

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 442**

51 Int. Cl.:

C01B 3/00 (2006.01)

C01B 3/06 (2006.01)

C22B 5/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02720786 .9**

96 Fecha de presentación: **11.01.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1355849**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.10.2003**

54 Título: **Almacenamiento, generación y uso de hidrógeno**

30 Prioridad:
12.01.2001 US 261616 P
12.01.2001 US 261601 P
12.01.2001 US 261600 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.07.2012

73 Titular/es:
SAFE HYDROGEN, LLC
30 YORK STREET
LEXINGTON, MA 02420-2009, US

72 Inventor/es:
KONDURI, Ravi K.;
LARSEN, Christopher A.;
MCCLAINE, Andrew W. y
ROLFE, Jonathan L.

74 Agente/Representante:
Illescas Taboada, Manuel

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

ES 2 384 442 T3

DESCRIPCION

ALMACENAMIENTO, GENERACIÓN Y USO DE HIDRÓGENO

Esta invención está relacionada con el almacenamiento, generación, y uso del hidrógeno.

Descripción

- 5 Las tecnologías tradicionales de almacenamiento de hidrógeno incluyen gas de hidrógeno comprimido embotellado e hidrógeno líquido embotellado. El uso de dichas tecnologías ha estado limitado debido a los peligros en su almacenamiento, manejo y transporte. El hidrógeno en forma de gas o de líquido criogénico ha demostrado inestabilidad y alta combustibilidad en su almacenamiento o transporte.
- 10 El hidrógeno también se ha incorporado en hidruros metálicos desde los cuales el hidrógeno se puede liberar aplicando agua. La Patente U.S. número 4.155.712, publicada el 22 de mayo de 1979, de Walter G. Taschek, divulga un generador de hidrógeno en el que el vapor de agua es combinado con un hidruro metálico, preferiblemente hidruro cálcico (CaH_2) o hidruro de litio aluminio (LiAlH_4), para liberar el hidrógeno (H_2) almacenado en el hidruro. La Patente U.S. número 4,261,955, publicada el 14 de abril de 1981, de Cornelius E. Bailey Jr. et al, describe cómo un hidruro metálico, tal como hidruro cálcico, se somete a vapor de agua para generar, esencialmente, hidrógeno puro.
- 15 Los equipos generadores de potencia más comunes alimentados por hidrógeno incluyen pilas de combustible y motores de combustión interna, entre otros.
- 20 Al mezclar un hidruro metálico ligero, como el hidruro de litio, y un reactivo como el agua para producir hidrógeno también se obtiene, como producto secundario, un hidróxido del metal elemental (hidróxido de litio). Aunque en este proceso la generación de hidrógeno pueda tener lugar de forma continua, el producto secundario, es decir el hidróxido de litio, se acumula hasta ser eliminado.
- La publicación "*Hydrogen Transmission/storage with Metal Hydride-Organic Slurry and Advanced Chemical Hydride/hydrogen for PEMFC Vehicles*", Andrew W McClaine et al, Proc. 2000 U.S. DOE Hydrogen Prog.Rev., divulga una composición en forma de suspensión que comprende hidróxido de litio disperso en un aceite mineral ligero como líquido portador.
- 25 En un aspecto, la invención describe una composición que comprende: un líquido portador, un dispersante y un hidruro químico, caracterizado porque el dispersante comprende un triglicérido.
- 30 Las implementaciones del invento pueden incluir una o más de las siguientes características. El hidruro químico tiene una concentración de al menos 40% en peso de la composición. En algunos ejemplos, el hidruro químico tiene una concentración de menos del 75% en peso de la composición, por ejemplo, del 61%. En otros ejemplos, el hidruro químico tiene una concentración de más del 90%. El líquido portador incluye un líquido orgánico. El líquido orgánico incluye un aceite mineral, por ejemplo un aceite mineral ligero. El líquido portador incluye un hidrocarburo. El hidrocarburo incluye un alcano. El alcano se selecciona entre un grupo de pentano y hexano. La composición se encuentra en la forma de suspensión. El líquido portador tiene una viscosidad en el intervalo comprendido desde aproximadamente 32 segundos Universales Saybolt (S.U.s.) a temperatura y presión estándar (STP) hasta
- 35 aproximadamente 100 S.U.s., pero preferiblemente entre 42 S.U.s. y 59 S.U.s. El líquido portador presenta un punto de inflamación en el intervalo entre 100°C y 350°C , y preferiblemente entre 154°C y 177°C .
- El hidruro químico incluye un hidruro de metal ligero. El hidruro de metal ligero se selecciona entre un grupo formado por hidruro de litio, borohidruro de litio, hidruro de litio y aluminio, hidruro de sodio, borohidruro de sodio, hidruro de sodio y aluminio, hidruro de magnesio e hidruro de calcio. El hidruro químico incluye hidruro de litio.
- 40 El triglicérido incluye un triglicérido de ácido oleico. El triglicérido incluye trioleína. El hidruro químico incluye hidruro de magnesio.
- En general, en otro aspecto, la invención describe un método que comprende la mezcla de un hidruro químico con una mezcla de un líquido portador y de un triglicérido, después de la cual la mezcla resultante se muele asimismo para formar una suspensión estable.
- 45 En general, en otro aspecto, la invención describe un aparato que comprende: un depósito que contiene una composición según lo definido anteriormente, y un mecanismo configurado para introducir un reactivo en las diferentes porciones seleccionadas de la composición y llevar a cabo las reacciones de generación de hidrógeno en distintos lugares del depósito.
- 50 Las implementaciones del aparato pueden incluir una o más de las siguientes características. El depósito incluye un bote. El depósito incluye cámaras que contienen la composición. El mecanismo incluye conductos que tienen extremos de suministro abiertos dispuestos para verter el reactivo en las diferentes porciones seleccionadas de la

composición. Los conductos están dispuestos en paralelo. Los extremos están localizados a distancias diferentes a lo largo de un eje del depósito. El mecanismo está configurado para ser móvil en relación con la composición contenida en el depósito. Los conductos comprenden agujas. El mecanismo incluye un sistema de válvula que controla la introducción del reactivo a las distintas porciones. El depósito incluye una salida para el hidrógeno generado en la reacción.

En general, en otro aspecto, la invención describe un conjunto de generación de combustible de hidrógeno caracterizado por comprender: un depósito que contiene una composición en forma de suspensión según lo definido anteriormente; un depósito que contiene agua; un reactor de hidruros comunicado con el depósito de la suspensión y el depósito de agua, adaptado para recibir la suspensión y el agua desde sus respectivos depósitos, y mezclar la suspensión y el agua para producir la liberación del hidrógeno desde la suspensión; un tanque para recibir el hidrógeno y el subproducto hidróxido del reactor, y para facilitar la separación entre el hidrógeno y el hidróxido secundario; un intercambiador de calor que recibe el hidrógeno desde dicho tanque y que está adaptado para condensar agua desde el hidrógeno; un separador gas-líquido que recibe el hidrógeno y el agua desde dicho intercambiador de calor y que está adaptado para separar el agua del hidrógeno y para dispensar el hidrógeno seco; un conducto para transportar el agua desde dicho separador hasta el depósito de agua antes mencionado; y un conducto para transportar el hidrógeno seco a un mecanismo productor de energía alimentado por hidrógeno.

Las implementaciones del conjunto de generación de combustible de hidrógeno pueden incluir una o más de las siguientes características. El reactor incluye un alojamiento tubular y un mezclador para mezclar la suspensión y el agua. El tanque está provisto de una salida que permite que el gas de hidrógeno fluya desde el tanque, y de una porción inferior que recibe el hidróxido secundario. El mecanismo productor de energía incluye la selección entre una pila de combustible, un motor de combustión interna, y un motor de combustión externa. También hay medios de conducción para transportar agua condensada desde dicha pila de combustible hasta el depósito de agua mencionado. El sistema de producción de energía incluye la selección entre el motor de combustión interna y el motor de combustión externa, incluyendo además el conjunto un condensador que condensa el vapor de agua procedente de dicho motor, estando dicho condensador comunicado con medios para transportar el agua desde dicho condensador hasta el depósito de agua mencionado.

