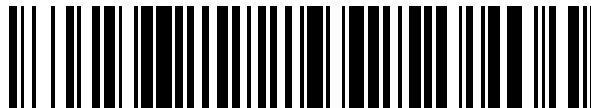


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 954**

51 Int. Cl.:

B01D 53/22 (2006.01)

C01B 3/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2013 E 13172232 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2018 EP 2687282**

54 Título: **Procedimiento para separar hidrógeno de una mezcla de gases que contienen hidrógeno en una membrana con alta presión de gas de barrido y dispositivo para llevar a cabo este procedimiento**

30 Prioridad:

19.07.2012 DE 102012212708

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

20.02.2019

73 Titular/es:

**THYSSENKRUPP MARINE SYSTEMS GMBH
(100.0%)
Wertstrasse 112-114
24143 Kiel, DE**

72 Inventor/es:

KRUMMRICH, DIPL.-ING. STEFAN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 700 954 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

Procedimiento para separar hidrógeno de una mezcla de gases que contienen hidrógeno en una membrana con alta presión de gas de barrido y dispositivo para llevar a cabo este procedimiento

5 La invención se refiere a un procedimiento para separar hidrógeno de una mezcla de gases que contienen hidrógeno y a un dispositivo para separar hidrógeno de una mezcla de gases que contienen hidrógeno.

10 En el caso de submarinos forma parte del estado de la técnica alimentar allí células de combustible usadas para el suministro de corriente de la red de a bordo mediante un convertidor de metanol con hidrógeno como combustible. Un procedimiento demasiado laborioso para submarinos lo muestra el documento WO 2010/056829. Dado que el hidrógeno suministrado a las células de combustible ha de presentar una muy alta pureza, es habitual conectar detrás del convertidor de metanol una membrana permeable al hidrógeno, en la cual se separa el hidrógeno de los demás componentes del gas contenidos en el producto de reformado.

15 Esta membrana ha de configurarse de tal manera que la presión del producto de reformado comparativamente alta de aproximadamente 30 bares no conduzca por el lado de entrada de la membrana a fugas y/o a daños en la membrana. Una medida conocida en este sentido en conferir a la membrana mediante selección de un grosor de pared comparativamente alto una estabilidad mecánica lo suficientemente alta, de manera que la membrana pueda hacer frente a la alta presión de producto de reformado. Es desventajoso sin embargo frente a ello que con una ampliación del grosor de pared se reduce la permeabilidad de la membrana y aumentan los costes de la membrana debido a los materiales de membrana comparativamente caros, como por ejemplo, paladio. En este sentido se pretende de manera preferente usar membranas con un grosor de pared lo más reducido posible. Un principio de solución orientado en esta dirección consiste en proveer una membrana muy delgada de una estructura de soporte por ejemplo cerámica, que le confiera a la membrana entonces la estabilidad mecánica requerida. Esta solución sin embargo tampoco ha resultado ser satisfactoria, dado que los diferentes coeficientes de expansión térmica del material de membrana y de la estructura de soporte, conducen a menudo a una separación de partes de la membrana de la estructura de soporte y con ello a ensuciamientos no aceptables del permeado de hidrógeno.

20 25 30 Con estos antecedentes la invención se basa en la tarea de poner a disposición un procedimiento para separar hidrógeno de una mezcla de gases que contienen hidrógeno, en cuyo caso puede usarse una membrana con una pared lo más delgada posible permeable al hidrógeno, sin que esto tenga un efecto negativo en el grado de pureza del hidrógeno que abandona la membrana o en el comportamiento de desgaste. Otra tarea de la invención consiste en crear un dispositivo para llevar a cabo este procedimiento.

35 La tarea parcial de la invención que se refiere al procedimiento se soluciona mediante un procedimiento para separar hidrógeno de una mezcla de gases que contienen hidrógeno con las características indicadas en la reivindicación 1, mientras que la tarea parcial de la invención que se refiere al dispositivo se soluciona mediante un dispositivo para separar hidrógeno de una mezcla de gases que contienen hidrógeno con las características indicadas en la reivindicación 4. De las reivindicaciones secundarias correspondientes, de la siguiente descripción, así como del dibujo, resultan perfeccionamientos ventajosos del procedimiento según la reivindicación 1, así como perfeccionamientos ventajosos del dispositivo según la reivindicación 4.

