

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 624**

51 Int. Cl.:
C01B 3/02 (2006.01)
C01B 3/24 (2006.01)
C01B 3/26 (2006.01)
H01M 8/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02728941 .2**
96 Fecha de presentación: **23.04.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1390289**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.02.2004**

54 Título: **Aparato de generación de hidrógeno y método para usar el mismo**

30 Prioridad:
23.04.2001 US 286114 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.08.2012

73 Titular/es:
**INTELLIGENT ENERGY, INC.
2955 REDONDO AVENUE
LONG BEACH, CA 90806, US**

72 Inventor/es:
**POWELL, Michael Roy y
CALL, Charles J.**

74 Agente/Representante:
Urizar Anasagasti, José Antonio

ES 2 386 624 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

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Derechos Gubernamentales

5 [0001] Esta invención fue hecha bajo contrato con la Oficina de Investigación de la Armada de los Estados Unidos, bajo el contrato n° DAAD19-01-C-0015, y el Gobierno de los Estados Unidos puede tener ciertos derechos en la invención.

1, Campo de la invención

[0002] La presente invención generalmente se refiere a técnicas químicas. Más particularmente, la presente invención se refiere a un aparato y un método para generar gas hidrógeno descomponiendo o reformando un combustible líquido.

2. Antecedentes de la Invención

10 [0003] La creciente popularidad de dispositivos electrónicos portátiles ha producido una demanda creciente de fuentes de energía eléctrica compactas y por ello portátiles para energizar estos dispositivos. Desarrollos en robótica y otras aplicaciones de tecnología emergente están incrementando más la demanda de fuentes de energía independientes pequeñas.

15 [0004] En la actualidad, las pilas recargables o de almacenamiento son normalmente usadas para proporcionar fuentes independientes de energía eléctrica para dispositivos portátiles. Sin embargo, la cantidad de energía que puede ser almacenada en pilas recargables o de almacenamiento es insuficiente para satisfacer la necesidad de ciertas aplicaciones.

20 [0005] Las pilas de combustible hidrógeno/aire (H/AFCs) tienen enorme potencial como sustitutas de las baterías. Dado que pueden funcionar con combustibles muy densos, los suministros de energía en base a pilas de combustible ofrecen altas relaciones energía/peso comparadas incluso con baterías del estado de la técnica. Las pilas de combustible son de particular interés para aplicaciones militares, donde se están haciendo esfuerzos significativos para reducir el peso de las fuentes de energía que los soldados deben llevar para soportar equipamiento de alta tecnología portátil en campo. Existe también un potencial considerable para utilizar suministros de energía en base a pila de combustible para aplicaciones comerciales, particularmente donde el pequeño tamaño y bajo peso son deseables.

25 [0006] Un H/AFC común es una pila de combustible de membrana polimérica de electrolito (PEM). Las pilas de combustible PEM son construídas de un ánodo y un cátodo separados por una membrana polimérica de electrolito.

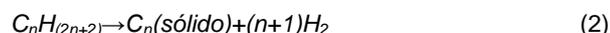
30 [0007] Funcionalmente, las pilas de combustible generan electricidad reaccionando hidrógeno con oxígeno para producir agua. Puesto que el oxígeno puede normalmente ser obtenido a partir de la atmósfera ambiente, únicamente debe proporcionarse una fuente de hidrógeno para hacer funcionar una pila de combustible. Proporcionar simplemente hidrógeno comprimido no es siempre una opción viable, a causa del volumen sustancial que incluso un gas altamente comprimido ocupa. El hidrógeno líquido, que ocupa menos volumen, es un líquido criogénico, y se requiere una cantidad significativa de energía para mantener las temperaturas extremadamente bajas requeridas para mantenerlo como un líquido. Además, existen asuntos de seguridad implicados con el manejo y almacenamiento del hidrógeno en forma de gas comprimido o en forma líquida.

35 [0008] Están disponibles diversos enfoques alternativos. Estas alternativas incluyen descomposición de amoníaco y reformación de hidrocarburos. La descomposición de amoníaco es relativamente fácil. El amoníaco puede ser termocatalíticamente craqueado a temperaturas relativamente bajas para producir una mezcla de gas que es 75 % de hidrógeno en volumen. Los combustibles de hidrocarburos algo más exigentes técnicamente, porque la reformación de hidrocarburo requiere temperaturas relativamente más elevadas, y el simple cracking de hidrocarburos produce un residuo sólido que es indeseable en una aplicación de pila de combustible. Sin embargo, la reformación de combustibles de hidrocarburo ofrece el incentivo de permitir usar un combustible de mayor densidad de energía, en comparación con el uso de amoníaco como fuente de combustible, por ejemplo, la producción de una masa mayor de hidrógeno por unidad de masa de combustible. Consecuentemente, hay un *desideratum* para un aparato que tenga la flexibilidad para generar eficazmente y eficientemente hidrógeno de bien amoníaco combustible de o hidrocarburo.

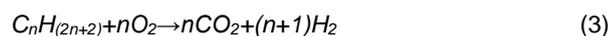
45 [0009] La reacción de la descomposición de amoníaco puede representarse como sigue:



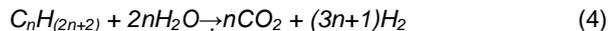
[0010] La reacción de cracking simple de hidrocarburos puede representarse como sigue:



50 [0011] Puede evitarse la formación de los residuos sólidos por medio del uso de procesos de cracking oxidante o empleando reformado con vapor. El cracking oxidante puede representarse como sigue:



[0012] El reformado con vapor puede representarse como sigue:



[0013] Un inconveniente de la descomposición de amoníaco es que permanecen trazas de amoníaco no reaccionado (normalmente <2000 ppm) en la corriente del gas producto. Uno de los retos de utilizar amoníaco para producir hidrógeno para un pila de combustible es que H/AFCs no tolera amoníaco en el gas hidrógeno alimentado, de modo que las cantidades de traza de amoníaco en el hidrógeno producido por un cracker de amoníaco debe ser eliminadas antes de que la mezcla H₂/N₂ restante sea suministrada a un pila de combustible.

[0014] Es un inconveniente de la reformulación de hidrocarburos que el producto real es una corriente mixta de gas que contiene cantidades sustanciales de monóxido de carbono (CO). Además, el producto es una corriente de gas que también contiene hidrocarburos parcialmente oxidados. Ambos dióxido de carbono e hidrocarburos parcialmente oxidados pueden envenenar los electrocatalizadores anódicos utilizados en pilas de combustible PEM. Así, utilizar sea descomposición de amoníaco, cracking oxidante o reformado con vapor requiere etapas adicionales para purificar el hidrógeno, o descomponer las impurezas. Tales procesos adicionales añaden tamaño, coste, y complejidad a un sistema de generación de hidrógeno, haciendo más difícil conseguir un sistema compacto, de bajo coste y portátil. Por tanto, es también un *desideratum* proporcionar un sistema de generación de hidrógeno que pueda ser utilizado para proporcionar hidrógeno a una pila de combustible, que requiera un procesamiento mínimo o no adicional para purificar el hidrógeno que es producido antes de que tal hidrógeno pueda ser usado en una pila de combustible.

[0015] Para competir con los suministros de energía hechos con pilas, tal aparato HIAFC necesita ser compacto y fiable. Es un *desideratum* adicional desarrollar un suministro de hidrógeno portátil con un volumen menor que 1 litro y una masa menor que 1kg que pueda producir hasta 50 vatios de energía eléctrica, con una salida total de energía de 1 kWh. Están disponibles comercialmente cilindros de almacenamiento de hidruros metálicos en cilindros de 920 gm que contienen el equivalente de 100 W-h de hidrógeno;

[0016] así, una salida total de energía de 1 kWh representa un aumento de orden de magnitud en densidad de energía respecto a aparatos disponibles comercialmente.

[0017] DE 199 02 926 A1 divulga un aparato de reformado con vapor comprendiendo un reactor de pirólisis conectado a un reactor de conversión, en donde una membrana separadora de hidrógeno es integrada en el reactor de pirólisis y/o en el reactor de conversión. El reactor de pirólisis lleva a cabo un proceso de separación y el reactor de conversión lleva a cabo una reacción de conversión de gas hidrógeno sobre el gas producto que contiene monóxido de carbono del reactor de pirólisis. El aparato de reformado con vapor contiene un combustor catalítico que comprende tres unidades, una de las cuales está en contacto térmico con el reactor de pirólisis.

[0018] US 5.897.970 y US 5.741,474 divulgan sistemas para reformar un hidrocarburo para formar un gas reformado conteniendo hidrógeno y para separar el hidrógeno del gas reformado, en el cual una cámara de reformado comprende un catalizador para reformado con vapor y oxidación parcial y una membrana separadora de hidrógeno. La cámara reformadora está conectada térmicamente con una cámara de vaporización para vaporizar el hidrocarburo. El gas de reacción es pasado a través de la membrana separadora de hidrógeno para recuperar hidrógeno de alta pureza. El calor procedente de la parte del gas de reacción no permeable a través de la membrana separadora de hidrógeno y de la oxidación parcial es utilizado para calentar y reformar el hidrocarburo, agua y oxígeno.

RESUMEN DE LA INVENCION

[0019] Ahora confome a esta invención, como se define por las reivindicaciones anexas, ha sido hallado un aparato de generación de hidrógeno para uso con celulas de combustible y otras aplicaciones.

[0020] La cámara de combustión del reactor de membrana de hidrógeno del generador de hidrógeno tiene una pluralidad de canales de combustión que se extienden radialmente desde la superficie de la placa de separación y forman una ruta de fluido

[0021] a través de una zona de escape de hidrógeno de la cámara de combustión, la zona de escape de hidrógeno tiene una pluralidad de canales de escape de hidrógeno extendiéndose radialmente desde la primera superficie de la membrana de hidrógeno y formando una ruta de fluido a través de la zona de escape de hidrógeno, y la zona de reacción tiene una pluralidad de canales de reacción extendiéndose radialmente desde la segunda superficie de la membrana de hidrógeno y formando una ruta de fluido a través de la zona de reacción. La altura y anchura de cada uno de los canales de combustión, los canales de escape de hidrógeno, y los canales de reacción están preferentemente entre 0,01 mm y 10 mm y más preferentemente entre 0,5 mm y 5 mm.

[0022] Algunas realizaciones incluyen adicionalmente un intercambiador de calor de combustible operativamente conectado a la línea de suministro de combustible y a una de la línea de subproductos de combustión o la línea de producto de reacción. En realizaciones preferidas, el intercambiador de calor de combustible está operativamente conectado a la línea de subproductos de combustión. Algunas realizaciones adicionalmente incluyen un intercambiador de calor de oxígeno operativamente conectado a la línea de suministro de oxígeno y una de la línea de subproductos de

combustión o la línea de suministro de producto de reacción. En realizaciones preferidas, el intercambiador de calor de oxígeno está operativamente conectado a la línea de producto de reacción.

5 [0023] En realizaciones preferidas, el intercambiador de calor de combustible y/o el intercambiador de calor de oxígeno son intercambiadores de calor de tipo contracorriente. En realizaciones más preferidas, el intercambiador de calor de combustible y/o el intercambiador de calor de oxígeno son intercambiadores de calor de tipo de placas apiladas con canales con una altura y una anchura entre alrededor de 0,01 mm y 10 mm yendo entre las placas apiladas.

[0024] Algunas realizaciones adicionalmente incluyen un depósito de hidrógeno en conexión de fluido con la línea de suministro de producto de reacción. Una pila de combustible de hidrógeno en conexión de fluido con la línea de suministro de producto de reacción se incluye en algunas realizaciones.

10 [0025] En algunas realizaciones, un catalizador de combustión se incluye en la cámara de combustión. El catalizador de combustión y el catalizador de reacción pueden estar empaquetados en o revestidos sobre las superficies internas de los canales de reacción y/o de combustión, respectivamente.

15 [0026] En algunas realizaciones, el suministro de combustible es un suministro de amoníaco. Estas realizaciones pueden adicionalmente incluir un suministro de amoníaco adsorbente en comunicación de fluido con la línea de producto de reacción.

[0027] En otras realizaciones, el suministro de combustible es un suministro de hidrocarburos. Suministros adecuados de combustible de hidrocarburos incluyen suministros de combustible metanol, propano, butano, y queroseno. .

[0028] También de acuerdo a la invención, como se define por las reivindicaciones anexas, se ha encontrado un método para generar hidrógeno.

20 [0029] En algunas realizaciones, la cámara de combustión contiene un catalizador de combustión con una temperatura de encendido. En realizaciones preferidas, el catalizador de combustión también tiene una temperatura de encendido de menos de 650°C. Catalizadores de combustión adecuados incluye catalizadores de platino-rodio.

25 [0030] En algunas realizaciones, el gas de cola es recirculado desde la zona de reacción a la cámara de combustión. En algunas realizaciones, el combustible productor de hidrógeno es precalentado antes de circular el combustible productor de hidrógeno en la zona de reacción. Y algunas realizaciones incluyen fluir oxígeno, preferentemente oxígeno precalentado dentro de la cámara de combustión.

[0031] En algunas realizaciones, el hidrógeno separado se circula a un depósito de hidrógeno. En otras realizaciones el hidrógeno separado se circula a una pila de combustible.