En general, en otro aspecto, la invención incluye un método para generar combustible de hidrógeno para un mecanismo productor de energía alimentado por hidrógeno, que comprende los pasos de: proporcionar una composición como la definida anteriormente en forma de suspensión; mezclar dicha suspensión con agua para producir la liberación de hidrógeno desde la suspensión; eliminar el vapor de agua desde el hidrógeno liberado de la suspensión para proporcionar hidrógeno seco; y transportar el hidrógeno seco hasta el mecanismo alimentado por hidrógeno para la producción de energía.

Las implementaciones del método para generar combustible de hidrógeno pueden incluir una o más de las siguientes características. El líquido portador orgánico incluye un aceite mineral ligero. La mezcla de dicha suspensión y de dicha agua es llevada a cabo con un barreno. El agua retirada del hidrógeno es devuelta a la fuente de agua empleada para su mezcla con la suspensión. El agua condensada en la pila de combustible es devuelta a la fuente de agua empleada para su mezcla con la suspensión.

También se describe aquí un conjunto de regeneración para convertir óxidos de metal e hidróxidos en metales elementales, comprendiendo dicho conjunto: (a) un reactor adaptado para recibir el hidróxido de metal y el carbono, y adaptado para retener un metal fundido que disuelve al carbono en el reactor; (b) medios para el flujo desde dicho reactor de los gases que comprenden el metal elemental en su forma gaseosa, monóxido de carbono, e hidrógeno; (c) un condensador adaptado para recibir los gases que fluyen desde dicho reactor y para descargar el monóxido de carbono y el hidrógeno desde una primera salida y el metal elemental, el óxido de metal y el carbono desde una segunda salida; (d) un separador adaptado para recibir el metal elemental, el óxido del mismo, y el carbono desde dicho condensador y para descargar el metal elemental en forma gaseosa; (e) medios para el flujo de metal elemental y el metal que disuelve al carbono en forma líquida desde dicho reactor hasta dicho separador, y (f) medios para el flujo del óxido de metal y del metal que disuelve al carbono desde dicho separador hasta dicho reactor.

Implementaciones del conjunto de regeneración pueden incluir una o más de las siguientes características. Un segundo separador recibe el monóxido de carbono y el hidrógeno desde dicho condensador, y dicho segundo separador tiene una primera salida para descargar el monóxido de carbono y una segunda salida para descargar el hidrógeno.

También se describe aquí un método para convertir óxidos de metal e hidróxidos de metal en los metales elementales de los mismos, donde el método comprende los pasos de: (a) admisión del hidróxido del metal y del carbono en un reactor que contiene en el mismo un metal fundido que disuelve al carbono; (b) flujo de gases desde el reactor hasta el condensador que comprenden el metal elemental en su forma gaseosa, el monóxido de carbono y el hidrógeno; (c) condensación del metal elemental y del óxido del mismo, y del carbono, y flujo de los mismos al separador; (d) flujo del monóxido de carbono y del hidrógeno desde el condensador; (e) flujo del metal elemental y

del metal que disuelve al carbono desde el reactor hasta el separador; (f) flujo del óxido de metal elemental y del metal que disuelve al carbono desde el separador hasta el reactor; y (g) flujo del metal elemental desde el separador. En algunas implementaciones, un gas inerte se hace también fluir al interior del reactor.

En las imágenes:

- 5 Las Figuras 1, 2, 3 y 6 muestran contenedores de hidruros con tubos de alimentación de agua.

La Figura 4 muestra un diagrama de bloques de un generador de hidrógeno.

La Figura 5 muestra un diagrama de bloques de un generador de hidrógeno y un regenerador de metales.

Las Figuras 7 y 8 muestran el corte lateral y la planta de un bote de generación de hidrógeno.

- La suspensión:

- 10 El combustible de hidrógeno puede ser almacenado en un medio que toma la forma de suspensión. La suspensión incluye un líquido portador, como un portador orgánico, un dispersante que comprende un triglicérido, para estabilizar la suspensión, y un hidruro químico disperso en el líquido portador a una concentración de al menos 40 y típicamente menor de 75%, excepto para una suspensión seca y que no se puede bombear que será descrita posteriormente, en la cual la concentración podría ser mayor. La proporción mejor se puede determinar experimentalmente. Unos porcentajes de rendimiento mayores suponen densidades de energía mayores. Unos porcentajes menores son menos viscosos. Una compensación buena para una suspensión de LiH con aceite mineral ligero y un triglicérido como dispersante se encuentra en torno al 61% de LiH. Por debajo de este porcentaje, la suspensión se convierte demasiado espesa para ser bombeada. Las concentraciones mayores se pueden alcanzar al reemplazar el LiH por MgH_2 .
- 15
- 20 Las suspensiones típicas se encontrarán en el intervalo entre 50-70% en función del hidruro empleado. Las suspensiones de LiH se encontrarán posiblemente en el intervalo entre 50-61%. Una suspensión más fina, con tan sólo 40% en peso de hidruro en la suspensión se puede utilizar para algunas aplicaciones.

La suspensión se puede transportar y almacenar de modo seguro y el hidrógeno se puede extraer fácilmente para su uso como combustible. La suspensión no es altamente inflamable o combustible y se puede manejar, almacenar y transportar con seguridad. La suspensión es estable a condiciones normales de temperaturas y presiones ambientales y, como es un líquido, se puede bombear fácilmente a través de conductos. La velocidad de reacción con la suspensión se controla fácilmente.

25

- El líquido portador:

- 30 El líquido portador puede ser un líquido portador orgánico, como un aceite mineral o un hidrocarburo de bajo peso molecular, como un alcano, preferiblemente pentano o hexano. Un aceite mineral preferente es un aceite mineral ligero no tóxico que presente un alto punto de inflamación, en el intervalo entre 154 grados C y 177 grados C y una viscosidad en el intervalo entre 42 segundos Universales Saybolt (S.U.s.) y 59 S.U.s.

- 35 El aceite mineral no es químicamente reactivo con hidruros metálicos, produce bajas presiones de vapor relativamente, y permanece líquido durante un intervalo de temperatura que va de -40 a 200 grados C. El líquido portador hace que la suspensión se pueda bombear y, al ser un líquido seguro, lo hace fácil de almacenar y transportar. El portador ralentiza la velocidad de reacción cuando se introduce agua en el hidruro. El uso de una suspensión permite un reabastecimiento sencillo, como simplemente rellenar el tanque. También podrían funcionar correctamente otros portadores, incluyendo los portadores que no dispongan de enlaces de agua y preferiblemente sin enlaces OH. Los portadores basados en siliconas también pueden funcionar como suspensiones. Se han probado con éxito aceites minerales ligeros con porcentajes del 37 al 50% en peso de la suspensión.
- 40

-El dispersante:

- 45 El dispersante en la suspensión es un dispersante triglicérido, que estabiliza estéricamente la suspensión. El dispersante triglicérido es preferentemente un triglicérido del ácido oleico, o trioleína. La trioleína normalmente no se considera que tenga las propiedades de un dispersante. Una función del dispersante es atacar a las partículas del hidruro químico, incrementando la resistencia de la partícula en el fluido portador ayudando de ese modo a prevenir su deposición. El dispersante también ayuda a evitar que las partículas se aglomeren. El dispersante promueve la formación de la suspensión y la estabilización del hidruro en un aceite mineral.

Las concentraciones de dispersante adecuadas varían desde 0.68% hasta 1.88% en las pruebas. Un porcentaje particularmente bueno es de 0.75%. Se puede usar un intervalo más amplio de porcentajes, desde 0.5 hasta 2% de

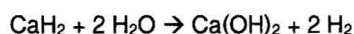
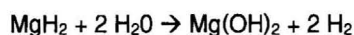
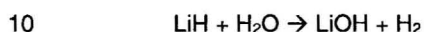
la suspensión. También se puede usar una combinación de dispersantes triglicéridos y poliméricos, y pueden ser particularmente útiles si el hidruro es hidruro de magnesio.

Los dispersantes a veces tienen propiedades surfactantes que pueden ser también útiles en la formación de la suspensión.

5 -El hidruro químico:

El hidruro químico en la suspensión puede ser un hidruro de metal ligero, como hidruro de litio, borohidruro de litio, hidruro de litio y aluminio, hidruro de magnesio, hidruro de calcio, hidruro de sodio, borohidruro de sodio, e hidruro de sodio y aluminio, todos los cuales reaccionan con agua para producir hidrógeno de alta pureza.