40 45 El procedimiento según la invención para separar hidrógeno de una mezcla de gases que contienen hidrógeno se caracteriza porque se solicita una membrana permeable al hidrógeno usada para separar el hidrógeno, por su lado de permeado con una presión de gas de barrido, la cual es superior a la presión de la mezcla de gases por el lado de suministro de la membrana. Es decir, por el lado de permeado de la membrana se genera mediante un gas de barrido, el cual de manera preferente no contiene hidrógeno, una sobrepresión con respecto al lado de suministro de la membrana. En caso de un daño en la membrana, esta sobrepresión evita que puedan acceder gases, en cuyo caso no se trata de hidrógeno, desde el lado de suministro de la membrana a su lado de permeado. Un daño en la membrana conduce solamente a que en un punto de fuga de la membrana pueda acceder gas de barrido desde el lado de permeado al lado de suministro de la membrana. De manera ventajosa puede garantizarse de esta forma un alto grado de pureza del hidrógeno separado en la membrana. El uso de gas de barrido en el lado de permeado de la membrana tiene además de ello el efecto positivo de que debido a ello se reduce la presión parcial del hidrógeno por el lado de permeado de la membrana, lo cual tiene como consecuencia que aumente la cantidad de hidrógeno que puede obtenerse de la mezcla de gases. De manera particularmente ventajosa la diferencia de presión generada por la solicitud de gas de barrido del lado de permeado de la membrana, entre el lado de permeado y el lado de suministro de la membrana se mantiene comparativamente baja, de manera que la membrana queda sometida a una carga mecánica relativamente baja. Esta carga reducida permite el uso de membranas con un grosor de pared comparativamente delgado y con ello económicas.

50 55 60 Debido a la solicitud mediante presión del lado de permeado de la membrana se presenta por el lado de permeado de la membrana normalmente una mezcla de gases de hidrógeno y gas de barrido. Para la obtención de hidrógeno de alta pureza es necesario por lo tanto separar el hidrógeno y el gas de barrido de nuevo uno del otro. Una separación de este tipo es posible de manera particularmente sencilla cuando se usa vapor de agua como gas de barrido. En este caso la separación del hidrógeno del vapor de agua se produce debido a que el agua se lleva

mediante condensación del estado en forma de vapor al líquido. En particular cuando el hidrógeno separado en la membrana se usa como combustible para una célula de combustible PEM, resulta además de ello ventajoso que la membrana de la célula de combustible se humecte mediante el vapor de agua.

5 De manera preferente se guía el gas de barrido en sentido opuesto al flujo de la mezcla de gases por el lado de entrada de la membrana. Como consecuencia de ello el lado de permeado de la membrana recibe el flujo del gas de barrido de manera preferente en dirección opuesta a un flujo de la mezcla de gases en el lado de suministro de la membrana. Este modo de proceder tiene como consecuencia un aumento adicional de la cantidad de hidrógeno separada de la mezcla de gases y permite en el mejor de los casos la separación completa del hidrógeno de la
10 mezcla de gases.

Tal como ya se ha indicado, para obtener hidrógeno de alta pureza es necesario separar el gas de barrido del hidrógeno. De manera conveniente se lleva a cabo esta separación por el lado de salida de un espacio que limita por el lado de permeado con la membrana, es decir, a una determinada distancia de la membrana. Si se trata en el caso
15 del gas de barrido, tal como está previsto, de vapor de agua, la separación se produce de manera oportuna mediante enfriamiento de la mezcla de hidrógeno y vapor, debido a lo cual la sustancia que se presenta en forma de vapor se lleva a una fase líquida, y de esta manera puede separarse fácilmente del hidrógeno que continua presentándose en forma de gas.

20 El gas de barrido puede usarse de manera particularmente ventajosa tras la separación del hidrógeno de nuevo para la sollicitación mediante presión del lado de permeado de la membrana. En correspondencia con esto está previsto devolver el gas de barrido, una vez que se ha separado del hidrógeno, en un circuito preferentemente cerrado, de nuevo a la membrana, de manera que el lado de permeado de la membrana se solicita con el mismo gas de barrido en un proceso de circulación siempre de nuevo con presión. Normalmente es necesario en este sentido llevar el gas
25 de barrido licuado durante la separación del hidrógeno, mediante evaporación y sobrecalentamiento de nuevo a un estado gaseoso estable y llevar el gas de barrido a un nivel de presión tal, que la presión ejercida por el gas de barrido sobre el lado de permeado de la membrana sea mayor que aquella presión la cual es ejercida por la mezcla de gases sobre el lado contrario de la membrana.

