

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional

WO 2012/066174 A1

(43) Fecha de publicación internacional
24 de mayo de 2012 (24.05.2012) WIPO | PCT

(51) Clasificación Internacional de Patentes:

C01B 3/32 (2006.01) B01J 19/00 (2006.01)
C01B 3/48 (2006.01) H01M 8/06 (2006.01)
C01B 3/58 (2006.01)

[ES/ES]; Técnicas Reunidas, S.A., c/Arapiles, 13. Planta 11, E - 28015 Madrid (ES).

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2011/070790

(74) Mandatario: ARIAS SANZ, Juan; ABG Patentes, S.L., Avenida de Burgos, 16D, Edificio Euromor, E - 28036 Madrid (ES).

(22) Fecha de presentación internacional:

17 de noviembre de 2011 (17.11.2011)

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

10382304.3
18 de noviembre de 2010 (18.11.2010) EP

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):
TÉCNICAS REUNIDAS, S.A. [ES/ES]; c/Arapiles, 13. Planta 11, E - 28015 Madrid (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente):
CAUBILLA ANGULO, Juan Manuel [ES/ES]; Técnicas Reunidas, S.A., c/Arapiles, 13. Planta 11, E - 28015 Madrid (ES). GONZÁLEZ BAÑUELOS, Rosa María

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible):
ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: ETHANOL PROCESSING SYSTEM INTEGRATED IN AIR-INDEPENDENT PROPULSION SYSTEMS

(54) Título : ETHANOL PROCESSING SYSTEM INTEGRATED IN AIR - INDEPENDANT PROPULSION SYSTEMS

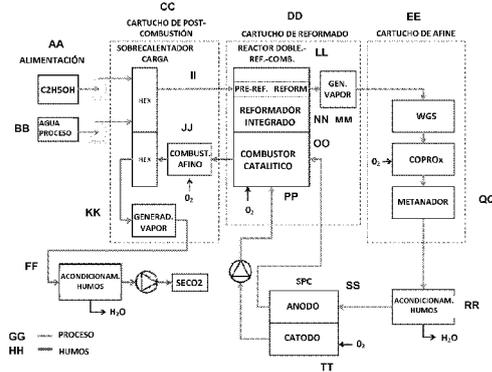


Figura 8

- AA supply
- BB processed water
- CC post-combustion cartridge
- DD reforming cartridge
- EE refining cartridge
- FF smoke conditioning
- GG process
- HH smoke
- II scoping superheater
- JJ combustion refining
- KK vapour generation
- LL double-ref-comb reactor
- MM vapour generation
- NN pre-ref: reformer
- OO integrated reformer
- PP catalytic combustor
- QQ methanator
- RR smoke conditioning
- SS anode
- TT cathode

(57) Abstract: The invention relates to an ethanol processing system integrated into an air - independent propulsion system, based on a fuel cell, said ethanol-processing system comprising five sub-units: a) a reforming sub-unit, b) a refining sub-unit, c) a post-combustion sub-unit, d) a starting sub-unit, and e) a heat recovery sub-unit, characterised in that each sub-unit a), b), c) and d) is designed as a compact and independent cartridge.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un sistema procesador de etanol integrado en un sistema de propulsión independiente de aire basado en una pila de combustible, donde dicho sistema procesador de etanol comprende cinco subunidades: a) una subunidad de reformado, b) una subunidad de afine, c) una subunidad de post-combustión, d) una subunidad de arranque y e) una subunidad de recuperación de calor, caracterizado porque cada una de las subunidades a), b), c) y d) se encuentra configurada en forma de cartuchos compactos e independientes.

WO 2012/066174 A1



HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL,
PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

— *antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))*

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

ETHANOL PROCESSING SYSTEM INTEGRATED IN AIR-INDEPENDANT PROPULSION SYSTEMS

CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se encuadra dentro de los dispositivos capaces de producir una corriente rica en hidrógeno, destinada a alimentar un Sistema de Propulsión Independiente del Aire (comúnmente conocidos como sistemas AIP) de submarinos convencionales, donde dicho sistema AIP está basado en pilas de combustible del tipo de membranas de intercambio protónico.

10 ANTECEDENTES

En los submarinos convencionales, no nucleares, la energía eléctrica necesaria para alimentar la propulsión y los auxiliares a bordo es almacenada en baterías que son recargadas a través de grupos diesel alternadores rectificadores (*grupos diesel*). Estos últimos necesitan aire atmosférico para operar lo que supone una importante restricción operativa en términos de disponibilidad en inmersión y de discreción, tanto visual como acústica, durante la carga de baterías mediante los grupos diesel.

Para resolver este problema, históricamente se han tomado dos caminos, independientes uno de otro:

1. Sustituir los grupos diesel por un reactor nuclear, convirtiendo al submarino convencional en nuclear, dotándole de una capacidad casi ilimitada de permanencia en inmersión, atendiendo sólo a criterios de generación de energía a bordo.
2. Combinar los grupos diesel con otros sistemas de generación de energía eléctrica, independientes del aire, llamados Sistemas AIP, que incrementan la autonomía en inmersión y la discreción del submarino durante su necesaria operación. A los submarinos que integran estos sistemas se les ha llamado *submarinos AIP*.

Los sistemas AIP para submarinos convencionales, por tanto, generan de manera independiente del aire, la corriente eléctrica necesaria a bordo para la propulsión y los

auxiliares. Esto implica la instalación a bordo de los submarinos de un sistema de almacenamiento del oxidante, sustitutivo del aire. En el estado actual de la técnica, todos los sistemas AIP utilizan un sistema de almacenamiento basado en oxígeno líquido. El consumo de oxígeno del sistema AIP y su tanque de almacenamiento son, por tanto, uno de los principales factores dimensionales para la integración de un sistema AIP en un submarino, y por tanto, para la autonomía en inmersión del submarino.

Los sistemas AIP se pueden clasificar en dos grandes grupos:

1. Los sistemas AIP cuya generación de corriente eléctrica se realiza por medio de dispositivos diferentes a las pilas de combustible
2. Los sistemas AIP basados en la utilización de pilas de combustible como generador de corriente eléctrica.

En el estado actual de la técnica, y dentro de los sistemas AIP de submarinos basados en la utilización de pilas de combustible como generadores de corriente eléctrica, sólo se encuentran en funcionamiento sistemas donde el hidrógeno necesario para la pila de combustible es almacenado a bordo del submarino mediante hidruros metálicos, es decir, el hidrógeno no es generado a bordo. Esta restricción es motivada por la naturaleza del sistema de pilas de combustible actualmente en uso, que requiere una elevada pureza del hidrógeno (superior a 99,99 %) para su funcionamiento. Además, los sistemas de pila de combustible actualmente en uso tienen una configuración de ánodo y cátodo cerrados, que hace difícil su integración directa con sistemas catalíticos de procesado de combustibles.

De hecho, no se han empleado hasta la fecha procesadores de combustibles, como por ejemplo de etanol, para generar el hidrógeno que requiere un sistema AIP, basado en pilas de combustible, integrado en un submarino.

En la mayoría de los sistemas AIP se genera como subproducto una corriente rica en dióxido de carbono y vapor de agua que debe evacuarse del submarino, en unas condiciones compatibles con su discreción acústica y visual, a través de sistemas de eliminación de CO₂ (*Sistemas SECO₂*). Los métodos existentes de evacuación de esta corriente se basan en su disolución eficiente en agua de mar, para lo cual se requiere una corriente de alimentación al Sistema SECO₂ con concentraciones muy pequeñas de

oxígeno e inquemados presentes en las corrientes de exhaustación de los sistemas de reformado de combustible, tales como metano, hidrógeno procedente del residuo anódico, etc.

Por otra parte, la cantidad de oxígeno que puede utilizarse en un sistema AIP es un factor limitante. El empleo del reformado de combustible como fuente de producción de hidrógeno para alimentar la pila de combustible, requiere procesos eficientes que minimicen su consumo y por tanto incrementen la autonomía de inmersión del submarino o reduzcan el volumen del tanque de oxígeno. Por tanto, los procesos de combustión a utilizar en el procesado del combustible deben ser eficientes térmicamente en consumo de oxígeno, además de producir una corriente muy controlada de gases residuales libres de oxígeno y otros residuos, en todas las condiciones operativas.

Adicionalmente, en el reformado de combustible, además de hidrógeno, se producen otros gases tales como metano, dióxido de carbono y monóxido de carbono y pueden aparecer pequeñas cantidades de compuestos intermedios de la reacción de reformado, como acetaldehído, o de impurezas presentes en el combustible. Debido a la concepción actual de pilas de combustible de membrana de intercambio protónico, el monóxido de carbono constituye un veneno para los electrodos de la pila de combustible por lo que es necesario reducir su presencia hasta los niveles tolerables, del orden de 10-50 partes por millón (ppm). Se requiere por tanto, un proceso de afinado del gas de reformado previo a su integración con pilas de combustible.

Por tanto, son muchos los factores que deben tenerse en cuenta a la hora de integrar un sistema de procesado de combustible en los sistemas AIP de submarinos basados en pilas de combustible, por lo que no es evidente diseñar un sistema procesador de combustible que reúna todas las características que se requieren para una efectiva producción de hidrógeno que permita una óptima alimentación y funcionamiento del sistema AIP, además de permitir su ubicación en el interior de un submarino con los requerimientos espaciales o dimensionales que ello conlleva.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Los autores de la presente invención han desarrollado un sistema procesador de etanol configurado en subunidades compactas o cartuchos, lo que permite reducir al máximo el volumen total del sistema, proporcionando además niveles de seguridad, accesibilidad y
5 mantenibilidad compatibles con su integración a bordo de submarinos convencionales.

Así, la configuración en cartuchos permite el confinamiento de los reactores y el resto de los dispositivos principales en un bloque conjunto, lo que posibilita minimizar cualquier posible generación de fugas químicas y/o térmicas, y evita el trazado de una compleja red de tuberías que complique las operaciones de montaje/desmontaje y
10 mantenimiento.

Esta configuración permite además minimizar el número de bridas y/o conexiones entre cartuchos y equipos. El sistema de cartuchos puede entenderse además como una doble envolvente o cerramiento que representa una protección adicional ante cualquier choque y/o vibración.

15 Debido a estas características, la configuración compacta y segura, en forma de cartuchos desmontables de forma independiente, es particularmente adecuada para la integración del sistema procesador de etanol de la invención en medios de transporte con un requerimiento espacial limitado, como es el caso de un submarino.

Además del diseño de este sistema procesador en forma de cartuchos compactos, la
20 combinación de las distintas subunidades que constituyen dicho sistema, y que se describen a continuación, ha permitido la conjunción de una serie de requisitos claves para un correcto funcionamiento del sistema y una eficiente producción de hidrógeno, como son: utilización de oxígeno puro en lugar de aire; maximización de la producción de hidrógeno; estabilidad en la producción de hidrógeno en régimen estacionario;
25 minimización del consumo de oxígeno y etanol; minimización de contaminantes en la corriente de gases de proceso al sistema de pila de combustible; integración con el sistema de pila de combustible a intensidad constante; integración en ánodo y cátodo abierto con el sistema de pila de combustible; minimización de residuos para la integración con el sistema SECO₂, tanto en régimen estacionario como en transitorio
30 (arranque y parada); eficiencia térmica, que repercute en la minimización de los consumos relacionados con las necesidades de refrigeración y ventilación del sistema;

eficiencia energética, que repercute en la minimización de los consumos parásitos de energía eléctrica; y gestión de fugas en todos los regímenes operativos e inertización en los transitorios.