30 [0032] En algunas realizaciones, el fluido productor de hidrógeno es amoníaco. Y en alguna de estas realizaciones, el hidrógeno separado se circula a través de un adsorbente de amoníaco. En otras realizaciones, el fluido productor de hidrógeno es un hidrocarburo. Hidrocarburos preferidos incluyen metanol, propano, butano, y queroseno.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS DE LOS DIBUJOS

35 [0033] Los aspectos precedentes y mucho de las ventajas que conlleva esta invención se volveran más fácilmente apreciadas cuando las mismas se valorarán mejor por referencia a la siguiente descripción detallada, cuando se toma en conjunto con los dibujos acompañantes, en los que:

Fig. 1 es un diagrama de bloques ilustrando los componentes principales de un generador de hidrógeno de acuerdo con la presente invención;

Fig. 2 es una vista esquemática de un reactor de membrana de hidrógeno y componentes relacionados para el uso conforme a la presente invención;

40 Fig. 3 es una vista en sección de un reactor de membrana de hidrógeno de acuerdo con la presente invención;

Fig. 4 es una vista isométrica despiezada de las diferentes capas del reactor de membrana de hidrógeno de la Fig. 3;

Fig. 5 es una vista isométrica despiezada del intercambiador de calor para uso en una realización del reactor de hidrógeno de acuerdo con la presente invención;

45 Fig. 6 es un diagrama de bloques correspondiente al reactor de membrana de hidrógeno de la Fig. 1, mostrando el sistema durante una secuencia de arranque;

Fig. 7 es un diagrama de bloques correspondiente al reactor de membrana de hidrógeno de la Fig. 1, mostrando el sistema durante una secuencia en régimen permanente;

50 Fig. 8 es un diagrama de bloques ilustrando los componentes principales de un generador de hidrógeno alternativo de acuerdo con la presente invención;

Fig. 9 es un diagrama de bloques correspondiente al reactor de membrana de hidrógeno de la Fig. 8, mostrando el sistema durante una secuencia de arranque;

Fig. 10 es un diagrama de bloques correspondiente al reactor de membrana de hidrógeno de la Fig. 8, mostrando el sistema durante una secuencia en régimen permanente;

5 Fig. 11 es un diagrama de bloques ilustrando los componentes principales de un segundo generador de hidrógeno alternativo de acuerdo a la presente invención;

Fig. 12 es un diagrama de bloques ilustrando los componentes principales de un tercer generador de hidrógeno alternativo conforme a la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

10 **[0034]** Se describen a continuación realizaciones particulares de la invención en considerable detalle con el fin de ilustrar sus principios y funcionamiento. Sin embargo, pueden hacerse diversas modificaciones, y el ámbito de la invención no está limitado a la realizaciones de ejemplo descritas.

15 **[0035]** Es una ventaja de los generadores de hidrógeno conforme a la invención, que con sólo modificaciones menores pueden ser usados para generar hidrógeno a partir de bien amoníaco o combustibles de hidrocarburos. Combustibles de hidrocarburos representativos incluyen combustibles de metanol, propano, butano, gasolinas y queroseno, tal como JP-8.

20 **[0036]** El combustible debe ser capaz tanto de generar hidrógeno como de proporcionar energía. En las realizaciones preferidas, el combustible es un combustible líquido. Por ejemplo, mientras que el amoníaco es un gas en condiciones de presión y temperatura estándar (STP), el amoníaco es preferiblemente almacenado en estado líquido. El amoníaco es fácilmente licuado po compresión (114 libras por pulgada cuadrada) y/o enfriando a unos -33° C. De modo similar, aunque los hidrocarburos sólidos están disponibles, el uso de un combustible líquido de hidrocarburo simplifica enormemente el transporte de comb ustible. Como con el amoníaco, los hidrocarburos que son gases a STP (como propano) son convencionalmente almacenados y transportados como gases licuados. Consecuentemente, en realizaciones preferidas, el combustible es bien un material que es un líquido a STP o un gas licuado.

25 **[0037]** El generador de hidrógeno debería preferiblemente incorporar un reactor de mebrana de hidrógeno eficiente, relativamente pequeño caracterizado por tener índices excelentes de transferencia de masa y calor, y adaptado para operar a una temperatura de reacción relativamene baja (de modo que puedan usarse materiales convencionales para fabricar componentes de reactor). El reactor incluye dos cámaras, una cámara de reacción, seguida de una cámara de combustión. Las dos cámaras son dispuestas muy próximas y están en una realizacion de intercambio de calor entre sí.
30 La membrana de hidrógeno está en comunicación fluída con la cámara de reacción generadora de hidrógeno. Cada cámara incorpora preferiblemente catalizadores altamente activos caracterizados por tener tiempos rápidos de residencia y excelentes capacidades de transferencia de calor con respecto al reactor (para permitir emplear un reactor de volumen mínimo). El sistema además incluye un par de intercambiadores ligeros recuperativos de calor caracterizados por tener canales meso-dimensionados y altas tasas de transferencia de calor, así como aislamiento extemadamente eficiente que minimiza la pérdida de calor del reactor y del intercambiador de calor al ambiente.

35 **[0038]** Se proporciona un suministro de combustible, así como un suministro de oxígeno, por ejemplo, una toma de aire ambiente, y un escape. El hidrógeno producido puede ser dirigido a una pila de combustible PEM opcional, un tanque de almacenamiento u otro aparato que use hidrógeno. Los generadores de combustible de hidrógeno que emplean amoníaco como combustible pueden además incorporar un suministro adsorbente de amoníaco en comunicación fluída con una línea de producto de reacción de hidrógeno que sale del reactor de membrana de hidrógeno para eliminar trazas de amoníaco que pudieran envenenar una pila de combustible o tener un efecto adverso sobre la pila de combustible. Las realizaciones alimentadas con hidrocarburos incluyen preferiblemente un tanque de almacenamiento de agua, una bomba de agua/combustible, una bomba de aire ambiente, y opcionalmente una vasija de recuperación de vapor. Minimizando el tamaño de los componentes, una proporción mayor del sistema puede dedicarse al volumen de combustible amoníaco suministrado, aumentando de ese modo la cantidad de hidrógeno que puede ser generado para cada tanque de combustible de amoníaco.

40 **[0039]** Un generador de hidrógeno con amoníaco 10 a modo de ejemplo es mostrado en la Fig. 1, El generador de hidrógeno incluye un reactor de membrana de hidrógeno 12 con dos cámaras separadas, una cámara de reacción 13a en relación de intercambio de calor con una cámara de combustión 13b (como se muestra en las Figs. 2-4), un suministro de combustible 14, un suministro de oxígeno 16, y un depósito de hidrógeno 18.

45 **[0040]** Se incluyen líneas apropiadas de fluido como se muestran, y flechas incorporadas dentro de tales líneas de fluido indican el flujo correcto del fluido a través del generador de hidrógeno. Las líneas de fluido incluyen una línea de suministro de combustible 20 para transportar combustible desde el suministro de combustible 14 a la cámara de reacción 13a, una línea de suministro de oxígeno 22 para transportar oxígeno desde el suministro de oxígeno 16 a la cámara de combustión 13b, una línea de suministro de gas de cola 23 para transportar gases de cola desde la cámara de reacción y directamente o indirectamente a la cámara de combustión, una línea de subproductos de combustión 24 para extraer los subproductos de combustión de la cámara de combustión, y una línea de producto de reacción 26 para
50

transportar hidrógeno desde la cámara de reacción al depósito de hidrógeno 18. Mientras que la línea de suministro de gas de cola se muestra externa al reactor, en algunas realizaciones, la línea de suministro de gas de cola se coloca dentro de una región aislada dentro del reactor, de modo que no tiene lugar pérdida de calor ya que el gas de cola es transportado desde la cámara de reacción a la cámara de combustión.

5 [0041] En aquellas realizaciones donde el combustible es un gas licuado tal como amoníaco o propano, almacenado bajo presión, no se requiere ningún sistema de bombeo para el combustible a través de la línea de suministro de combustible 20, a través del intercambiador de calor de combustible 28, y dentro del reactor de membrana de hidrógeno 12. Sin embargo, en realizaciones en las que el combustible es un líquido tal como JP-8 debe emplearse un sistema de bombeo separado (no mostrado).

10 [0042] Especialmente en realizaciones an las que se desea una densidad de energía máxima, es crítica una gestión apropiada de la energía térmica. El combustible en el suministro de combustible 14 es utilizado para proporcionar la energía térmica necesitada para conducir la reacción de producción de hidrógeno, así como una materia prima en la reacción. Así, cada gramo de combustible utilizado para generar energía térmica es un gramo que no está disponible para ser utilizado como materia prima. Si esta disponible menos materia prima, la densidad de energía del sistema se reduce. En consecuencia, en algunas realizaciones, se emplea un intercambiador de calor de combustible 28 y un intercambiador de calor de oxígeno 30 para hacer un uso eficiente de la energía térmica disponible para el sistema. En algunas realizaciones, el reactor de membrana de hidrógeno 12, el intercambiador de calor del combustible 28, y el intercambiador de calor de oxígeno 30, están todos integrados en un solo componente.

20 [0043] Mientras que un uso a modo de ejemplo del generador de hidrógeno inventivo es para generar hidrógeno a usarse en un H/AFC 31, tal sistema puede ser beneficiosamente empleado para generar hidrógeno para otros fines también. Por ejemplo, el generador puede ser utilizado como una fuente de hidrógeno para soldadura o tratamiento de metal. Así, la pila de combustible se muestra como un componente opcional.

25 [0044] En general, el tamaño físico de cada uno de los elementos funcionales de un generador de hidrógeno conforme a la invención depende del tamaño y capacidad deseados del generador de hidrógeno. En una realización preferida, el generador de hidrógeno tiene menos que 1 litro de volumen y 1 kilogramo de masa. En tal realización, el tamaño individual de cada elemento es crítico para obtener un generador de hidrógeno que sea suficientemente compacto. En otras realizaciones, el tamaño exacto del sistema no es crítico, aunque un diseño compacto es normalmente preferido. En general, el tamaño de los componentes tal como el suministro de combustible 14 y el depósito de hidrógeno 18 serán función de la cantidad de energía requerida y un intervalo de tiempo máximo deseado entre rellenos de consumibles del sistema. Por ejemplo, el suministro de combustible debe proporcionar una cantidad suficiente de combustible para asegurar que los objetivos de rendimiento para el período pretendido de operación sean alcanzados.

30 [0045] Con respecto al reactor de membrana de hidrógeno 12, el intercambiador de calor de combustible 28, y el intercambiador de calor de oxígeno 30, estos elementos son preferiblemente tan compactos y ligeros como sea práctico. Especialmente para realizaciones en las que el tamaño total del sistema preocupa, minimizar el tamaño y peso del reactor de membrana de hidrógeno, el intercambiador de calor de combustible, y el intercambiador de calor de aire permita una proporción mayor del tamaño del sistema, y el intercambiador de calor de aire permite dedicar una mayor proporción de la dimensión y peso del sistema al almacenamiento de combustible, incrementando de ese modo la densidad de energía y/o intervalo de funcionamiento entre repostajes del sistema.

35 [0046] Debería entenderse que mientras que en al menos una realización de la presente invención, un reactor preferido será fabricado tan pequeño y compacto como sea viable, los reactores de membrana de hidrógeno según la presente invención pueden ser escalados a un tamaño mayor capaz de generar volúmenes significativamente mayores de hidrógeno, si se desea. De manera similar, tal reactor ejemplar de membrana de hidrógeno puede ser empleado en sistemas generadores de hidrógeno que utilizan grandes suministros de combustible, para conseguir un generador de hidrógeno que pueda proporcionar volúmenes modestos de hidrógeno a una pila de combustible (u otro aparato) durante períodos largos de tiempo.

40 [0047] Algunas de los rasgos de una realización preferida del reactor de membrana de hidrógeno 12 son mostrados en la Fig. 2. El reactor incluye una placa superior 32, una placa inferior 34, y una placa de separación 36 con primera y segunda superficies opuestas 37a y 37b, respectivamente. La placa superior y la primera superficie de la placa de separación juntas definen la cámara de reacción 13a, mientras que la placa inferior y la segunda superficie de la placa de separación juntas definen la cámara de combustión 13b.

45 [0048] La placa de separación 36 es preferiblemente una placa metálica delgada con una alta conductividad térmica. La alta conductividad térmica es crítica, ya que el calor generado dentro de la cámara de combustión debe estar disponible para proporcionar las condiciones requeridas de temperatura dentro de la cámara de reacción generadora de hidrógeno. La placa superior 32 y la placa inferior 34 son estructurales y no necesitan ser térmicamente conductoras.

50 [0049] Dispuesta entre la placa superior 32 y la placa de separación 36 está una membrana de separación de hidrógeno 38. La membrana de separación de hidrógeno permite al hidrógeno separarse de los productos de reacción de reformación o descomposición. Tales membranas permiten al hidrógeno difundirse por (a través de) la membrana,

mientras evitan que los otros productos de reacción crucen la membrana. Tales membranas están fácilmente disponibles comercialmente.

5 **[0050]** La membrana de separación de hidrógeno 38 tiene superficies opuestas primera y segunda 39a y 39b, respectivamente, abarcando el ancho del reactor. La placa superior 32 y la primera superficie juntas definen una zona de escape de hidrógeno 40, mientras que la placa de separación 36 y la segunda superficie juntas definen una zona de reacción 41,

10 **[0051]** En una realización alternativa, es empleada una membrana de separación de hidrógeno 38 que es una membrana de separación de hidrógeno sustancialmente más pequeña. Cuando el amoníaco es utilizado como combustible, el contacto con el amoníaco puro puede acortar la vida de la membrana de separación de hidrógeno 38. Por tanto, en algunas realizaciones la membrana no esta colocada donde el amoníaco entra primero al reactor de membrana de hidrógeno 12. En tales realizaciones, la membrana de hidrógeno incluye una parte delantera de no-membrana de una longitud adecuada para asegurar que el gas producto dentro del reactor contacte primero la membrana únicamente después de que la concentración de amoníaco en el reactor se ha reducido a niveles de ppm. Por ejemplo, en un generador diseñado para proporcionar suficiente hidrógeno para generar 20 vatios de potencia, una membrana de composite paladio-cerámica con menos de unos 5 cm² de membrana es suficiente para separar eficientemente el hidrógeno del gas de síntesis. En esta realización alternativa, existe un único canal de escape de hidrógeno en comunicación fluida con la superficie relativamente pequeña de la membrana.

15 **[0052]** La placa superior 32 separa la zona de escape de hidrógeno 40 de un panel aislante 42, mientras que la placa inferior 34 separa la cámara de combustión 13b de un panel aislante 46. Como se ve en la Fig. 3, en realizaciones preferidas, los lados del reactor están aislados, igualmente, con paneles laterales aislantes 46. Preferiblemente, los paneles aislantes son fabricados de un material de aerogel, que puede proporcionar aislamiento y es un material muy ligero.

20 **[0053]** Fig. 3 es una vista en sección de una realización preferida del reactor de membrana de hidrógeno 12. Fig. 4 es una vista isométrica despiezada de las diferentes capas del reactor de membrana de hidrógeno de la Fig. 3, con las capas aislantes laterales omitidas por claridad. Las Figs. 3 y 4 ilustran una pluralidad de canales de combustión 50 extendiéndose radialmente desde la superficie adyacente 37b de la placa de separación 36. Los canales de combustión están formados en una placa o lámina de combustión de metal delgado 52 interpuesto entre la placa de fondo 34 y la placa de separación. Una pluralidad de canales de escape del hidrógeno 54 extendiéndose radialmente desde la primera superficie 39a de la membrana de hidrógeno 38 están formados en una placa o lámina delgadas de metal de canal de escape de hidrógeno 56 interpuesta entre la placa superior 32 y la membrana de hidrógeno. Una pluralidad de canales de reacción 58 que se extienden radialmente desde la segunda superficie 39b de la membrana de hidrógeno están formados en una placa o lámina de metal delgado de canal de reacción 59 interpuesta entre la placa inferior 34 y la placa de separación. En realizaciones preferidas, estos canales están formados en las láminas finas de metal, bien por micromecanizado o estampado. Debería también entenderse que la orientación y configuración específicas de los mesocanales en cualquiera de estos elementos no es crítica, con tal de que para la orientación seleccionada, se retengan el rendimiento y beneficios del proceso proporcionados por mesocanales (es decir, canales de fluido de pequeña dimensión que proporcionan excelente flujo de fluido y altas tasas de transferencia de calor).

