limpieza de CO, es necesario normalmente para la limpieza del combustible de hidrógeno de CO.

La razón predominante para la necesidad del paso de limpieza para separar el CO del flujo de combustible de hidrógeno es que la reacción de WGS (reacción 1) está limitada por su equilibrio. La temperatura es en este caso un parámetro importante en que, mientras un aumento en la temperatura conduce al aumento de la tasa de reacción, también conduce al desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda por lo que se produce menos hidrógeno. Si la reacción se deja evolucionar a una temperatura inferior para disminuir la cantidad de hidrógeno, el dispositivo de reforma que es entonces necesario es demasiado grande por lo que no es adecuado para las aplicaciones móviles. A la temperatura que es necesaria para obtener una tasa de reacción suficientemente alta en un sistema móvil relativamente pequeño, la formación de hidrógeno está lejos de estar completa y, como resultado, la concentración de CO no es despreciable.

Tradicionalmente, la concentración de CO se ha disminuido en el paso de limpieza de lo que se denomina oxidación selectiva de CO. Una desventaja de este método es que no ha sido posible aumentar la selectividad más allá de la etapa en la que aproximadamente el 5% del hidrógeno también se ha oxidado. En otras palabras, aproximadamente el 5% del combustible se consume aún antes de que haya alcanzado la célula de combustible. Además, este método requiere un control complicado de la temperatura para poder asegurar que incluso una cantidad aún más grande de hidrógeno no se consuma.

Como alternativa a la oxidación selectiva para limpiar el combustible, en la PE 1065741 se propone, por ejemplo, utilizar una membrana que es selectivamente permeable para el hidrógeno. Esta técnica de separación normalmente explota el hecho de que las moléculas de hidrógeno y los átomos de hidrógeno son más pequeños que los de otras sustancias. En general, no obstante, dichas membranas de hidrógeno presentan una permeabilidad relativamente baja, lo que resulta en que las membranas dan lugar a una gran caída en la presión, que para superarlo requiere una cantidad sustancial de energía. Alternativamente, una mayor área de membrana es necesaria, algo que a su vez proporciona un sistema relativamente extensivo, pesado y demandante de espacio.

La WO99/06138 describe el uso de una membrana no porosa selectiva de CO₂, compuesta de un polímero y una sal de haluro de amonio, para separar el CO₂ de una mezcla de gas con el propósito de limpiar el hidrógeno y/o conducir la reacción 1 más hacia la derecha. Además de esto, en un caso especial que utiliza metanol como combustible primario, los sistemas que se proponen se dividen, en la forma convencional, en varios pasos de proceso, en el que un paso para convertir el combustible primario en CO e hidrógeno, entre otros, se sigue por un paso especial necesario para la reacción de WGS. Se propone que la membrana deberá incluirse en el paso de WGS o constituir un paso adicional en el sistema. Además, todos los sistemas propuestos incluyen un paso de metodización final en el que el hidrógeno gas se limpia por el resto de CO y CO₂ a convertir en metano y agua mientras se consume el hidrógeno.

Para poder aumentar las posibilidades para comercializar las células de combustible, es muy deseable mejorar los sistemas de generación de combustible, y aumentar su eficiencia, aún más.

Consideraciones de la invención:

El objeto de la presente invención es hacer disponible un sistema de generación de combustible para una célula de combustible que, si se compara con lo anteriormente disponible en el mercado, proporciona una generación de combustible más eficiente y un sistema más pequeño, simple y más robusto. Este objeto se logra por medio de un sistema cuyas características se proporcionan en la reivindicación de patente 1 descrita más adelante. El objeto también se logra por medio de un sistema cuyas características se proporcionan en la reivindicación de patente 19 descrita más adelante. Otros desarrollos ventajosos y variantes de la invención se describen en las reivindicaciones de patente dependientes. Una idea básica detrás de la invención es el uso ventajoso de membranas cerámicas.