Así, en un primer aspecto la invención se relaciona con un sistema procesador de etanol integrado en un sistema de propulsión independiente de aire basado en una pila de combustible, donde dicho sistema procesador de etanol comprende:

- a) una subunidad de reformado que comprende un reformador que comprende:
 - a.1) un microrreactor de pre-reformado adiabático o pre-reformador en el que el etanol se transforma catalíticamente en metano, hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono;
 - a.2.) al menos un microrreactor de reformado isoterma o reformador en el que el metano contenido en la corriente de gas pre-reformada obtenida en el microrreactor de pre-reformado se convierte catalíticamente en hidrógeno;
- b) una subunidad de purificación que comprende:
 - b.1) al menos, un microrreactor adiabático o microrreactor WGS donde se efectúa una reacción de desplazamiento de gas en agua en presencia de un catalizador;
 - b.2) un microrreactor adiabático o microrreactor COPROx donde se efectúa una reacción de oxidación preferencial en presencia de un catalizador; y opcionalmente
 - b.3) un microrreactor adiabático de metanación donde se efectúa la metanación selectiva de monóxido de carbono en presencia de un catalizador;
- c) una subunidad de post-combustión que comprende un microrreactor adiabático donde se efectúa la combustión catalítica de los humos procedentes del reformado;
- d) una subunidad de arranque que comprende, al menos, un microrreactor adiabático de combustión catalítica donde se efectúa la combustión de etanol

con oxígeno para proporcionar la energía térmica requerida por el microrreactor de reformado; y

e) una subunidad de recuperación de calor;

5 donde cada una de las subunidades a), b), c) y d) se encuentra configurada en forma de un cartucho compacto;

y donde la subunidad de recuperación de calor comprende un conjunto de microintercambiadores distribuidos en las subunidades a), b) y c).

En un aspecto adicional, la invención se dirige a un procedimiento de reformado de etanol que comprende:

- 10 - una etapa de pre-reformado en la que el etanol se transforma catalíticamente en metano, hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono;
- una etapa posterior de reformado en la que el metano contenido en la corriente de gas pre-reformada obtenida en la etapa de pre-reformado se convierte catalíticamente en hidrógeno; y
- 15 - una etapa de afine, donde el hidrógeno obtenido en la etapa de reformado es purificado para reducir el contenido de monóxido de carbono hasta niveles aceptables por el ánodo de una pila de combustible,

donde dichas etapas se llevan a cabo utilizando un sistema reformador de etanol como se ha definido previamente.

- 20 En otro aspecto, la invención se dirige a un sistema de generación de energía que comprende un sistema procesador de etanol integrado en un sistema de propulsión independiente de aire basado en una pila de combustible como se ha definido previamente.

- 25 Adicionalmente, la invención se dirige a un vehículo de motor propulsado por un sistema de generación de energía, donde dicho sistema de generación de energía comprende un sistema procesador de etanol integrado en un sistema de propulsión independiente de aire basado en una pila de combustible como se ha definido previamente.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Configuración de microrreactor adiabático

Figura 2. Configuración (izquierda) y detalle de microcanales (derecha) del microrreactor isoterma de pre-reformado + microrreactor de reformado + microrreactor
5 de combustión.

Figura 3. Configuración del cartucho de reformado.

Figura 4. Configuración del cartucho de WGS, COPROX/metanación, postcombustión y arrancador.

Figura 5. Configuración de microintercambiador de alta temperatura tipo A.

10 Figura 6. Configuración de microintercambiador de baja temperatura tipo B.

Figura 7. Configuración de micromezclador/microintercambiador tipo C.

Figura 8. Diagrama básico de integración de las etapas del proceso de reformado.

Figura 9. Diagrama de alimentación de agua y bioetanol.

Figura 10. Diagrama del proceso de reformado, postcombustión y sistema de
15 alimentación de bioetanol y agua.

Figura 11. Diagrama del proceso de afine.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

El sistema procesador de etanol objeto de la presente invención está diseñado para su
20 integración en un sistema de propulsión independiente de aire basado en una pila de combustible. Dicho sistema es particularmente adecuado para su ubicación en un vehículo con un requerimiento espacial limitado, de forma preferente un submarino.

El sistema procesador de etanol comprende cinco subunidades: a) una subunidad de reformado, b) una subunidad de afine, c) una subunidad de post-combustión, d) una
25 subunidad de arranque y e) una subunidad de recuperación de calor. Cada una de las subunidades a), b), c) y d) se encuentra configurada en forma de cartuchos compactos e independientes.

La disposición en forma de cartuchos permite reducir al máximo el volumen total del sistema, consiguiendo así un conjunto más compacto, seguro e integrable en, por ejemplo, un submarino.

La configuración de cartuchos permite además el confinamiento de los distintos
5 reactores presentes en el sistema y del resto de los dispositivos principales en un bloque conjunto, lo que posibilita minimizar cualquier posible generación de fugas químicas y/o térmicas, y evita el trazado de una compleja red de tuberías que complique las operaciones de montaje/desmontaje y mantenimiento.

Esta configuración permite también minimizar el número de bridas y/o conexiones entre
10 cartuchos y dispositivos. El sistema de cartuchos puede entenderse además como una doble envolvente o cerramiento que representa una protección adicional ante cualquier choque y/o vibración.

Debido a estas características, la configuración compacta y segura, en forma de cartuchos desmontables de forma independiente, es particularmente adecuada para la
15 integración del sistema procesador de etanol de la invención en medios de transporte con un requerimiento espacial limitado, tal como por ejemplo en un submarino.

Una característica adicional del sistema de la invención es que los distintos reactores catalíticos comprendidos en las subunidades del sistema procesador de la invención son microrreactores. Por el término “micro-reactor” debe entenderse una estructura
20 metálica, fabricada preferentemente con una aleación de hierro y cromo (tal como por ejemplo Fecralloy®) y acero inoxidable, atravesada longitudinalmente por canales micrométricos, donde las paredes de dichos canales están recubiertas o impregnadas de catalizador. La disposición de canales posibilita el cruce de distintas corrientes o simultaneidad de mecanismos de reacción independientes.

25 Todos los catalizadores que se depositan en los microrreactores que configuran el sistema procesador de etanol objeto de la presente invención son activos y estables para los mecanismos de las reacciones que tienen lugar. Se utilizan como catalizadores metales nobles, preferentemente de la familia del platino, soportados sobre un óxido inorgánico, como por ejemplo alúmina o similar, que actúa como anclaje del
30 catalizador. Estos catalizadores se formulan en forma suspensión generalmente acuosa,

para poder ser depositados homogéneamente sobre un sustrato metálico, cuya superficie ha sido modificada para mejorar la adherencia final del catalizador.

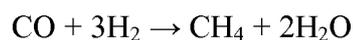
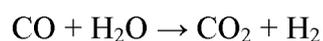
La deposición de los catalizadores en las paredes de los microcanales del microrreactor se realiza por inmersión del microrreactor en una suspensión que contiene el catalizador, proceso que se denomina comúnmente como “washcoating”. Ajustada la
5 suspensión, se optimizan las principales características del catalizador como son la carga adherida, homogeneidad y adherencia.

Subunidad de reformado

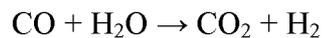
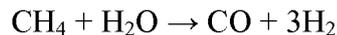
10 La subunidad de reformado comprende un microrreactor adiabático de pre-reformado (de aquí en adelante pre-reformador) y, al menos, un microrreactor isoterma de reformado (de aquí en adelante reformador).

El diseño de esta subunidad favorece el craqueo del etanol, al incorporar un pre-reformador que provoca la ruptura del etanol en metano (más fácilmente reformable), y
15 evita la formación de depósitos de coque sobre el soporte catalítico, que provocarían su desactivación en un corto periodo de tiempo.

En el microrreactor de pre-reformado tienen lugar la transformación catalítica del etanol en metano (CH₄), hidrógeno (H₂), monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO₂) según las siguientes reacciones:



La corriente de salida del pre-reformador es alimentada a continuación al reformador
25 donde tiene lugar la transformación del metano, generado en el pre-reformador, en hidrógeno mediante una reacción de reformado catalítico con el vapor de agua presente en la propia corriente de proceso. Las reacciones que se producen en esta etapa son las siguientes:



En una realización particular, la subunidad de reformado comprende dos microrreactores de reformado instalados en paralelo de manera que el gas de proceso
5 procedente del pre-reformador se distribuye idénticamente entre ambos microrreactores.

De forma preferente, el microrreactor adiabático de pre-reformado es un monolito metálico de microcanales fabricado, preferentemente, con una aleación de cromo y hierro (por ejemplo Fecralloy®) y acero inoxidable (autensítico o martensítico) dado que estos materiales ofrecen el mejor compromiso de propiedades: transmisión térmica,
10 temperatura de utilización y precio. Su configuración se muestra en la Figura 1. Para la preparación de los monolitos, se disponen de forma alternativa hojas metálicas planas y onduladas, y se enrollan por corrugación o bien se preparan mediante extrusión.

De forma también preferente, el microrreactor isoterma de reformado está fabricado con una aleación de hierro, aluminio y cromo (por ejemplo Fecralloy®) y acero inoxidable.
15 Dicho microrreactor se encuentra atravesado por canales micrométricos con doble disposición de microcanales en flujo cruzado que posibilitan el cruce de distintas corrientes o la simultaneidad de mecanismos de reacción independientes. Su configuración se muestra en la Figura 2.

Los catalizadores empleados para efectuar las reacciones de pre-reformado y reformado
20 se depositan en las paredes de los microcanales que atraviesan los microrreactores. Dichos catalizadores son activos y estables para los mecanismos de las reacciones que tienen lugar.

En una forma de realización particular, se utilizan como catalizadores metales nobles de la familia del platino soportados sobre un óxido inorgánico, tal como alúmina o similar,
25 que actúa como anclaje del catalizador. Estos catalizadores se formulan en forma de suspensión, generalmente acuosa, para poder ser depositados homogéneamente sobre un sustrato metálico cuya superficie ha sido modificada para mejorar la adherencia final del catalizador.

Dichos catalizadores permiten llevar a cabo las reacciones de pre-reformado y
30 reformado convirtiendo completamente el etanol sin significativa formación de

compuestos secundarios y/o coque a 425°C (temperatura óptima). Asimismo, dichos catalizadores permiten obtener a 700°C conversiones superiores al 95% para el metano en la reacción de combustión.

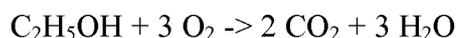
De forma preferente, el catalizador empleado en el microrreactor de pre-reformado y en el microrreactor de reformado es una mezcla de alúmina estabilizada y metales nobles del grupo del platino (1-5%). Dicho catalizador permite llevar a cabo el pre-reformado del etanol a CO y CH₄ a baja temperatura a la vez que se minimiza la formación de coque bajo dichas condiciones. Además, permite incrementar la selectividad al reformado del CH₄ y CO obtenidos en la etapa de pre-reformado.

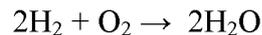
Tal como se ha mencionado previamente, la deposición de los catalizadores en las paredes de los microcanales del microrreactor se realiza por inmersión del monolito metálico o microrreactor en una suspensión que contiene el catalizador, proceso que se denomina comúnmente como “washcoating”. Ajustada la suspensión, se optimizan las principales características del catalizador como son la carga adherida, homogeneidad y adherencia.

