

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 354**

51 Int. Cl.:

**C01B 3/38** (2006.01)

**C01B 3/50** (2006.01)

**B01D 53/22** (2006.01)

**B01J 19/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2009 E 09772075 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **30.03.2011 EP 2300361**

54 Título: **Dispositivo para la producción de hidrógeno**

30 Prioridad:

**01.07.2008 DE 102008031092**

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

**12.02.2013**

73 Titular/es:

**LINDE AG (100.0%)  
Klosterhofstrasse 1  
80331 München, DE**

72 Inventor/es:

**HOFMANN, KARL, HEINZ;  
SCHÖDEL, NICOLE;  
KLAPPER, KLAUS;  
BEHRENS, AXEL y  
DITTMAYER, ROLAND**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 395 354 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

Dispositivo para la producción de hidrógeno

El invento se refiere a un dispositivo para la producción de hidrógeno, que tiene un recinto de reacción rodeado por un tubo, en el que una mezcla de sustancias que se compone de vapor de agua y de un material de partida que contiene carbono, se puede convertir químicamente mediante una reforma con vapor, así como una pared de separación permeable selectivamente al hidrógeno por lo menos en algunos tramos, a través de la cual el hidrógeno producido al realizar la reforma con vapor, se puede retirar con una alta pureza de un modo continuo desde el recinto de reacción, con una presión que es más pequeña que la presión en el recinto de reacción y más grande que la presión del entorno, estando dispuestos los tramos permeables selectivamente al hidrógeno de la pared de separación de tal manera que en cada caso a lo largo de la superficie total de uno de tales tramos existe un gradiente de presiones parciales de hidrógeno entre el recinto de reacción y el lado de retirada del hidrógeno, caracterizado porque la pared de separación se compone de un gran número de tubos de separación con longitudes diversas, que están agrupados en un haz para formar un módulo.

La reforma con vapor de agua es un proceso conocido desde hace muchos años, en el cual sobre todo unos hidrocarburos de cadena corta, tales como por ejemplo metano (CH<sub>4</sub>) o una nafta, se hacen reaccionar de modo apoyado catalíticamente en común con vapor de agua en un recinto de reacción, para formar óxidos de carbono e hidrógeno. Las temperaturas en el recinto de reacción están situadas de manera típica entre 800 y 950°C, mientras que la presión es de 20 a 40 bares. En lo esencial en el caso de la reforma con vapor transcurren una reacción de reforma y una reacción de desplazamiento (en inglés shift) de acuerdo con las siguientes ecuaciones de reacción:



Habitualmente, el recinto de reacción está dispuesto dentro de un tubo de reactor calentable, al que se aporta desde fuera la energía necesaria para el proceso de reforma, que en conjunto es fuertemente endotérmico. Junto a un extremo se introducen en el tubo de reactor los eductos (a base de un material de partida que contiene carbono y de hidrógeno) mientras que junto a su otro extremo se retira un producto gaseoso que contiene hidrógeno, que en una parte considerable se compone de unos eductos que no han sido convertidos químicamente o no lo han sido por completo. En el caso del metano, esto significa, por ejemplo, que está contenido en el producto gaseoso alrededor de un 20-40 % del metano existente en los eductos. Usualmente, a una reforma con vapor le sigue por lo tanto otra etapa de procedimiento, en la que el metano no convertido químicamente es transformado en hidrógeno y monóxido de carbono mediante una reforma o una oxidación parcial, hasta llegar a unos contenidos residuales de menos que 1 %. Si la obtención de un producto con hidrógeno es la meta propiamente dicha del procedimiento, entonces a las etapas de reforma les sigue un desplazamiento del gas de agua, en el cual el monóxido de carbono es transformado con agua en hidrógeno y dióxido de carbono. El hidrógeno del producto puede a continuación ser separado mediante unas costosas y caras etapas de procedimiento a partir de la mezcla gaseosa producida en el desplazamiento del gas de agua.