30 El dispositivo según la invención para la separación de hidrógeno de una mezcla de gases que contienen hidrógeno presenta una instalación de membrana. En esta instalación de membrana una membrana permeable al hidrógeno, la cual está configurada de manera preferente de paladio o de una aleación de paladio, separa de manera preferente un espacio de suministro cerrado de un espacio de lado de permeado igualmente cerrado. En el espacio de suministro hay configuradas una entrada de gas para la mezcla de gases y una salida de gas para el retenido. En el
35 espacio de lado de permeado hay configurada una salida de gas para el hidrógeno que atraviesa la membrana. Según la invención la instalación de membrana presenta por el lado de permeado de la membrana además de ello también una entrada de gas de barrido y una fuente de gas comprimido. Desde la fuente de gas comprimido se introduce el gas de barrido sometido a una presión, la cual es superior a la presión de la mezcla de gases que actúa sobre el lado de suministro de la membrana, a través de la entrada de gas de barrido al espacio configurado por el
40 lado de permeado de la membrana, de la instalación de membrana. En el caso de la fuente de gas comprimido puede tratarse tanto de un acumulador de gas comprimido, en el cual está acumulado el gas de barrido sometido a una correspondiente presión alta, o, tal como está previsto preferentemente, tratarse de un generador de gas comprimido, como un compresor o un evaporador.

45 De manera preferente en el dispositivo según la invención una parte de lado de permeado de la instalación de membrana es parte de un circuito de gas de barrido. En este caso la salida de gas, a través de la cual se evacúa el hidrógeno junto con el gas de barrido de la instalación de membrana, está conectada mediante conducción con la entrada de gas de barrido de la instalación de membrana.

50 Dado que en el procedimiento según la invención para la separación de hidrógeno de una mezcla de gases que contienen hidrógeno se usa de manera preferente vapor de agua como gas de barrido, el circuito de gas de barrido del dispositivo según la invención es en correspondencia con ello un circuito de agua.

55 El gas de barrido y el hidrógeno abandonan en el dispositivo según la invención la instalación de membrana conjuntamente en la salida de gas, la cual está configurada en el espacio de lado de permeado. Por el lado de salida de esta salida de gas es por lo tanto necesario separar el hidrógeno del gas de barrido. Para este fin hay dispuesto de manera ventajosa por el lado de salida de flujo de la salida de gas de la instalación de membrana, un condensador. En este condensador se enfría la mezcla de gases de hidrógeno y vapor de agua hasta tal punto que el agua pasa a su estado agregado líquido, mientras que el hidrógeno continúa manteniéndose en forma gaseosa.
60

Para la separación espacial del hidrógeno del agua líquida el dispositivo según la invención presenta de forma ventajosa además un separador dispuesto aguas abajo del condensador, con una salida de agua y una salida de hidrógeno. En el caso del separador puede tratarse según una configuración particularmente sencilla de un recipiente cilíndrico hueco cerrado, en el cual se acumulan en un fondo dispuesto abajo en dirección de la fuerza de la gravedad, el agua líquida, y por encima el hidrógeno. En el caso de este recipiente la salida de agua está dispuesta de manera conveniente en el fondo y allí preferentemente en un punto bajo. La salida de hidrógeno puede
65

estar dispuesta de manera particularmente preferente en la parte superior del recipiente alejada del fondo.

5 Para poder transportar el agua desde el separador a modo de circuito de nuevo en dirección de la instalación de membrana, hay dispuesta de manera conveniente por el lado de salida de la salida del separador, una bomba de transporte. Es decir, el agua es transportada por el separador en primer lugar mediante la bomba de transporte en estado líquido en dirección de la conexión de gas de barrido de la instalación de membrana y se lleva además de ello al nivel de presión, el cual se requiere para la solicitud mediante presión del lado de permeado de la membrana.

10 Antes de que se introduzca el agua en la instalación de membrana, es necesario sin embargo devolver ésta de nuevo al estado en forma de vapor. Para este fin hay dispuesta de manera ventajosa por el lado de salida de la bomba de transporte una instalación de evaporación. En la instalación de evaporación se suministra al agua preferentemente tanto calor, que el agua se presenta por el lado de salida de la instalación de evaporación como vapor de agua sobrecalentado.