La invención proporciona un sistema para generar combustible de hidrógeno para una célula de combustible, cuyo sistema comprende un dispositivo para poner en práctica un proceso de reforma que convierte combustible primario en hidrógeno y también una membrana que presenta permeabilidad selectiva para el CO₂. La invención se caracteriza en que la membrana está compuesta esencialmente de material cerámico que presenta una estructura microporosa. La ventaja principal de las membranas cerámicas es su tolerancia a la temperatura y sustancias químicas, algo que permite aplicarlas incluso en posiciones expuestas en el sistema pero que sin embargo funciona sin problemas durante un gran periodo de tiempo. Las membranas cerámicas también pueden disponerse para presentar un alto grado de selectividad para un componente del gas seleccionado. Además, las membranas cerámicas se ajustan bien para estar cubiertas con un material catalizador, haciendo posible así crear una gran diferencia de presión parcial sobre la membrana para el componente gas que se desea separar mediante el componente gas formado o consumido en el material catalizador cercano a la superficie de la membrana. Al aumentar la diferencia de presión parcial aumenta la eficiencia del transporte a través de la membrana aún más. La

eliminación del CO_2 que se ha formado del sistema es ventajosa tanto en el proceso de reforma para conducir la reacción de WGS hacia un aumento de la formación de hidrógeno y en una última etapa en la generación de combustible para aumentar el enriquecimiento de hidrógeno. Una membrana cerámica puede en consecuencia utilizarse para conducir la reacción de WGS hacia un aumento de la formación de hidrógeno a temperaturas superiores a las de otros tipos de membrana. Esto hace posible combinar un aumento de la tasa de reacción, a la que la alta temperatura proporciona, con un aumento de la eficiencia, a la que la eliminación de CO_2 da lugar a un modo de conducción de la reacción de WGS.

En una primera realización preferible de la invención, la cara primaria de la membrana está enfrentada a una primera cámara, dicha primera cámara pretende ser la cámara de reacción para al menos una parte del proceso de reforma. Esta parte del proceso de reforma puede, por ejemplo, comprender la reacción de WGS. La primera cámara funciona preferiblemente como una cámara de reacción para un proceso de reforma que comprende convertir el combustible primario en hidrógeno y CO/CO_2 , entre otros. Esta conversión principalmente tiene lugar por medio de una reforma de vapor y/o oxidación parcial a una temperatura que es demasiado alta por lo que el equilibrio en la reacción de WGS está desplazada de forma poderosa hacia la izquierda. Gracias a que la cara primaria de la membrana tolerante a la temperatura está enfrentada a dicha cámara de reacción, es posible eliminar el CO_2 , haciendo posible así conducir la reacción WGS hacia un aumento de la producción de hidrógeno a pesar del hecho de que las temperaturas sean muy altas. Este arreglo permite la conversión de combustible primario y tener lugar la reacción WGS en la misma cámara de reacción, hace así posible evitar la solución convencional que involucra un posterior paso de reforma en que la reacción WGS permite proceder a una temperatura inferior. Otra ventaja de esta disposición es que el proceso de reforma completo procede a una mayor temperatura de la convencional, que resulta en un aumento de las tasas de reacción. Esto a su vez significa que es posible disminuir el tiempo de permanencia en el paso de reforma, en relación con esto, el sistema puede hacerse más pequeño y ligero.

En una segunda realización preferible de la invención, la cara primaria de la membrana está al menos parcialmente recubierta con una capa de catalizador de reforma. Como resultado, el CO_2 se formará principalmente en la superficie de la membrana, proporcionando así la eliminación más eficiente del CO_2 a través de la membrana. Por medio de otras configuraciones convenientes del sistema, y un buen control de los parámetros del sistema como el flujo de masa, temperatura, presión y tiempo de permanencia, la presente invención proporciona una formación muy eficiente de hidrógeno y una concentración muy baja de CO en el flujo de combustible de hidrógeno a una célula de combustible. Esto permite por lo tanto un alto grado de eficiencia en la generación de combustible y una disminución en la necesidad del paso de limpieza para separar el CO del flujo de combustible de hidrógeno hacia la célula de combustible. Cuando el sistema está controlado de forma óptima, la invención proporciona incluso la posibilidad de eliminar este paso de limpieza en su totalidad. Esto simplifica el sistema de forma apreciable si se compara con el estado anterior de la tecnología.

