

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 966**

51 Int. Cl.:

C01B 3/04 (2006.01)

C01B 3/50 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

C01B 13/02 (2006.01)

B01D 53/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2004 E 04801576 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **05.09.2007 EP 1828050**

54 Título: **Reactor para la separación simultánea de hidrógeno y oxígeno del agua**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.02.2013

73 Titular/es:

**H2 POWER SYSTEMS LIMITED (100.0%)
CONNAUGHT HOUSE 1 BURLINGTON ROAD
DUBLIN 4, IE**

72 Inventor/es:

**RÖHRICH, KLAUS;
WIRTH, HARALD y
KONGMARK, NILS**

74 Agente/Representante:

ZEA CHECA, Bernabé

ES 2 394 966 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Reactor para la separación simultánea de hidrógeno y oxígeno del agua.

- 5 El hidrógeno es el combustible del futuro. Aunque se están realizando muchos desarrollos en el campo de las celdas de combustible, motores de combustión de hidrógeno y tecnologías relacionadas, los consumidores de hidrógeno se encuentran todavía muy lejos de ser económicamente viables. El transporte y el almacenamiento del hidrógeno son otros obstáculos para un cambio rápido de una economía basada en energías fósiles a una basada en hidrógeno.
- 10 En GB 1 532 403 se describe un ejemplo de dispositivos de la técnica anterior para generar hidrógeno a partir del agua.

El dispositivo de la reivindicación 1 se basa en la disociación térmica del agua en un reactor de membrana optimizado para la transferencia de calor y masa para la separación simultánea y estequiométrica de oxígeno e hidrógeno. Al tratarse de una planta de producción de hidrógeno autónoma pequeña o de media escala, el dispositivo ayudará a reducir la necesidad de transporte y almacenamiento de hidrógeno. Por lo tanto, ayudará a acelerar la introducción de hidrógeno como vector de energía, y por lo tanto se espera que sea de una importancia económica considerable.

- 20 El hidrógeno producido por el dispositivo es limpio, siendo el agua el único contaminante. Puede disponerse inmediatamente en una celda de combustible y, por lo tanto, puede combinarse con pilas de combustible para la cogeneración de calor y electricidad para hogares o pequeñas fábricas. Es concebible el uso del dispositivo en aplicaciones móviles, y pueden emplearse versiones muy compactas en vehículos que funcionan con celdas de combustible.

- 25 La reciente evolución en el sector de los materiales y especialmente el desarrollo de nuevos tipos de membranas ha hecho posible la fabricación de dispositivos económicamente viables como el descrito de la invención con una larga vida útil.

- 30 El dispositivo puede realizarse tal como se describe utilizando la combustión como fuente de calor. El calor disponible producido en la combustión se incrementa utilizando el oxígeno caliente del proceso de división del agua separada mediante el dispositivo. A pesar de que quemar acetileno con el oxígeno producido por el dispositivo es térmicamente más favorable, otros gases como butano, gas natural o metanol tienen temperaturas de la llama suficientemente elevadas (véase la Tabla 2) para producir hidrógeno por termólisis.

- 35 El gas de escape de la combustión contendrá un mínimo de óxidos de carbono debido a la optimización flujos de calor y masa. Otros productos de escape son sólo agua y, posiblemente, algunos hidrocarburos debido a imperfecciones en la combustión.

- 40 El dispositivo puede modificarse para utilizar la radiación solar como fuente de calor y por lo tanto producir hidrógeno a partir de agua sin ninguna emisión de óxidos de carbono.

La figura 1 muestra una posible realización del dispositivo. El dispositivo es una cámara de reactor cilíndrico aislada térmicamente (1). Se disponen tres tipos de uno o más tubos con funciones específicas que atraviesan la cámara de

- 45 reactor y son paralelos a su eje:

1. uno o más tubos macizos sustancialmente impermeables al gas, utilizados como membrana para el paso selectivo de hidrógeno (2),
2. uno o más tubos macizos sustancialmente impermeables al gas, utilizados como membrana para el paso selectivo de oxígeno (3), y
3. uno o más tubos macizos sustancialmente impermeables al gas, que contienen la fuente de calor (4).