15 A continuación se explica la invención con mayor detalle mediante un ejemplo de realización representado en el dibujo. El dibujo muestra en un esbozo de principio muy simplificado un dispositivo para separar hidrógeno de una mezcla de gases que contienen hidrógeno.

20 El dispositivo 2 para separar hidrógeno de una mezcla de gases que contienen hidrógeno representado sirve para alimentar al menos una célula de combustible 4 con hidrógeno como combustible. El componente principal del dispositivo 2 es una instalación de membrana 6. Esta instalación de membrana 6 está dividida por una membrana permeable al hidrógeno 8, la cual está configurada de paladio, en un espacio de suministro 10 cerrado y en un espacio 12 de lado de permeado, igualmente cerrado.

25 En el espacio de suministro 10 hay configurada una entrada de gas 14. A través de la entrada de gas 14 se guía una mezcla de gases que contienen hidrógeno al espacio de suministro 10. En el espacio de suministro 10 el hidrógeno contenido en la mezcla de gases atraviesa la membrana 8 y accede de esta manera al espacio 12. El resto de los componentes de la mezcla de gases no pueden atravesar la membrana 8 y quedan como retenido en el espacio de suministro 10, desde el cual se evacuan a través de una salida de gas 16.

30 En el espacio 12 de lado de permeado hay configurada una entrada de gas de barrido 18. Esta entrada de gas de barrido 18 sirve para guiar vapor de agua como gas de barrido al espacio 12 y solicitar allí el lado de permeado 20 de la membrana 8 con una presión, la cual es superior a la presión, la cual es ejercida por la mezcla de gases en el espacio de suministro 10 sobre la membrana 8. La entrada de gas de barrido 18 está dispuesta de tal manera que el vapor de agua se guía a través del espacio 12 en sentido opuesto al flujo de la mezcla de gases al espacio de suministro 10. A través de una salida de gas 22 configurada en el espacio 12 se evacua el hidrógeno separado en la membrana 8 de la mezcla de gases, junto con el vapor de agua de la instalación de membrana 6.

35 Para poder separar el hidrógeno del vapor de agua hay dispuesto aguas abajo de la salida de gas 22 un condensador 24. Por el lado de salida del condensador 24 hay dispuesto un separador 26, en el cual se separa el agua licuada en el condensador 24, del hidrógeno. Para ello hay configurado en el separador 26 en un fondo 28 inferior en dirección de la fuerza de la gravedad una salida de agua 30, y en una parte superior 32 opuesta al fondo 28, una salida de hidrógeno 34.

40 Aguas abajo de la salida de hidrógeno 34 está dispuesta la célula de combustible 4 a alimentar con el hidrógeno. Para regular la presión de entrada de hidrógeno en la célula de combustible 4 hay dispuesta en la conexión de conducción entre la salida de hidrógeno 34 y la célula de combustible 4 una válvula de regulación de presión 36.

45 A la salida de agua 30 del separador 26 se une aguas abajo una bomba de transporte 38. Por el lado de salida de la bomba de transporte 38 hay dispuesto un evaporador 40. El evaporador 40 está conectado a modo de conducción aguas abajo con la entrada de gas de barrido 18 de la instalación de membrana 6.

50 El modo de funcionamiento del dispositivo 2 para la separación de hidrógeno de una mezcla de gases que contienen hidrógeno representado es el siguiente:

55 A través de la entrada de gas 14 se guía una mezcla de gases que contienen hidrógeno al espacio de suministro 10 de la instalación de membrana 6. En el caso de esta mezcla de gases puede tratarse por ejemplo del producto de reformado de un convertidor de metanol. En la instalación de membrana 6 el hidrógeno contenido en la mezcla de gases atraviesa la membrana 8 y accede al espacio 12 de lado de permeado de la instalación de membrana 6. El resto de los componentes de la mezcla de gas son retenidos por la membrana 8 y se mantienen en el espacio de suministro 10, desde donde se evacuan a través de la salida de gas 16.

60 Mientras el espacio de suministro 10 es atravesado por la mezcla de gases, el espacio 12 de lado de permeado de la instalación de membrana 6 es atravesado por vapor de agua como gas de barrido, que accede a través de la entrada de gas de barrido 18 al espacio 12. En el espacio 12 el lado de permeado 20 de la membrana 8 es solicitado

mediante presión por el vapor de agua. Esta presión es mayor a la presión ejercida por la mezcla de gases sobre el lado contrario de la membrana 8 y tiene como consecuencia que componentes de la mezcla de gases, en cuyo caso no se trata de hidrógeno, puedan acceder en caso de puntos de fuga eventualmente presentes en la membrana 8 a través de ésta desde el espacio de suministro 10 al espacio 12.