25 **[0054]** Las dimensiones de los canales 50, 54, y 58 dentro del reactor de membrana de hidrógeno son preferiblemente "meso" en escala. Sistemas a escala meso caen entre los sistema a escala macro asociados con sistemas tradicionales de tamaño natural, como los utilizados en la industria petroquímica, y los sistemas a escala micro comúnmente encontrados en la industria microelectrónica. Es decir, preferiblemente la altura y o anchura de cada canal es de entre 0,01 mm y 10 mm, y más preferiblemente de entre 0,5 mm y 5 mm.

30 **[0055]** Independientemente del combustible empleado, se requiere energía térmica para conducir la reacción deseada. Una manera de reducir la energía térmica requerida para conducir las reacciones generadoras de hidrógeno es incluir un catalizador de reacción apropiado dentro del reactor de membrana de hidrógeno 12. Así, en realizaciones preferidas, la zona de reacción 41 incluye un catalizador de reacción para facilitar la transformación química de combustible en hidrógeno. En general, los catalizadores son específicos de la reacción, y la selección del catalizador de reacción a emplear se basará, en parte, en si el combustible seleccionado es amoníaco o un hidrocarburo líquido.

35 **[0056]** Más aún, las características de los catalizadores específicos (y cualquier soporte de catalizador requerido, tal como alúmina) afectan al diseño del reactor. Por ejemplo, para un volumen dado, diferentes catalizadores requerirán diferentes caudales para alcanzar el mismo rendimiento de conversión. De manera similar, para un caudal dado, diferentes catalizadores requerirán diferentes volúmenes de reactor para alcanzar el mismo rendimiento de conversión.

40 **[0057]** También, catalizadores de reacción útiles funcionan bajo condiciones diferentes de temperatura, cada catalizador con una temperatura característica de "encendido" (una temperatura mínima requerida por debajo de la cual se observa poca o ninguna actividad catalítica), así como una temperatura óptima característica. Estos parámetros de temperatura afectan a un diseño específico de reactor definiendo temperaturas mínimas y óptimas de reactor. Así, el catalizador seleccionado influirá las condiciones óptimas de temperatura, caudales y volúmenes del reactor.

- [0058]** Las condiciones de temperatura, en particular, determinan el tipo de materiales que pueden ser usados para fabricar el reactor (metales convencionales para temperaturas menores de 650° C, o metales refractarios para temperaturas más elevadas). Reactores de temperatura relativamente baja (funcionando a menos de 650° C) y catalizadores apropiados son una combinación particularmente preferida y útil.
- 5 **[0059]** Los catalizadores de reacción preferidos para la disociación de amoníaco a temperaturas menores de 650° C incluyen catalizadores en base a rutenio, a menudo proporcionados como rutenio dispersado en una matriz de soporte de óxido de aluminio, tal como el Tipo 146, disponible de Johnson Matthey. Utilizando una temperatura del reactor de menos de 650° C, pueden usarse sustratos de catalizador de área superficial muy alta, tal como alúmina gamma y dióxido de titanio nanofase. Las temperaturas por encima de 800° C a menudo hacen que los materiales sintericen o experimenten cambios de fase que dan como resultado un área superficial de sustrato mucho mas baja y correspondientemente inferior actividad de catalizador. Preferiblemente, el catalizador de disociación de rutenio amoníaco es dispersado en bien una matriz de alúmina gamma o dióxido de titanio nanofase cuando se usa un catalizador de lecho fijo.
- 10 **[0060]** Puesto que el oxígeno se incluye con el amoníaco para soportar la combustión inicial, en algunas realizaciones se emplean catalizadores menos sensibles al oxígeno que los catalizadores en base a rutenio. Más aún, al montar reactores que contienen catalizadores sensibles al oxígeno (es decir, soldando la cubierta superior al núcleo del reactor) puede ser beneficioso proporcionar una atmosfera reductora con el fin de evitar que los catalizadores se oxiden.
- 15 **[0061]** Los catalizadores hechos de níquel, tal como Katalco 27-7™, disponible del ICI/Katalco del Reino Unido) son también catalizadores preferidos de disociación de amoníaco. Sin embargo, el catalizador de níquel requiere un tiempo de residencia más largo que el catalizador de rutenio para alcanzar un rendimiento similar de conversión. El catalizador de rutenio tiene un tiempo de residencia que es aproximadamente un décimo del del catalizador de níquel.
- 20 **[0062]** Otros catalizadores adecuados de disociación de amoníaco incluyen catalizadores de óxido de hierro, rodio, iridio, y renio.
- 25 **[0063]** Realizaciones preferidas contienen adicionalmente un catalizador de combustión dentro de la cámara de combustión 13b. El catalizador de combustión se emplea para permitir que el combustible sea más fácilmente quemado para generar la energía térmica requerida para conducir la reacción de generación de hidrógeno. La combustión catalítica es una reacción química única que difiere de la combustión de llama abierta en que se usa un catalizador para asegurar que un proceso de combustión eficiente sucede a una temperatura menor.
- 30 **[0064]** En particular, sin tal catalizador de combustión, es difícil iniciar y mantener la combustión de amoníaco en aire. Por esta razón, se requiere un catalizador de combustión para permitir emplear aire ambiente cuando se utiliza amoníaco como combustible. Los catalizadores de combustión de amoníaco preferidos incluyen aleaciones de platino-rodio. De manera similar, introduciendo platino en un proceso de combustión de oxígeno/hidrocarburo, es posible incrementar el porcentaje de combustible quemado desde menos de 85% a un 98%.
- 35 **[0065]** Los catalizadores pueden ser incorporados por cualquier método adecuado. Por ejemplo, los catalizadores incluidos en los canales de reacción 58 y los canales de combustión 50 pueden bien ser incorporados como lechos fijos en cada canal, o como una capa o un revestimiento fino depositado sobre las superficies internas de la lámina metálica fina que comprende los canales.
- 40 **[0066]** Puede emplearse cualquier medio adecuado para provocar la reacción de combustión. En una realización preferida, se utiliza una bujía de calentamiento (no mostrada). La bujía de calentamiento es esencialmente un elemento de cromoníquel u otro elemento metálico que esté en contacto con el catalizador de combustión en la cámara de combustión del reactor de membrana de hidrógeno 12. Una pequeña pila (no mostrada) suministra corriente al cable, lo que incrementa la temperatura del catalizador de combustión a una temperatura de "encendido", es decir, a la temperatura a la que el catalizador de combustión de amoníaco facilitará la combustión de amoníaco. En una realización alternativa, se usa una bujía de encendido. Aunque la bujía de encendido ofrece la ventaja de no necesitar una pila, la mezcla aire/combustible deber ser controlada más estrechamente para permitir que suceda la ignición de la bujía. Una vez iniciada la combustión, el proceso es autosostenible con tal de que haya suficiente combustible y oxígeno, y con tal de que la temperatura se mantenga por encima de 650° C.
- 45 **[0067]** El intercambiador de calor de combustible 26 está dispuesto en la línea de suministro de combustible 20 y en la línea de suministro de subproductos de combustión 24 para proporcionar una conexión térmica entre el combustible y los subproductos de combustión. El intercambiador de calor de oxígeno 28 está dispuesto en la línea de suministro de oxígeno 22 y la línea de productos de reacción 25 para proporcionar una conexión térmica entre el oxígeno y los productos de reacción. El intercambiador de calor de combustible extrae calor de los gases calientes producto de reacción que salen del reactor de membrana de hidrógeno y precalienta el combustible que entra en el reactor. De manera similar, el intercambiador de calor de oxígeno extrae calor de los gases calientes producto de reacción que salen del reactor de membrana de hidrógeno y precalienta el oxígeno que entra el reactor.
- 50 **[0068]** En una realización alternativa, el intercambiador de calor de combustible 26 está dispuesto en la línea de suministro del producto de reacción 25 para proporcionar una conexión térmica entre el combustible y los productos de reacción, mientras el intercambiador de calor de oxígeno 28 es dispuesto en la línea de subproductos de combustión 24
- 55

para proporcionar una conexión térmica entre el oxígeno y los subproductos de combustión. Con ambas realizaciones, los materiales que entran en el reactor de membrana de hidrógeno 12 son precalentados a temperaturas que se aproximan a la temperatura de funcionamiento del reactor, de tal modo que no se consume combustible adicional para calentar los reactivos.

5 **[0069]** A causa de que el proceso de vaporización es un proceso endotérmico (se consume energía en el proceso), el combustible líquido, o gaseoso licuado, que sale del tanque de combustible 14 se vaporiza provechosamente en el intercambiador de calor de combustible 26. Por ejemplo, al volver al estado gaseoso, el amoníaco licuado (u otro combustible líquido) absorbe cantidades sustanciales de calor de sus alrededores (esto es, un gramo de amoníaco absorbe 327 calorías de calor). Por tanto, cuando ocurre la vaporización en el intercambiador de calor 14, ello obvia la
10 necesidad de consumir combustible adicional en el reactor para generar la energía térmica que habría de otro modo sido necesaria para conducir el proceso de vaporización. Así, lo que de otro modo sería calor perdido se emplea para vaporizar el amoníaco licuado (u otro combustible).

[0070] Los intercambiadores de calor de combustible y oxígeno 26 y 28 son preferiblemente intercambiadores de calor de tipo contracorriente. En algunas realizaciones, los intercambiadores de calor son dispositivos del tipo de doble tubo. En otras realizaciones, los intercambiadores de calor son intercambiadores de calor del tipo de placas apiladas. En aquellas realizaciones en las que el intercambiador de calor es un intercambiador de calor del tipo de placa apilada, lo más preferible es que los canales que van entre las placas tienen dimensiones de mesoescala. Aunque no se muestra específicamente, ambos intercambiadores de calor están aislados, de modo que se pierde poca energía térmica.

[0071] Fig. 5 es una vista isométrica despiezada de un intercambiador de calor de mesocanales de tipo de placas apiladas 60 para uso en la presente invención. El intercambiador de calor incluye una primera placa 62 y una segunda placa 64 encajada en un alojamiento (no mostrado). Alineados en cada placa están una primera entrada de fluido, por ejemplo, una entrada de combustible o una entrada de oxígeno, 66, una primera salida de fluido 68, una segunda entrada de fluido, por ejemplo, una entrada de subproducto de combustión o de producto de reacción, 70, y una segunda salida de fluido 72. El primer fluido entra a través de la primera entrada de fluido, luego fluye por una pluralidad de mesocanales 74 formados en la superficie del lateral de la primera placa opuesta a la segunda placa, y luego fuera por la primera salida de fluido. El segundo fluido entra a través de la segunda entrada de fluido, luego fluye en dirección opuesta a la dirección de flujo del primer fluido, por una pluralidad de mesocanales 76 formados en la superficie del lateral de la segunda placa adyacente a la primera placa, y luego fuera por la segunda salida de fluido.

[0072] En una realización, tales intercambiadores de calor son producidos a partir de hojas de acero inoxidable de 25 micras, que son unidas utilizando galvanoplastia. Pueden también emplearse intercambiadores de calor cerámicos de un diseño similar. Tales intercambiadores de calor de mesocanales tienen hasta 97% de eficiencia, mientras que al mismo tiempo son relativamente ligeros. La caída de presión es extremadamente baja - aproximadamente 2" (5 cm) de columna de agua.

[0073] En aquellas realizaciones, donde se desea la conveniencia de cambiar de amoníaco a combustibles de hidrocarburos (y viceversa), el tanque de combustible 12 y los intercambiadores de calor 26 y 28 son fabricados de modo que sean compatibles tanto con amoníaco como con combustibles de hidrocarburos. En realizaciones alternativas, donde se desea minimizar el coste de los componentes, se usan diferentes tanques de combustible e intercambiadores de calor para diferentes combustibles. Por ejemplo, no todos los materiales de estanqueidad son compatibles tanto con amoníaco como con hidrocarburos. Algunos materiales de estanqueidad generalmente más caros son compatibles con ambos. Además, ya que el amoníaco y el agua producida por la combustión de amoníaco forman una mezcla corrosiva, deberían usarse materiales resistentes a la corrosión, en lugar de acero inoxidable. Además, es preferible que tales componentes sean capaces de reutilizarse. Es decir, algunos materiales pueden ser químicamente compatibles con el combustible durante solamente un período corto de tiempo. El generador de hidrógeno preferiblemente es un sistema reutilizable, y así el suministro de combustible y el intercambiador de calor de combustible están preferiblemente adaptados para ser usados con el combustible durante ciclos prolongados. Por tanto, mejor que emplear materiales caros para todos esos componentes, puede ser beneficioso fabricar diferentes intercambiadores de calor y diferentes suministros de combustible específicamente adaptados para ser compatibles con un combustible seleccionado (amoníaco o hidrocarburo).

[0074] El generador de hidrógeno 10 también incluye una bomba de inyección de aire 78 dispuesta en la línea de suministro de oxígeno 22 entre el intercambiador de calor de oxígeno 30 y el reactor de membrana de hidrógeno y en la línea de suministro de gas de cola 23. La bomba inyectora transporta tanto el gas de cola que sale de la cámara de reacción como el aire del suministro de oxígeno adentro de la cámara de combustión del reactor de membrana de hidrógeno 12.

[0075] Preferiblemente, el generador de hidrógeno 10 generará hidrógeno bajo demanda y en aquellas realizaciones donde el hidrógeno va a usarse inmediatamente después de generarse no se requiere el depósito de hidrógeno 18. Sin embargo, existen ineficiencias inherentes a un ciclo generador de hidrógeno que comprende una serie de períodos cortos de funcionamiento seguidos de largos períodos de inactividad, porque durante la fase de arranque, el combustible está siendo usado para llevar el sistema a una temperatura de funcionamiento más que para generar hidrógeno. Por tanto, en algunas realizaciones, se emplea el depósito de hidrógeno para almacenar hidrógeno no

requerido en el momento, de forma que mientras el sistema está a temperatura de operación, el combustible puede ser empleado para generar hidrógeno para uso posterior, más que para llevar el sistema a temperatura de operación.