- 55 En las figuras 2 a y b se ilustran disposiciones con varios tubos de calentamiento o solamente con uno. Es importante el posicionamiento de las membranas selectivas de oxígeno alrededor de la fuente de calor para proteger el volumen del reactor restante de transporte de calor directo por radiación. Sin embargo, son posibles otras configuraciones geométricas tales como las mostradas en la figura 2.

La cámara de reactor contiene algo de agua, y presenta varias entradas de agua (5).

- 60 En el interior de los tubos de calentamiento (6) se quema un gas. Las fuentes de calor pueden ser unos quemadores tubulares porosos que optimizan la combustión en el interior de pequeños volúmenes. Se selecciona el acetileno como ejemplo, indicado en la figura, pero puede utilizarse también cualquier otro gas que alcance temperaturas de la

llama suficientemente elevadas. El calor se transfiere al agua a través de las paredes de los tubos de calentamiento, y por conducción, convección y radiación, en el interior del reactor y también a los otros componentes del dispositivo.

El agua del interior del reactor se evaporará eventualmente y en última instancia se disocia en sus componentes: 5 hidrógeno, oxígeno atómico y molecular e hidroxilo OH. Otras posibles combinaciones de hidrógeno y oxígeno son despreciables, siendo su abundancia por debajo del nivel de ppm para temperaturas prácticas de hasta y por encima de 2500 K dependiendo de las condiciones termodinámicas en el interior del reactor.

Los tubos de membrana selectiva de oxígeno se encuentran colocados alrededor de la fuente de calor y situados 10 más cerca de la fuente de calor, es decir, en la zona donde la temperatura, y por lo tanto el grado de disociación del agua, es mayor y donde hay una presión parcial de oxígeno de tamaño considerable. El oxígeno pasa por la membrana debido a la diferencia de concentración entre el interior del reactor y el interior del tubo de la membrana. El oxígeno separado se dirige hacia el quemador de gas para alcanzar la mayor temperatura de combustión posible y por lo tanto el grado de disociación de agua más alto posible.

15 Además, los tubos de membrana selectiva de oxígeno sirven de protección de calor entre la fuente de calor y los tubos de membrana de hidrógeno y las paredes del reactor.

Los tubos de membrana selectiva de hidrógeno quedan colocados más cerca de las paredes del reactor. La pared 20 del reactor, y posiblemente los tubos de membrana de hidrógeno, se enfrían. En consecuencia, las temperaturas en la zona de los tubos de membrana de hidrógeno son mucho menores que las temperaturas en la zona de disociación del agua. Para garantizar un funcionamiento optimizado de las membranas selectivas de hidrógeno, las temperaturas son típicamente alrededor o por debajo de 1000° C; a mayores temperaturas, se iniciará la transferencia de oxígeno y se empeorará la selectividad, con menores temperaturas se reduce la tasa de 25 transferencia de hidrógeno.

El hidrógeno excedente en la zona de disociación después de haberse extraído el oxígeno se difundirá por todo el reactor. El hidrógeno se extrae para contrarrestar la pérdida de oxígeno separado y, por lo tanto, mantener la 30 relación absoluta entre hidrógeno y oxígeno en la cámara de reactor equilibrada, es decir, en la relación molecular de 2:1.

En el interior de los tubos de la membrana selectiva de gas debe haber una menor presión parcial del respectivo gas que en el exterior, para permitir que la membrana funcione. Esto puede garantizarse, por ejemplo, conectando los 35 tubos de la membrana selectiva de gas a unas bombas. Mediante el bombeo se crea un gradiente de concentración de gas a través de la pared de la membrana. El hidrógeno y el oxígeno pasarán a las respectivas membranas, y los gases pueden ser dirigidos a almacenamiento o a consumidores. Una pequeña turbina en la corriente de gas de escape puede proporcionar la energía eléctrica necesaria para las bombas de oxígeno e hidrógeno.