El proceso de reformado de etanol es endotérmico y requiere, por tanto, del aporte de calor. El calor demandado por estas reacciones es generado por un microrreactor de combustión (o combustor) catalítico que genera calor suficiente para llevar a cabo la reacción de reformado en condiciones óptimas.

La elección de un combustor catalítico, frente a uno convencional de llama, permite mejorar la eficiencia y el control de la reacción de combustión, en todos los regímenes operativos, optimiza el consumo de oxígeno, minimizando el exceso requerido, mejora la seguridad interior en el submarino, por ausencia de llama, disminuye el volumen necesario para el sistema AIP, posibilita una mejor transferencia térmica y un funcionamiento eficiente con multicomcombustibles, y produce una menor cantidad de residuos.

Las reacciones de combustión que tienen lugar en el combustor o microrreactor de combustión son las siguientes:





El combustor intercambia el calor generado en estas reacciones exotérmicas directamente con el microrreactor de reformado. La combustión se controla por la
5 temperatura en el reformador según la cantidad de comburente que se introduce en el mismo.

El catalizador empleado en la reacción de combustión debe ser resistente a la desactivación que puede generarse por la presencia de altas cantidades de vapor de agua en la corriente gaseosa, además de ser capaz de llevar a cabo la combustión total de los
10 inquemados a temperaturas inferiores a 900°C. De forma preferente, se utiliza un catalizador basado en una mezcla de óxidos inorgánicos y metales nobles del grupo del platino (5-10% de la composición).

En una realización particular, cuando la subunidad de reformado comprende dos microrreactores de reformado en paralelo, el sistema comprende entonces dos
15 combustores catalíticos paralelos que intercambian calor directamente con cada uno de los microrreactores de reformado.

La figura 3 muestra una configuración del cartucho de reformado.

Como paso previo a la entrada en el pre-reformador, los reactivos de proceso (etanol y agua) que se encuentran almacenados en sus respectivos depósitos, son bombeados en
20 estado líquido a uno o más evaporadores donde se precalientan y evaporan. En una realización particular, el etanol y el agua son calentados y evaporados de forma independiente utilizando microintercambiadores de calor separados, los cuales se describen más adelante. Posteriormente, ambos reactivos son introducidos en un micromezclador donde son mezclados en las dosis adecuadas y sobrecalentados hasta la
25 temperatura de operación del pre-reformador. Como alternativa, se puede realizar una pre-mezcla de los reactivos de proceso en estado líquido y posteriormente evaporarlos y sobrecalentarlos conjuntamente.

El etanol y el agua se calientan y evaporan mediante el calor aportado por los humos y/o gases de proceso tal como se detallará más adelante.

El etanol empleado como reactivo de proceso en la reacción de reformado puede ser etanol sintetizado químicamente, etanol obtenido a partir de la fermentación de azúcares, o bioetanol, entendiéndose como tal el etanol obtenido del procesamiento de materia biológica o biomasa.

- 5 En una realización preferente de la invención, se utiliza bioetanol procedente de la fermentación alcohólica de azúcares y/o componentes celulósicos presentes en la biomasa. Como fuente de biomasa se pueden emplear plantas procedentes de cultivos energéticos agrícolas y/o forestales, restos de cultivos agrícolas, restos de tratamientos selvícolas, restos de industrias forestales, restos industriales agro-alimentarios o restos
- 10 de explotaciones ganaderas. La producción de etanol a partir de la biomasa, o bioetanol, es de sobra conocida y se practica a gran escala.

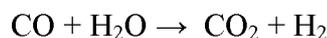
Subunidad de afiné

- La subunidad de reformado genera una corriente de gas rica en hidrógeno, no obstante,
- 15 dicha corriente reformada contiene cantidades significativas de monóxido de carbono como subproducto indeseado. El sistema procesador de etanol de la presente invención se incorpora en un sistema de generación de energía eléctrica que integra una pila de combustible, para lo cual se hace necesario reducir la concentración de dicho monóxido de carbono por debajo de 20 ppm, dado que el catalizador del ánodo del sistema de pila
- 20 de combustible tiene una tolerancia muy baja a este compuesto. Para conseguir esta reducción del contenido de monóxido de carbono con una pérdida mínima de hidrógeno, el sistema de la invención incorpora además una subunidad de afiné o purificación que comprende un tren de reactores adiabáticos de afiné dispuestos en serie que comprende:

- 25 (a) al menos, un microrreactor adiabático donde se efectúa una reacción de desplazamiento de gas en agua (denominado de aquí en adelante microrreactor WGS) en presencia de un catalizador;
- (b) al menos, un microrreactor adiabático donde se efectúa una reacción de oxidación preferencial (de aquí en adelante microrreactor COPROx) del monóxido
- 30 de carbono en presencia de un catalizador; y opcionalmente

(c) un microrreactor adiabático de metanación selectiva de monóxido de carbono en presencia de un catalizador.

En el microrreactor WGS, el monóxido de carbono contenido en la corriente reformada reacciona catalíticamente con el vapor de agua contenido en la propia corriente de reformado para formar dióxido de carbono e hidrógeno a través de la siguiente reacción:



De esta manera, la concentración de monóxido de carbono se reduce en torno al 0.5% en volumen (base seca). Es una reacción muy favorable para el proceso global dado que, al mismo tiempo que se reduce la concentración de monóxido de carbono en el gas de reformado, se produce también hidrógeno. Se trata de una reacción exotérmica por lo que está favorecida a bajas temperaturas.

Para tal efecto, se utiliza un catalizador selectivo a la reacción de WGS con conversiones cercanas al 90% de CO en el gas de reformado. Por ejemplo, se formula un catalizador con una composición del 1-5% (masa) en metal(es) noble(s) soportado(s) en circonia.

En una realización particular, se utilizan dos microrreactores WGS dispuestos en serie que permiten reducir el contenido de monóxido de carbono a una concentración de aproximadamente 0.30% en volumen (base seca).

La concentración de monóxido de carbono a la salida del reactor WGS no es lo suficientemente baja como para ser enviada al sistema de pila de combustible. Para seguir reduciendo aún más el contenido de monóxido de carbono, se dispone de un microrreactor COPROx cuyo funcionamiento se basa en la oxidación selectiva del monóxido de carbono con oxígeno según la siguiente reacción:

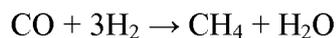


Dicho microrreactor comprende varios lechos catalíticos en los que se realizan inyecciones o atomizaciones intermedias de oxígeno para favorecer la selectividad hacia el CO y no hacia el H₂.

Para ello, se formula un catalizador muy activo en la conversión del CO (cercana al 90%) a 150°C, alimentándose tres veces la cantidad de O₂ estequiométrica. Por ejemplo,

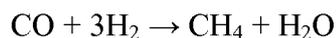
para la consecución de la reacción COPROx se formula un catalizador con una composición aproximada del 1-5% (masa) en metal(es) noble(s).

En una realización preferente de la invención, y con el objetivo de mejorar la eficiencia del proceso, se utilizan al menos dos microrreactores COPROx dispuestos en serie, más
5 preferiblemente tres microrreactores COPROx dispuestos en serie, con refrigeración intermedia para evitar, en la medida de lo posible, la destrucción de hidrógeno, que tendría lugar según la reacción:



Tras los tres microrreactores COPROX se logra reducir el contenido de monóxido de
10 carbono a una concentración de aproximadamente 1000 ppm en volumen (base seca) que, dependiendo de los casos, puede resultar aún superior a la requerida.

Con el fin de reducir la concentración de CO presente tras la reacción de WGS, se puede disponer de un microrreactor de metanación en el que se efectúa una reacción de metanación selectiva de monóxido de carbono en presencia de un catalizador, según la
15 siguiente reacción:



Para llevar a cabo esta reacción se utiliza un catalizador altamente selectivo hacia la metanación de CO, evitando al máximo pérdidas de hidrógeno por reacciones secundarias como la metanación de CO₂ o la reacción WGS inversa (RWGS). Se puede
20 formular un catalizador con una composición aproximada del 1-5% (masa) en metal(es) noble(s).

Por tanto, en una realización preferente de la invención, la subunidad de afine comprende:

- 25 (1) al menos, un microrreactor WGS donde se efectúa una reacción de desplazamiento de gas en agua en presencia de un catalizador;
- (2) al menos, un microrreactor COPROx donde se efectúa una reacción de oxidación preferencial del monóxido de carbono en presencia de un catalizador; y

- (3) un microrreactor de metanación selectiva de monóxido de carbono en presencia de un catalizador.

De forma aún más preferente, la subunidad de afinación comprende dos microrreactores WGS, tres microrreactores COPROx, y un microrreactor de metanación selectiva de monóxido de carbono en presencia de un catalizador. De esta manera se logra reducir el contenido de monóxido de carbono hasta concentraciones por debajo de 20 ppm en base seca.

La corriente de salida del sistema de purificación presenta así una calidad adecuada para alimentar a sistemas de pilas de combustible, en particular a pilas de combustible del tipo de membrana de intercambio protónico de ánodo abierto.

La configuración de afinación catalítica COPROx y metanación puede ser sustituida por alternativas físico-químicas industriales como sistemas de flujo selectivo a través de membranas de paladio selectivas a hidrógeno o sistemas de Adsorción por Cambio de Presión, "Pressure Swing Absorption - PSA". Por tanto, en realizaciones particulares el sistema de afinación puede comprender:

- (1) al menos, un reactor WGS y uno entre:
- (2.1) un sistema de flujo selectivo a través de membranas selectivas a hidrógeno; y
- (2.2) un sistema de Adsorción por Cambio de Presión (PSA).

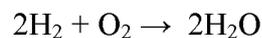
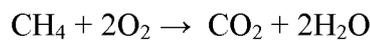
Subunidad de post-combustión

Para adecuar los gases residuales a las condiciones requeridas por el sistema de eliminación de CO₂, el sistema procesador de etanol incluye una subunidad de post-combustión que comprende un microrreactor adiabático de post-combustión donde se efectúa la combustión catalítica de los humos procedentes del reformado. Esta subunidad integra sus componentes en un cartucho según se ha especificado anteriormente.

El microrreactor de combustión es alimentado por oxígeno como oxidante y como comburentes (y a veces oxidantes), los gases residuales del proceso, constituidos en su mayor parte por dióxido de carbono y vapor de agua, que no hace falta eliminar, y por otra serie de residuos que es preciso eliminar, entre los que se encuentran trazas de oxígeno, metano e hidrógeno.

Por tanto, el microrreactor de combustión trabaja en modo multicomcombustible, con dos admisiones de oxígeno, variables ambas en proporciones de reactivos y flujo, dependiendo del régimen operativo (estacionario o transitorios de arranque o parada). El control de la admisión de combustible y oxidante en el combustor se realiza de forma eficiente gracias a la utilización de un sistema de inyección.

Las reacciones de combustión que tienen lugar en el microrreactor de post-combustión o combustor son:



- 15 El microrreactor de combustión comprende un catalizador resistente a la desactivación que puede generar la presencia de altas cantidades de vapor de agua en la corriente gaseosa, y capaz de llevar a cabo la combustión total de los inquemados a temperaturas inferiores a 900°C. De forma preferente, se utiliza un catalizador basado en una mezcla de óxidos inorgánicos y metales nobles del grupo de platino (5-10% de la composición).
- 20 Tras finalizar la combustión en el microrreactor de combustión, las características de los gases residuales son compatibles con lo requerido por el sistema de eliminación de CO₂ de un sistema AIP de un submarino.