Ejemplos de reacciones son:



15

Los hidruros se trituran finamente antes de mezclarlos con los otros componentes de la suspensión. Las partículas de la suspensión tienen un diámetro entre 5 y 10 micrómetros.

20

Para hacer la suspensión, se empieza con el hidruro en forma de polvo. Este polvo se combina en primer lugar con una mezcla del aceite mineral y del dispersante. Luego la mezcla se tritura en un molinillo para reducir el tamaño de las partículas aún más. Las partículas finales se miden para comprobar que su diámetro se encuentra entre 5 y 10 micrómetros.

La capacidad de generación de hidrógeno de los hidruros anteriores cuando reaccionan con agua es excepcional. Por ejemplo, el volumen de H_2 producido mediante hidrólisis completa de 1 kg. (2.2 lb.) de hidruro de litio es de 2800 litros (99ft³), y la hidrólisis completa de 1kg de borohidruro de litio es de 4100 litros (145 ft³).

25

-Características de la suspensión:

En resumen, las mezclas que se pueden bombear (suspensiones) pueden tener proporciones de componentes que son 40-75% de hidruro (salvo para las suspensiones secas que se discutirán más adelante y que tienen concentraciones mayores), 28-59.5% de portador, y 0.5 a 2% de dispersante. Una mezcla particularmente buena es 60% de hidruro de litio, 0.75% de triglicérido, y 39.25% de aceite mineral ligero.

30

Las suspensiones del tipo de las descritas aquí (con concentraciones de hidruro menores del 75%) tienen un flujo líquido característico y se pueden usar en los procesos de generación que suponen la formación y extracción continua de hidrógeno. En tales procesos, la suspensión se puede introducir continuamente en un tanque, mientras que una parte de la suspensión se extrae continuamente y se somete a agua para liberar hidrógeno. La reacción se puede detener e iniciar rápida y repetidamente sin sacrificar el control de la reacción o su seguridad.

35

El aceite en la suspensión protege el hidruro del contacto no deseado con la humedad en el aire y hace que el hidruro se pueda bombear. La suspensión, cuando está en forma de corriente continua, proporciona una trayectoria para disipar el calor generado en la reacción del hidruro/agua. Esto, en conjunto con la química de control de superficie del líquido portador, permite un control fácil de la velocidad de reacción del hidruro. En un proceso continuo, la velocidad de producción de hidrógeno se controla mediante la velocidad de inyección del agua y del hidruro.

40

El aceite inhibe el acceso de agua al hidruro, controlando la velocidad de reacción, que de otro modo podría ser explosiva. El dispersante mantiene las partículas del hidruro en suspensión. El dispersante se adhiere a las partículas y repele a las partículas adyacentes para impedir la aglomeración de las partículas. El aceite mineral protege a las partículas para evitar su reacción no deseada con el agua. La cantidad del dispersante y el tamaño de las partículas de hidruro controlan la viscosidad de la suspensión.

45

La suspensión se quema sólo si se aplica una alta temperatura, tal como un soplete, y se mantiene. Una vez que se retira el calor, la suspensión cesa de quemarse y las llamas se extinguen.

-Suspensión seca alternativa:

- 5 Un medio alternativo de almacenamiento de hidrógeno sería en forma de suspensión seca que comprende un 90-95% de hidruro. Cuando una gota de agua se inyecta en una masa de suspensión seca en un tubo de ensayo, un volumen del hidruro de aproximadamente 1 centímetro cúbico alrededor de la gota reacciona con el agua, liberando hidrógeno. Parte del agua se evapora a vapor y el vapor reacciona con el hidruro al escapar del tubo con el hidrógeno liberado.
- 10 Como se muestra en la figura 1, este efecto se puede explotar mediante el empaquetamiento de la suspensión de hidruro seco 102 en un tubo 100 y retirando una aguja 104 (la cual se ha situado en el tubo cuando se empaquetaba) fuera del tubo mientras que se pasa gotitas de agua intermitentes a través de la aguja. Cada gota de agua alcanzaría hidruro fresco hasta que la aguja se retira completamente.
- 15 Como se muestra en la figura 2, una posible configuración alternativa sería localizar agujas 106 estratégicamente a lo largo (por ejemplo, en toda su longitud) de una larga masa de hidruro seco o en tubos 108 de hidruro (sólo se muestra uno de esos tubos en la figura 2). Una válvula 110 se controla luego para añadir selectivamente gotas de agua en diferentes partes de la masa o en diferentes partes del tubo para producir hidrógeno según se requiera. Esta disposición tendría la ventaja de requerir sólo una parte móvil, la válvula, y proporcionaría la oportunidad de controlar en qué lugar se genera el calor y como se disipa dicho calor de reacción.
- 20 Como se muestra en la figura 3 esquemáticamente, otra configuración usaría varias agujas paralelas 120 con extremos 122 localizados a distancias diferentes a lo largo de la longitud del tubo de hidruro 124. Como las gotas de agua se suministran simultáneamente a todas las agujas del conjunto, el hidruro reaccionará a lo largo del tubo en varios lugares. Entonces el conjunto de agujas se movería hacia el exterior 125 a lo largo de la línea central 126 entrando en contacto con la suspensión de hidruro nuevo. Esta configuración reduce la distancia que debe ser recorrida con una única aguja. Debido a que el hidruro que ha reaccionado 128 se encuentra por debajo de las agujas más profundas, se debe proporcionar un camino de escape 132 para el hidrógeno y el vapor generado. Un material poroso no reactivo 130 puede proporcionar el camino al localizarse a lo largo de la pared del tubo de hidruro lo suficientemente lejos de la línea central del tubo de modo que todo el vapor de agua se consuma al reaccionar con el hidruro antes de que los gases alcancen la pared porosa. Entonces sólo el hidrógeno se conducirá a lo largo del material poroso hasta un extremo de salida 134.
- 25 El aceite en la suspensión seca cubre las partículas del hidruro y reduce las velocidades de reacción con la suspensión.

-El generador de hidrógeno:

- 35 Como se muestra en la figura 4, se puede usar una suspensión húmeda para generar hidrógeno en un conjunto de generación de combustible de hidrógeno 8 que incluye un depósito 10 para la suspensión, un depósito 14 para el agua, y un reactor de hidruro 18. El agua y la suspensión son enviados mediante bombas 16, 12 hacia el reactor 18, el cual mezcla la suspensión y el agua para liberar hidrógeno. Un tanque 26 recibe el hidrógeno y el desecho de hidróxido desde el reactor, y separa el hidrógeno del subproducto de hidróxido. Un intercambiador de calor 32 recibe el hidrógeno (y el vapor de agua asociado) transportado por un conducto 30 desde el tanque y condensa el agua.
- 40 Un separador gas-líquido 40 recibe el hidrógeno y el agua transportada en línea 34 desde el intercambiador de calor, separa el agua del hidrógeno, y dispensa hidrógeno seco y agua en corrientes discretas 44, 42. (El agua que se lleva en el conducto 34 está parcialmente en forma de gotas, y parcialmente en forma de corriente líquida.) El agua del separador se transmite al depósito de agua 14 (o al flujo de agua desde el depósito hasta el reactor) a través de los conductos 42, 36, y el hidrógeno seco es transmitido a un mecanismo productor de energía alimentado por hidrógeno 38, tal como una pila de combustible.
- 45 En la figura 4, el reactor de hidruros 18 incluye un miembro tubular 20 que aloja un mecanismo de mezcla, como un barreno 22, que gira dentro dicho recipiente. También se pueden usar otros aparatos de mezcla como mezcladores por ultrasonidos o por vibración.
- 50 La cantidad de agua bombeada al reactor 18 es mayor a la necesaria para completar la liberación de hidrógeno desde la suspensión. El agua en exceso se convierte en corriente y ésta transporta el calor producido en la reacción fuera de la cámara de reacción, controlando de ese modo la temperatura de la reacción.
- El miembro tubular 20 puede estar fijo, o de otro modo comunicado con una entrada 24 al tanque 26. En el tanque 26, el hidróxido sólido se cae hasta el fondo 28 para retirarse por medio de una salida 29.