Al proporcionar una membrana que presenta permeabilidad selectiva para CO y está esencialmente compuesta de material cerámico, es posible separar el CO del flujo de combustible de hidrógeno de una forma más simple y más eficiente que por medio de la tecnología convencional como la que se denomina oxidación selectiva y filtros permeables al hidrógeno. Por ejemplo, una membrana permeable al CO puede hacerse más selectiva que lo que se denomina oxidación selectiva, y la membrana no requiere ningún control de temperatura complicado, tampoco. Además, una membrana permeable al CO puede construirse de forma que presenta una permeabilidad relativamente alta que no proporciona problemas de bajadas de presión que están unidos a las membranas permeables al hidrógeno. Una ventaja principal de las membranas cerámicas es su tolerancia a la temperatura y a los agentes químicos, que es algo que permite aplicarlas aún en posiciones expuestas en el sistema pero aún así funcionan sin problemas durante un periodo de tiempo largo. Las membranas cerámicas pueden también disponerse para presentar un alto grado de selectividad para un componente de gas determinado. Además, las membranas cerámicas son muy adecuadas para recubrirse con material catalizador, haciendo así posible crear una gran diferencia de presión parcial sobre la membrana para el componente gaseoso que se desea separar mediante el componente gaseoso formado o consumido en el material catalizador cercano a la superficie de la membrana. Al aumentar la diferencia de presión parcial aumenta la eficiencia del transporte a través de la membrana aún más.

La cara primaria de la membrana está enfrentada a un primer canal, a través de dicho primer canal el flujo de combustible de hidrógeno está dispuesto para pasar, y la cara secundaria de la membrana está al menos parcialmente recubierta con una capa de catalizador de oxidación. Como resultado, la mayor parte del CO se consume inmediatamente tras el transporte a través de la membrana, lo que resulta en una gran diferencia de presión parcial para el CO a través de la membrana.

La cara secundaria de la membrana está enfrentada a un segundo canal, a través de dicho segundo canal un flujo de un gas insuflado que contiene oxígeno, preferiblemente aire, está dispuesto para pasar. Esto resulta en una oxidación eficiente de CO a partir de la cara secundaria de la membrana. El flujo de gas insuflado está preferiblemente dispuesto para pasar en una dirección que está esencialmente opuesto a la dirección principal del flujo del primer canal. Esta disposición proporciona lo que es un incremento general en la diferencia de concentración o diferencia de presión parcial para el CO a través de la membrana, proporcionando a su vez un transporte más eficiente del CO a través de la membrana.

La membrana también presenta permeabilidad selectiva para el CO_2 . El hidrógeno está además enriquecido de esta manera, haciendo así posible para la célula de combustible utilizar una mayor proporción de hidrógeno antes de que la presión parcial del hidrógeno sea demasiado baja. De esta manera, esta característica resulta en que el hidrógeno se utiliza con más eficiencia y en consecuencia en el combustible primario a utilizar de forma más eficiente.

Breve descripción de las figuras:

La invención se describirá en detalle más adelante con referencia a las siguientes figuras en las que:

La Figura 1 muestra un diagrama de una realización ventajosa de la invención, y la Figura 2 muestra un diagrama de una membrana que posee una permeabilidad selectiva para el CO .

Descripción de las realizaciones:

La expresión "sistema para generar combustible de hidrógeno para una célula de combustible" se refiere, principalmente, al proceso de reforma de combustible primario para producir hidrógeno, entre otros, y a cualquier paso del proceso posible para limpiar el hidrógeno que se ha formado en el proceso de reforma. También pueden incluirse otros procesos/dispositivos en el sistema. La expresión "reforma" comprende la conversión de combustible primario en hidrógeno y CO/CO_2 , entre otros, y lo que se denomina la reacción WGS. La expresión "combustible primario" se refiere a sustancias basadas en hidrocarburos como metanol, etanol, gasolina, combustible diesel, combustible de propulsión en jet, biogás o gas natural, o mezclas de las mismas.

"La cara primaria de una membrana" se refiere a la cara que está enfrentada a la mezcla de gas de la que uno, o algunos, componentes de gas debe separarse. "La segunda cara de una membrana" se refiere al lado opuesto, es decir, el lado a través del cual emergen los componentes de gas que se dejan pasar a través de la membrana.

La expresión "una membrana presenta una permeabilidad selectiva para cierto componente de gas", por ejemplo CO o CO_2 , se refiere al hecho que la membrana presenta una mayor tendencia para permitir a este componente de gas pasar a través si se compara con otros componentes de gas de interés en la mezcla de gas. Esto no previene que la membrana sea capaz de permitir a una pequeña fracción de algún otro componente gaseoso que constituye la mayor parte de la mezcla gaseosa, por ejemplo hidrógeno, que pase a través, o prevenir que la membrana sea capaz de permitir a una gran fracción de otro componente gaseoso que constituye una parte pequeña de la mezcla de gas, pase a través. La permeabilidad selectiva puede estar también relacionada con cierto grupo de componentes gaseosos, por ejemplo CO y CO_2 .