Para compensar el oxígeno y el hidrógeno extraídos se inyecta agua. Las entradas de agua quedan dispuestas de 40 manera que pequeñas gotas de agua o vapor frío enfrían todas las juntas entre los tubos funcionales y la cámara de reactor. La inyección de agua puede realizarse también mediante la penetración de vapor a través de las paredes del reactor. El agua o vapor, que se inyecta, puede precalentarse como parte del aislamiento térmico y con el calor de los gases de escape de los quemadores.

45 La cantidad de hidrógeno y oxígeno extraído se controla para que sea de 2 a 1, en su relación estequiométrica en agua. De este modo, el reactor es repostado exactamente con la cantidad de agua correspondiente.

Las temperaturas requeridas para la disociación del agua pueden conseguirse con una variedad de gases con una 50 temperatura de la llama suficientemente alta. Se define suficientemente alta por el grado de disociación de agua deseado. La Tabla 1 muestra, para una presión de 1 bar, el grado de disociación del agua (fracción de masa en porcentaje) y la presión parcial de hidrógeno a diferentes temperaturas de vapor. Los valores han sido calculados utilizando software STANJAN [1].

Tabla 1: disociación de agua en porcentaje en peso a diferentes temperaturas y presión parcial de hidrógeno 55 correspondiente.

1500 K	2000 K	2200 K	2273 K	2500 K	3000 K	3500 K
0,02%	0,70%	1,37%	2,49%	5,89%	24,64%	62,36%
0,2 mbar	6 mbar	14 mbar	22 mbar	50 mbar	200 mbar	454 mbar

El dispositivo descrito separa el oxígeno del agua. Este oxígeno es conducido hacia el quemador para mejorar la 60 combustión en términos de (a) un escape más limpio y (b) una mayor temperatura de la llama. (a) Se entiende "más limpio" como una reducción de NO_x y los hidrocarburos en el gas de escape. El gas de escape, que contendrá

principalmente CO_2 y agua, puede combinarse con el hidrógeno del dispositivo para alimentar, por ejemplo, un proceso Fischer-Tropsch. El dióxido de carbono puede ser atrapado por ejemplo, dejando que el gas de escape burbujee a través de un baño de agua con cal.

5 *Tabla 2. Temperaturas de la llama aproximadas en aire y oxígeno para una selección de gases*

	<i>temperaturas de la llama aproximada</i>	
	<i>en aire [°C]</i>	<i>con O_2 [°C]</i>
gasolina sin plomo	2030	2260
hidrógeno	2100	2800
metanol	1870	2200
etanol	1920	2380
metano	1960	2800
etano	1960	2810
butano	1970	2830
propano	1980	2820
acetileno	2400	3100

(b) Aumentar la temperatura de combustión es importante. Las llamas de la mayoría de los gases en el aire sólo alcanzan temperaturas de alrededor de 2000°C (véase Tabla 2), mientras que las temperaturas de la llama pueden elevarse por encima de 3000°C cuando el gas se quema con oxígeno. En función del gas utilizado, será necesario suministrar oxígeno almacenado durante la puesta en marcha del dispositivo.

15 No hay gases de lastre y la energía que se suministra es justo la necesaria para calentar y disociar el agua dulce, y la necesaria para mantener la situación de equilibrio térmico del punto de trabajo.

La eficiencia térmica del dispositivo puede mejorarse si el vapor caliente de un consumidor de hidrógeno (celda de combustible, motor de combustión de hidrógeno) se utiliza para reabastecer el dispositivo.

20 La producción de hidrógeno y oxígeno puede aumentarse añadiendo un catalizador al reactor. Un ejemplo son los catalizadores con dos o más estados de oxidación, como los sistemas Zn-ZnO o FeO-Fe₂O₃, donde el Zn o el FeO reduce la molécula de agua, mientras que el ZnO o el Fe₂O₃ libera el oxígeno a altas temperaturas.

25 La producción de hidrógeno y oxígeno también puede aumentarse utilizando membranas catalíticas, que dividen las moléculas de agua al entrar en contacto con la superficie de la membrana. El titanio y los óxidos de cerio han mostrado efectos catalíticos cuando se integran en membranas de cerámica de alta temperatura [2].