Subunidad de arranque

- 25 La subunidad de arranque comprende un microrreactor adiabático de combustión catalítica de arranque.

Durante el arranque, humos calientes pasan a través del microrreactor de arranque donde se produce la combustión catalítica de etanol y oxígeno, precalentando el sistema

y generando calor para la vaporización de los reactivos necesarios en las primeras fases del arranque.

De forma preferente, dicho microrreactor comprende un catalizador basado en una mezcla de óxidos inorgánicos y metales nobles del grupo del platino (5-10% de la composición), capaz de generar calor para el arranque inicial mediante la combustión de etanol a temperaturas inferiores a los 300°C.

La figura 4 muestra una configuración del cartucho de WGS, COPROX/metanación, postcombustión y arrancador.

10

Subunidad de recuperación de calor

El sistema procesador de etanol comprende además una subunidad de recuperación de calor para optimizar la eficiencia energética del proceso global. De esta manera, se recupera el calor liberado en algunas etapas del proceso, empleándolo en otras donde el aporte de calor es necesario, por lo que el intercambio de calor se realiza directamente entre los propios fluidos del proceso. El sistema procesador de etanol es, por tanto, térmicamente autosuficiente, produciendo el vapor necesario para el proceso y autogestionando sus condensados. Sólo el exceso térmico se elimina mediante intercambio térmico con algún tipo de fluido refrigerante.

La subunidad de recuperación de calor comprende un conjunto de microintercambiadores y micromezcladores de calor distribuidos en las subunidades de reformado, afine y post-combustión. Por el término microintercambiadores debe entenderse una estructura metálica atravesada por canales micrométricos que permiten el intercambio térmico eficiente entre dos fluidos y/o su mezclado, cuando así requiera el sistema.

Según los procesos de intercambio térmico y/o mezclado que tiene lugar en la subunidad de recuperación de calor, se han desarrollado específicamente varios tipos de microintercambiadores que abarcan todas las necesidades del procesador de etanol de la invención, los cuales se describen a continuación:

30

A. Microintercambiador de alta temperatura (Tipo A)

Este microintercambiador está fabricado preferentemente por apilamiento de una serie de placas de una aleación de hierro, aluminio y cromo (por ejemplo Fecralloy®) o acero inoxidable atravesada por canales micrométricos con doble disposición de microcanales en flujo cruzado, que posibilita un intercambio térmico eficiente. Este tipo de intercambiador está soldado por difusión, para asegurar la resistencia de las uniones a altas temperaturas de operación ($> 450^{\circ}\text{C}$). La soldadura por difusión es un proceso en estado sólido resultado de la aplicación de presión y calor, generalmente en una atmosfera controlada, el tiempo suficiente para que ocurra la difusión y coalescencia de las interfases metálicas. Las temperaturas de operación suelen estar entre un 25-50% por debajo de la temperatura de fusión del material, asegurando de esta manera que la deformación plástica sea mínima. Este tipo de soldadura permite obtener un sellado completo de los intersticios del paquete de placas apiladas sin que se sellen los microcanales generados en la superficie de las placas metálicas. La configuración del microintercambiador tipo A se muestra en la Figura 5.

B. Microintercambiador de baja temperatura (Tipo B)

Este microintercambiador está fabricado preferentemente mediante el apilamiento de una serie de placas de una aleación de hierro, aluminio y cromo (por ejemplo FecralloyR) o acero inoxidable, atravesada por canales micrométricos con doble disposición de microcanales en flujo cruzado, que posibilita un intercambio térmico eficiente. Este tipo de intercambiador está soldado por soldadura laser perimetral, técnica que permite unir piezas metálicas por la acción de un haz de láser concentrado localmente, provocando la coalescencia de las superficies metálicas en contacto y uniéndolas al enfriarse. Esta técnica permite un compromiso entre las prestaciones de los equipos en condiciones menos exigentes ($T_{\text{operación}} < 450^{\circ}\text{C}$) y la economía para su fabricación y producción. La configuración del microintercambiador tipo B se muestra en la Figura 6.

C. Microintercambiador/mezclador de gas de proceso con etanol y agua de proceso (Tipo C)

Este microintercambiador está fabricado preferentemente con una aleación de hierro, aluminio y cromo (por ejemplo FecralloyR) o acero inoxidable, atravesada por canales

micrométricos con doble disposición de microcanales en flujo cruzado, que posibilita un mezclado e intercambio térmico eficiente. Este equipo se suelda por soldadura por difusión y su configuración se muestra en la Figura 7.

Así, en una realización particular, la subunidad de recuperación de calor comprende un primer microintercambiador de calor tipo A ubicado a la salida del reformador, que
5 permite reducir la temperatura del gas reformado hasta unas condiciones adecuadas para poder ser tratado en la subunidad de afine. Dicho primer microintercambiador se encuentra ubicado en el cartucho de la subunidad de reformado y reduce la temperatura del gas reformado mediante transferencia térmica con el agua de proceso (el agua que se
10 vaporiza en la etapa previa al pre-reformado). En este caso, la temperatura a la salida del microintercambiador de calor está fijada por un punto de consigna constante. Para ello, una válvula termo-estática regula la entrada de agua directamente con dicha temperatura.

La subunidad de recuperación de calor puede comprender además un segundo
15 microintercambiador de calor tipo B ubicado a la salida del microrreactor WGS que permite reducir la temperatura del gas de proceso hasta unas condiciones adecuadas para poder ser tratado en el microrreactor COPROX. Dicho segundo microintercambiador se encuentra ubicado dentro del cartucho de la subunidad de afine y reduce la temperatura del gas reformado mediante transferencia térmica con el etanol
20 que se vaporiza en la etapa previa al pre-reformado.

La subunidad de recuperación de calor incluye además un tercer microintercambiador de calor tipo B a la salida del microrreactor COPROx con el fin de adecuar la temperatura del gas de proceso a la requerida por el microrreactor de metanación (en caso de que éste esté presente) o por el sistema receptor aguas abajo del sistema
25 procesador de etanol, es decir, la pila de combustible. Dicho tercer microintercambiador se encuentra ubicado dentro del cartucho de la subunidad de afine y enfría el gas de proceso procedente del microrreactor COPROx precalentando el agua de proceso.

De forma preferente, cuando se utilizan dos o más microrreactores WGS dispuestos en serie, la subunidad de recuperación de calor incluye además microintercambiadores de
30 calor tipo A intermedios ubicados entre dichos microrreactores que permiten enfriar el gas procedente de los mismos precalentando y/o evaporando agua y/o etanol de proceso.

Dichos microintercambiadores se encuentran también ubicados dentro del cartucho de la subunidad de afinación.

De forma preferente, cuando se utilizan dos o más microrreactores COPROx dispuestos en serie, la subunidad de recuperación de calor incluye además microintercambiadores de calor intermedios tipo B ubicados entre dichos microrreactores que permiten enfriar el gas procedente de los mismos precalentando y/o evaporando agua y/o etanol de proceso. Dichos microintercambiadores se encuentran también ubicados dentro del cartucho de la subunidad de afinación.

En otra realización particular, la subunidad de recuperación de calor comprende además un cuarto microintercambiador de calor tipo A que vaporiza el etanol y un quinto microintercambiador de calor tipo A que vaporiza el agua de proceso (mencionados anteriormente y utilizados en la etapa previa al pre-reformado) mediante enfriamiento de los humos procedentes de la combustión de residuos del sistema de pila de combustible. Ambos microrreactores se encuentran ubicados en el cartucho de la subunidad de post-combustión.

En otra realización particular, la subunidad de intercambio de calor comprende además un micromezclador tipo C para el mezclado y sobrecalentamiento del agua y el etanol de proceso, mediante el enfriamiento de los humos procedentes de la combustión de residuos del sistema de pila de combustible. Dicho micromezclador se encuentra ubicado en el cartucho de la subunidad de post-combustión.

En otra realización particular, esta subunidad de recuperación de calor comprende además un sexto microintercambiador de calor tipo B que adecúa la temperatura del gas reformado a las condiciones requeridas por el sistema de pila de combustible y un séptimo microintercambiador de calor tipo B que adecúa la temperatura de los gases residuales a las condiciones requeridas por el sistema de eliminación de CO₂. Dicha adecuación de temperaturas se realiza mediante transferencia térmica con al menos un refrigerador con fluido refrigerante, tal como por ejemplo agua glicolada. Este enfriamiento tiene como consecuencia la condensación del agua contenida en el gas reformado hasta el punto de saturación, siendo esta agua recuperada para su reutilización en el proceso de reformado.

Como fluido de intercambio térmico, se puede utilizar también aceite térmico, tal como por ejemplo Terminol® o similar, dado que es estable hasta 400°C (en operación) y no desgasta ni los equipos ni las redes de tuberías, o agua de refrigeración que puede mezclarse con glicol para poder trabajar con bajas temperaturas de salida del agua.

5 En una realización preferente, el sistema procesador de etanol de la invención comprende:

a) una subunidad de reformado que comprende:

10 a.1) un microrreactor adiabático de pre-reformado o pre-reformador en el que el etanol se transforma catalíticamente en metano, hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono;

a.2) dos microrreactores isotermos de reformado o reformadores instalados en paralelo en los que el metano contenido en la corriente de gas pre-reformada obtenida en el microrreactor de pre-reformado se convierte catalíticamente en hidrógeno;

15 a.3) dos microrreactores adiabáticos de combustión catalítica instalados en paralelo que proporcionan la energía térmica requerida por cada uno de los microrreactores de reformado;

20 a.4) un primer microintercambiador de calor ubicado a la salida de los reformadores, donde dicho primer microintercambiador de calor permite reducir la temperatura del gas reformado hasta unas condiciones adecuadas para poder ser tratado en la subunidad de afine.

b) una subunidad de purificación o afine que comprende:

b.1) dos microrreactores adiabáticos o microrreactores WGS donde se efectúa una reacción de desplazamiento de gas en agua en presencia de un catalizador; y

25 b.2) tres microrreactores adiabáticos o microrreactores COPROx donde se efectúa una reacción de oxidación preferencial en presencia de un catalizador; y opcionalmente

b.3) un microrreactor adiabático de metanación donde se efectúa la metanación selectiva de monóxido de carbono en presencia de un catalizador;

- b.4) un segundo microintercambiador de calor ubicado a la salida del primer microrreactor WGS;
- b.5) un tercer microintercambiador de calor ubicado a la salida del segundo microrreactor WGS que permite reducir la temperatura del gas de proceso hasta
5 unas condiciones adecuadas para poder ser tratado en el primer microrreactor COPROX;
- b.6) un cuarto microintercambiador de calor ubicado a la salida del primer microrreactor COPROx;
- b.7) un quinto microintercambiador de calor ubicado a la salida del segundo
10 microrreactor COPROx;
- b.8) un sexto microintercambiador de calor ubicado a la salida del tercer microrreactor COPROx con el fin de adecuar la temperatura del gas de proceso a la requerida por el microrreactor de metanación;
- c) una subunidad de post-combustión que comprende:
- 15 c.1) un micoreactor adiabático donde se efectúa la combustión catalítica de los humos procedentes del reformado;
- c.2) un séptimo microintercambiador de calor que vaporiza el etanol de proceso mediante enfriamiento de los humos procedentes de la combustión de residuos del sistema de pila de combustible;
- 20 c.3) un octavo microintercambiador de calor que vaporiza el agua de proceso mediante enfriamiento de los humos procedentes de la combustión de residuos del sistema de pila de combustible; y
- c.4) un micromezclador donde se mezclan y sobrecalientan el etanol y el agua de proceso como paso previo a la entrada en el pre-reformador.
- 25 d) una subunidad de arranque que comprende, al menos, un microrreactor adiabático de combustión catalítica donde se efectúa la combustión de etanol con oxígeno para proporcionar la energía térmica requerida por los microrreactores de reformado;

donde cada una de las subunidades a), b), c) y d) se encuentra configurada en forma de un cartucho compacto.