La Figura 1 muestra un diagrama de una primera realización ventajosa de la invención. Un primer flujo de entrada 1, que contienen una mezcla de agua y combustible primario, se conduce, mediante un intercambiador de calor 5 y un calentador 7, en una primera cámara 8a en una unidad reformadora 8. Un flujo de aire 6 se suministra al primer flujo de entrada 1 entre el intercambiador de calor 5 y el calentador 7. Una membrana cerámica 10, que presenta una permeabilidad selectiva para el CO_2 , divide la unidad reformadora 8 en la primera cámara 8a y una segunda cámara 8b. En el lado que se enfrenta a la primera cámara 8a, es decir su cara primaria, la membrana 10 se recubre con una capa de catalizador de reforma 9. En un primer flujo de salida 2, los productos de reacción, principalmente hidrógeno y agua, se conducen fuera de la primera cámara 8a mediante un intercambiador de calor 5. Para poder utilizar el calor en el primer flujo de salida 2, el intercambiador de calor ocupa un lugar con el primer flujo (frío) de entrada 1 en el intercambiador de calor 5. El primer flujo de salida 2 puede entonces conducirse adelante para un posterior tratamiento o directamente a una célula de combustible (no se muestra).

Una serie de reacciones químicas, la más importante de estas es la conversión de compuestos de hidrocarburo, mediante una reforma de vapor y/o oxidación parcial, en hidrógeno, CO y CO_2 , y lo que se denomina reacción WGS (reacción 1), tiene lugar en la primera cámara 8a, en particular en el catalizador de reforma 9. Debido al hecho que la membrana 10 es selectivamente permeable para el CO_2 , el CO_2 se transportará a través de la membrana 10 a partir de la primera cámara 8a a la segunda cámara 8b. El efecto de este transporte es que la concentración de CO_2 en la primera cámara 8a disminuya o, alternativamente, se mantenga constante o al menos prevenga de aumentar hasta el grado en que sea el caso en la ausencia de la membrana 10, algo que a su vez tenga el efecto que la reacción WGS pueda llevarse a cabo más a la derecha, es decir, hacia un aumento en la formación de hidrógeno y un descenso en la formación de CO . Debido al hecho que el catalizador de reforma 9 se aplica a la membrana 10, el CO_2 se formará principalmente en la proximidad inmediata de la membrana 10, favoreciendo así la eliminación del CO_2 . También es posible recubrir otras superficies en la primera cámara 8a con catalizador de reforma.

El catalizador de reforma 9 preferiblemente cataliza la reacción WGS y la conversión de los compuestos hidrocarburo. El catalizador de reforma preferiblemente contiene Ni y/o metales preciosos como Pt , Rh y Pd .

Un segundo flujo de entrada 3 que contiene una mezcla de aire y agua, se conduce, mediante el intercambiador de calor 5, en la segunda cámara 8b de la unidad reformadora 8. Este segundo flujo de entrada 3 funciona como un gas insuflado y arrastra el CO_2 que se ha transportado desde la primera cámara 8a a la segunda cámara 8b fuera de la unidad reformadora 8 y forma un segundo flujo de salida 4, que contiene principalmente aire, agua y CO_2 , que

puede, por ejemplo, conducirse hacia afuera, mediante el intercambiador de calor 5, a través de un tubo de escape (no se muestra).

Para poder recuperar la mayor cantidad posible de calor, y para poder minimizar el estrés térmico sobre la membrana 10, el segundo flujo de entrada 3 está dispuesto para realizar un intercambio de calor con el segundo flujo de salida 4. Además, los dos flujos 1, 3 que entran en la unidad reformadora 8 y los dos flujos 2, 4 que abandonan la unidad reformadora 8 están dispuestos de forma que fluyen contracorriente a lo largo de la membrana 10. Esta construcción contracorriente resulta en una gran diferencia de presión parcial para el CO_2 a través de la membrana 10 lográndose a lo largo de toda su longitud, y el hecho que el CO_2 también se forma principalmente en la proximidad inmediata de la membrana 10, en la primera cámara 8a, resulta en la mayor diferencia posible de presión parcial para el CO_2 lográndose a través de la membrana 10, conduciendo a su vez hacia el mayor transporte posible de CO_2 a través de la membrana 10. La reacción WGS puede por lo tanto llevarse a cabo muy hacia la derecha, es decir, hacia lo que es en esencia la formación completa de hidrógeno y la formación de lo que es una pequeña cantidad de CO.