Con el fin de superar las desventajas de este estado de la técnica, en el documento de solicitud de patente europea EP0167101 y en el de solicitud de patente internacional WO2007/031713 se indican unos procedimientos así como unos dispositivos, con los cuales es posible convertir químicamente de una manera más efectiva el material de partida que contiene carbono mediante una reforma con vapor y obtener hidrógeno del producto con un rendimiento más alto y en menos etapas de procedimiento. En el caso del procedimiento descrito, el hidrógeno formado al realizar la reforma con vapor es retirado continuamente, a través de una pared de separación permeable selectivamente al hidrógeno, desde el recinto de reacción, hacia dentro de un recinto para la retirada del hidrógeno y es conducido ulteriormente con una alta pureza. La retirada del hidrógeno a partir del recinto de reacción está vinculada con un desplazamiento del equilibrio de las reacciones (1) y (2), que transcurren al realizar la reforma con vapor, hacia el lado de los productos. Esto da lugar a un rendimiento de hidrógeno más alto con una simultánea disminución de la formación de monóxido de carbono. Los documentos EP0167101 y WO2007/031713 indican para la realización del procedimiento descrito en cada caso un tubo de reactor, en el que la pared de separación permeable selectivamente al hidrógeno está dispuesta en forma de un tubo o respectivamente de un gran número de tubos en el recinto de reacción, extendiéndose la longitud del tubo o respectivamente de los tubos a lo largo de toda la longitud del recinto de reacción. El interior del o respectivamente de los tubo(s) forma el recinto para la retirada del hidrógeno.

El documento de solicitud de patente WO2007/111278 divulga un reactor para la producción de hidrógeno, que tiene un recinto de reacción con forma tubular, en el que una mezcla de sustancias, que se compone de vapor de agua y de un material de partida que contiene carbono, se puede convertir químicamente mediante una reforma con vapor, así como una pared de separación permeable al hidrógeno, a través de la cual el hidrógeno producido al realizar la reforma con vapor se puede retirar de una manera continua desde el recinto de reacción. La pared de separación

está estructurada como un tubo, que solamente se extiende a lo largo de una parte de la longitud del recinto de reacción.

La fuerza impulsora para la retirada del hidrógeno desde el recinto de reacción es la diferencia de presiones parciales de hidrógeno que reina entre el recinto de reacción y el recinto para la retirada del hidrógeno. Mientras que la presión parcial de hidrógeno en el recinto de reacción sube comenzando desde cero desde el lado de entrada de los eductos, ella es ampliamente constante en todo el recinto para la retirada del hidrógeno. En las zonas del tubo de reactor, en las cuales la presión parcial de hidrógeno en el recinto de reacción es más pequeña que en el recinto para la retirada del hidrógeno, una parte del hidrógeno retirado en otro sitio se difunde de retorno al recinto de reacción. Este efecto, designado como retrodifusión, conduce a un empeoramiento del rendimiento de hidrógeno.

Con el fin de poder retirar hidrógeno desde el recinto de reacción sin retrodifusión, de acuerdo con el estado de la técnica, la pared de separación, situada por el lado del recinto para la retirada del hidrógeno, es barrida con un gas (p.ej. vapor de agua o nitrógeno) o el hidrógeno es retirado con una depresión. Ambos métodos están vinculados con desventajas, puesto que en el primer caso el hidrógeno está impurificado por los gases de barrido y en el segundo caso el hidrógeno debe de ser comprimido hasta la deseada presión del producto, que por lo general está situada manifiestamente por encima de la presión del entorno.

En una publicación (de James R. Lattner, Michael P. Harold, Comparison of conventional and membrane reactor fuel processors for hydrogen-based PEM fuel cell systems" [Comparación de dispositivos de tratamiento de combustibles convencionales y en un reactor con membranas, para sistemas de pilas de combustible PEM basados en hidrógeno], INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, ELSEVIER, GB (Gran Bretaña), tomo 29, n° 4, páginas 392-417, ISSN: 0360-3199) se divulga un reactor para la producción de hidrógeno, que tiene un recinto de reacción rodeado por un tubo. así como una pared de separación permeable selectivamente al hidrógeno, a través de la cual el hidrógeno producido se puede retirar continuamente con una alta pureza. La pared de separación, formada a base de tubos con membranas de iguales longitudes. está dispuesta de tal manera que a lo largo de su superficie total existe un gradiente de presiones parciales de hidrógeno entre el lado del recinto de reacción y el lado para la retirada del hidrógeno.

El presente invento está basado por lo tanto en la misión de indicar un dispositivo del tipo descrito al comienzo, mediante el cual se puedan superar las desventajas del estado de la técnica.

El problema planteado por la misión establecida se resuelve conforme al invento mediante el recurso de que la pared de separación se compone de un gran número de tubos de separación con longitudes diversas, que están agrupados en un haz para formar un módulo (módulo de separación).

Por el concepto de un "tubo de separación" ha de entenderse una pared de separación estructurada en forma de un tubo, estando el lado exterior del tubo orientado hacia el recinto de reacción. El lado interior del tubo de separación forma un recinto (recinto para la retirada del hidrógeno) a través del cual el hidrógeno retirado desde el recinto de reacción puede ser sacado desde el tubo de reactor.