5 A través de la salida de gas 22 se evacúa el hidrógeno separado de la mezcla de gases, junto con el vapor de agua, del espacio 12 de la instalación de membrana 6 y se guía a un condensador 24, en el cual se licua el agua que se presenta anteriormente en forma de gas. En un separador 26 dispuesto aguas abajo del condensador 24 se guía el hidrógeno en forma de gas a través de la salida de hidrógeno 24 configurada en el separador 26, como combustible a la célula de combustible 4. El agua líquida, que se ha acumulado en el fondo 28 del separador 26, se deja salir a través de la salida 30 configurada allí, del separador 26 y se transporta mediante la bomba de transporte 38 dispuesta aguas abajo del separador, a un evaporador 40, en el cual se genera un vapor de agua sobrecalentado, el cual se introduce a través de la entrada de gas de barrido 14 de nuevo a modo de circuito en el espacio 12 de la instalación de membrana 6.

15 **Lista de referencias**

2	- Dispositivo
20	4 - Célula de combustible
	6 - Instalación de membrana
	8 - Membrana
25	10 - Espacio de suministro
	12 - Espacio
30	14 - Entrada de gas
	16 - Salida de gas
	18 - Entrada de gas de barrido
35	20 - Lado de permeado
	22 - Salida de gas
40	24 - Condensador
	26 - Separador
	28 - Fondo
45	30 - Salida de agua
	32 - Parte superior
50	34 - Salida de hidrógeno
	36 - Válvula de regulación de presión
	38 - Bomba de transporte
55	40 - Evaporador

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para separar hidrógeno de una mezcla de gases que contienen hidrógeno, en el que se separa hidrógeno en una membrana permeable al hidrógeno (8), del resto de la mezcla de gases, con los pasos de poner a
5 disposición un convertidor de metanol y suministrar el producto de reformado del convertidor a la membrana (8), solicitándose el lado de permeado (20) de la membrana (8) con una presión de gas de barrido, la cual es mayor o igual a la presión de la mezcla de gases por el lado de entrada de la membrana (8), usándose como gas de barrido vapor de agua, el cual en un condensador (24) dispuesto aguas abajo del lado de permeado (20) de la membrana (8) se licua y se separa del hidrógeno en un separador (26), dispuesto por el lado de salida del condensador (24),
10 para ser puesto a disposición de un evaporador (40) como agua líquida para la generación de vapor de agua sobrecalentado, que se transporta a modo de circuito de nuevo en dirección de la membrana, y alimentar una célula de combustible con el hidrógeno separado y regular la presión de entrada de hidrógeno en la célula de combustible a través de una válvula de regulación de presión (36) dispuesta por el lado de entrada de flujo de la célula de combustible.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** se conduce el gas de barrido en sentido opuesto al flujo de la mezcla de gases por el lado de entrada de la membrana (8).
- 20 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** se separa el hidrógeno del gas de barrido por el lado de salida de un espacio (12) que limita por el lado de permeado con la membrana (8).
- 25 4. Dispositivo (2) para separar hidrógeno de una mezcla de gases que contienen hidrógeno, con un convertidor de metanol, una instalación de membrana (6) conectada detrás del convertidor, la cual presenta una membrana permeable al hidrógeno (8) y por el lado de permeado de la membrana (8), una entrada de gas de barrido (18) y una fuente de gas comprimido, siendo una parte de lado de permeado de la instalación de membrana (6) parte de un circuito de agua, en el cual hay dispuesto aguas abajo de una salida de gas (22) del lado de permeado de la instalación de membrana (6), un condensador (24) y por el lado de salida del condensador (24) un separador (26) con una salida de agua (30) y una salida de hidrógeno (34) y por el lado de la entrada de flujo de la instalación de membrana (6) una instalación de evaporación (40) y una célula de combustible, la cual se alimenta con el hidrógeno
30 separado a través de una presión de entrada de hidrógeno regulada a través de una válvula de regulación de presión (36) dispuesta por el lado de entrada de flujo de la célula de combustible.
- 35 5. Dispositivo (2) según la reivindicación 4, **caracterizado por que** por el lado de salida de la salida de agua (30) hay dispuesta una bomba de transporte (38).