El calentador 7 pretende principalmente proporcionar un aporte de energía cuando el sistema se inicia. Una vez las reacciones se han iniciado, la oxidación parcial, en particular, proporciona suficiente calor al sistema.

Para poder disminuir el transporte de agua a través de la membrana 10, el contenido de agua en el segundo flujo de entrada 3 es el mismo que en la mezcla de gas en la primera cámara 8a. Dicho transporte podría arrastrar otros componentes.

El intercambio de calor está dispuesto en contracorriente para poder lograr la mayor eficiencia posible.

El hecho de que el flujo de aire 6, que está diseñado para la oxidación parcial generadora de calor, se suministra de forma separada al primer flujo de entrada 1 mejora las posibilidades para controlar de forma óptima el sistema.

Debido al hecho que la membrana 10 se fabrica a partir de un material cerámico, tolera altas temperaturas, hace posible colocar la membrana 10 en una cámara de reacción en que el proceso de reforma se lleva a cabo a altas temperaturas, resultando en tasas de reacción altas. Debido al hecho que la membrana 10 permite eliminar al CO_2 de forma selectiva, la reacción WGS puede llevarse a cabo lejos de la derecha a pesar del hecho que la temperatura sea alta. Por lo tanto, no es necesario un paso adicional del proceso para la reacción WGS. La reacción WGS puede llevarse a cabo incluso más hacia la derecha mediante la disposición ventajosa adicional como el recubrimiento de la superficie de la membrana con catalizador y distribuyendo los flujos en contracorriente. Cuando los parámetros del sistema como los flujos de masa, la temperatura, presión y tiempo de permanencia se controlan de forma satisfactoria, esta realización de la invención proporciona una formación muy eficiente de hidrógeno y una concentración muy baja de CO en el flujo de combustible de hidrógeno en una célula de combustible. Esto disminuye por lo tanto la necesidad de un paso de limpieza para separar el CO del flujo de combustible de hidrógeno en la célula de combustible. Cuando el sistema está controlado de forma óptima, la invención proporciona incluso la posibilidad de eliminar en su totalidad este paso de limpieza. Las altas tasas de reacción en la unidad reformadora 8 resultan además en hacer posible un tiempo de permanencia en la unidad reformadora 8 corto, permitiendo así que la unidad sea pequeña y ligera.

La membrana 10 preferiblemente presenta un grado muy alto de permeabilidad para el CO_2 y un grado muy bajo de permeabilidad para otros componentes gaseosos como el hidrógeno y el CO.

La Figura 2 muestra un diagrama de una membrana cerámica que presenta una permeabilidad selectiva del CO para limpiar un flujo de combustible de hidrógeno. El flujo de una mezcla de gases (combustible de hidrógeno) a partir del cual se debe separar el CO pasa a través de un primer canal 21. La mezcla de gases se pone en contacto con una segunda membrana cerámica 22 que presenta una permeabilidad selectiva del CO, y el CO se transporta a través de la membrana 22. Se aplica una capa de catalizador de oxidación 23 a la cara secundaria 25 de la segunda membrana 22, y un flujo de un gas de lavado que contiene oxígeno, por ejemplo aire, se hace pasar a través de un segundo canal 24 en la cara secundaria 25 de la segunda membrana 22. Cuando el CO alcanza la cara secundaria 25 de la segunda membrana 22, se da una oxidación del CO a CO_2 debido a la presencia del catalizador de oxidación 23 y el oxígeno en el gas de lavado en el segundo canal 24. Esta oxidación genera una muy baja concentración (presión parcial baja) de CO en la cara secundaria 25 de la segunda membrana 22, es decir la oxidación genera un gran gradiente de concentraciones de CO a través de la membrana 22. Dicho gradiente de concentraciones aumenta el transporte de CO a través de la segunda membrana 22, y de este modo el transporte puede ser significativo sin favorecer una gran disminución de la presión a través de la membrana 22.