30 Sin catalizador o membranas catalíticas, la temperatura del punto de trabajo está muy por encima de 2000°C . Por ejemplo, a 2227°C (2500 K) y una presión de 6,75 bar en el interior del reactor, la presión parcial de hidrógeno es de aproximadamente 169 mbar.

Los materiales, que representan estas condiciones, son raros. Sin embargo, hoy en día hay disponibles materiales tanto para tubos de calentamiento como para el quemador así como para membranas de separación de gas.

35 Para los tubos de calentamiento, una primera opción es grafito u óxido de circonio con un recubrimiento suficientemente protector mediante un poco de óxido de alto punto de fusión.

Es posible llevar a cabo la separación de oxígeno con un alto rendimiento a temperaturas a partir de aproximadamente 1200°C . La separación de oxígeno debido a la conducción iónica aumenta con la temperatura para muchos materiales refractarios.

40 Utilizando de materiales de membrana existentes, los tubos de membrana selectiva de hidrógeno tienen que colocarse en una zona donde la temperatura sea del orden de 1000°C o por debajo de ésta, que se encuentra cerca de las paredes del reactor o incluso integrada en las paredes del reactor. Es posible llevar a cabo la separación de hidrógeno a un ritmo del orden de $10\text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{min}$ en base a resultados con membranas cermet de conductancia mixta [2].

45 La baja temperatura de la pared del reactor y cerca de la misma permite utilizar materiales económicos y abundantes tales como alúmina para construir los componentes del reactor.

50

Referencias

- 5 1] STANJAN es un software equilibrio químico creado por el Prof. Wm.C. Reynolds. En Internet hay disponibles versiones gratuitas.
- [2] véase, por ejemplo: U. Balachandran, T.H. Lee, S. Wang, y S.E. Dorris, "*Use of Mixed Conducting Membrane to Produce Hydrogen by Water Dissociation*", Int. J. Hydrogen Energy 29 (2004) 291-296.

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo para separar agua en hidrógeno y oxígeno, que comprende una cámara de reactor cilíndrica aislada térmicamente (1) y, situados en el interior de dicha cámara de reactor, y paralelos a su eje, uno o más tubos macizos
5 sustancialmente impermeables al gas que contiene la fuente de calor (4), uno o más tubos macizos sustancialmente impermeables al gas utilizado como membrana(s) selectiva(s) de hidrógeno (2), uno o más tubos macizos sustancialmente impermeables al gas utilizado como membrana(s) selectiva(s) de oxígeno (3), y un mecanismo (5) para pasar agua o vapor a dicha cámara de reactor (1), caracterizado por el hecho de que una o más membrana(s) selectiva(s) de oxígeno (3) se encuentra(n) colocada(s) alrededor de la fuente de calor (4) y situada(s) más cerca de
10 la fuente de calor (4) de manera que dicha(s) membrana(s) selectiva(s) de oxígeno (3) sirve(n) también de protector del calor entre la fuente de calor (4) y la(s) membrana(s) selectiva(s) de hidrógeno (2) y las paredes de la cámara de reactor (1).
2. Dispositivo según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que los múltiples tubos utilizados como
15 membrana(s) selectiva(s) de oxígeno (3) quedan dispuestos concéntricamente alrededor de un tubo calefactor (4), y múltiples tubos utilizados como membrana(s) selectiva(s) de hidrógeno (2) quedan dispuestos en un sector entre los tubos utilizados como membrana(s) selectiva(s) de oxígeno (3) y la pared de la cámara de reactor (1).
3. Dispositivo según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que los múltiples tubos utilizados como
20 membrana(s) selectiva(s) de oxígeno (3) quedan dispuestos concéntricamente alrededor de un tubo calefactor (4), y múltiples tubos utilizados como membrana(s) selectiva(s) de hidrógeno (2) quedan dispuestos concéntricamente entre los tubos utilizados como membrana(s) selectiva(s) de oxígeno (3) y la pared de la cámara de reactor (1).
4. Dispositivo según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el mecanismo (5) para pasar agua o
25 vapor a dicha cámara de reactor (1) comprende unas entradas de agua dispuestas de manera que pequeñas gotas de agua o vapor frío enfría(n) todas las juntas entre dichos tubos y dicha cámara de reactor (1).
5. Dispositivo según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la fuente de calor (4) consiste en uno o
30 múltiples quemadores porosos.
6. Dispositivo según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se utiliza radiación solar como fuente de calor (4).
7. Dispositivo según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la(s) membrana(s) selectiva(s) de
35 hidrógeno (2) está(n) integrada(s) en la pared de la cámara de reactor (1).
8. Dispositivo según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la cámara de reactor (1) contiene un catalizador.
- 40 9. Dispositivo según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la(s) membrana(s) selectiva(s) de hidrógeno (2) y la(s) membrana(s) selectiva(s) de oxígeno (3) es/son membrana(s) catalíticas.