[0076] Como se muestra en la Fig. 1, en aquellas realizaciones que emplean amoníaco como un combustible y donde el gas hidrógeno va a ser usado para energizar un H/AFC, se prefiere incluir un suministro adsorbente de amoníaco 80 en conexión de fluido con la línea de producto de reacción 26. Los H/AFCs pueden ser afectado adversamente incluso por cantidades de traza de amoníaco, de modo que el adsorbente es capaz de eliminar cualquier residuo de amoníaco contenido dentro del hidrógeno que sale del reactor de membrana de hidrógeno 12. Bajo condiciones ideales, un reactor de membrana de hidrógeno de diseño y operación apropiados no permitirá que nada de amoníaco pase a través de la membrana. Sin embargo, defectos de fabricación microscópicos, perforaciones post fabricación, o hermeticidad pobre a lo largo de los bordes de una membrana de hidrógeno pueden permitir que una pequeña cantidad de amoníaco contamine la corriente de hidrógeno.

[0077] En realizaciones donde el hidrógeno se utiliza para fines que no son tan sensibles a amoníaco residual, tal como soldadura o tratamiento del metal, puede ser necesario el suministro de adsorbente. De manera similar, si son poco comunes defectos de fabricación, perforaciones, y deficiencias de estanqueidad, entonces no se requerirá suministro adsorbente de amoníaco.

[0078] El adsorbente dentro del suministro de adsorbente 56 debería eliminar sustancialmente todo (dejando menos de 1 ppm) el amoníaco residual del producto de hidrógeno. Los adsorbentes preferidos incluyen adsorbentes de carbono y de carbono modificado. Los adsorbentes más preferidos incluyen carbono cuya superficie ha sido impregnada para incluir moléculas de ácido ligado. El ácido así ligado neutraliza el amoníaco residual. Como mínimo, el adsorbente más preferido tiene 2 milimoles de sitios fuertes de adsorción de ácido por gramo de carbono, y el adsorbente más preferido puede tener hasta 5 milimoles por gramo de carbono.

[0079] Para las realizaciones en las que se añade la pila de combustible 31 al sistema para generar electricidad a partir del hidrógeno producido, la pila preferida de combustible es una pila de combustible PEM. Son también contempladas realizaciones que incorporan una batería 82. Tales sistemas pueden proporcionar energía útil incluso cuando no hay oxígeno disponible. Normalmente, se requiere oxígeno por el generador de hidrógeno 10 para reaccionar con el combustible en el reactor de membrana de hidrógeno 12. También se necesita oxígeno como un combustible para la reacción que sucede en la pila de combustible 31. Sin embargo, en algunas realizaciones, el sistema puede primero ser operado en un medio aeróbico durante un período de tiempo suficiente para generar suficiente hidrógeno para la pila del combustible para producir suficiente electricidad para llevar la pila a un estado sustancialmente cargado. Entonces el sistema puede colocarse en un medio anaeróbico (tal como bajo agua) y aún ser capaz de suministrar energía eléctrica desde la batería durante un período de tiempo. Nótese que la incorporación de baterías aumenta el tamaño y peso del sistema, y reduce algo la densidad de energía del sistema; en consecuencia, esta realización se emplea más beneficiosamente cuando se prevén condiciones anaeróbicas. Preferiblemente, tal sistema será preparado para uso con una batería totalmente cargada y un suministro completo de combustible 14, de modo que no necesita usarse combustible del suministro de combustible para cargar inicialmente la batería.

[0080] Volviendo ahora al funcionamiento del generador de hidrógeno 10, el sistema tiene modos operacionales de arranque y de régimen permanente. El modo de arranque es el período en el cual se quema combustible para llevar el reactor 12, y más específicamente el catalizador de reacción, a la temperatura de reacción requerida. Durante este período de arranque, se genera poco o nada de hidrógeno. El modo de régimen permanente de funcionamiento representa el tiempo después de que el reactor ha alcanzado la temperatura de funcionamiento, y el combustible está siendo principalmente convertido en hidrógeno. En realizaciones preferidas, durante el modo de régimen permanente, se genera energía térmica por combustión de los subproductos que se han separado del hidrógeno utilizando la membrana de hidrógeno. Los subproductos, o gas de cola, son combinados con aire y quemados, para extraer del combustible la máxima energía térmica.

[0081] La Fig. 6 muestra flujos del fluido para el generador de hidrógeno 10 en la fase de arranque. Haciendo referencia específicamente a una realización donde amoníaco licuado es el combustible, el amoníaco licuado sale del tanque de combustible 14 y fluye por la línea de suministro de combustible 20 al intercambiador de calor de combustible 28. En el arranque, el intercambiador de calor de combustible está frío, de modo que no ocurre precalentamiento del amoníaco. Sin embargo, el amoníaco licuado sustancialmente se volatiliza a temperatura ambiente sin precalentamiento, y así el vapor de amoníaco fluye por la línea de suministro del combustible a la cámara de reacción (no mostrada por separado) del reactor de membrana de hidrógeno 12. A causa de que el reactor está frío (temperatura de habitación o ambiental) contra una temperatura preferida de funcionamiento de 650°C) no ocurre disociación, y el "gas de cola" que sale de la cámara de reacción por la línea de suministro de gas de cola 23 es amoníaco. Ese amoníaco es entonces alimentado a la cámara de combustión (no mostrado por separado), junto con aire ambiente transportado por la línea de suministro de oxígeno 22 del suministro de oxígeno 16. En este momento, el intercambiador de calor de oxígeno 30 está también a temperatura ambiente, de modo que no ocurre precalentamiento del aire introducido en la cámara de combustión.

[0082] En la cámara de combustión del reactor de membrana de hidrógeno 12, el amoníaco y el aire, en presencia del catalizador de combustión, se prenden. Cuando que el reactor se calienta inicialmente, subproductos de la combustión que salen del reactor por la línea de subproductos de combustión 24 hacen que el intercambiador de calor de combustible 28 comience a calentarse también. El calor, a su vez, causa que el amoníaco que viaja por la línea de

suministro de combustible 20 se precaliente, añadiendo más energía térmica al reactor. La fase de arranque continúa hasta que el catalizador se calienta a su propia temperatura de encendido. En este punto, se habilita la reacción de disociación del amoníaco, y el sistema entra en un régimen permanente.

5 **[0083]** En el régimen permanente, como se ilustra en la Fig. 7, el amoníaco que entra en la zona de reacción de la cámara de reacción (no mostrada por separado) por la línea de suministro del combustible 20 se disocia en hidrógeno y nitrógeno como se ilustra por la Ecuación 1. La mayoría del hidrógeno pasa a través de la membrana de hidrógeno (no mostrada) y viaja por los canales de escape de hidrógeno (no mostrados por separado) fuera del reactor de membrana por la línea de producto de reacción 26. La membrana de hidrógeno permite al hidrógeno difundirse por la membrana, eliminando la necesidad de un paso adicional de separación para obtener una corriente de hidrógeno relativamente puro. Además de separar la corriente de hidrógeno deseado de otros productos de reacción, la membrana de hidrógeno afecta favorablemente la cinética de la reacción de generación de hidrógeno. Eliminando de manera continuada hidrógeno de la zona de reacción, la membrana causa un desequilibrio en la cinética de reacción que conduce a la conversión de más combustible en hidrógeno en respuesta a este desequilibrio. Esta conversión aumenta además el rendimiento del proceso, ya que sin tal fuerza conductora, se requeriría energía térmica adicional para conducir la reacción de generación de hidrógeno.

10 **[0084]** El hidrógeno caliente pasa a través de la membrana de hidrógeno, a la zona de escape de hidrógeno y luego afuera del reactor de membrana de hidrógeno 12 por la línea de producto de reacción 26. El hidrógeno caliente entra en el intercambiador de calor de oxígeno 30 y es enfriado por el aire ambiente transportado por la línea de suministro de oxígeno 22, el cual a su vez es precalentado antes de entrar al reactor de membrana de hidrógeno. El gas de cola ahora incluye principalmente nitrógeno con trazas de amoníaco sin reaccionar y trazas de hidrógeno que no pasaron a través de la membrana de hidrógeno. El gas de cola tiene algún valor como combustible (debido a las trazas de amoníaco e hidrógeno) y entra en la cámara de combustión del reactor de membrana de hidrógeno, donde la combustión del gas de cola proporciona suficiente energía térmica para mantener las condiciones térmicas requeridas en el reactor de membrana de hidrógeno para autosostener la disociación y para que ocurran reacciones de combustión, siempre que se proporcione el amoníaco del tanque de almacenamiento de amoníaco 14.

20 **[0085]** La Fig. 8 ilustra flujos de fluido para un generador alternativo de hidrocarburo 100 basado en una reacción de reformado con vapor de hidrocarburo. En esta realización, el hidrógeno producido se utiliza para energizar una pila de combustible (o para otros fines como antes se ha descrito) mientras que el CO es quemado para proporcionar energía térmica para sostener la reacción de reformado con vapor.

30 **[0086]** El generador de hidrógeno 100 comparte muchas características con el generador de hidrógeno 10 y elementos similares son identificados con números similares. La diferencia es que el generador de hidrógeno 100 también incorpora un sistema de suministro de agua para proporcionar vapor para la reacción de reformado con vapor. El sistema de suministro de agua incluye un tanque del combustible de hidrocarburo 140, un tanque de almacenamiento de agua 142, y una bomba hidrocarburo/agua 144. Si un hidrocarburo presurizado (tal como gas natural o propano) es empleado como combustible, la presión sola sería suficiente para dirigir el combustible a través del generador de hidrógeno. Sin embargo, si se emplea un hidrocarburo líquido, tal como JP-8, será necesaria la bomba. En cualquier caso, la bomba proporciona una fuerza motora para conducir agua desde el tanque de almacenamiento de agua por la línea de suministro de agua 120 al reactor de membrana de hidrógeno 12. Se incluye un intercambiador de calor de combustible 28 operativamente conectado a la línea de suministro de combustible y una línea de supproductos de combustión 24 para transformar el agua en vapor y para precalentar el combustible de hidrocarburo.

40 **[0087]** El generador de hidrógeno 100 incluye un reactor de membrana de hidrógeno 12 con dos cámaras separadas (no mostrado), una cámara de reacción en una relación de intercambio de calor con una cámara de combustión. En una realización preferida, cada una de las cámaras de reacción incorpora canales de mesoescala para mejorar los rendimientos de reacción.

45 **[0088]** La cámara de reacción incorpora un catalizador de reformado con vapor, mientras la cámara de combustión incorpora un catalizador para facilitar la combustión del combustible de hidrocarburo seleccionado. Catalizadores para reformado con vapor de hidrocarburos y combustión de los hidrocarburos están fácilmente disponibles de una variedad de fuentes. Por ejemplo, la división de catalizador de Johnson Matthey, en Wayne, PA, proporciona catalizadores adecuados. Los catalizadores de reacción tienen temperaturas de "encendido" características, así como una temperatura óptima característica. Estos parámetros de temperatura afectan a un diseño específico del reactor definiendo temperaturas del reactor óptimas y mínimas. En una realización preferida, la temperatura deseada del reactor será menor de 650°C, de modo que pueden usarse metales convencionales (mejor que metales refractarios de alta temperatura) para fabricar el reactor de membrana de hidrógeno. En una realización, los catalizadores se incorporan como lechos fijos, mientras que en otra realización los catalizadores son depositados sobre superficies de la cámara de reacción y la cámara de combustión.

50 **[0089]** En algunas realizaciones, el generador de hidrógeno incluye un sistema de recuperación de agua, para reducir la cantidad de agua requerida. Esta característica es particularmente ventajosa si se requiere un sistema pequeño y compacto. Tal sistema de recuperación de aguas está en comunicación fluida con la bomba 144, e incluye una línea de retorno de agua recuperada 148 que está en comunicación fluida con el intercambiador de calor de combustible 28, de manera que la fracción de agua de los productos de combustión enfriados que sale del intercambiador de calor de

combustible es reciclada por medio del depósito de aguas recuperadas 148, mientras otros productos de combustión son simplemente expulsados.

5 **[0090]** La Fig. 9 muestra flujos de fluido para el generador de hidrógeno 100 en una fase de arranque. El combustible de hidrocarburo del tanque de almacenamiento de hidrocarburo 140 es transportado por la línea de suministro de combustible 120 (utilizando la bomba del combustible 144 si se emplea un combustible sin presión) al intercambiador de calor de combustible 28. A causa de que el intercambiador de calor de combustible está frío en el arranque, no puede ocurrir generación de vapor ni precalentamiento del hidrocarburo, de modo que no se requiere agua para la generación de vapor. También, dado que el reactor de membrana de hidrógeno 12 está frío (temperatura ambiente contra 650°C) no se requiere aún vapor para el reformado con vapor.

10 **[0091]** El hidrocarburo primero entra en la cámara de reacción. En el arranque, no puede ocurrir reformado con vapor, y el "gas de cola" que sale de la cámara de reacción por la línea de suministro del gas de cola 23 será hidrocarburo puro. Este hidrocarburo se alimenta entonces por la línea de suministro del gas de cola a la cámara de combustión, junto con aire ambiente transportado por la línea de suministro de oxígeno 24 desde el suministro de oxígeno 16. En este momento, el intercambiador de calor de oxígeno 30 está también a temperatura ambiente, de modo que no ocurre aún precalentamiento del aire introducido en el reactor de membrana de hidrógeno 12.

15 **[0092]** En la cámara de reacción de combustión del reactor de membrana de hidrógeno 12, el hidrocarburo y el aire, en presencia del catalizador de combustión, se inflaman. Cuando el reactor se calienta inicialmente, los productos de combustión que salen del reactor hacen que el intercambiador de calor de combustible 28 comience a calentarse también, lo que causa que se precaliente el combustible de hidrocarburo del tanque de almacenamiento 140, añadiendo adicionalmente energía térmica al reactor. La fase de arranque continúa hasta que el catalizador de reacción se ha calentado a su temperatura de encendido. En este punto, se libera agua del tanque de almacenamiento 142. Si la bomba 144 no está todavía en marcha, está ahora energizada. El intercambiador de calor de oxígeno 30, ahora caliente debido al calor de los productos de combustión que salen de la cámara de combustión, transforma el agua en vapor. La reacción de reformado con vapor está ahora habilitada, y el sistema entra en un régimen permanente.