En una realización preferente de la invención, y con el fin de cumplir con los requisitos de seguridad del submarino en lo concerniente a control de fugas, el sistema procesador de etanol incorpora además un microrreactor catalítico de fugas. Su misión es la de reducir hasta los niveles exigidos todas las posibles fugas que, en cualquier condición operativa, tanto normal como degradada, puedan ocasionarse en el interior del sistema procesador de etanol. Las fugas son conducidas por ventilación forzada al microrreactor catalítico de fugas.

10 Dicho microrreactor de fugas consiste en un microrreactor adiabático en el que se deposita, de forma preferente, un catalizador basado en una mezcla de óxidos inorgánicos y metales nobles del grupo del platino (5-10% de la composición), resistente a la desactivación por la presencia de altas cantidades de vapor de agua en la corriente gaseosa, y capaz de llevar a cabo la combustión total de los inquemados a 15 temperaturas inferiores a los 900°C.

En una realización particular, el sistema procesador de etanol de la invención comprende además una subunidad de gestión de fluidos que comprende: una bomba de etanol, una bomba de agua de proceso, una bomba de condensados de proceso, una soplante de alimentación de residuo catódico, una soplante de humos, un tanque de agua de proceso, un tanque de condensados de gas de proceso, un tanque de condensados de humos y un calderín de vapor de agua.

En una realización particular, el sistema procesador de etanol de la invención comprende además una subunidad de control de fugas que comprende: una soplante de alimentación forzada de fugas y un combustor catalítico de fugas.

25 El sistema procesador de etanol puede comprender además una subunidad de interconexión y alimentación eléctrica, así como una subunidad de mando y control.

De forma preferente, todas las subunidades del sistema procesador de etanol mencionadas previamente están montadas sobre bancada estructural común y soportes anti-vibratorios, haciendo así al sistema procesador de etanol un conjunto sólido y 30 transportable.

Procedimiento de reformado de etanol

En un aspecto adicional, la presente invención se dirige a un procedimiento para el reformado de etanol que comprende:

- 5 - una etapa de pre-reformado en la que el etanol se transforma catalíticamente en metano, hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono;
- una etapa posterior de reformado en la que el metano contenido en la corriente de gas pre-reformada obtenida en la etapa de pre-reformado se convierte catalíticamente en hidrógeno; y
- 10 - una etapa de afiné, donde el hidrógeno obtenido en la etapa de reformado es purificado para reducir el contenido de monóxido de carbono hasta niveles aceptables por el ánodo de una pila de combustible;

donde dichas etapas se llevan a cabo utilizando un sistema reformador de etanol como se ha definido previamente.

- 15 El procedimiento de reformado de etanol para producir una corriente rica en hidrógeno tiene lugar en dos etapas principales: la primera es el pre-reformado en el que, como se ha explicado anteriormente, el etanol se transforma catalíticamente en el pre-reformador formando metano e hidrógeno principalmente. La segunda etapa es el reformado, en la que el metano contenido en la corriente pre-reformada se convierte catalíticamente en
- 20 hidrógeno en el reformador.

Para alimentar el pre-reformador con los reactivos de proceso, agua y etanol, éstos pueden ser bombeados en estado líquido desde sus respectivos contenedores donde se encuentran almacenados, a uno o más evaporadores donde se precalientan y evaporan. En una realización particular, el etanol y el agua son calentados y evaporados de forma

- 25 independiente utilizando el cuarto y quinto microintercambiador de calor, respectivamente, mencionados anteriormente. Posteriormente, ambos reactivos son introducidos en un micromezclador, como el mencionado previamente, donde son mezclados en las dosis adecuadas y sobrecalentados hasta la temperatura de operación del pre-reformador. Como alternativa, se puede realizar una pre-mezcla de los reactivos

de proceso en estado líquido y posteriormente evaporarlos y sobrecalentarlos conjuntamente.

El calor requerido en la etapa de reformado es aportado por un combustor catalítico tal como se ha definido previamente. El calor generado por combustión se intercambia
5 directamente con el reformador. La combustión se controla por la temperatura en el reformador según la cantidad de comburente que se introduce en el mismo.

La corriente reformada obtenida tras el procedimiento de reformado de etanol se utiliza, tras su posterior purificación, para alimentar un sistema de pila de combustible.

En dicha realización, el combustor catalítico se alimenta con las corrientes de residuo
10 procedentes del sistema de pila de combustible que, mediante su combustión, aportan el calor requerido para las reacciones de reformado. Dichas corrientes de residuo recorren un camino en contracorriente respecto al gas en su proceso de reformado. Estas son:

- residuo de ánodo: esta corriente es una corriente combustible formada por hidrógeno y metano, exceptuando la parte utilizada en la producción de
15 electricidad en el sistema de pila de combustible, y otros gases inertes;
- residuo de cátodo: esta corriente es un comburente formado por oxígeno y agua principalmente.

La corriente de residuo del cátodo sale del sistema de pila de combustible a presión atmosférica, y para ser introducida de manera controlada en la etapa de combustión
20 catalítica es deseable incrementar su presión. Para ello, se utiliza un compresor que eleva la presión a la requerida por el proceso. Se pueden emplear para tal fin compresores de tipo rotativo, de uñas o de lóbulos de garra, que robustos y energéticamente eficientes.

En esta realización, el combustor es además capaz de quemar diferentes corrientes,
25 según la fase de operación. Por ejemplo, en estado estacionario u operación normal, la energía térmica generada procede fundamentalmente de la combustión de las corrientes del residuo anódico (comburente) y catódico (combustible) de la pila de combustible, alcanzándose así la temperatura adecuada en la zona de reformado, según demanda, asegurándose las correctas condiciones en el lado de reacción catalítica de reformado,

permitiendo así la maximización de producción de hidrógeno. Adicionalmente, suele ser necesario el aporte de una cantidad de oxígeno adicional.

El oxígeno adicional empleado como comburente, así como el oxígeno requerido por la pila de combustible, puede proceder de un tanque almacenador de oxígeno, no requiriéndose de esta manera el aporte de aire del exterior, permitiendo a este sistema ser incorporado en un sistema de propulsión independiente de aire.

Por su parte, durante el arranque, humos calientes pasan a través del microrreactor adiabático de combustión catalítica de arranque mencionado anteriormente, donde se produce la combustión del etanol con oxígeno, precalentando el sistema y generando calor para la vaporización de los reactivos necesarios en las primeras fases del arranque.

En el caso de mínimo funcionamiento del sistema procesador de etanol, que coincide con el estado de mínima carga del sistema y que corresponde con una producción de gas de reformado en cantidad suficiente para enviar a la pila el 25% del hidrógeno en estado estacionario, se queman las corrientes de residuo de la pila y parte del gas de reformado.

Durante la reacción de reformado se producen cantidades significativas de monóxido de carbono como subproducto. El sistema de pila de combustible requiere que el contenido de dicho compuesto en la alimentación de la pila sea menor de 20 ppm, por lo que se hace necesaria la incorporación de etapas adicionales de purificación que permiten reducir el contenido de monóxido de carbono a concentraciones mínimas aceptables por el ánodo de la pila de combustible.

Por ello, el procedimiento de reformado de etanol comprende además un proceso de afinación o purificación o reducción de la concentración de monóxido de carbono que a su vez comprende:

- una reacción de desplazamiento de gas en agua (denominada de aquí en adelante reacción de WGS) realizada en el microrreactor WGS, en la que parte del monóxido de carbono contenido en la corriente reformada reacciona catalíticamente con el agua contenida en la misma corriente formando dióxido de carbono e hidrógeno;
- una reacción de oxidación preferencial de monóxido de carbono con oxígeno realizada en el microrreactor COPROx; y opcionalmente

- una reacción de metanación selectiva de monóxido de carbono en presencia de un catalizador.

La reacción de WGS se realiza en el microrreactor WGS descrito anteriormente. Para ello, la corriente de gas reformado procedente del reformador se hace pasar previamente por el primer microintercambiador de calor ubicado a la salida del reformador con el fin de alcanzar la temperatura óptima de reacción de WGS. Dicho primer microintercambiador de calor enfría la corriente de gas de reformado mediante transferencia térmica evaporando agua de proceso tal como se ha descrito anteriormente. En este caso, la temperatura a la salida del microintercambiador de calor está fijada por un punto de consigna constante. Para ello, una válvula termo-estática regula la entrada de agua directamente con dicha temperatura.

La reacción de WGS es una reacción muy favorable para el proceso global dado que, al mismo tiempo que se reduce la concentración de monóxido de carbono en el gas de reformado, se produce también hidrógeno. Se trata de una reacción exotérmica por lo que está favorecida a bajas temperaturas.

Con el fin de contrarrestar el aumento de temperatura que se produce en el microrreactor de WGS debido a la reacción exotérmica producida, el gas de proceso se enfría en el segundo microintercambiador ubicado a la salida del microrreactor WGS, lo que permite reducir la temperatura del gas de proceso hasta unas condiciones adecuadas para poder ser tratado en la reacción de oxidación preferencial COPROx. Dicho segundo microintercambiador reduce la temperatura del gas reformado mediante transferencia térmica con el etanol que se vaporiza en la etapa previa al pre-reformado.

De forma preferente, la etapa de reacción de WGS se realiza utilizando dos microrreactores de WGS dispuestos en serie. En este caso, para contrarrestar el aumento de temperatura que se produce en el primer microrreactor de WGS, el gas de proceso se enfría en un microintercambiador de calor intermedio antes de ser introducido en el segundo microrreactor de WGS. Dicho microintercambiador de calor ubicado entre ambos microrreactores de WGS enfría el gas procedente del primer microrreactor de WGS precalentando el agua de proceso.

Tras la reacción de WGS, se logra reducir el contenido de monóxido de carbono a una concentración de aproximadamente 0.30% en volumen (base seca), siendo todavía muy superior a las necesidades de integración con el sistema de pila de combustible.

Para seguir reduciendo aún más el contenido de monóxido de carbono se efectúa de forma preferente una reacción de oxidación selectiva del monóxido de carbono con oxígeno para proporcionar dióxido de carbono. Dicha reacción se efectúa en el microrreactor COPROx mencionado anteriormente. Esta reacción requiere la inyección o atomización intermedia de oxígeno para favorecer la selectividad hacia el CO y no hacia el H₂.