Cuando el mecanismo productor de energía alimentado con hidrógeno es una pila de combustible 38, el agua condensada del escape de la pila de combustible también es devuelta al depósito de agua 14, o al flujo de agua que va desde el depósito al reactor.

- 5 Cuando el mecanismo productor de energía alimentado con hidrógeno 38 es un motor de combustión interna o externa, el conjunto también incluye un condensador 46 que acepta el vapor de agua del mecanismo 38 a través de un conducto 48 y lo condensa. El agua condensada pasa a través de un conducto 50 hasta el conducto 38 para volver al depósito de agua 14 (o al flujo de agua que va desde el depósito al reactor 18).

- 10 De ese modo, el hidrógeno adecuado para su uso en pilas de combustible o motores se genera, por ejemplo, mediante el aporte de una suspensión que incluya un líquido portador orgánico, como un aceite mineral ligero, un dispersante triglicérido, y un hidruro químico, como hidruro de litio, la mezcla de esta suspensión con agua para liberar hidrógeno desde la suspensión, control de la temperatura de reacción mediante la vaporización de agua, condensación del agua del hidrógeno liberado de la suspensión, y transporte del hidrógeno seco hasta el mecanismo productor de energía alimentado por hidrógeno.

- 15 La suspensión se puede preparar en plantas centralizadas, donde se puede bombear fácilmente a camiones cisterna o a través de tuberías hasta los centros de distribución donde la suspensión se puede bombear a tanques de vehículos propulsados por pilas de combustible de hidrógeno, o hacia depósitos de suspensión de las casas o los negocios y las instalaciones industriales. El subproducto hidróxido de la reacción de producción de hidrógeno se puede recoger en la siguiente entrega de suspensión y se transporta de vuelta a la planta de regeneración, donde el hidróxido se separará del aceite mineral y se regenerará en hidruro, como se explica a continuación.

- 20 -Otras técnicas para distribuir agua al hidruro:

- 25 Como se muestra en la figura 6, otro método de distribución del agua al hidruro en una cámara es a través de agujas localizadas en tubos de hidruro en lugares que permitan a las gotitas de agua que pasan a través de las agujas reaccionar con suficiente cantidad de hidruro para liberar más del 90% del hidrógeno potencial. Varias agujas se pueden situar a lo largo de la longitud de cada tubo. El agua se debe enviar primero a la aguja 154 que está situada lo más lejos de la salida del tubo 156. Este agua reacciona con el hidruro de su alrededor. Parte del agua se evapora y viaja a través del hidruro sin reaccionar provocando más reacción a lo largo del tubo. Un sistema de válvula 158 se incorpora con los tubos de hidruro para enviar selectivamente agua a las agujas. Un sistema de control informático 160 se encargará de registrar que agujas ya han proporcionado agua al hidruro y de seleccionar las agujas que no han proporcionado agua para futura liberación de hidrógeno.

- 30 El sistema de la figura 6 supera el bloqueo del flujo de agua e hidrógeno a todas las porciones del hidruro mediante el subproducto hidróxido que se forma durante la reacción. Seleccionando la secuencia de tubos y agujas para la inyección del agua, el agua sólo se deposita en hidruro fresco. El conjunto de la figura 6 también permite que el calor liberado por la reacción en uno de los tubos se disipe del tubo mientras otro tubo del sistema está reaccionando con agua para liberar hidrógeno. Debido a que las reacciones tienen lugar en tubos distintos, el calor de la reacción de un tubo se puede disipar al medio ambiente mientras que la suspensión y el agua están reaccionando en otro tubo para producir hidrógeno. El sistema se puede diseñar de modo que el calor en un tubo se disipe antes de que otra reacción deba tener lugar en ese tubo. Esto controlará la temperatura del tubo y de los materiales dentro del tubo.

Alternativamente, las agujas se pueden retraer de los tubos de un modo similar al mostrado en la figura 3.

-Implementaciones a pequeña escala:

- 40 En una implementación a pequeña escala, mostrada en las figuras 7 y 8, los tubos de suministro de agua 170 están enterrados en una cama 172 de suspensión de hidruro químico de modo que cada tubo de suministro proporciona agua suficiente para reaccionar con el hidruro químico cerca de la salida 174 del tubo. El agua se almacena en cámaras 176 localizadas alrededor del perímetro de un bote 180 que sostiene los tubos de hidruro de litio 182. Una válvula 177 dirige cargas de agua secuencialmente a cada región sucesiva del hidruro químico. El mecanismo de válvulas puede estar basado en la tecnología de inyección de tinta. Las cargas de agua se suministran cuando la presión en el bote caiga por debajo de un valor fijo. De este modo, la presión en el bote será cíclica entre un valor superior de 200 psi y un valor inferior de 50 psi. El hidrógeno generado sale del bote a través de un conducto 183 después de pasar a través de un filtro de carbono 184.

- 50 El hidrógeno producido se puede consumir tan pronto como se genera en una pila de combustible acoplada y la electricidad producida por la pila de combustible se puede almacenar en una batería o en un condensador.

Mediante el suministro discreto de cargas de agua suficientes para reaccionar con el hidruro químico dentro de un diámetro específico de la localización de liberación, la reacción dentro del bote 176 se puede controlar de modo que nunca haya un exceso de agua. Cuando el hidruro químico reacciona con el agua, su volumen aumenta. Este incremento de volumen ocupa el volumen de almacenamiento del agua que se consume, para alcanzar un sistema

de volumen mínimo. Las paredes flexibles 190 permiten cambiar el volumen de las cámaras de suministro de agua y de los tubos de hidruro según lo requieran.

-El regenerador de hidrógeno:

5 El hidróxido obtenido como subproducto se puede procesar para regenerar su metal elemental. Después, el metal se puede re-utilizar en el proceso de generación de combustible de hidruro mediante hidrogenación del metal elemental para producir el combustible hidruro.

10 Tal como se muestra en la figura 5, el conjunto de generación de hidrógeno es similar al mostrado en la figura 4 e incluye un reactor 210 y unos tubos de entrada 212, 214 que transportan la suspensión y el agua, respectivamente, al reactor 210. El reactor 210 incluye una parte tubular 216 que aloja un barreno 218 para mezclar la suspensión y el
15 agua para producir la liberación del gas de hidrógeno (H_2) de la suspensión. Una parte del tanque del reactor 219 recibe el gas de hidrógeno y la materia sólida del barreno 218. El gas de hidrógeno se mueve hacia la parte superior 220 de la parte del tanque del reactor 219 y se transporta por un conducto 222 hasta un separador (no mostrado) para secar el hidrógeno. El hidróxido, que es un polvo sólido y húmedo 224, se cae hasta la parte inferior 226 de la parte del tanque del reactor 219, desde donde se retira y se transporta por medios de transporte 223 hasta un
20 mezclador 228. El mezclador 228 recibe el carbono a través de un conducto 234 y mezcla el carbono con el hidróxido. El conducto 234 introduce el carbono, en forma sólida o fluida, tal como hulla en forma de bolas o polvo, biomasa, o grafito, en el mezclador 228. La mezcla de hidróxido y carbono se transporta por el transporte 229 hasta un segundo reactor 230 donde hay dispuesta una piscina fundida 232 de un metal que disuelve al carbono, tal como hierro, níquel, manganeso, y aleaciones de estos metales. El metal, debido a su alta capacidad calorífica y a su conductividad térmica, proporciona características superiores de transferencia de calor.

Alternativamente, el mezclador 228 se puede omitir y el carbono e hidróxido directamente se alimentarían dentro del reactor 230.

25 Las partículas inter-mezcladas de hidróxido y carbono forman una capa 238 en el reactor 230, la capa 238 desciende dentro de una capa 236, y luego se hunden dentro de la piscina fundida del metal que disuelve el carbono 232. En la capa 236, tiene lugar la descomposición del hidróxido a óxido y vapor de agua. En la capa 232, se produce metal elemental y monóxido de carbono al reaccionar el carbono con los óxidos del metal.