20 **[0093]** En el régimen permanente, como se ilustra en la Fig. 10, el vapor e hidrocarburos que entran en la reacción son reformados a hidrógeno y monóxido de carbono. La mayoría del hidrógeno sale de la zona de reacción pasando a través de la membrana de hidrógeno, a la zona de escape de hidrógeno, y luego fuera del reactor de membrana de hidrógeno por la línea de producto de reacción 26. Este hidrógeno caliente entra en el intercambiador de calor de oxígeno 30 y es enfriado por aire ambiente, que a su vez se precalienta antes de entrar en la cámara de combustión. El gas de cola ahora incluye principalmente monóxido de carbono con trazas de hidrocarburos no reformados, y trazas de hidrógeno que no pasaron a través de la membrana de hidrógeno y tienen valor significativo como combustible. El gas de cola entra en la cámara de combustión, donde la combustión del gas de cola proporciona energía térmica suficiente para mantener las condiciones térmicas requeridas en el reactor de membrana de hidrógeno para que ocurran reacciones autosostenidas de combustión y reformado con vapor, siempre que sea proporcionen vapor y combustible de hidrocarburo.

25 **[0094]** En una realización preferida, un sistema generador de hidrógeno según la presente invención incluirá elementos de control del proceso de baja energía, automatizados y en tiempo real, que incluyen tecnología sensora de gas, para proporcionar un sistema automatizado que requiera mínima interacción con el usuario. Pueden incorporarse microsensores de gas en tiempo real y microválvulas de control de flujo en sistemas compactos. Preferiblemente, se usa un microprocesador programable para digitalizar entradas de sensores y activar componentes de control de flujo. Para minimizar el consumo de energía, tales elementos de control de proceso requieren baja potencia. Los componentes ligeros para mediciones de temperatura y presión están disponibles comercialmente. Preferiblemente, el único sensor de composición requerido por el sistema de control de proceso es un sensor de oxígeno, que está fácilmente disponible comercialmente, ya que ha sido desarrollado para la industria de automoción.

30 **[0095]** En algunas realizaciones, el generador de hidrógeno se diseña para operar en un medio sumergido durante cortos períodos, con una densidad de energía de 2000 watios-hora/kg. Los requisitos de rendimiento para tales realizaciones están basados en un período de tres días, requiriendo una energía total de aproximadamente 1500 watios-hora. El peso del generador de hidrógeno total es menor que 1 kg (unos 720 g). Además, el generador de hidrógeno proporciona un nivel de salida de potencia medio de 20 watios. La salida sostenible de pico es unos 30 watios. Para cumplir estos requisitos de energía, el generador de hidrógeno está diseñado para producir un total de aproximadamente 75 gramos de hidrógeno.

35 **[0096]** La Tabla I muestra el peso de combustible requerido por tales diseños, dado el rendimiento de conversión proporcionado.

TABLA I Requisitos de Peso de Combustible durante un período de tres días

Combustible	Rendimiento Estimado del Generador de Hidrógeno	Masa de combustible
Amoniaco	95%	499
JP-8	85%	245

[0097] Fig. 11 ilustra un generador de hidrógeno basado en descomposición de amoníaco 200 diseñado para producir 82 gramos de hidrógeno a una velocidad máxima de producción de 300 cc estándar por minuto, y a una velocidad mínima de producción de 30 cc estándar por minuto. Es una ventaja del generador de hidrógeno que no existen partes rotativas, tales como ventiladores, soplantes o bombas. La ausencia de tales componentes reduce el ruido, reduce el consumo de energía parásita, e incrementa la fiabilidad.

[0098] En base a un análisis completo, considerando el equilibrio químico, balances de masa, balances de energía y rendimientos asumidos del intercambiador de calor de 95 %, se indican velocidades de flujo de masa que corresponden a una velocidad de producción de hidrógeno de 235 cc estándar por minuto. Se requiere esta velocidad de generación de hidrógeno para producir 20 vatios de energía eléctrica, la salida media deseada para este sistema.

[0099] La Tabla II informa de los caudales de masa, composiciones, temperaturas, y presiones que se presentan en cada punto en el proceso identificado en la Fig. 11,

Tabla II Parámetros de Proceso en Régimen Permanente y Salida Total de Hidrógeno

Presión (psia)	Temperatura (C)	Composición (fracción molar)	Flujo de Masa (g/h)
60 (414 kPa)	25	NH ₃ =1,0	7.2
60 (414 kPa)	577	NH ₃ =1,0	7.2
15 (103 kPa)	600	H ₂ =1,0	1,09
15 (103 kPa)	66	H ₂ =1,0	1,09
14.7 (101 kPa)	25	N ₂ =0,79/O ₂ =0,21	6.2
14.7 (101 kPa)	571	N ₂ =0,79/ O ₂ =0,21	6.2
60 (414 kPa)	600	N ₂ =0,69/ H ₂ =0,30/ NH ₃ <0-01	6.2
15 (103 kPa)	594	N ₂ =0,74/ O ₂ =0,1/ H ₂ =0,16	12.4
15 (103 kPa)	600	N ₂ =0,8/ O ₂ =0,02/ H ₂ O =0,18	13.1
14.7 (101 kPa)	350	N ₂ =0,8/ O ₂ =0,02/H ₂ O=0,18	13.1

[0100] La Tabla III informa del tamaño y peso de los diversos componentes.

Tabla III Estimaciones de Tamaño y Masa para Componentes Clave

Componente	Tamaño (cm ³)	Masa (g)
Reactor	2 x 2 x 8 = 32	40
Intercambiador térmico de amoníaco	1 x 2 x 8 = 16	20
Intercambiador térmico de aire	1 x 2 x 8 = 16	16
Embalaje, accesorios y controles	40	50

[0101] Fig. 12 ilustra un generador de hidrógeno basado en reformado con vapor de hidrocarburos 300, El generador está diseñado para producir 80 gramos de hidrógeno a una tasa de producción máxima de 200 cc estándar por minuto. Las únicas partes móviles son las bombas de combustible líquido y agua. La ausencia de soplantes reduce el ruido, reduce el consumo de energía parásita, e incrementa la fiabilidad.

5 **[0102]** En base a un análisis completo, considerando el equilibrio químico, balances de masa, balances de energía y rendimientos asumidos del intercambiador de calor de 96%, se indican velocidades de flujo de masa que corresponden a una velocidad de producción de hidrógeno de 200 cc estándar por minuto.

[0103] La Tabla IV informa de los caudales de masa, composiciones, temperaturas y presiones durante el proceso identificado en la Fig. 12.

10 **Tabla IV Parámetros de Proceso en Régimen Permanente con Salida de Hidrógeno para Potencia 20 vatios**

Presión (psia)	Temperatura (C)	Composición (fracción molar)	Flujo de Masa (g/h)
14.7 (101 kPa)	25	HC=1,0	3.33
60 (414 kPa)	25	HC=.04/H ₂ O=0,96	11,9
60 (414 kPa)	600	HC=.04/ H ₂ O =0,96	11,9
15 (103 kPa)	600	H ₂ =1,0	1,09
15 (103 kPa)	25	H ₂ =1,0	1,09
14.7 (101 kPa)	580	N ₂ =0,79/O ₂ =0,21	12.03
14.7 (101 kPa)	600	N ₂ =0,79/ O ₂ =0,21	12.03
60 (414 kPa)	600	CO ₂ =0,38/CO=0,19/ H ₂ O =0,19/ H ₂ =.24	10,8
15 (103 kPa)	580	CO ₂ =0,19/CO=0,09/ H ₂ O =0,21/ H ₂ =0,12/N ₂ =0,40	23.9
14.7 (101 kPa)	600	N ₂ =0,80/CO ₂ =0,28/ H ₂ O =0,32	24.9
14.7 (101 kPa)	70	N ₂ =0,57/CO ₂ =0,40/ H ₂ O =0,03	20,3
14.7 (101 kPa)	70	H ₂ =1,0	4.64

[0104] Tabla V informa del tamaño y peso de los diversos componentes.

Tabla V Estimaciones de Tamaño y Masa para los Componentes Claves

Componente	Tamaño (cm ³)	Masa (g)
Reactor	2 x 4 x 8 = 64	60
Intercambiador térmico combustible/agua	1 x 4 x 8 = 32	30
Intercambiador térmico de aire	1 x 4 x 8 = 32	30
Embalaje, accesorios y controles	60	200

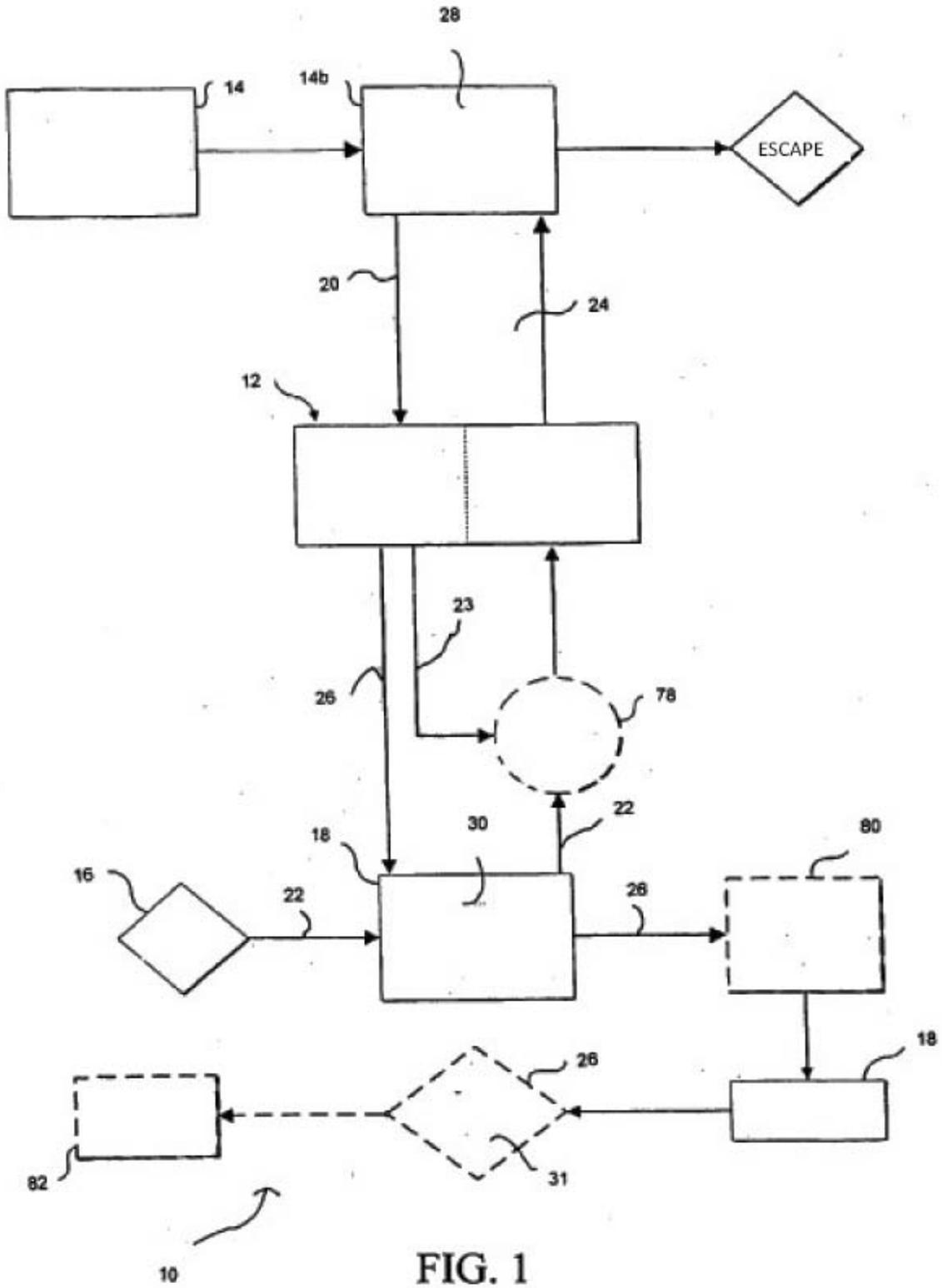
15 **[0105]** Aunque la presente invención ha sido descrita en conexión con la forma preferida de practicarla, los expertos normales en la técnica comprenderán que pueden hacerse muchas modificaciones a ella sin salirse de la presente invención, como se define por las reivindicaciones adjuntas. En consecuencia, no se pretende que el ámbito de la invención sea limitado de forma alguna por la descripción anterior.