De manera preferida un módulo de separación está dispuesto centralmente en el tubo de reacción.

Las condiciones favorables para la separación de hidrógeno (p.ej. la presión parcial de hidrógeno) varían a lo largo de la longitud, pero también a lo largo del radio del recinto de reacción, por cuya razón puede ser conveniente constituir un módulo de separación a base de tubos de separación de diversas longitudes, estando los tubos de separación dispuestos, por ejemplo más hacia dentro, en un menor número y con mayores longitudes que más hacia afuera. Mediante una tal constitución de un módulo de separación se consigue que unas caras superficies de membranas estén dispuestas solamente allí donde se puede conseguir el más grande efecto.

Perfeccionando el invento, se propone que un tubo de separación o respectivamente un módulo de separación, situado en la zona del lado de los eductos del tubo de reactor, en la que la presión parcial de hidrógeno en el recinto de reacción es más pequeña que en el recinto para la retirada del hidrógeno, esté estructurado de un modo impermeable al hidrógeno, o que un tubo de separación o respectivamente un módulo de separación comience tan solo en un sitio del recinto de reacción, en el que la presión parcial de hidrógeno en el recinto de reacción es más grande que en el recinto para la retirada del hidrógeno.

Los tramos de la pared de separación que son permeables selectivamente al hidrógeno pueden ser realizados con un gran número de materiales homogéneos o porosos que, a las temperaturas que son necesarias para la reforma con vapor, dejan pasar al hidrógeno suficientemente bien. Estos requisitos se cumplen de manera sobresaliente por unas membranas a base de paladio y de aleaciones de paladio, tales como p.ej. unas aleaciones de paladio y oro o de paladio y plata. Unas variantes especialmente preferidas del dispositivo conforme al invento prevén, por lo tanto, que los tramos permeables selectivamente al hidrógeno de la pared de separación tengan una membrana, que se compone preferiblemente de paladio o de una aleación de paladio y oro o de paladio y plata.

Puesto que las membranas permeables selectivamente al hidrógeno, que son apropiadas para el empleo en el dispositivo conforme al invento, son muy caras y por lo tanto provocan una gran parte de los costos de inversión, es

- 5 conveniente reducir al mínimo el área de superficie total de los tramos permeables al hidrógeno de la producción de hidrógeno, por ejemplo en atención a obtener la mayor rentabilidad que sea posible. Las condiciones favorables para la separación de hidrógeno (p.ej. la presión parcial de hidrógeno) varían a lo largo de la longitud, pero también a lo largo del radio de recinto de reacción, por cuya causa puede ser conveniente constituir un módulo de separación a base de unos tubos de separación con longitudes diversas, estando dispuestos los tubos de separación, por ejemplo más hacia dentro, en menor número y con mayores longitudes, que más hacia afuera. Mediante una tal constitución de un módulo de separación se consigue que la cara superficie de membrana esté dispuesta solamente allí donde ella pueda conseguir el más grande efecto.
- 10 Las membranas permeables selectivamente al hidrógeno poseen solamente una pequeña estabilidad mecánica. Para que las membranas puedan soportar de una manera duradera y permanente las sollicitaciones que aparecen durante el funcionamiento, el invento prevé que ellas se apoyen sobre una estructura de sustentación permeable al hidrógeno, suficientemente capaz de resistir mecánicamente, que de manera preferida se compone de un metal sinterizado.
- 15 Con el fin de impedir la difusión de iones metálicos desde la estructura de sustentación en la membrana permeable al hidrógeno, entre la estructura de sustentación y la membrana permeable al hidrógeno está dispuesta una capa intermedia oxidica (con carácter de óxido), que actúa como barrera contra la difusión para iones metálicos.
- 20 El invento hace posible retirar desde el reactor un hidrógeno muy puro con unos contenidos de CO de menos que 1 % y con una presión situada manifiestamente por encima de la presión del entorno. Las subsiguientes etapas de tratamiento, tales como una reforma secundaria y un desplazamiento del gas de agua, no son por lo tanto necesarias. Además, pueden suprimirse unas etapas de separación del hidrógeno y/o una compresión del hidrógeno. Mediante la renuncia a unas caras membranas permeables al hidrógeno en las zonas del recinto de reacción, en las que aparece una retrodifusión de oxígeno, resultan unos costos de inversión más pequeños.
- En lo sucesivo, el invento debe de ser explicado con ayuda de un ejemplo de realización representado esquemáticamente en la Figura 1.
- 25 La Figura 1 muestra una sección longitudinal L y una sección transversal Q a través de un tubo de reactor R', en el que está dispuesto un módulo de separación TM formado a base de varios tubos de separación T'. El número de los tubos de separación T' dispuestos en una periferia, crece con la distancia con respecto del eje del tubo de reactor R', mientras que disminuye su longitud. Mediante este tipo de la disposición de los tubos de separación, el área de superficie de la membrana permeable selectivamente al hidrógeno puede ser adaptada fácilmente a las condiciones que aparecen en el tubo de reactor R'. A pesar de que el módulo de separación TM, a causa de su forma, ya tiene una alta estabilidad mecánica, éste es rodeado adicionalmente con una rejilla G, mediante la cual se evita ampliamente un contacto directo de la membrana permeable selectivamente al hidrógeno con la carga a granel del catalizador K'. Dependiendo de los parámetros y de las condiciones marginales de la reforma con vapor pueden ser convenientes también otras disposiciones de los tubos de separación T'.
- 30