30 En un ejemplo, el hidróxido es hidróxido de litio ($LiOH$) y el metal que disuelve al carbono es hierro (Fe). El hidróxido de litio y el carbono se introducen en un segundo reactor 230, se forma la capa superior 328 que desciende en el reactor 230 y en la zona de la capa 236 se produce óxido de litio (Li_2O), agua (H_2O), hidrógeno (H_2) y monóxido de carbono (CO). El hidrógeno (H_2) y el monóxido de carbono (CO) ascienden hasta la parte superior del reactor 230. El óxido de litio (Li_2O) y el carbono (C) se hunden dentro de la piscina de hierro fundido (Fe) donde producen metal de litio ($2Li$), monóxido de carbono (CO) y hierro (Fe).

35 En la capa fundida 232, también se produce gas de litio (Li), el cual asciende hasta la parte superior del segundo reactor 238. El litio líquido (Li) y el hierro (Fe) pasan desde la piscina de metal del segundo reactor 232 a un separador 240 a través del conducto 242. El litio gaseoso (Li) en la parte superior 238 del reactor 230, junto con el hidrógeno (H_2) y el monóxido de carbono (CO), pasan a través de un conducto 246 a un condensador 244. El condensador 244 aparta carbono, litio, y óxido de litio, los cuales, pasan en forma sólida/líquida, dentro del separador 240 a través del conducto 248. El condensador 244 descarga monóxido de carbono y gas de hidrógeno a través de un conducto 250 a otro separador 258, que separa el monóxido de carbono del hidrógeno.

40 En el separador 240, el litio (Li) se evapora y se libera a través del conducto 252 en forma de vapor, mientras que el óxido de litio (Li_2O), en forma líquida, se pasa a través del conducto 254 a la piscina de metal fundido 232 del segundo reactor 230. El litio descargado por el separador 240 y el hidrógeno descargado por el separador 258 se pueden reciclar para su uso en la suspensión de hidruro.

45 En este conjunto se pueden usar bombas cuando sea necesario. Por ejemplo, los conductos 242, 254 pueden tener bombas magneto-hidrodinámicas para bombear el metal fundido. La piscina de metal fundido 232 se puede mantener a una temperatura de al menos 1500° Kelvin, algo superior a la temperatura de fusión del hierro saturado de carbono (1430°K). Se pueden utilizar aleaciones para adaptar la temperatura.

50 La temperatura de operación del segundo reactor 230 se mantiene por debajo de lo requerido introduciendo continuamente un gas inerte, tal como argón, en la piscina fundida 232 a través de una entrada 256. La concentración de litio en la capa inferior 232 del reactor 230 se mantiene de ese modo bajo nivel. El uso continuo del gas inerte desplaza el equilibrio termodinámico hacia el litio, permitiendo reducir la temperatura de operación significativamente y alcanzando rendimientos mayores a bajas temperaturas. Sin el gas inerte, el segundo reactor 230 tendría que mantenerse a 1850°K para obtener el mismo rendimiento que a 1500°K con el gas inerte. La temperatura del segundo reactor 230 también se puede afectar usando una aleación de hierro como hierro-manganeso (Fe/Mn).

Cuando los componentes del carbono se introducen directamente en el reactor 230, pueden incluir gas natural, que se fluye dentro del reactor 230 a través de una entrada 256 o una entrada similar.

El método proporciona fundamentalmente una conversión a ciclo cerrado, sin descargas de elementos nocivos en la atmósfera.

- 5 A parte del litio, se pueden recuperar otros metales elementales como sodio y potasio. También se pueden recuperar metales alcalinotérreos como magnesio y calcio.

Reivindicaciones

1. Una composición que comprende: un líquido portador, un dispersante y un hidruro químico, caracterizada porque el dispersante comprende un triglicérido.
- 5 2. Una composición según la reivindicación 1, caracterizada porque el hidruro químico tiene una concentración de al menos 40% en peso de la composición.
3. Una composición según la reivindicación 1, caracterizada porque el hidruro químico tiene una concentración de menos del 75% en peso de la composición.
4. Una composición según la reivindicación 1, caracterizada porque el hidruro químico tiene una concentración aproximada de 61% en peso de la composición.
- 10 5. Una composición según la reivindicación 1, caracterizada porque el hidruro químico tiene una concentración de más del 90% en peso de la composición.
6. Una composición según la reivindicación 1, caracterizada porque el líquido portador comprende un líquido orgánico.
- 15 7. Una composición según la reivindicación 6, caracterizada porque el líquido orgánico comprende un aceite mineral.
8. Una composición según la reivindicación 6, caracterizada porque el líquido orgánico comprende un aceite mineral ligero.
9. Una composición según la reivindicación 1, caracterizada porque el líquido portador comprende un hidrocarburo.
- 20 10. Una composición según la reivindicación 9, caracterizada porque el hidrocarburo comprende un alcano.
11. Una composición según la reivindicación 10, caracterizada porque el alcano comprende un pentano o hexano.
12. Una composición según la reivindicación 1, caracterizada porque está en la forma de suspensión.
- 25 13. Una composición según la reivindicación 1, caracterizada porque el líquido portador tiene una viscosidad a una temperatura y presión estándar (STP) en el intervalo comprendido entre 32 segundos Universales Saybolt (S.U.s.) y 100 S.U.s., y preferiblemente en el intervalo entre 42 S.U.s. y 59 S.U.s.
14. Una composición según la reivindicación 1, caracterizada porque el líquido portador presenta un punto de inflamación en el rango aproximado de entre 100°C y 350°C, y preferiblemente en el intervalo de 154°C a 177°C.
- 30 15. Una composición según la reivindicación 1, caracterizada porque el hidruro químico comprende un hidruro de metal ligero.
16. Una composición según la reivindicación 15, caracterizada porque el hidruro de metal ligero se selecciona entre hidruro de litio, borohidruro de litio, hidruro de litio y aluminio, hidruro de sodio, borohidruro de sodio, hidruro de sodio y aluminio, hidruro de magnesio e hidruro de calcio.
- 35 17. Una composición según la reivindicación 1, caracterizada porque el dispersante es un triglicérido.
18. Una composición según la reivindicación 1, caracterizada porque el triglicérido comprende un triglicérido del ácido oleico.
19. Una composición según la reivindicación 1, caracterizada porque el triglicérido comprende trioleína.
- 40 20. Un método que comprende la mezcla de un hidruro químico con una mezcla de un líquido portador y un triglicérido, después de la cual la mezcla resultante es adicionalmente molida para formar una suspensión estable.
21. Aparato que comprende: un depósito que contiene cualquiera de las composiciones descritas en las reivindicaciones de la 1 a la 19; y un mecanismo configurado para introducir un reactivo en las diferentes

porciones seleccionadas de la composición y llevar a cabo las reacciones de generación de hidrógeno en distintos lugares dentro del depósito.