REIVINDICACIONES

- 1, Un generador de hidrógeno (10) que comprende:
- a reactor de membrana de hidrógeno (12) con una cámara de combustión (13b) en una conexión de fluido con y en una relación de intercambio de calor con una cámara de combustión (13a);
 - 5 un suministro de combustible (14);
 - una línea de suministro de combustible (20) para transportar combustible desde el suministro de combustible (14) a la cámara de reacción (13a);
 - un suministro de oxígeno (16);
 - 10 una línea de suministro de oxígeno (22) para transportar oxígeno desde el suministro de oxígeno (16) a la cámara de combustión (13b);
 - un suministro de gas de cola (23) para transportar gases de cola desde la cámara de reacción (13a);
 - una línea de subproductos de combustión (24) para transportar subproductos de combustión desde la cámara de combustión (13b);
 - y
 - 15 una línea de producto de reacción (26) para transportar hidrógeno desde la cámara de reacción (13a), en el que la línea de suministro de gas de cola (23) hace una conexión de fluido entre la cámara de reacción (13a) y la cámara de combustión (13b);
 - en el que el reactor de membrana de hidrógeno (12) comprende una placa superior (32), una placa inferior (34), y una placa de separación (36) con primera y segunda superficies opuestas (37a, 37b), la placa superior (32) y la primera superficie (37a) de la placa de separación (36) definiendo juntas la cámara de reacción (13a), la placa inferior (34) y la segunda superficie (37b) de la placa de separación (36) definiendo juntas la cámara de combustión (13b), una membrana de separación de hidrógeno (38) con primera y segunda superficies opuestas (39a, 39b) dispuestas entre la placa superior (32) y la placa de separación (36), la placa superior (32) y la primera superficie (39a) de la membrana de separación de hidrógeno (38) definiendo juntas una zona de escape de hidrógeno (40) y la placa de separación (36) y la segunda superficie (39b) de la membrana de separación de hidrógeno (38) definiendo juntas una zona de reacción (41) y
 - 20 en el que la línea de suministro de combustible (20) está configurada para transportar combustible a la zona de reacción (41), la línea de suministros de gas de cola (23) está configurada para transportar gas de cola desde la zona de reacción (41), y la línea de producto de reacción (26) está configurada para transportar hidrógeno desde la zona de escape de hidrógeno (40);
 - 30 en el que la cámara de combustión (13b) comprende una pluralidad de canales de combustión (50) que se extienden radialmente desde la segunda superficie (37b) de la placa de separación (36), los canales de combustión (50) creando un ruta de fluido a través de la cámara de combustión (13b);
 - la zona de escape de hidrógeno (40) comprende una pluralidad de canales de escape de hidrógeno (54) extendiéndose radialmente desde la primera superficie (39a) de la membrana de hidrógeno (38), creando una ruta de fluido a través de la zona de escape de hidrógeno (40); y
 - 35 la zona de reacción (41) comprende una pluralidad de canales de reacción (58) extendiéndose radialmente desde la segunda superficie (39b) de la membrana de hidrógeno (38), creando una ruta de fluido a través de la zona de reacción (41).
- 40 **2.** Un generador de hidrógeno (10) según la reivindicación 1 en el que la altura y la anchura de cada uno de los canales de combustión (50), las canales de escape de hidrógeno (54), y los canales de reacción (58) está entre 0,01 mm y 10 mm, y preferiblemente entre 0,5 mm y 5 mm.
- 3.** Un generador de hidrógeno (10) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes comprendiendo además un intercambiador de calor de combustible (28) operativamente conectado a la línea de suministro de combustible (20) y a una de la línea de subproductos de combustión (24) o la línea de producto de reacción (26).
- 45 **4.** Un generador de hidrógeno (10) según la reivindicación 3 en el que el intercambiador de calor de combustible (28) es un intercambiador de calor de tipo contracorriente.
- 5.** Un generador de hidrógeno (10) según la reivindicación 4 en el que el intercambiador de calor de combustible (28) es un intercambiador de tipo de placas apiladas (60) con canales (74, 76) de una altura y una anchura entre unos 0,01 mm y 10 mm que van entre las placas apiladas (62, 64).
- 50

6. Un generador de hidrógeno (10) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes comprendiendo además un intercambiador de calor de oxígeno (30) operativamente conectado a la línea de suministro de oxígeno (22) y a una de la línea de subproductos de combustión (24) o la línea de producto de reacción (26).
- 5 7. Un generador de hidrógeno (10) según la reivindicación 6 en el que el intercambiador de calor de oxígeno (30) es un intercambiador de calor de tipo a contracorriente.
8. Un generador de hidrógeno (10) según la reivindicación 7 en el que el intercambiador de calor de oxígeno (30) es un intercambiador de calor de tipo de placas apiladas (60) con canales (74, 76) de una altura y una anchura entre alrededor de 0,01 mm y 10 mm que van entre las placas apiladas (62,64).
- 10 9. Un generador de hidrógeno (10) según la reivindicación 1 comprendiendo además un depósito de hidrógeno (18) en conexión de fluido con la línea de producto de reacción (26).
- 10, Un generador de hidrógeno (10) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes comprendiendo además una pila de combustible de hidrógeno en conexión de fluido con la línea de producto de reacción (26).
- 11, Un generador de hidrógeno (10) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el suministro de combustible (14) es un suministro de amoníaco.
- 15 12. Un generador de hidrógeno (10) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes comprendiendo además un catalizador de combustión en la cámara de combustión (13b).
13. Un generador de hidrógeno (10) según la reivindicación 1 comprendiendo además un catalizador de combustión empaquetados en o revestido sobre una superficie interna de los canales de combustión (50).
- 20 14. Un generador de hidrógeno (10) según la reivindicación 1 comprendiendo además un catalizador de reacción en la cámara de reacción (13a) o empaquetado en o revestido sobre las superficies internas de los canales de reacción (58).
15. Un generador de hidrógeno (10) según la reivindicación 11 comprendiendo además un suministro adsorbente de amoníaco en comunicación fluida con la línea de producto de reacción (26).
16. Un generador de hidrógeno (10) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el suministro de combustible (14) es un suministro de hidrocarburo.
- 25 17. Un generador de hidrógeno (10) según la reivindicación 16 en el que el suministro de hidrocarburo es suministro de metanol, propano, butano, o queroseno.
18. Un método para generar hidrógeno que comprende los pasos de
- 30 a. hacer fluir un combustible productor de hidrógeno a través de una zona de reacción (41) y dentro de una cámara de combustión (13b) de un reactor de membrana de hidrógeno (12), la cámara de combustión (13b) teniendo un pluralidad de canales de combustión (50) extendiéndose radialmente por la cámara de combustión (13b) y en conexión de fluido con y en una relación de intercambio de calor con una cámara de reacción (13a), la cámara de reacción (13a) incluyendo la zona de reacción (41) que tiene una pluralidad de canales de reacción (58) extendiéndose radialmente por la zona de reacción (41) y conteniendo un catalizador de reacción inicialmente a una temperatura menor que la temperatura de encendido del catalizador de reacción y la zona de reacción (41) separada de una zona de escape de hidrógeno (40) por una membrana de separación de hidrógeno (38), la zona de escape de hidrógeno (40) teniendo una pluralidad de canales de escape de hidrógeno (54) extendiéndose radialmente a través de la zona de escape de hidrógeno (40);
- 35 quemar el combustible productor de hidrógeno para producir subproductos de combustión mientras se sube la temperatura del catalizador de reacción en la zona de reacción (41) y
- 40 extraer los subproductos
- b. continuar el paso a durante un período de tiempo suficiente para elevar la temperatura del catalizador de reacción por encima de su temperatura de encendido;
- c. hacer fluir combustible productor de hidrógeno adicional a la cámara de reacción (13a),
- d. reaccionar el combustible productor de hidrógeno adicional para producir hidrógeno y gases de cola;
- 45 y separar el hidrógeno de los gases de cola pasando selectivamente el hidrógeno a través de la membrana de hidrógeno (38).
19. El método según la reivindicación 18 en que la cámara de combustión (13b) contiene un catalizador de combustión que tiene una temperatura de encendido.

- 20.** El método según cualquiera de las reivindicaciones 18 and 19 en que el catalizador de reacción tiene una temperatura de encendido de menos que 650 °C.
- 21.** El método según cualquiera de las reivindicaciones 19 y 20 en el que el catalizador de combustión y el catalizador de reacción tienen cada uno una temperatura de encendido de menos de 650 °C.
- 5 **22.** El método según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21 que además comprende recircular el gas de cola desde la zona de reacción (41) a la cámara de combustión (13b).
- 23.** El método según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 22 que además comprende precalentar el combustible productor de hidrógeno antes de fluir el combustible productor de hidrógeno adentro de la zona de reacción (41).
- 10 **24.** El método según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 23 que además comprende fluir oxígeno adentro de la cámara de combustión (13b).
- 25.** El método según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 23 que además comprende fluir oxígeno precalentado dentro de la cámara de combustión (13b).
- 26.** El método según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 25 que además comprende fluir el hidrógeno separado adentro de un depósito de hidrógeno (18) o adentro de una pila de combustible de hidrógeno.
- 15 **27.** El método según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 26 en el que el combustible productor de hidrógeno es amoníaco.
- 28.** El método según la reivindicación 27 que además comprende fluir el hidrógeno separado a través de un adsorbente de amoníaco.
- 20 **29.** El método según cualquiera de las reivindicaciones 27 y 28 en el que el catalizador de reacción es un catalizador de rutenio, un catalizador de níquel, un catalizador de óxido de hierro, un catalizador de rodio, un catalizador de iridio o un catalizador de renio.
- 30.** El método según la reivindicación 19 en el que el catalizador de combustión es un catalizador de platino-rodio.
- 31.** El método según la reivindicación 18 en el que el combustible productor de hidrógeno es un hidrocarburo.
- 32.** El método según la reivindicación 31 en el que el hidrocarburo es metanol, propano, butano o queroseno.
- 25