**REIVINDICACIONES**

1. Dispositivo para la producción de hidrógeno, que tiene un recinto de reacción rodeado por un tubo, en el que una mezcla de sustancias que se compone de vapor de agua y de un material de partida que contiene carbono, se puede convertir químicamente mediante una reforma con vapor, así como una pared de separación permeable selectivamente al hidrógeno por lo menos en algunos tramos, a través de la cual el hidrógeno producido al realizar la reforma con vapor, se puede retirar con una alta pureza de un modo continuo desde el recinto de reacción, con una presión que es más pequeña que la presión en el recinto de reacción y más grande que la presión del entorno, estando dispuestos los tramos permeables selectivamente al hidrógeno de la pared de separación de tal manera que en cada caso a lo largo de la superficie total de uno de tales tramos existe un gradiente de presiones parciales de hidrógeno entre el recinto de reacción y el lado de retirada del hidrógeno, **caracterizado porque** la pared de separación se compone de un gran número de tubos de separación con longitudes diversas, que están agrupados en un haz para formar un módulo.

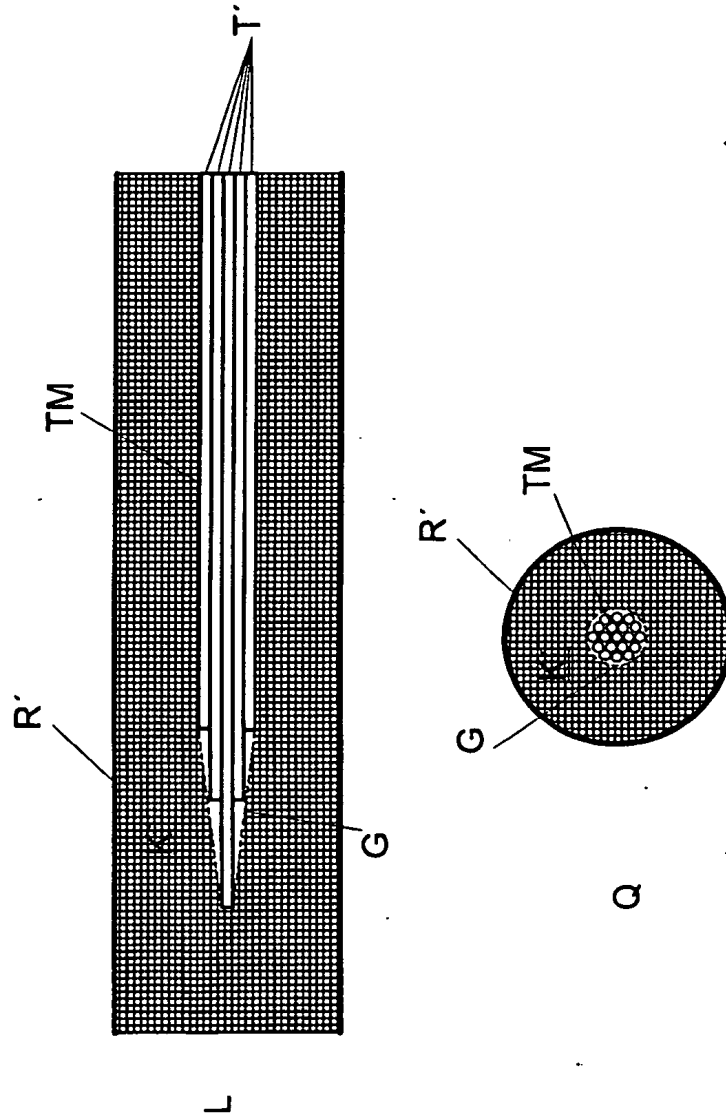


Figura 1