22. Un aparato según la reivindicación 21, caracterizado porque el depósito comprende un bote.
- 5 23. Un aparato según la reivindicación 21, caracterizado porque el depósito incluye cámaras que contienen dicha composición.
24. Un aparato según la reivindicación 21, caracterizado porque el mecanismo comprende conductos que tienen abiertos los extremos de entrega para verter el reactivo en las diferentes porciones seleccionadas de la composición.
25. Un aparato según la reivindicación 24, caracterizado porque los conductos están dispuestos en paralelo.
- 10 26. Un aparato según la reivindicación 24, caracterizado porque los conductos están localizados a distancias diferentes a lo largo de un eje del depósito.
27. Un aparato según la reivindicación 21, caracterizado porque el mecanismo está configurado para ser móvil en relación con la composición contenida en el depósito.
28. Un aparato según la reivindicación 24, caracterizado porque los conductos comprenden agujas.
- 15 29. Un aparato según la reivindicación 21, caracterizado porque el mecanismo incluye un sistema de válvula que controla la introducción del reactivo a las distintas porciones.
30. Un aparato según la reivindicación 21, caracterizado porque el depósito incluye una salida para el hidrógeno generado en la reacción.
31. Un aparato según la reivindicación 21, caracterizado porque el reactivo comprende agua.
- 20 32. Un conjunto de generación de combustible de hidrógeno caracterizado porque comprende: un depósito que contiene una composición según lo indicado en las reivindicaciones de la 1 a la 11 o de la 13 a la 19 en forma de suspensión; un depósito que contiene agua; un reactor de hidruros comunicado con los depósitos de la suspensión y del agua, adaptado para recibir la suspensión y el agua desde sus respectivos depósitos, y mezclar la suspensión y el agua para producir la liberación del hidrógeno desde la suspensión;
- 25 un tanque que recoge el hidrógeno y el subproducto hidróxido del reactor, y facilita la separación entre el hidrógeno y el hidróxido secundario; un intercambiador de calor que recibe el hidrógeno desde dicho tanque y que está adaptado para condensar agua desde el hidrógeno; un separador gas-líquido que recibe el hidrógeno y el agua desde dicho intercambiador de calor y que está adaptado para separar el agua del hidrógeno y para dispensar el hidrógeno seco; un conducto para transportar el agua desde dicho separador hasta el depósito de agua antes mencionado, y un conducto para transportar el hidrógeno seco a un mecanismo productor de energía alimentado por hidrógeno.
- 30 33. Un conjunto según la reivindicación 32, caracterizado porque dicho reactor comprende un alojamiento tubular y un mezclador para mezclar la suspensión y el agua.
34. Un conjunto según la reivindicación 32, caracterizado porque dicho tanque está provisto de una salida que permite que el gas de hidrógeno fluya desde el tanque, y de un fondo que recibe el hidróxido secundario.
- 35 35. Un conjunto según la reivindicación 32, caracterizado porque comprende el mecanismo productor de energía.
36. Un conjunto según la reivindicación 35, caracterizado porque el mecanismo productor de energía comprende una pila de combustible y un motor de combustión interna o un motor de combustión externa.
- 40 37. Un conjunto según la reivindicación 35, donde el mecanismo productor de energía comprende una pila de combustible, caracterizado porque el conjunto comprende medios de conducción para transportar agua condensada desde dicha pila de combustible hasta dicho depósito de agua.
- 45 38. Un conjunto según la reivindicación 35, donde el mecanismo productor de energía comprende un motor de combustión interna o un motor de combustión externa, caracterizado porque el conjunto comprende un condensador que condensa el vapor de agua procedente de dicho motor, estando dicho condensador comunicado con medios que transporten el agua desde dicho condensador hasta dicho depósito de agua.

- 5 39. Un método para generar combustible de hidrógeno, para un mecanismo productor de energía alimentado por hidrógeno, que comprenda los pasos de: proporcionar una composición según las reivindicaciones de la 1 a la 11 o de la 13 a la 19 en la forma de suspensión; mezclar dicha suspensión con agua para producir la liberación de hidrógeno desde la suspensión; eliminar el vapor de agua desde el hidrógeno liberado de la suspensión, para proporcionar hidrógeno seco; y transportar el hidrógeno seco hasta el mecanismo alimentado por hidrógeno para la producción de energía.
- 40. Un método según la reivindicación 39, donde el paso de mezcla es llevado a cabo por un barreno.
- 41. Un método según la reivindicación 39, donde el paso de mezcla es llevado a cabo con un mezclador de ultrasonidos.
- 10 42. Un método según la reivindicación 39, que comprende el paso adicional de hacer fluir el agua retirada del hidrógeno de vuelta a la fuente de agua empleada para su mezcla con la suspensión.
- 43. Un método según la reivindicación 39, donde el mecanismo alimentado por hidrógeno comprende una pila de combustible, comprendiendo dicho método el paso adicional de hacer fluir el agua condensada de la pila de combustible de vuelta a la fuente de agua empleada para su mezcla con la suspensión.