Para aumentar todavía más el gradiente de concentraciones de CO a través de la membrana 22, los flujos de los canales 21, 24 pasan en direcciones opuestas, de forma que se obtiene una construcción en contracorriente. Esto hace posible obtener un gradiente útil de concentraciones de CO a través de la membrana 22 a lo largo de toda la longitud de la membrana 22 incluso si todo el CO no se oxida de forma inmediata en el catalizador.

El catalizador de oxidación preferiblemente contiene un metal precioso como el Pt.

El calor que se forma en el proceso de oxidación preferiblemente se recubre y se proporciona en el proceso de reforma.

El sistema para generar combustible de hidrógeno para una célula de combustible es simple, robusto, fiable y sencillo, y no requiere una gran cantidad de espacio. Adicionalmente, es adecuado para la mayoría de tipos de sistemas de generación de combustible y puede reemplazar, por ejemplo, a los procesos / dispositivos para la oxidación selectiva o a las membranas permeables al hidrógeno gas en los sistemas convencionales. Naturalmente, dicha segunda membrana 22 puede ser la única membrana del sistema.

El sistema que se muestra en la Fig. 2 es adecuado para su combinación con la realización original que se muestra en la Fig. 1, por ejemplo con la intención de mejorar la purificación del flujo de combustible a la célula de combustible o para asegurar la calidad del combustible. En tal caso, la mezcla de gases en el primer canal 21, por ejemplo, puede consistir en el segundo flujo de saliente 2 que se muestra en la Figura 1. El gas de lavado que pasa a través del segundo canal 24 puede consistir en un flujo separado; y alternativamente, dicho gas de lavado puede consistir en el segundo flujo de entrada 3 que se muestra en la Figura 1. En tal caso, el paso de lavado para separar el CO preferiblemente puede situarse en el intercambiador de calor 5, que se muestra en la Figura 1. De este modo, el calor que se forma en relación con la oxidación de CO se recupera al mismo tiempo que el sistema puede hacerse muy compacto. A continuación, mientras la concentración de CO₂ en el segundo flujo de entrada 3 aumentará ligeramente, lo que a su vez puede afectar al transporte de CO₂ a través de la primera membrana 10, este efecto será pequeño siempre que la concentración de CO se mantenga baja en el segundo flujo de entrada 2.

La segunda membrana 22 preferiblemente también muestra una permeabilidad selectiva para el CO₂. Aunque este gas no es perjudicial para la célula de combustible, diluye el hidrógeno y requiere espacio. Mediante la separación adicional del CO₂, el flujo de combustible puede enriquecerse aún más en hidrógeno, haciendo así posible que la célula de combustible utilice una mayor proporción de hidrógeno antes de que la presión parcial sea demasiado baja.

La membrana 22 preferiblemente presenta una permeabilidad muy elevada para el CO y CO₂, y una permeabilidad muy baja para el hidrógeno.

Cada membrana 10, 22 se obtiene a partir de material cerámico y de forma oportuna presenta una estructura microporosa, en la que el diámetro de los poros es en general inferior a 20 Å (ångstrom). La membrana preferiblemente se fabrica a partir de un material de zeolita o similar a la zeolita que generalmente presenta una tolerancia satisfactoria al calor, los agentes químicos y a la abrasión, y que es adecuado para su recubrimiento con un material catalizador. Ejemplos de zeolita y materiales similares a la zeolita adecuados son el ZSM-5 y la silicalita-1. Pueden encontrarse zeolitas de muchos tipos distintos y generalmente consisten en un material poroso y cristalino, que se compone de óxidos de silicio (SiO_x) en los que algunos de los Si pueden reemplazarse con aluminio (Al). En un buen material de zeolita, el Si o Al pueden estar reemplazados, por ejemplo, por P o B. El reemplazo del Si, por ejemplo, con Al genera una ausencia de cargas, lo que requiere contraiones de algún tipo, que pueden variar. El tamaño de poro es de aprox. 3-10 Å, lo que corresponde aproximadamente al tamaño de las moléculas de gas. En consecuencia, una molécula de gas que se ha adsorbido en un poro evita el transporte de otras moléculas de gas a través del mismo poro.