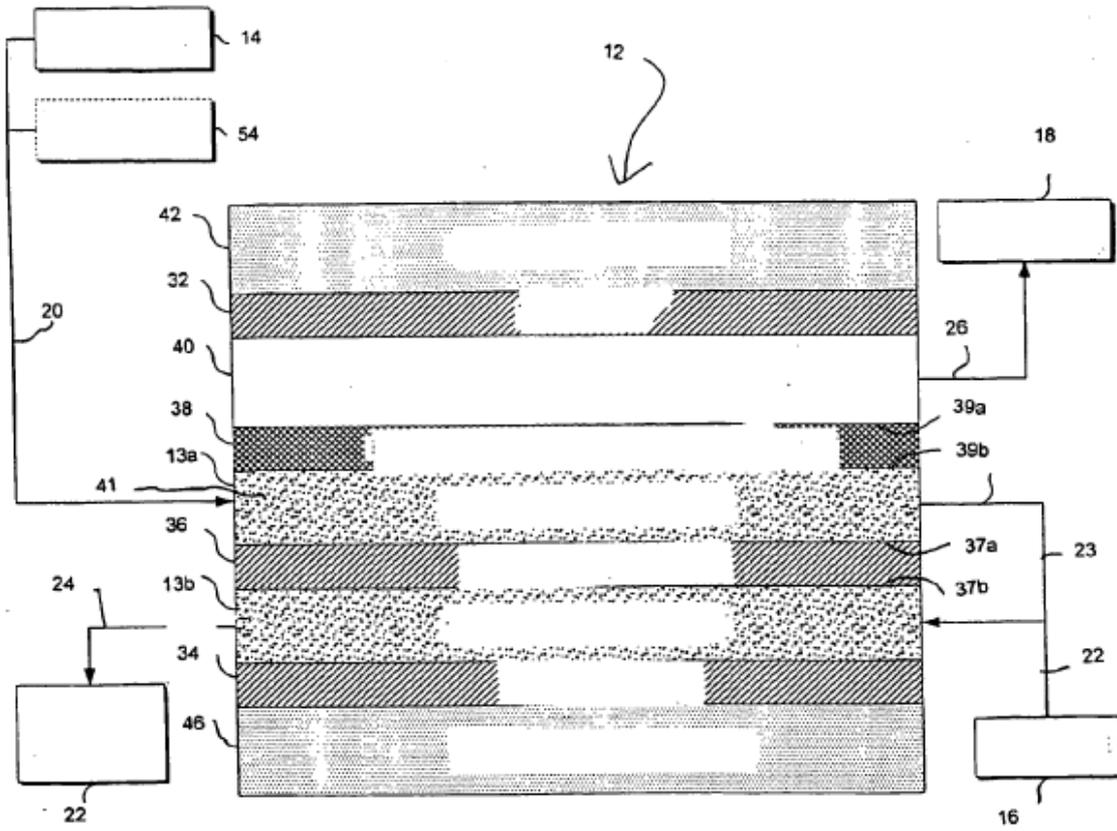


FIG. 2

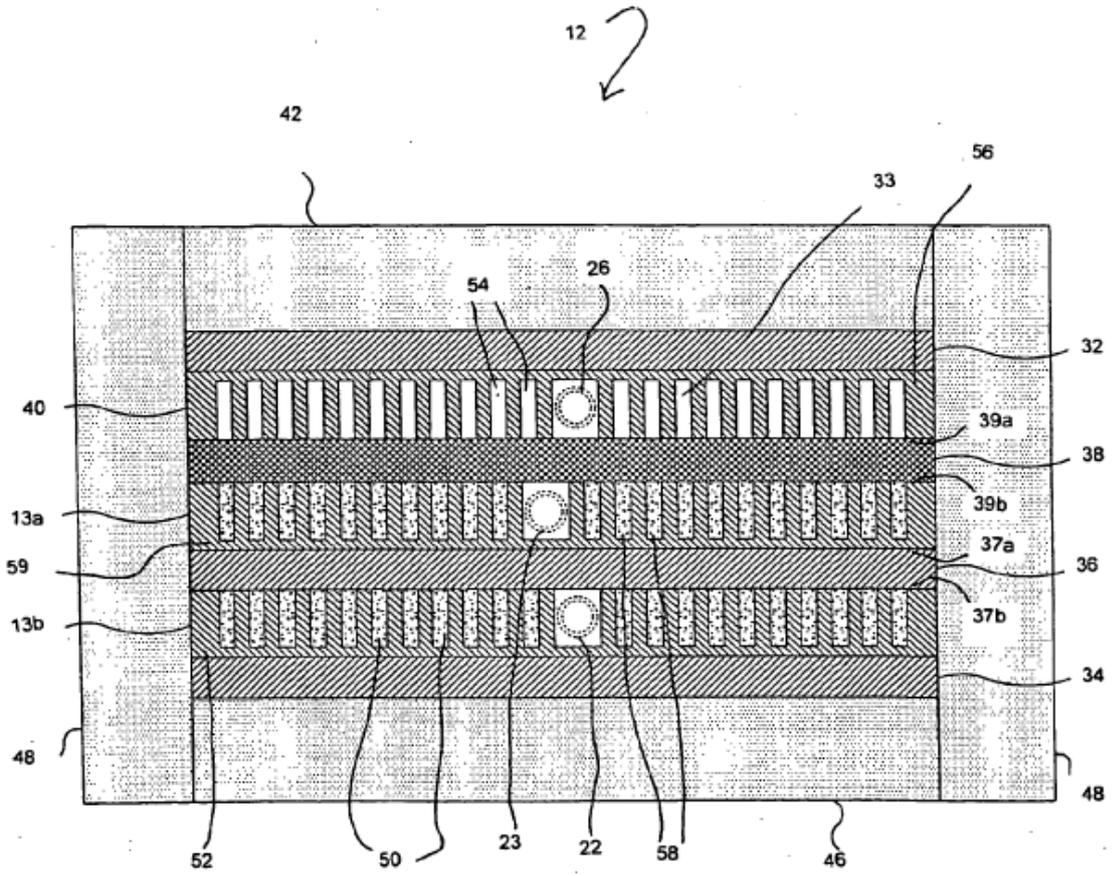


FIG. 3

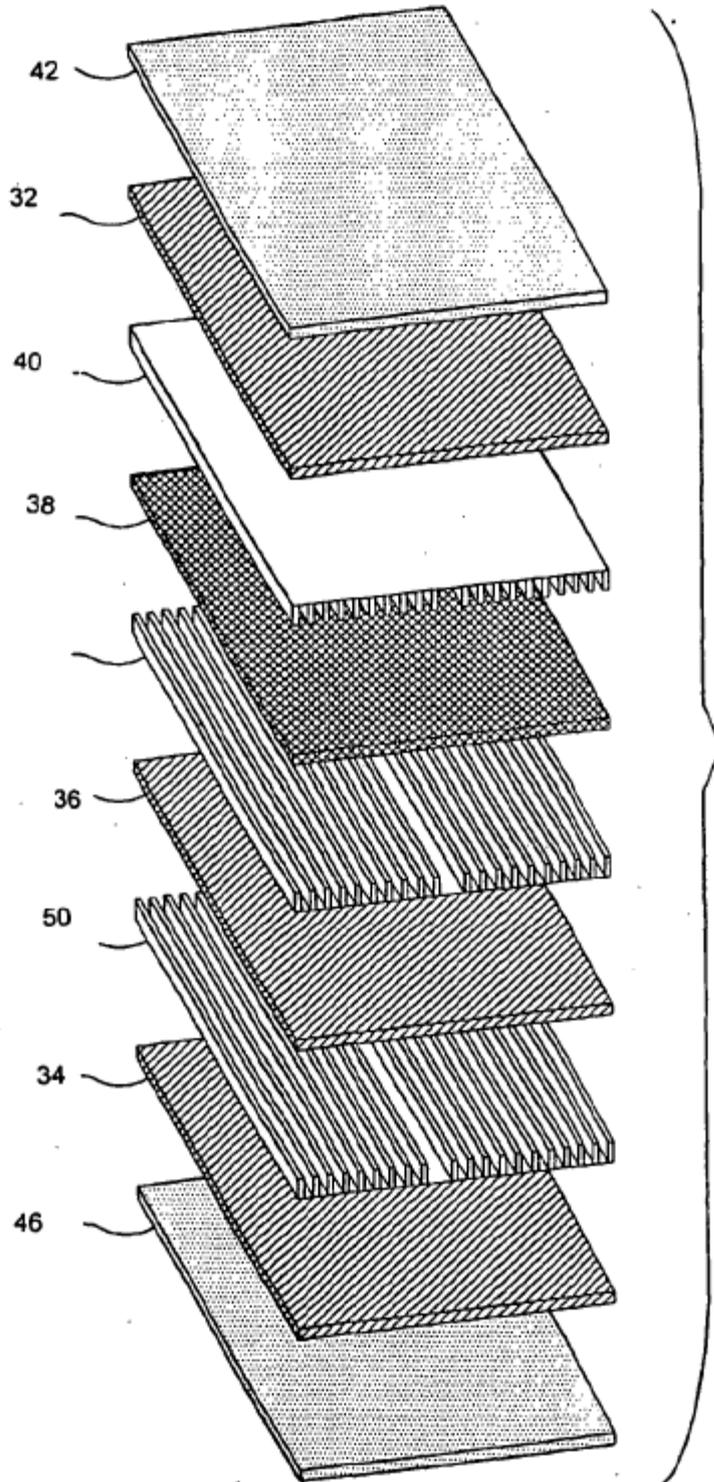


FIG. 4

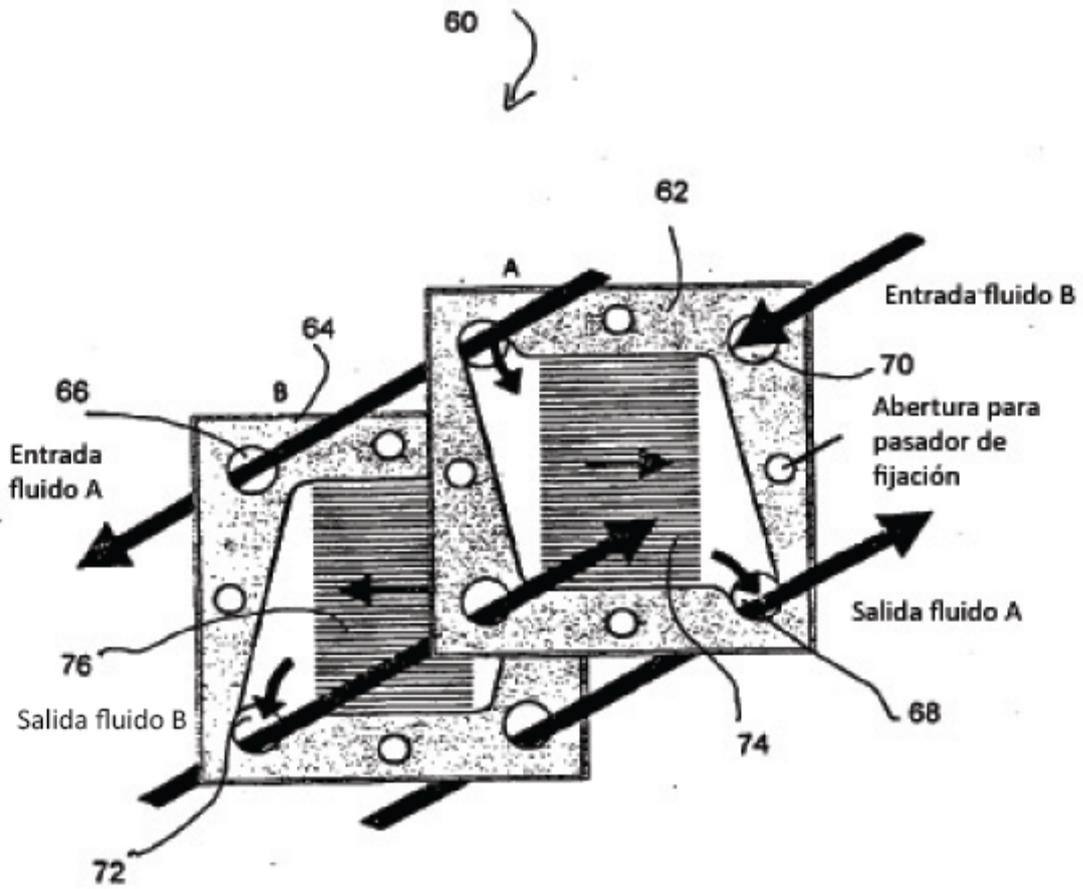


FIG. 5

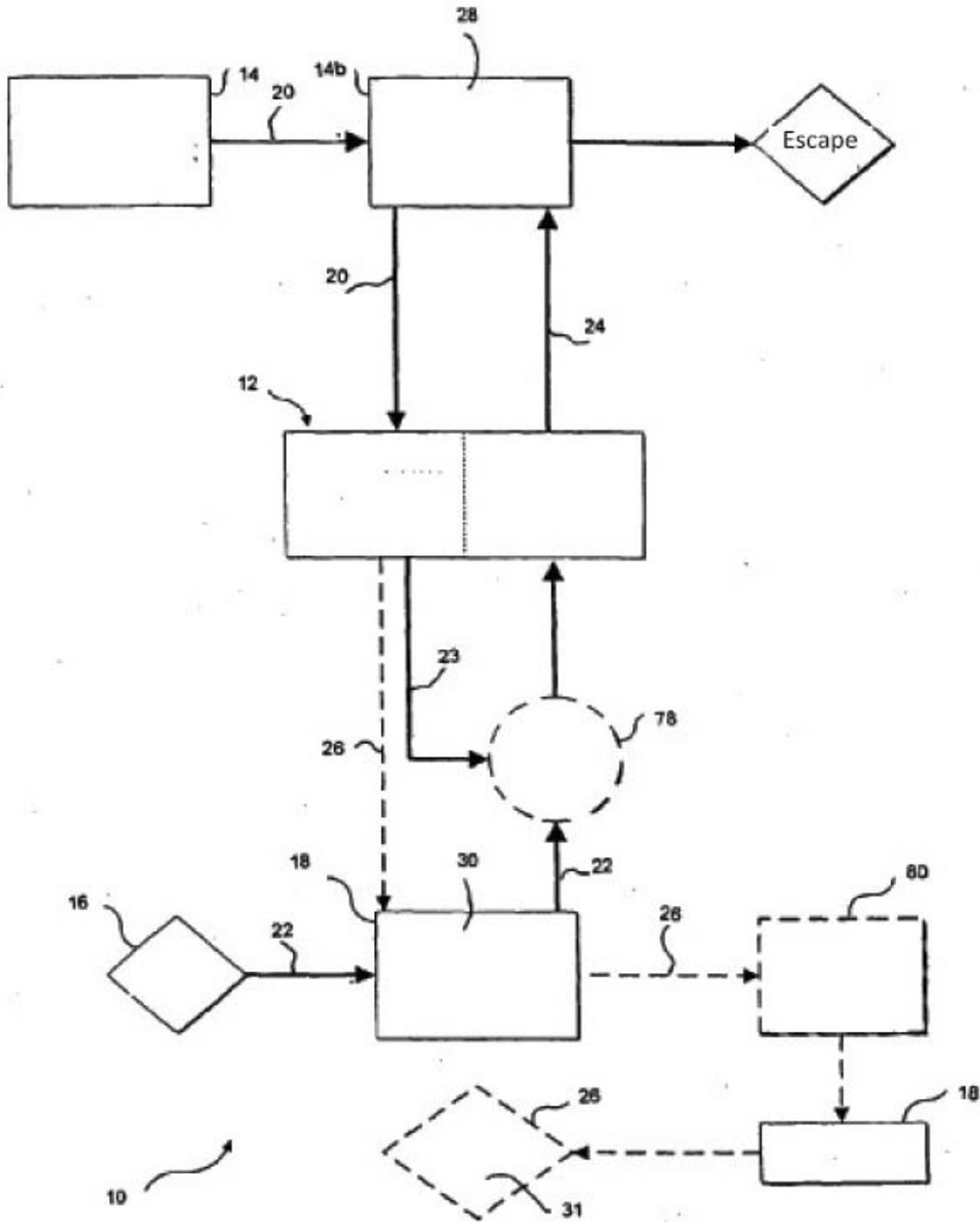


FIG. 6