- 10 De forma preferente, para la realización de esta etapa de oxidación preferencial:
- se utiliza un catalizador altamente selectivo a la oxidación de monóxido de carbono, con el fin de evitar al máximo la oxidación de hidrógeno para formar agua;
 - se efectúa un control riguroso de la temperatura dado que se debe trabajar a una temperatura que favorezca esta reacción en detrimento de la formación de agua;
 - se efectúa una dosificación precisa de oxígeno para reducir al máximo la oxidación de hidrógeno.

También en este caso, el oxígeno requerido en la reacción de oxidación selectiva puede proceder de un tanque almacenador de oxígeno.

20 Con el fin de adecuar la temperatura del gas de proceso a la requerida por el reactor de metanación o por el sistema receptor del mismo aguas abajo del sistema procesador de etanol, dicho gas de proceso se hace pasar por el tercer microintercambiador de calor ubicado a la salida de dicho microrreactor COPROx. Dicho tercer microintercambiador enfría el gas de proceso procedente del microrreactor COPROx precalentando el agua de proceso.

De forma preferente, la etapa de reacción de oxidación selectiva se realiza utilizando dos o más microrreactores COPROx dispuestos en serie, más preferentemente tres microrreactores COPROx dispuestos en serie, en cuyo caso, y para contrarrestar el aumento de temperatura que se produce en los distintos microrreactores COPROx, el gas de proceso se enfría en microintercambiadores de calor intermedios ubicados entre

dichos microrreactores COPROx que permiten enfriar el gas procedente de los mismos precalentando el agua de proceso.

Para reducir aún más el contenido de monóxido de carbono de la corriente procedente de la reacción de WGS, se puede efectuar una reacción de metanación selectiva de monóxido de carbono. Dicha reacción de metanación se lleva a cabo en el
5 microrreactor de metanación mencionado previamente.

La corriente de salida tras el proceso de purificación presenta así una calidad adecuada para integrarse y alimentarse a sistemas de pilas de combustible, en particular a pilas de combustible del tipo de membrana de intercambio protónico de ánodo abierto.

10 Mediante el procedimiento descrito, se recupera el calor liberado en algunas etapas del proceso (reformado, WGS y COPROx), empleándolo en otras donde el aporte de calor es necesario (evaporación del etanol y agua de partida). El intercambio de calor se realiza directamente entre los propios fluidos de proceso. Además, se reutilizan las corrientes de residuo procedentes del sistema de pila de combustible que, mediante su
15 combustión catalítica, aportan el calor necesario para producir las reacciones químicas de reformado de etanol.

Así, el etanol utilizado como reactivo de partida se evapora en el cuarto microintercambiador de calor mediante el calor aportado por el enfriamiento del gas de proceso que entra en el microrreactor de oxidación preferencial COPROx, así como por
20 el enfriamiento de los humos procedentes de la combustión de residuos del sistema de pila de combustible.

Por su parte, el agua utilizada como reactivo de partida se evapora en el quinto intercambiador de calor mediante transferencia térmica con el gas de proceso caliente que sale del reformador, así como por el enfriamiento de los humos procedentes de la
25 combustión de residuos del sistema de pila de combustible, y se precalienta mediante transferencia térmica con el gas de proceso que sale del microrreactor COPROx, así como, en su caso, con el gas de proceso que sale de los microintercambiadores de calor intermedios ubicados entre los microrreactores de WGS y COPROx.

Finalmente, el sistema finaliza la adecuación de la temperatura del gas reformado a las
30 condiciones requeridas por el sistema de pila de combustible mediante transferencia térmica con un fluido refrigerante, tal como por ejemplo agua glicolada. Este

enfriamiento tiene como consecuencia la condensación del agua contenida en el gas reformado hasta el punto de saturación, siendo este agua recuperada en un tanque separador de condensados para su reutilización en el proceso de reformado.

Los humos y combustibles no quemados procedentes del combustor catalítico de la subunidad de reformado son preferiblemente eliminados de forma segura y controlada. Para tal fin, se emplea un microrreactor adiabático de post-combustión ubicado en la subunidad de post-combustión donde se finaliza la combustión de estos gases mediante las reacciones de combustión mencionadas previamente.

Los humos todavía calientes procedentes de estas reacciones se enfrían preferiblemente mediante intercambio térmico con un fluido refrigerante, tal como por ejemplo agua glicolada, lo que provoca la condensación del agua contenida en los mismos que se separa y se lleva a un tanque separador de condensados para su reutilización en el proceso de reformado.

Finalmente, y de forma preferente, los humos fríos son comprimidos y aspirados por una soplante de humos que incrementa su presión hasta la requerida por el sistema donde se produce la eliminación de CO₂.

Un esquema representativo del proceso global de reformado de etanol se muestra en la figura 8.

En un aspecto adicional, el sistema procesador definido previamente se puede incorporar en cualquier vehículo de motor propulsado por un sistema de pila de combustible. No obstante, debido a la compacidad del sistema particularmente descrito y a su diseño en forma de subunidades desmontables, así como a la posible administración de oxígeno procedente de tanques de almacenamiento, es particularmente adecuada para su integración en sistemas de propulsión independiente de aire, en particular en un submarino.

Modo de realización de la invención

En este ejemplo de realización se describe un procedimiento para el reformado de bioetanol que utiliza un sistema procesador de etanol configurado en subunidades compactas como se ha definido previamente y que comprende un reformador de etanol

doble, dos reactores de WGS y tres reactores COPROx, además de un sistema de recuperación de calor y de eliminación de humos, y que se encuentra acoplado a un sistema de pila de combustible.

El sistema de alimentación de bioetanol y agua de proceso se muestra en la figura 9.

- 5 El bioetanol de partida en estado de líquido se impulsa mediante una bomba (1) a dos microintercambiadores de calor situados en paralelo:
 - en el primero de estos microintercambiadores de calor (2) se vaporiza el bioetanol mediante el calor aportado por el enfriamiento del gas de proceso que entra en el primero de los microrreactores COPROx. Dicho microintercambiador
- 10 de calor está instalado dentro de la subunidad de afiné;
 - en el segundo de los microintercambiadores de calor (3) se vaporiza el bioetanol mediante el enfriamiento de los humos procedentes de la combustión de residuos del sistema de pila de combustible. Este microintercambiador de calor está instalado dentro de la subunidad de post-combustión.
- 15 El control de caudal de bioetanol se realiza, según las necesidades del proceso, mediante un reciclo de caudal tras la bomba, que permite dar flexibilidad al sistema.

Durante la fase de arranque, el bioetanol se bombea a un arrancador, dispuesto en el cartucho de la subunidad de arranque donde se realiza la combustión con oxígeno para precalentar los diferentes dispositivos del sistema procesador de etanol de la invención.
- 20 Por su parte, el agua de proceso se encuentra almacenada en un tanque (4). A dicho tanque llega el agua procedente del sistema de pila de combustible y el agua condensada procedente del tanque separador vertical de condensados. En este tanque se realiza además la desgasificación de los gases disueltos que hayan podido quedar atrapados en el líquido durante la condensación y enfriamiento.
- 25 La desgasificación se realiza principalmente mediante dos etapas: en la primera el agua se hace pasar a través de un lecho que distribuye el agua facilitando la desorción de los gases disueltos y se finaliza mediante la inyección de oxígeno en el fondo del tanque. En la segunda etapa, los gases procedentes de la inyección más los gases disueltos recuperados atraviesan un aireador, que elimina las posibles gotas de líquido arrastradas
- 30 durante el proceso.

El agua de proceso desgasificada se impulsa mediante una bomba (5) alimentando inicialmente a tres precalentadores. El control del caudal de agua se realiza mediante un reciclo de caudal que permite dar flexibilidad al sistema.

Los precalentadores de agua funcionan en paralelo, están instalados en el cartucho de la subunidad de afine y son:

- un precalentador o microintercambiador de calor (6) donde el agua se precalienta mediante el calor aportado por el enfriamiento del gas de proceso que entra en el segundo microrreactor COPROx;
- un segundo precalentador o microintercambiador de calor (7) donde el agua se precalienta mediante el calor aportado por el enfriamiento del gas de proceso que entra en el tercer microrreactor COPROx;
- un tercer precalentador o microintercambiador de calor (8) donde el agua se precalienta mediante el calor aportado por el enfriamiento del gas de proceso que sale del tercer microrreactor COPROx.

A continuación, el agua así precalentada se mezcla y homogeneiza y se distribuye en dos evaporadores o microintercambiadores de calor instalados en paralelo:

- en el primero de estos microintercambiadores de calor (9), el agua de proceso se evapora mediante transferencia térmica con el gas de proceso caliente que sale de los reformadores. Este microintercambiador de calor está instalado dentro del cartucho de la subunidad de reformado;
- en el segundo de estos microintercambiadores de calor (10), el agua de proceso se evapora mediante transferencia térmica con los humos procedentes de la combustión de residuos del sistema de pila de combustible. Este microintercambiador de calor está incluido dentro del cartucho de la subunidad de post-combustión.

El vapor de agua de proceso se envía posteriormente a la línea de proceso para ser mezclada y sobrecalentada con el bioetanol en el micromezclador ubicado en el cartucho de la subunidad de post-combustión, para más tarde alimentar con esta mezcla al reformador.

El sistema de reformado y combustión se muestra en la figura 10.

La mezcla de reactivos (bioetanol y agua) sobrecalentada en el micromezclador (11) ubicado en la subunidad de post-combustión se introduce en la subunidad de reformado donde se pre-reforma en el microrreactor de pre-reformado o pre-reformador (12) y se reforma en dos microrreactores de reformado (o reformadores) (13) ubicados en paralelo que se calientan por transferencia de calor con dos combustores catalíticos (14) que queman los residuos del sistema de pila de combustible en contracorriente con la línea de proceso.

En el pre-reformador se alimenta la corriente de reactivos gaseosa procedente del micromezclador transformándola catalíticamente en una corriente rica en metano e hidrógeno.

El gas de proceso procedente del pre-reformador se distribuye idénticamente entre los dos reformadores instalados en paralelo donde se calientan instantáneamente aprovechando el calor de combustión generado en los dos combustores catalíticos.

La combustión en los combustores catalíticos se controla por la temperatura en los reformadores según la cantidad de comburente (oxígeno y residuo catódico) que se introducen en los combustores a través de la soplante (15).

En una etapa posterior al arranque en la que se empieza a producir gas de reformado, se quema el gas de reformado a través de dos bypass.

En regimen estacionario, se queman principalmente las corrientes del residuo del ánodo y del cátodo aunque es necesario el aporte de una pequeña cantidad de oxígeno adicional.

El residuo del ánodo, procedente de la pila de combustible, se introduce en la subunidad de reformado en la primera zona de combustión de cada uno de los combustores a partes iguales. El residuo del cátodo se comprime a través de una soplante y se inyecta en la zona de combustión de cada microrreactor por control de temperatura en los reformadores del proceso. Para evitar que la temperatura en los combustores se dispare, en todos los estados de operación se puede alimentar CO₂ de atemperación procedente del reciclado de humos.

La corriente de reformado procedente de ambos reformadores se envía a continuación a la subunidad de afine después de adecuar su temperatura en un microintercambiador de

calor (16). Dicho intercambiador de calor se encuentra integrado dentro de la subunidad de reformado y enfría la corriente de gas de reformado mediante transferencia térmica, evaporando agua de proceso tal como se ha descrito previamente.