El mecanismo para el aumento de transporte de monóxido de carbono y/o dióxido de carbono comparado con el del hidrógeno se basa en el aumento de la concentración de CO/ CO₂ y el bloqueo de la movilidad del hidrógeno en la membrana. Puede obtenerse una elevada concentración de CO/ CO₂ seleccionando una membrana con una afinidad elevada por el CO/ CO₂ y/o modificando la membrana de forma que el CO/ CO₂ puede adsorberse a las paredes de los poros de la membrana. Esta modificación puede efectuarse mediante la incorporación de iones por intercambio o por adsorción de moléculas que tienen una elevada afinidad por el CO/ CO₂. Debido al hecho de que el CO es polar y el CO₂ puede polarizarse, estas moléculas se combinan electrostáticamente con los iones que se han incorporado por intercambio. El átomo de oxígeno electronegativo también puede formar puentes de hidrógeno con iones o moléculas adsorbidas. El hidrógeno es una pequeña molécula no polar que posee una baja afinidad por estos iones o moléculas adsorbidas.

El transporte de hidrógeno puede bloquearse si la membrana posee poros muy pequeños (< aprox. 10-20 Å) y es estable, es decir no aumentan por adsorción. Debido al hecho de que el CO y el CO₂ poseen una afinidad elevada por la membrana y por los iones o moléculas que se han introducido por intercambio, pueden pasar a través de ella sin causar repulsión.

Los metales alcalinos y metales alcalinotérreos, como el Na, Ba y Ca, son adecuados cuando se modifican las zeolitas con el propósito de formar una membrana selectiva para el CO₂. Los metales de transición, como el Pt, Cu, Fe, Cr y Co son adecuados cuando se modifican las zeolitas con el propósito de formar una membrana selectiva para el CO₂.

Preferiblemente se sitúa un transportador que soporte las membranas 10 y 22 en las Figuras 1 y 2. Un ejemplo de transportador adecuado es un α - Al_2O_3 poroso cuyo tamaño de poro es lo suficientemente grande como para no afectar el proceso de separación.