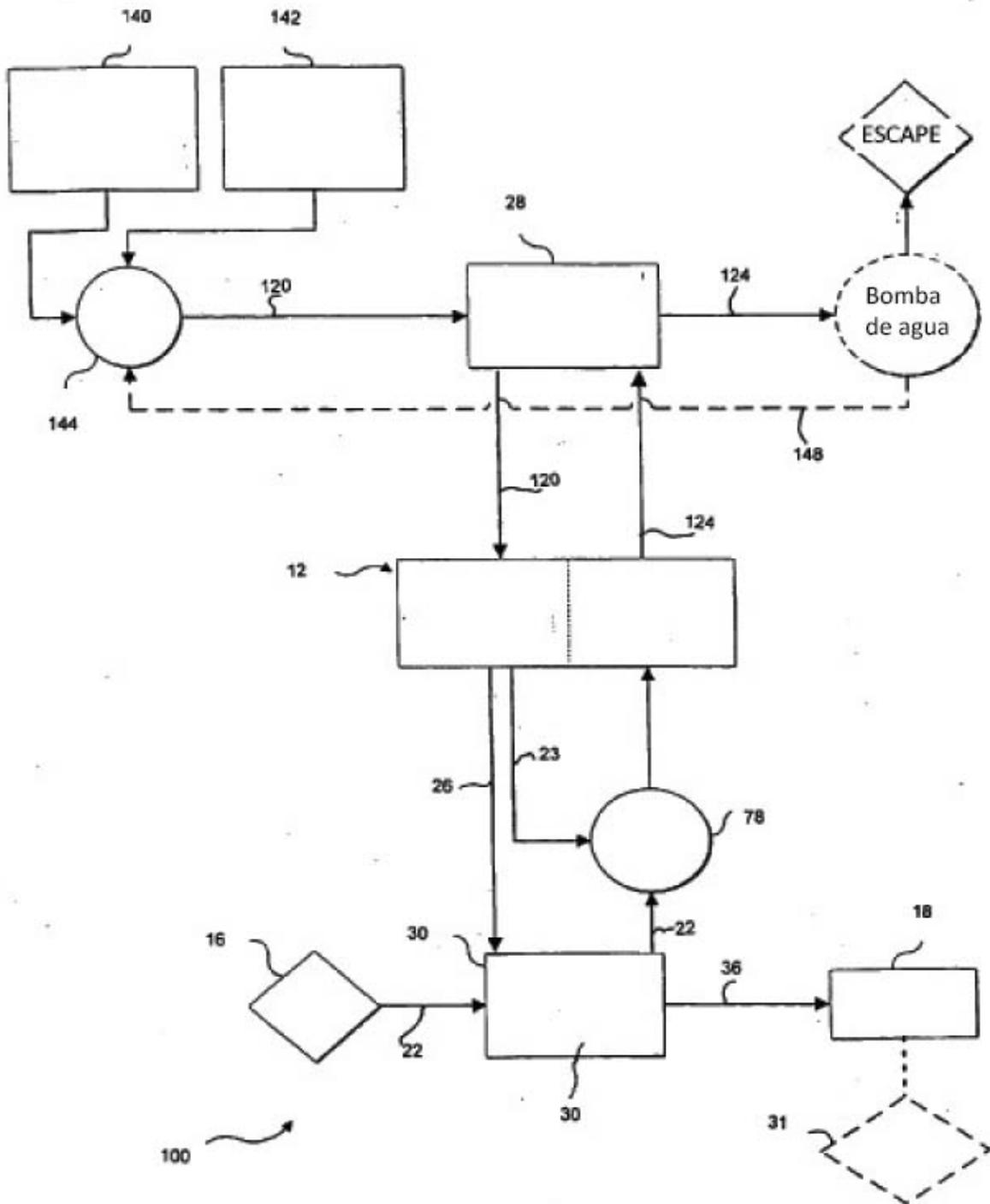


FIG. 8

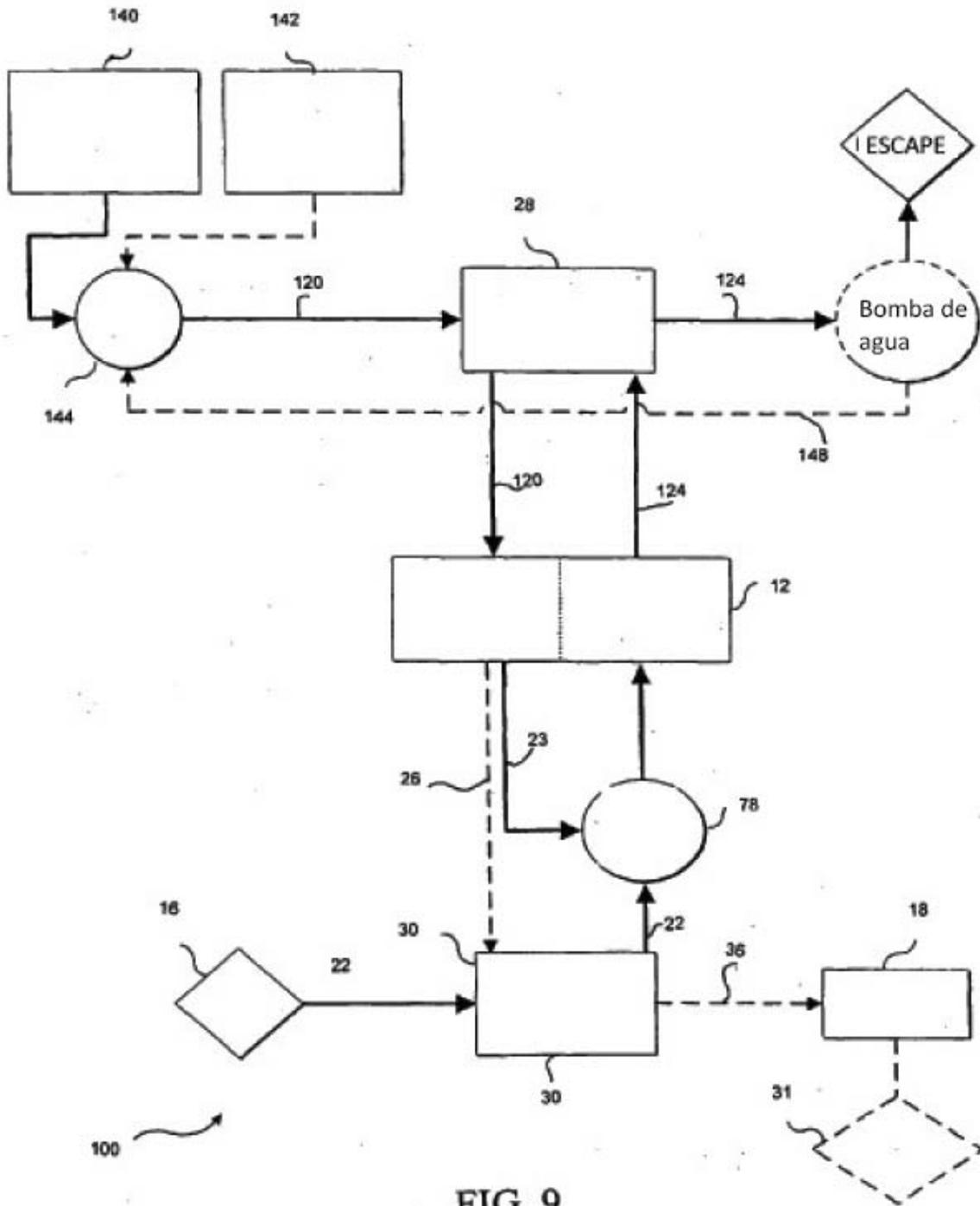


FIG. 9

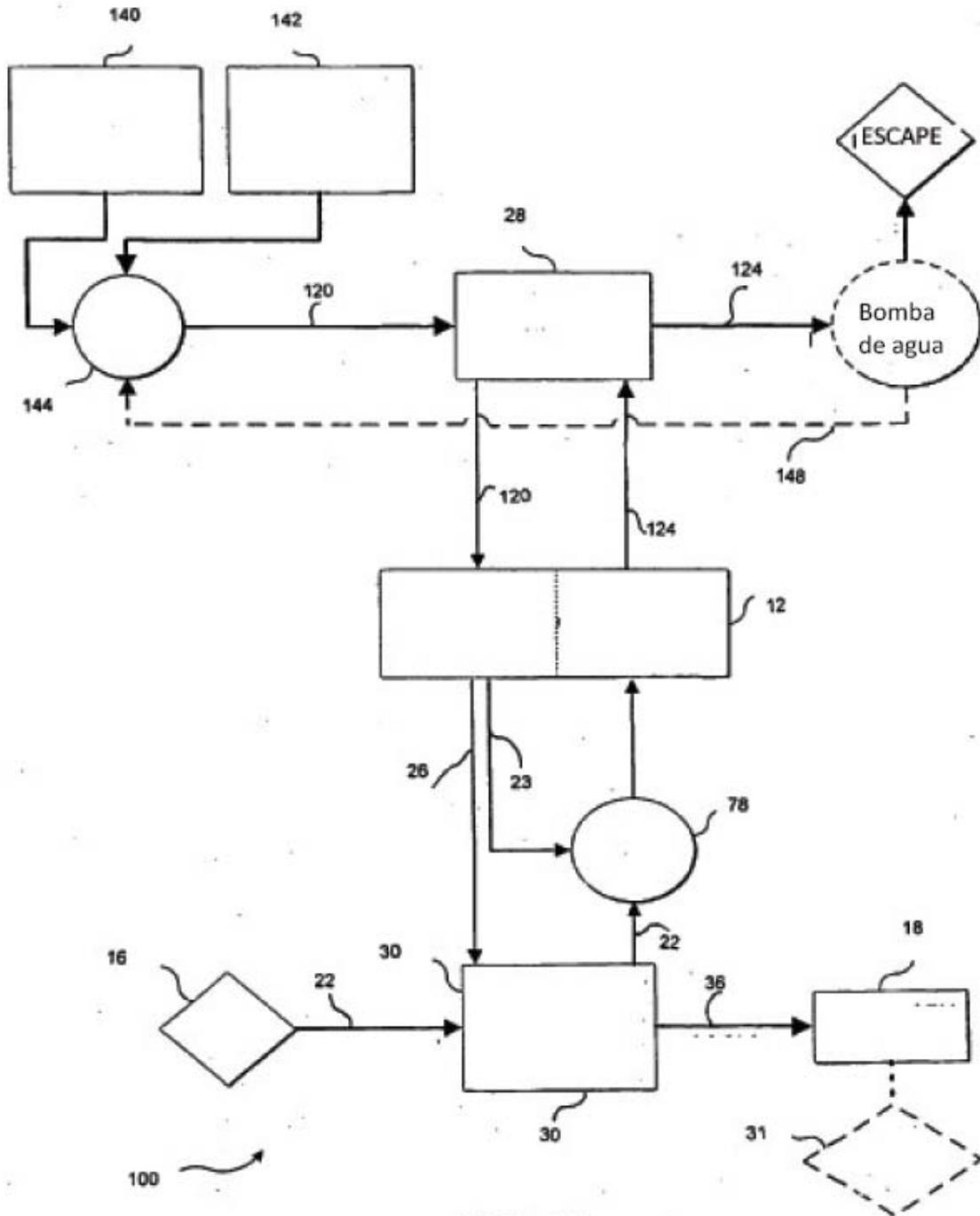


FIG. 10

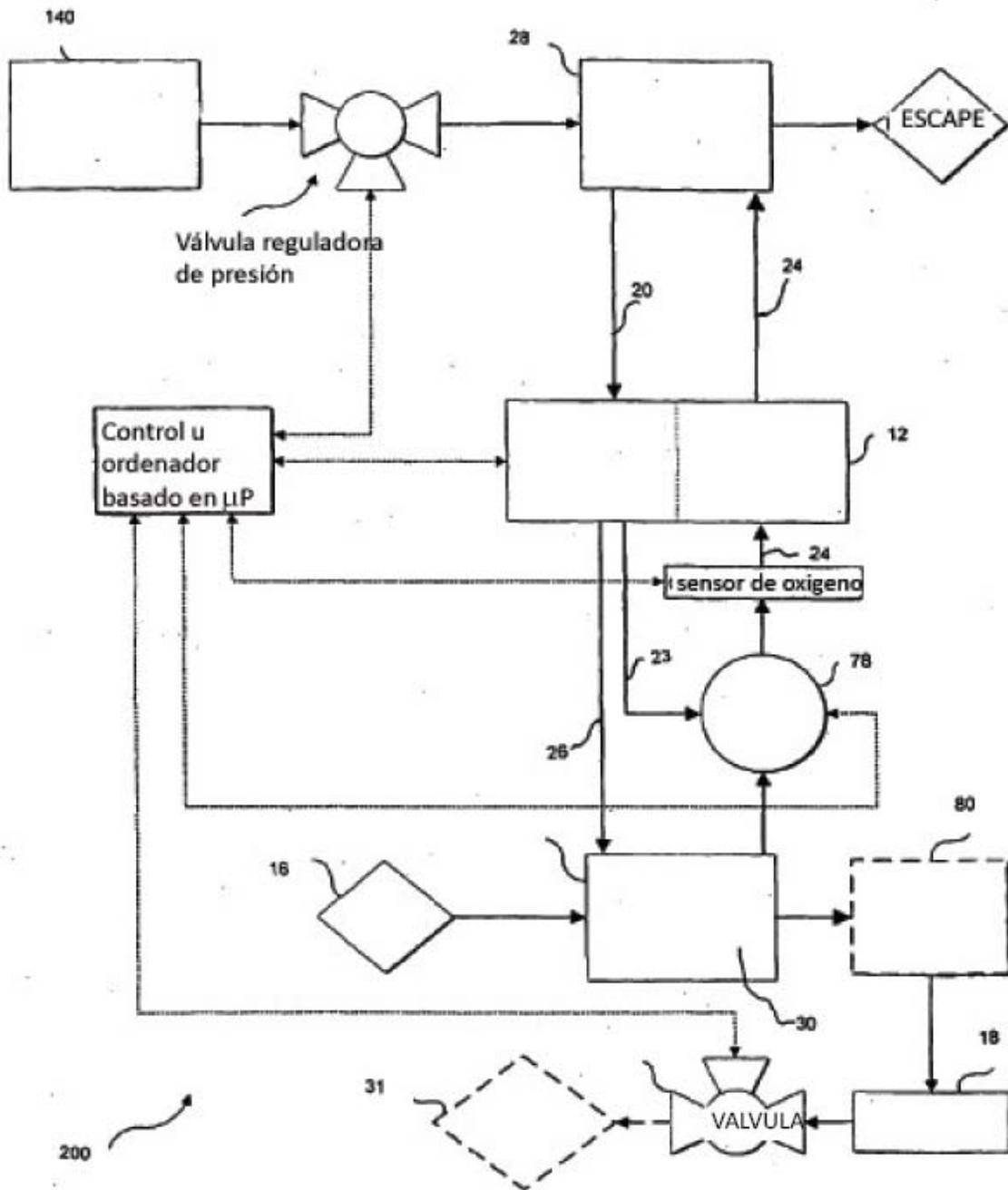


FIG. 11

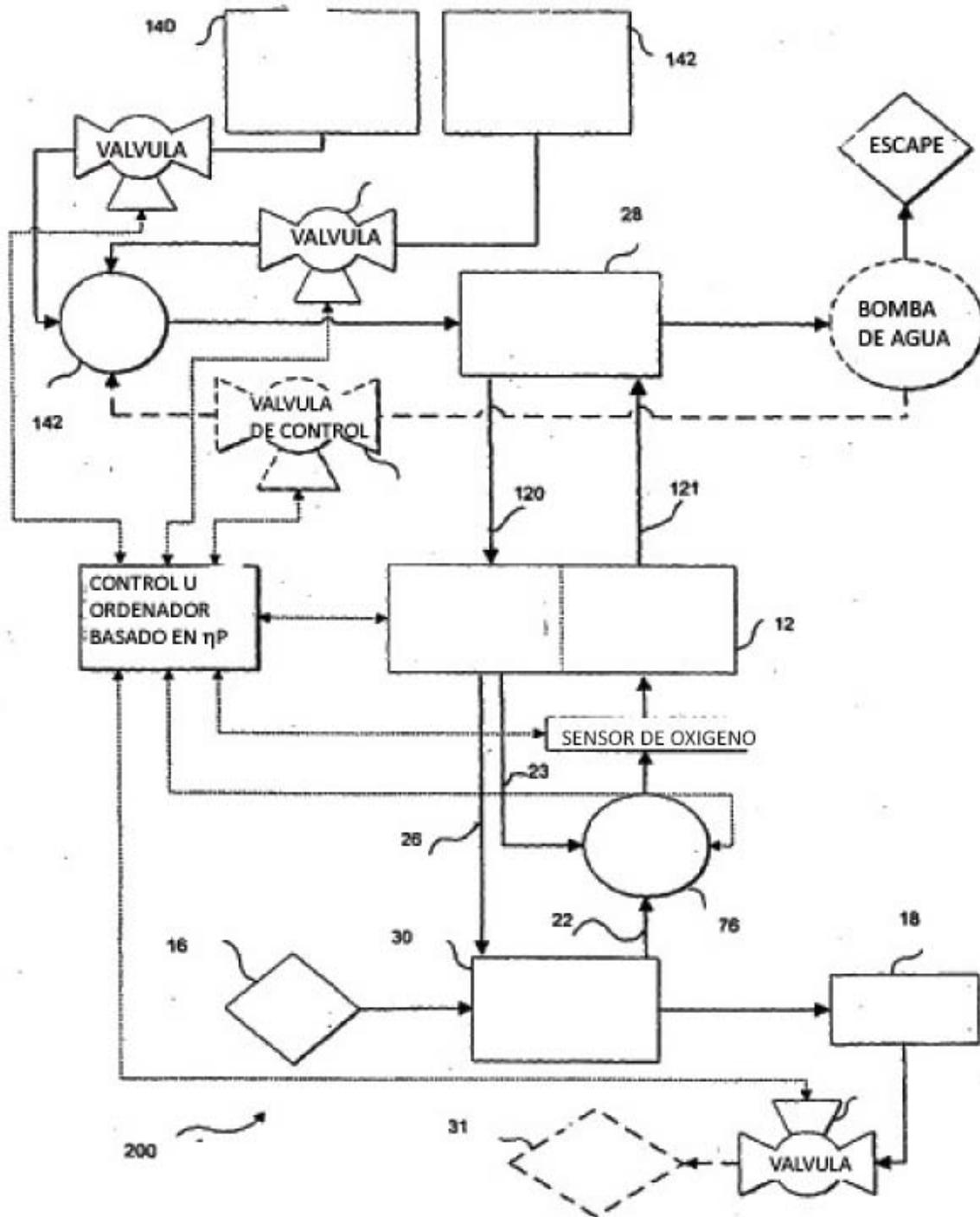


FIG. 12