Para conseguir reducir el contenido de monóxido de carbono hasta valores inferiores a
5 20 ppm, el sistema procesador de etanol incorpora una subunidad de afine que incluye un tren de microrreactores en serie constituidos por dos microrreactores de WGS, tres microrreactores COPROx y un microrreactor de metanación.

Un diagrama del proceso de afine se muestra en la figura 11.

La corriente de gas de reformado enfriada se alimenta al primer microrreactor de WGS
10 (24), donde el monóxido de carbono reacciona catalíticamente con el vapor de agua contenido en la propia corriente de reformado para formar dióxido de carbono e hidrógeno.

Para contrarrestar el aumento de temperatura que se produce en el primer microrreactor (24) de WGS, el gas de proceso se enfría en un microintercambiador de calor (29)
15 mediante transferencia térmica, precalentando el agua de proceso antes de ser introducido en el segundo microrreactor de WGS (25).

En dicho segundo microrreactor de WGS (25) se efectúa una nueva reacción catalítica del monóxido de carbono con el agua contenida en el gas de proceso. Se consigue de esta forma que a la salida de estos dos microrreactores, el contenido de monóxido de
20 carbono en el gas reformado sea de aproximadamente 0.30% en volumen en base seca.

El gas de proceso caliente que sale del segundo microrreactor de WGS (25) debido a la reacción exotérmica, se enfría en un microintercambiador de calor (30) mediante transferencia térmica, calentando el bioetanol de partida.

Los dos microintercambiadores de calor (29, 30) empleados en la reacción de WGS se
25 encuentran incluidos en la subunidad de afine.

La concentración de monóxido de carbono a la salida de los microrreactores de WGS no es lo suficientemente baja como para ser enviada al sistema de pila de combustible. Para seguir reduciendo aún más el contenido de monóxido de carbono se dispone de tres microrreactores COPROx en serie cuyo funcionamiento se basa en la oxidación

selectiva del monóxido de carbono para proporcionar dióxido de carbono, evitando, en la medida de lo posible, la destrucción de hidrógeno.

La corriente de salida del segundo microrreactor de WGS se alimenta al primer microrreactor COPROx (26) tras haber sido enfriada.

- 5 El gas de proceso a la salida de este primer microrreactor COPROx (26) se alimenta al segundo microrreactor COPROx (27) tras haberse enfriado en un microintercambiador de calor (31) ubicado dentro de la subunidad de afine.

Igualmente, el gas de proceso pasa por el tercer y último microrreactor COPROx (28) tras haberse enfriado en un microintercambiador de calor (32) ubicado dentro de la
10 subunidad de afine.

Los microrreactores COPROx empleados tienen cada uno dos lechos con inyecciones de oxígeno intermedias, de forma que se optimiza al máximo la selectividad requerida hacia el monóxido de carbono y no hacia el hidrógeno.

El oxígeno gaseoso que se adiciona en estas reacciones procede de un tanque
15 almacenador de oxígeno.

Los microintercambiadores de calor (31, 32) intermedios a los microrreactores con tecnología COPROx están instalados directamente dentro de la subunidad de afine para limitar las pérdidas térmicas e incrementar la seguridad en el proceso, obteniéndose así la disminución de volumen requerida para el sistema procesador de bioetanol.

- 20 El gas de proceso pasa por el microrreactor de metanación selectiva (36) tras haberse enfriado en un microintercambiador de calor (33) ubicado dentro de la subunidad de afine.

El microintercambiador (31) ubicado entre el primer y segundo microrreactor COPROx (26 Y 27, respectivamente) enfría la corriente que sale del primer microrreactor
25 COPROx (26) hasta la temperatura adecuada a la siguiente etapa catalítica mediante transferencia térmica precalentando el agua de proceso.

El microintercambiador (32) ubicado entre el segundo y tercer microrreactor COPROx (27 Y 28, respectivamente) enfría la corriente que sale del segundo microrreactor COPROx (27) hasta la temperatura adecuada a la siguiente etapa catalítica mediante
30 transferencia térmica precalentando el agua de proceso.

Finalmente, y con el objetivo de adecuar la temperatura del gas de proceso a la requerida por el sistema de pila de combustible, el gas reformado pasa por un condensador (34), donde se reduce su temperatura, condensando agua mediante transferencia térmica con agua glicolada como fluido refrigerante. Este enfriamiento
5 tiene como consecuencia la condensación de parte del agua contenida en el gas hasta el punto de saturación.

Este agua se recupera en un tanque separador (35) para ser reutilizada en el proceso. Este tanque es un tanque vertical donde el líquido contenido en la corriente de proceso se recupera por gravedad. Además, dispone de un aireador, donde se finaliza la
10 separación de las gotas de líquido que puedan ser arrastradas por el gas en circulación.

Por su parte, los humos y combustibles no quemados procedentes de la subunidad de reformado se introducen en la subunidad de post-combustión, donde finaliza su combustión y se enfrían en los microintercambiadores de calor (19, 20), transmitiendo su calor al proceso según las necesidades del sistema.

15 Así, dichos humos y combustibles se introducen en un microrreactor adiabático de post-combustión (17). En dicho microrreactor, se introducen además los gases comburentes procedentes del residuo del cátodo de la pila, mediante una soplante (15), y el oxígeno de aporte si es necesario, de manera controlada para conseguir que la combustión sea estequiométrica y no haya residuos ni oxígeno en los humos finales. Esto se consigue
20 mediante una serie de analizadores de alta precisión instalados aguas abajo de la subunidad de post-combustión que regulan la inyección de comburente.

Para controlar la temperatura de combustión y evitar que ésta se dispare provocando puntos calientes que puedan afectar a la integridad y correcto funcionamiento de los microrreactores de combustión, se dispone de una inyección de agua de atemperación
25 en este microrreactor de combustión, en caso de que los métodos de atemperación por CO₂ del resto de combustores no sean suficientes.

Los humos todavía calientes se enfrían mediante intercambio térmico con agua glicolada en un microintercambiador de calor (18), que provoca la condensación del agua contenida en los humos que se separa en un tanque separador (21) por gravedad.
30 Debido a que los condensados de este tanque trabajan a presiones muy bajas, éstos

deben ser impulsados mediante una bomba (23) para ser reintroducidos en el sistema. Para ello, se dispone de un control de nivel en el tanque.

Finalmente, los humos fríos son comprimidos por una soplante (22) que aspira los humos del sistema de combustión elevando su presión a la requerida por el sistema de
5 eliminación de CO₂. Estos humos fríos y secos además son en parte puenteados para introducirlos en el sistema de atemperación de la combustión mediante CO₂.

Las prestaciones del sistema procesador de bioetanol son las siguientes:

- 1) Consumo específico máximo de oxígeno: 0.237 Kg/KWh
- 2) Consumo específico máximo de bioetanol: 0.327 Kg/KWh
- 10 3) Máxima producción de gas de hidrógeno: 0.073 Kg/KWh
- 4) Mínima producción de gas de hidrógeno: 0.018 Kg/KWh
- 5) No requiere alimentación continua de agua de proceso
- 6) Autoconsumo eléctrico (estado estacionario): 15 kW
- 7) Composición y caudal del gas de reformado final (estado estacionario):

15

Compuesto	Kg/h	Peso Molec. (g/mol)	Moles/h	Nl/h	%
O ₂	0,0	32,0	0,0	0,0	0,0
C ₂ H ₅ OH	0,0	46,0	0,0	0,0	0,0
H ₂ O	11,0	18,0	611,1	13688,9	3,9
CO	0,0	28,0	0,0	0,0	0,0
CO ₂	169,0	48,0	3520,8	78866,7	22,7
CH ₄	6,0	16,0	375,0	8400,0	2,4
H ₂	22,0	2,0	11000,0	246400,0	70,9

8) Composición y caudal del gas de residuo a SECO_2 (estado estacionario):

Compuesto	Kg/h	Peso Molec. (g/mol)	Moles/h	NI/h	%
O_2	0,0	32,0	0,0	0,0	0,0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,0	46,0	0,0	0,0	0,0
H_2O	8,0	18,0	444,4	9955,6	10,5
CO	0,0	28,0	0,0	0,0	0,0
CO_2	181,0	48,0	3770,8	84466,7	89,5
CH_4	0,0	16,0	0,0	0,0	0,0
H_2	0,0	2,0	0,0	0,0	0,0

9) Volumen: 10 m^3

REIVINDICACIONES

1. Un sistema procesador de etanol integrado en un sistema de propulsión independiente de aire basado en una pila de combustible, donde dicho sistema procesador de etanol comprende:
 - 5 a) una subunidad de reformado que comprende:
 - a.1) un microrreactor adiabático de pre-reformado o pre-reformador en el que el etanol se transforma catalíticamente en metano, hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono;
 - a.2) al menos un microrreactor isoterma de reformado o reformador en el que el metano contenido en la corriente de gas pre-reformada obtenida en el
10 microrreactor de pre-reformado se convierte catalíticamente en hidrógeno; y
 - a.3) al menos un microrreactor adiabático de combustión catalítica que proporciona la energía térmica requerida por el reformador;
 - b) una subunidad de purificación o afinación que comprende:
 - 15 b.1) al menos, un microrreactor adiabático o microrreactor WGS donde se efectúa una reacción de desplazamiento de gas en agua en presencia de un catalizador; y
 - b.2) al menos, un microrreactor adiabático o microrreactor COPROx donde se efectúa una reacción de oxidación preferencial en presencia de un catalizador;
20 y opcionalmente
 - b.3) un microrreactor adiabático de metanación donde se efectúa la metanación selectiva de monóxido de carbono en presencia de un catalizador;
 - c) una subunidad de post-combustión que comprende un microrreactor adiabático donde se efectúa la combustión catalítica de los humos procedentes del
25 reformado;
 - d) una subunidad de arranque que comprende, al menos, un microrreactor adiabático de combustión catalítica donde se efectúa la combustión de etanol con oxígeno para proporcionar la energía térmica requerida por el microrreactor de reformado; y

e) una subunidad de recuperación de calor;

donde cada una de las subunidades a), b), c) y d) se encuentra configurada en forma de un cartucho compacto;

5 y donde la subunidad de recuperación de calor comprende un conjunto de microintercambiadores y micromezcladores distribuidos en las subunidades a), b) y c).