- 5 Las membranas de cerámica microporosas proporcionan una buena posibilidad de obtener una selectividad satisfactoria y pueden utilizarse dentro de un gran intervalo de temperaturas. Además, las membranas microporosas proporcionan una buena posibilidad de obtener un flujo elevado a través de la membrana. Un flujo elevado hace que sea posible fabricar una unidad ligera y compacta mientras retiene la misma capacidad de separación, y además significa que no se producen grandes pérdidas (de bombeo) con respecto al transporte de CO_2 , por ejemplo, a través
- 10 de la membrana. Un flujo elevado también resulta en una membrana menos sensible a los defectos, como pequeñas roturas o fugas. Esto es debido al hecho de que el flujo que se cuela por la membrana a través de las roturas, por ejemplo, puede ser bastante constante independientemente de si el flujo a través de la membrana es reducido o elevado. Si el flujo a través de la membrana es elevado, entonces el flujo total a través de la membrana es elevado, siendo la contribución relativa de la porción del flujo que se cuela a través de la membrana muy pequeña.
- 15 La invención no se limita a los ejemplos de implementación descritos anteriormente, y es posible concebir una serie de modificaciones dentro del alcance de las subsiguientes reivindicaciones de la patente.
- 20 Por ejemplo, las membranas selectivas para el CO_2 pueden situarse en otros puntos del sistema ya que la eliminación del CO_2 del flujo de combustible de hidrógeno aumenta la proporción de hidrógeno en el flujo que alcanza la célula de combustible. En consecuencia, es posible utilizar varias de tales membranas.
- Otro ejemplo es que también es posible situar el material catalizador en otros puntos diferentes de la membrana.
- 25 La realización de la invención (figura 1) puede situarse de formas alternativas. Por ejemplo, el flujo de aire 6 puede conducirse directamente a la primera cámara 8a y el calentador 7 puede situarse de diferentes formas, como en el interior de la unidad reformadora 8. Además, es posible utilizar naturalmente varios calentadores en diferentes puntos del sistema, y el calentador/ calentadores pueden ser de diferentes tipos, como eléctricos o químicos (mediante, por ejemplo, la combustión de combustible primario). Además es posible utilizar varias membranas y
- 30 varias unidades reformadoras. Estas unidades pueden situarse en serie o en paralelo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un sistema para generar combustible de hidrógeno para una célula de combustible, que comprende un dispositivo para poner en práctica un proceso de reforma que convierte el combustible primario en hidrógeno y también una membrana (10) que presenta permeabilidad selectiva para CO_2 , que se caracteriza en que la membrana (10) está compuesta esencialmente de material cerámico que presenta una estructura microporosa.
- 10 2. El sistema tal como se reivindica en la reivindicación 1, que se caracteriza en que la cara primaria de la membrana (10) está enfrentada a la primera cámara (8a), dicha primera cámara (8a) funciona como cámara de reacción para al menos una parte del proceso de reforma.
- 15 3. El sistema tal como se reivindica en la reivindicación 2, que se caracteriza en que la primera cámara (8a) funciona como cámara de reacción para un proceso de reforma que comprende convertir el combustible primario en hidrógeno y CO/CO_2 , entre otros.
- 20 4. El sistema tal como se reivindica en la reivindicación 2 o 3, que se caracteriza en que la cara primaria de la membrana (10) está al menos parcialmente cubierto con una capa de catalizador de reforma (9).
- 25 5. El sistema tal como se reivindica en la reivindicación 3 o 4, que se caracteriza en que el sistema está dispuesto para proporcionar principalmente combustible primario, agua y aire a la primera cámara (8a), y en que el suministro de aire esta dispuesto de forma separada de forma que la proporción de aire en la primera cámara (8a) puede variar.
- 30 6. El sistema tal como se reivindica en una de las reivindicaciones 2 a 5, que se caracteriza en que la cara secundaria de la membrana (10) está enfrentada a la segunda cámara (8b), a través de dicha segunda cámara se dispone para que pase un flujo de gas insuflado, preferiblemente aire.
- 35 7. El sistema tal como se reivindica en la reivindicación 6, que se caracteriza en que el gas insuflado posee un contenido de agua que corresponde aproximadamente con el contenido de agua de la primera cámara (8a).
- 40 8. El sistema tal como se reivindica en la reivindicación 6 o 7, que se caracteriza en que el flujo de gas insuflado está dispuesto para pasar a lo largo de la membrana (10) en esencialmente la dirección opuesta a la dirección principal del flujo en la primera cámara (8a).
- 45 9. El sistema tal como se reivindica en una de las reivindicaciones 2 a 8, que se caracteriza en que el sistema comprende al menos un intercambiador de calor (5) que está dispuesto para transferir calor entre al menos un flujo (2,4) que abandona una cámara (8 a, 8b) y al menos un flujo (1, 3) que está entrando en una cámara (8a, 8b).
- 50 10. El sistema tal como se reivindica en una de las reivindicaciones 2 a 9, que se caracteriza en que el sistema comprende una segunda membrana (22) que presenta permeabilidad selectiva para el CO , dicha segunda membrana (22) está dispuesta para separar el CO de un flujo de combustible de hidrógeno (2) que está abandonando el dispositivo de proceso de reforma.
- 55 11. El sistema tal como se reivindica en la reivindicación 10, que se caracteriza en que la segunda membrana (22) está compuesta esencialmente de material cerámico.
- 60 12. El sistema tal como se reivindica en la reivindicación 10 o 11, que se caracteriza en que la cara primaria de la segunda membrana (22) está enfrentada a un primer canal (21), a través de dicho primer canal el flujo de combustible de hidrógeno (2) está dispuesto para pasar, y en que la cara secundaria (25) de la segunda membrana (22) está al menos parcialmente recubierto con una capa de catalizador de oxidación (23).
- 65 13. El sistema tal como se reivindica en la reivindicación 12, que se caracteriza en que la cara secundaria (25) de la segunda membrana (22) está enfrentada a un segundo canal (24), a través de dicho segundo canal (24) un flujo de un gas insuflador que contiene oxígeno, preferiblemente aire, está dispuesto para pasar en una dirección que es esencialmente opuesta a la dirección principal del flujo en el primer canal (21).
14. El sistema tal como se reivindica en las reivindicaciones 6 y 13, que se caracteriza en que el flujo de gas en el segundo canal (24) consiste de un flujo (3) que está entrando en la segunda cámara (8b).
15. El sistema tal como se reivindica en una de las reivindicaciones 10 a 14, que se caracteriza en que la segunda membrana (22) también presenta permeabilidad selectiva para CO_2
16. El sistema tal como se reivindica en una de las reivindicaciones 10 a 15, que se caracteriza en que la segunda membrana (22) presenta una estructura microporosa.
17. El sistema tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza en que al menos una de la primera y/o segunda membrana (10,22) presenta una estructura de zeolita o similar a la zeolita.

18. El sistema tal como se reivindica en una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza en que el sistema está dispuesto en una aplicación móvil.