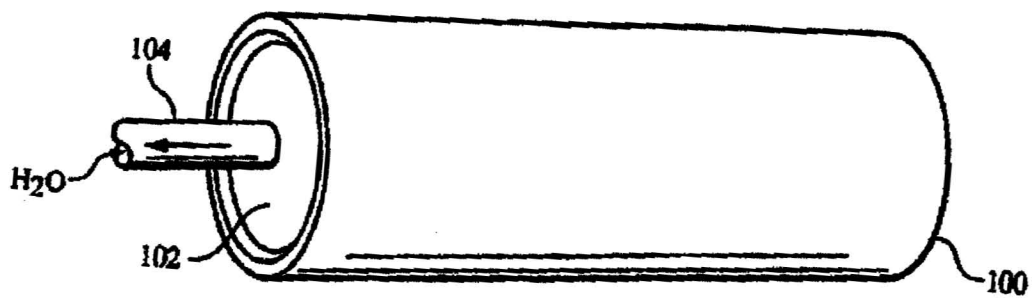


FIG. 1

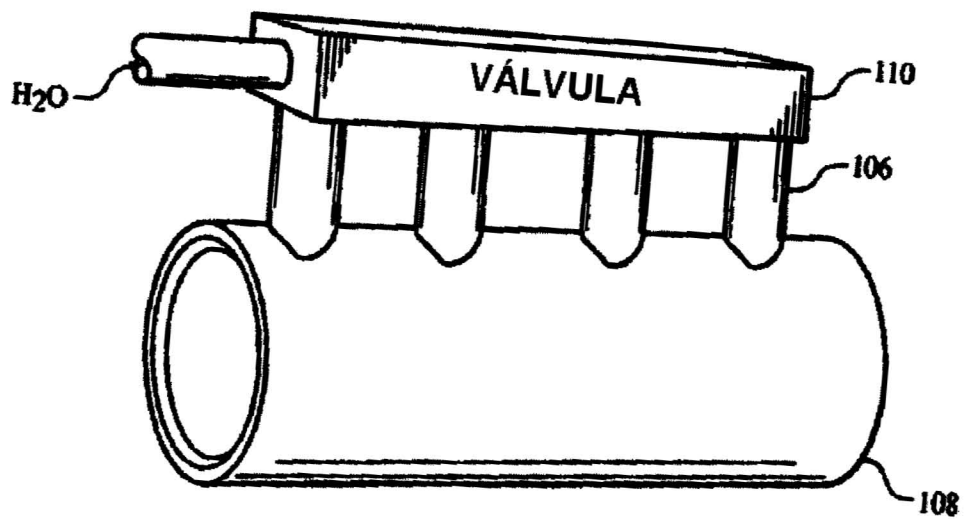


FIG. 2

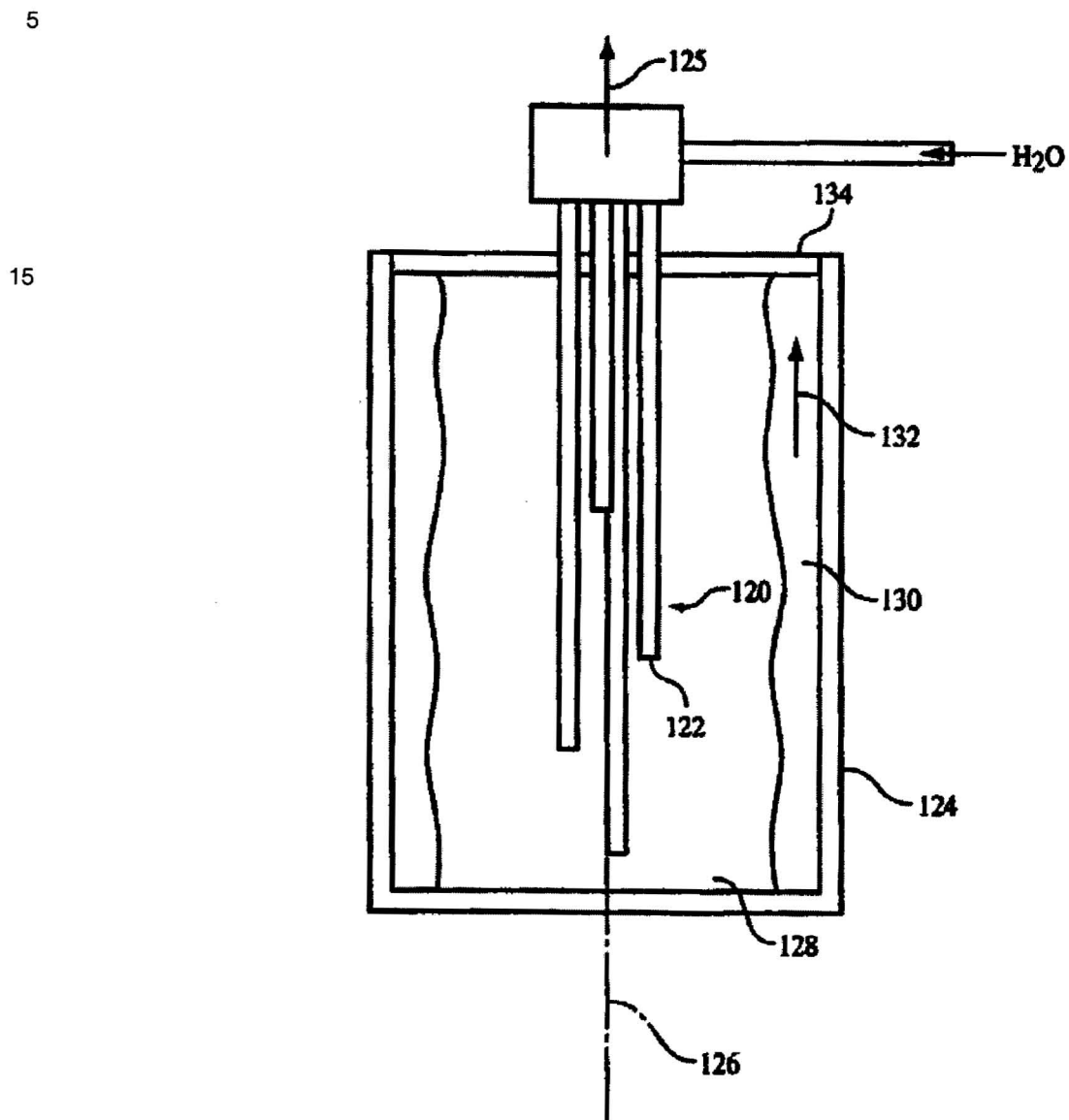


FIG. 3

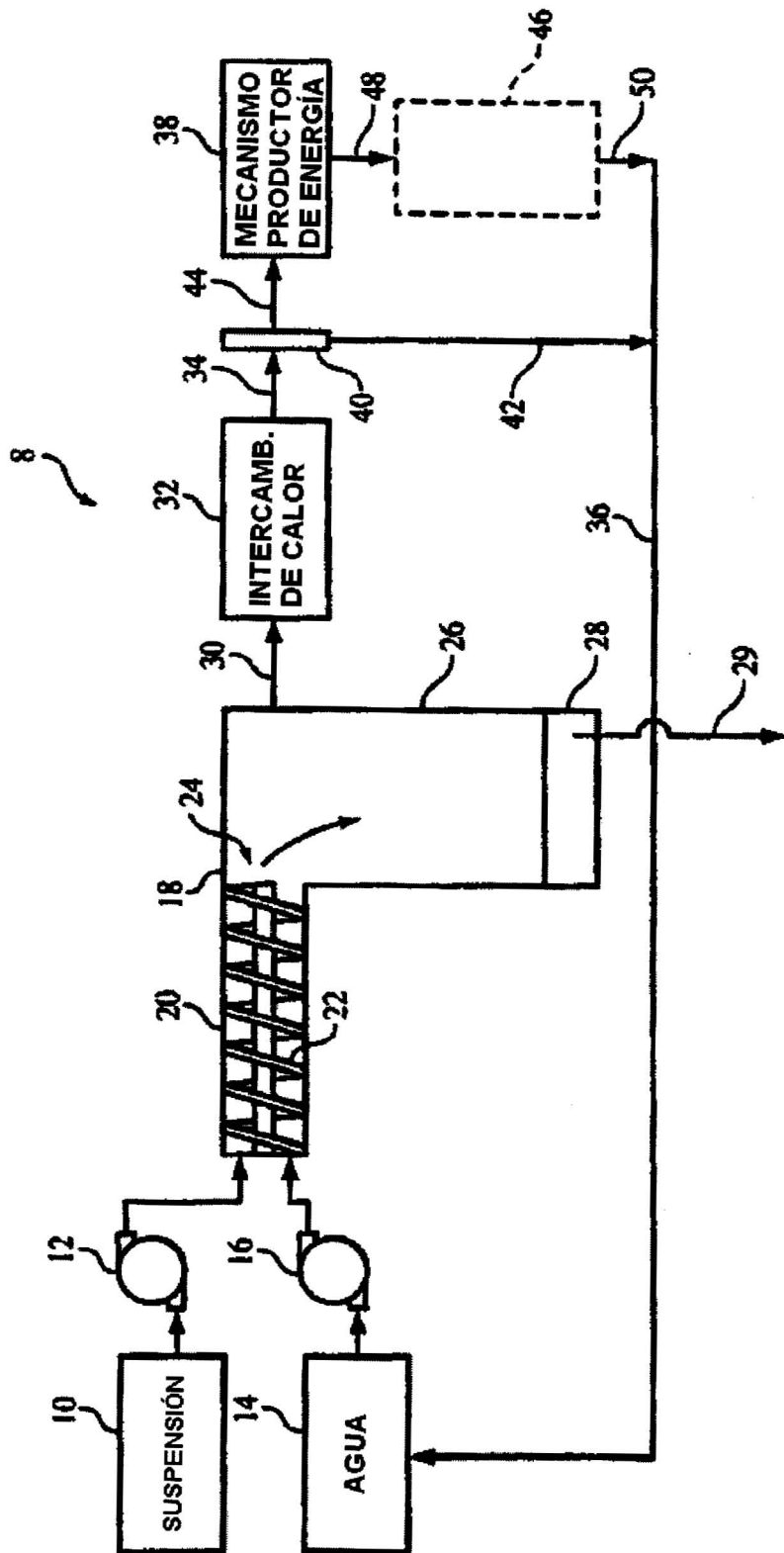


FIG. 4

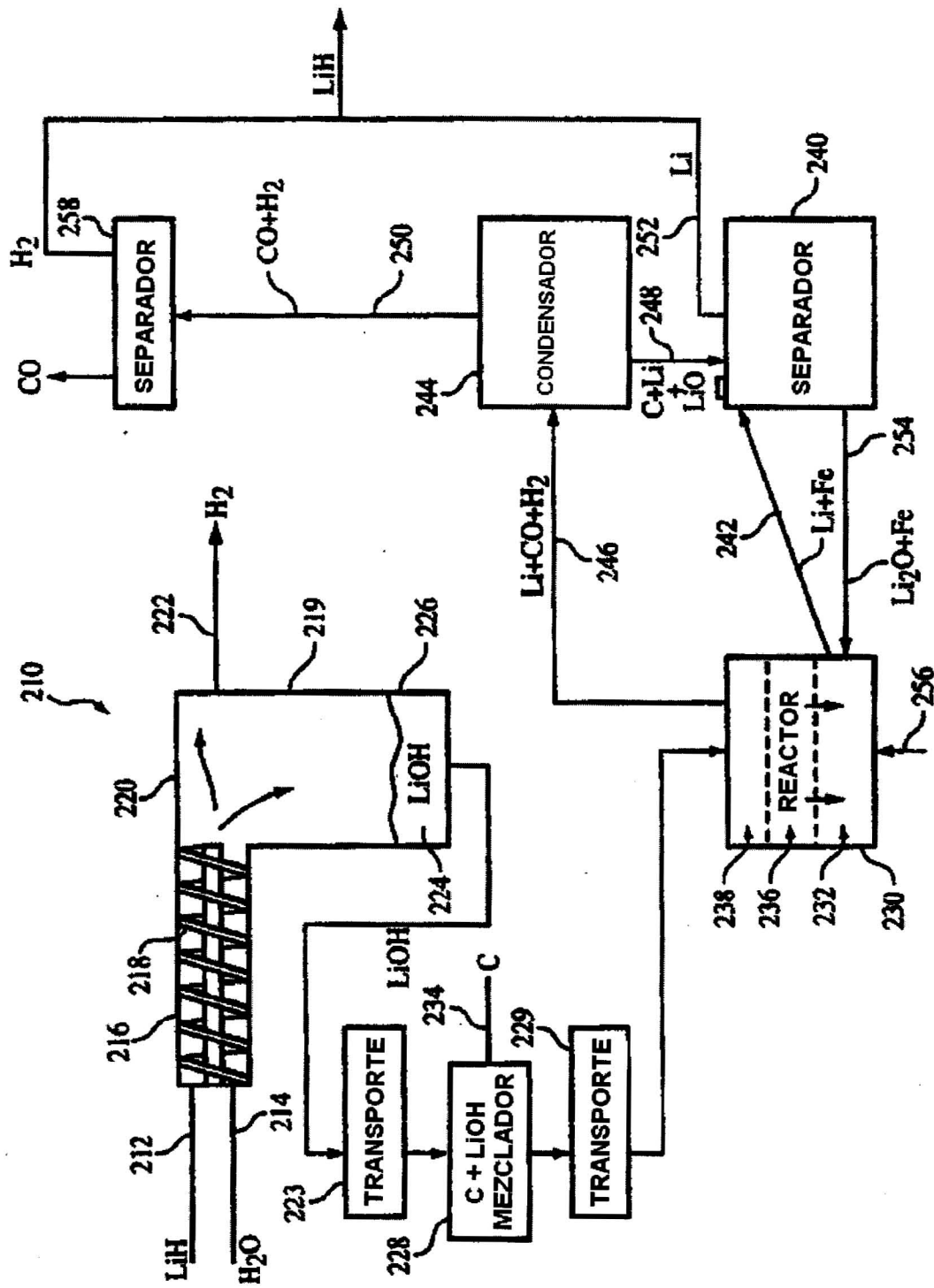


FIG. 5

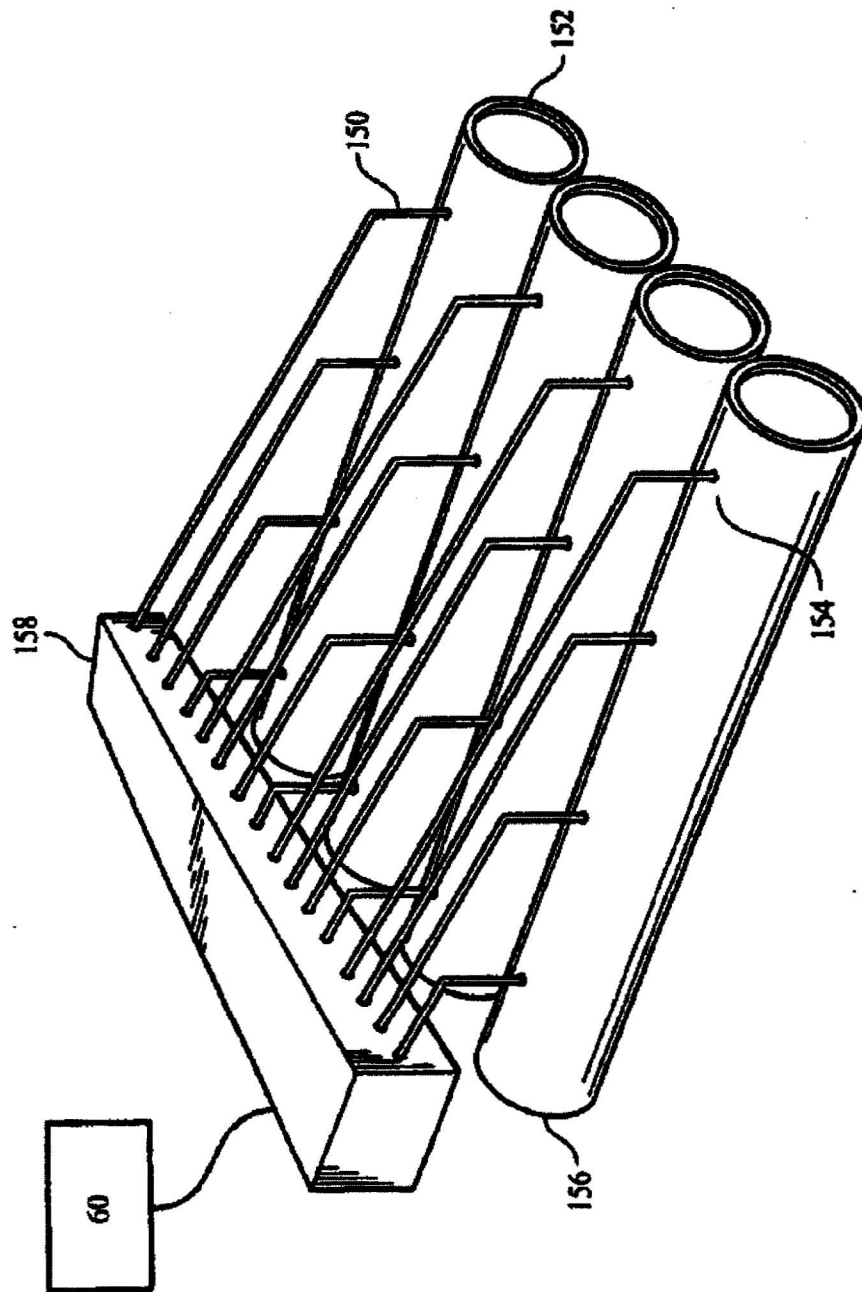


FIG. 6

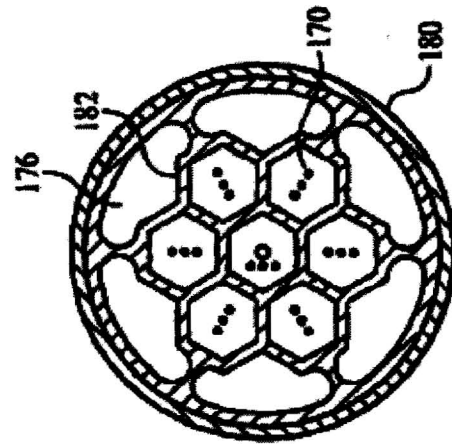


FIG. 8

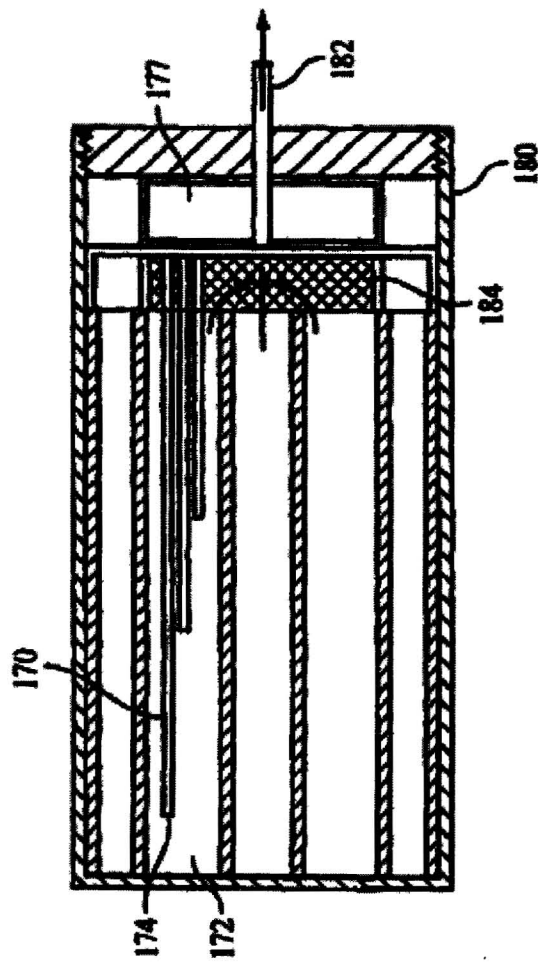


FIG. 7

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

La lista de referencias citadas por el solicitante es, únicamente, para conveniencia del lector. No forma parte del documento de patente europea. Si bien se ha tenido gran cuidado al compilar las referencias, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP declina toda responsabilidad a este respecto.

5 Documentos de patente citados en la descripción

- US 4155712 A, Walter G. Taschek [0003]
- US 4261955 A, Cornelius E. Bailey, Jr. [0003]

Literatura no patente citada en la descripción

10

- **ANDREW W MCCLAIN** et al. Hydrogen Transmission/Storage with Metal Hydride-Organic Slurry and Advanced Chemical Hydride/Hydrogen for PEMFC Vehicles. *Proc. 2000 U.S. DOE Hydrogen Prog. Rev.*, 2000 [0006]