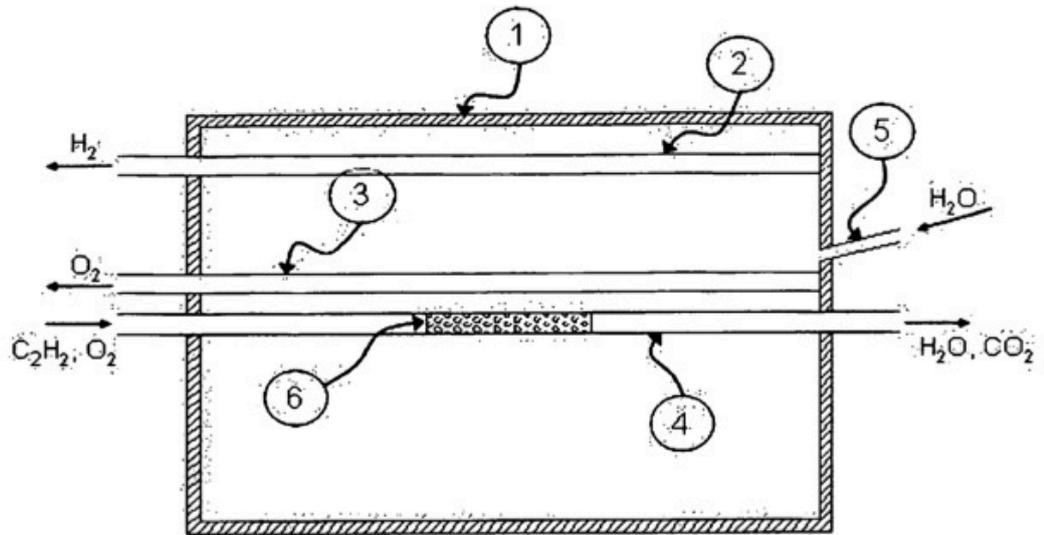


Figura 1

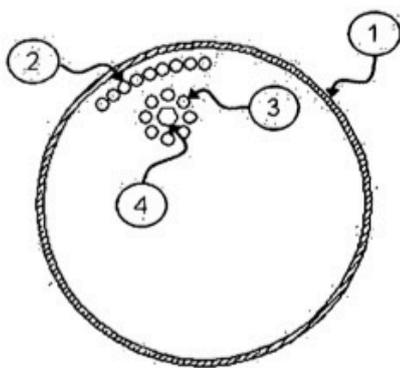


Figura 2a

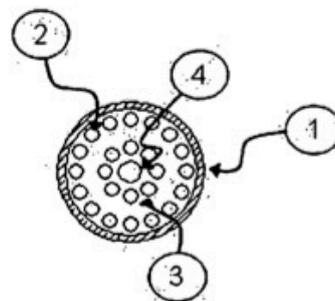


Figura 2b

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden 5 excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patentes citados en la descripción

10 • GB 1532403 A

Literatura diferente de patentes citada en la descripción

15 U. BALACHANDRAN; T.H. LEE; S. WANG ;
S.E. DORRIS. *Use of Mixed Conducting Membrane to Produce Hydrogen by Water Dissociation. Int. J. Hydrogen Energy, 2004, vol. 29, 291-296*