2. Sistema procesador de etanol según reivindicación 1, donde los distintos microrreactores definidos en la reivindicación 1 comprenden un catalizador de base platino o un metal noble de la familia del platino, estando dicho catalizador soportado sobre un óxido inorgánico, depositado homogéneamente sobre un sustrato metálico.
10
3. Sistema procesador de etanol según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde los distintos microrreactores definidos en la reivindicación 1 están fabricados con una aleación de hierro, aluminio y cromo y acero inoxidable.
- 15 4. Sistema procesador de etanol según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el etanol a reformar es bioetanol.
5. Sistema procesador de etanol según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la subunidad de reformado comprende un reformador que comprende:
 - 20 a.1) un microrreactor adiabático de pre-reformado en el que el etanol se transforma catalíticamente en metano, hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono;
 - a.2) dos microrreactores isoterms de reformado instalados en paralelo en los que el metano contenido en la corriente de gas pre-reformada obtenida en el microrreactor de pre-reformado se convierte catalíticamente en hidrógeno; y
 - 25 a.3) dos microrreactores adiabáticos de combustión catalítica instalados en paralelo que proporcionan la energía térmica requerida por cada uno de los microrreactores de reformado.
6. Sistema procesador de etanol según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la subunidad de afine comprende:

- b.1) al menos, un microrreactor adiabático o microrreactor GWS donde se efectúa una reacción de desplazamiento de gas en agua en presencia de un catalizador;
- b.2) al menos, un microrreactor adiabático o microrreactor COPROx donde se efectúa una reacción de oxidación preferencial en presencia de un catalizador; y
- b.3) un microrreactor adiabático de metanación donde se efectúa la metanación selectiva de monóxido de carbono en presencia de un catalizador.
7. Sistema procesador de etanol según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la subunidad de recuperación de calor comprende:
- un primer microintercambiador de calor ubicado a la salida del reformador, donde dicho primer microintercambiador de calor permite reducir la temperatura del gas reformado hasta unas condiciones adecuadas para poder ser tratado en la subunidad de afine;
 - un segundo microintercambiador de calor ubicado a la salida del microrreactor WGS, donde dicho segundo microintercambiador de calor permite reducir la temperatura del gas de proceso hasta unas condiciones adecuadas para poder ser tratado en el microrreactor COPROX;
 - un tercer microintercambiador de calor a la salida del microrreactor COPROx con el fin de adecuar la temperatura del gas de proceso a la requerida por el microrreactor de metanación o por el sistema receptor aguas abajo del sistema procesador de etanol;
 - un cuarto microintercambiador de calor que vaporiza el etanol de proceso ubicado en la subunidad de post-combustión;
 - un quinto microintercambiador de calor que vaporiza el agua de proceso ubicado en el cartucho de la subunidad de post-combustión;
 - un micromezclador para el mezclado y sobrecalentamiento del agua y el etanol de proceso, ubicado en el cartucho de la subunidad de post-combustión.

8. Un sistema procesador de etanol según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde:
- la subunidad de reformado comprende además un microintercambiador de calor ubicado a la salida del reformador, donde dicho primer microintercambiador de calor permite reducir la temperatura del gas reformado hasta unas condiciones adecuadas para poder ser tratado en la subunidad de afine.
 - la subunidad de afine comprende además:
 - a) un microintercambiador de calor ubicado a la salida del microrreactor WGS que permite reducir la temperatura del gas de proceso hasta unas condiciones adecuadas para poder ser tratado en el microrreactor COPROX;
 - b) un microintercambiador de calor ubicado a la salida del microrreactor COPROx, con el fin de adecuar la temperatura del gas de proceso a la requerida por el sistema de pila de combustible o por el microrreactor de metanación;
 - la subunidad de post-combustión comprende además:
 - c) un micro intercambiador de calor que vaporiza el etanol de proceso mediante enfriamiento de los humos procedentes de la combustión de residuos del sistema de pila de combustible;
 - d) un microintercambiador de calor que vaporiza el agua de proceso mediante enfriamiento de los humos procedentes de la combustión de residuos del sistema de pila de combustible; y
 - e) un micromezclador donde se mezclan y sobrecalientan el etanol y el agua de proceso como paso previo a la entrada en el pre-reformador.
9. Sistema procesador de etanol según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la subunidad de afine comprende:
- dos microrreactores adiabáticos o microrreactores WGS donde se efectúa una reacción de desplazamiento de gas en agua en presencia de un catalizador;
 - tres microrreactores adiabáticos o microrreactores COPROx donde se efectúa una reacción de oxidación preferencial en presencia de un catalizador; y

- un microrreactor adiabático de metanación donde se efectúa la metanación selectiva de monóxido de carbono en presencia de un catalizador.
10. Sistema procesador de etanol según reivindicaciones 7 y 9, donde la subunidad de recuperación de calor comprende además un microintercambiador de calor ubicado
5 entre los dos microrreactores WGS y otros dos microintercambiadores de calor ubicados entre los microrreactores COPROX, donde dichos microintercambiadores de calor se encuentran dentro de la subunidad de afine.
11. Sistema procesador de etanol integrado en un sistema de propulsión independiente de aire basado en una pila de combustible, donde dicho sistema procesador de
10 etanol comprende:
- a) una subunidad de reformado que comprende:
- a.1) un microrreactor adiabático de pre-reformado o pre-reformador en el que el etanol se transforma catalíticamente en metano, hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono;
- 15 a.2) dos microrreactores isotermos de reformado o reformadores instalados en paralelo en los que el metano contenido en la corriente de gas pre-reformada obtenida en el microrreactor de pre-reformado se convierte catalíticamente en hidrógeno;
- a.3) dos microrreactores adiabáticos de combustión catalítica instalados en
20 paralelo que proporcionan la energía térmica requerida por cada uno de los microrreactores de reformado;
- a.4) un primer microintercambiador de calor ubicado a la salida de los reformadores, donde dicho primer microintercambiador de calor permite reducir la temperatura del gas reformado hasta unas condiciones adecuadas
25 para poder ser tratado en la subunidad de afine.
- b) una subunidad de purificación o afine que comprende:
- b.1) dos microrreactores adiabáticos o microrreactores WGS donde se efectúa una reacción de desplazamiento de gas en agua en presencia de un catalizador; y

- b.2) tres microrreactores adiabáticos o microrreactores COPROx donde se efectúa una reacción de oxidación preferencial en presencia de un catalizador; y opcionalmente
- 5 b.3) un microrreactor adiabático de metanación donde se efectúa la metanación selectiva de monóxido de carbono en presencia de un catalizador;
- b.4) un segundo microintercambiador de calor ubicado a la salida del primer microrreactor WGS;
- 10 b.5) un tercer microintercambiador de calor ubicado a la salida del segundo microrreactor WGS que permite reducir la temperatura del gas de proceso hasta unas condiciones adecuadas para poder ser tratado en el primer microrreactor COPROx;
- b.6) un cuarto microintercambiador de calor ubicado a la salida del primer microrreactor COPROx;
- 15 b.7) un quinto microintercambiador de calor ubicado a la salida del segundo microrreactor COPROx;
- b.8) un sexto microintercambiador de calor ubicado a la salida del tercer microrreactor COPROx con el fin de adecuar la temperatura del gas de proceso a la requerida por el microrreactor de metanación;
- 20 c) una subunidad de post-combustión que comprende:
- c.1) un microrreactor adiabático donde se efectúa la combustión catalítica de los humos procedentes del reformado;
- c.2) un séptimo microintercambiador de calor que vaporiza el etanol de proceso mediante enfriamiento de los humos procedentes de la combustión de residuos del sistema de pila de combustible;
- 25 c.3) un octavo microintercambiador de calor que vaporiza el agua de proceso mediante enfriamiento de los humos procedentes de la combustión de residuos del sistema de pila de combustible; y

c.4) un micromezclador donde se mezclan y sobrecalientan el etanol y el agua de proceso como paso previo a la entrada en el pre-reformador.

- d) una subunidad de arranque que comprende, al menos, un microrreactor adiabático de combustión catalítica donde se efectúa la combustión de etanol con oxígeno para proporcionar la energía térmica requerida por los microrreactores de reformado;

donde cada una de las subunidades a), b), c) y d) se encuentra configurada en forma de un cartucho compacto.

12. Un procedimiento para el reformado de etanol que comprende:

- 10 - una etapa de pre-reformado en la que el etanol se transforma catalíticamente en metano, hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono;
- una etapa posterior de reformado en la que el metano contenido en la corriente de gas pre-reformada obtenida en la etapa de pre-reformado se convierte catalíticamente en hidrógeno; y
- 15 - una etapa de afine, donde el hidrógeno obtenido en la etapa de reformado es purificado para reducir el contenido de monóxido de carbono hasta niveles aceptables por el ánodo de una pila de combustible,

donde dichas etapas se llevan a cabo utilizando un sistema reformador de etanol como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

20 13. Procedimiento según reivindicación 12, donde la etapa de afine comprende:

- una reacción de desplazamiento de gas en agua realizada en un microrreactor WGS, en la que parte del monóxido de carbono contenido en la corriente reformada reacciona catalíticamente con el agua contenida en la misma corriente formando dióxido de carbono e hidrógeno;
- 25 - una reacción de oxidación preferencial del monóxido de carbono con oxígeno realizada en un microrreactor COPROx; y
- una reacción de metanación selectiva de monóxido de carbono.

14. Un sistema de generación de energía que comprende un sistema procesador de etanol integrado en un sistema de propulsión independiente de aire basado en una pila de combustible como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 5 15. Un vehículo de motor propulsado por un sistema de generación de energía, donde dicho sistema de generación de energía comprende un sistema procesador de etanol integrado en un sistema de propulsión independiente de aire basado en una pila de combustible como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
16. Vehículo según reivindicación 15, que es un submarino.

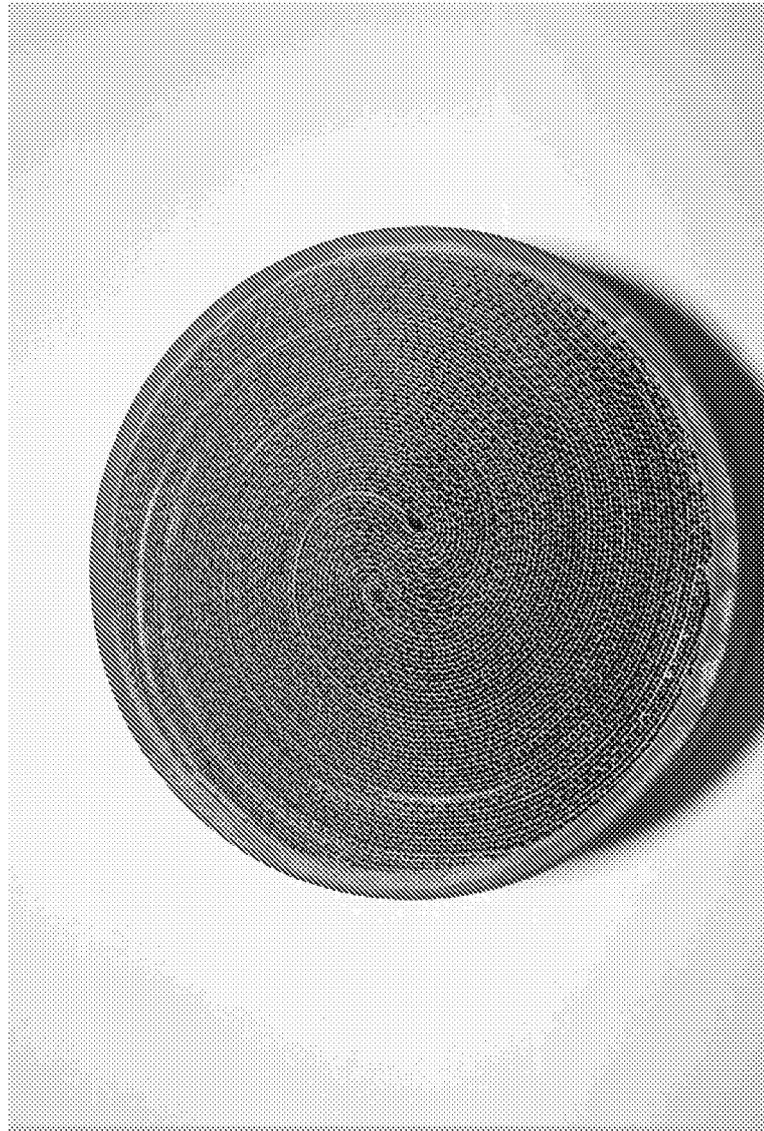


Figura 1

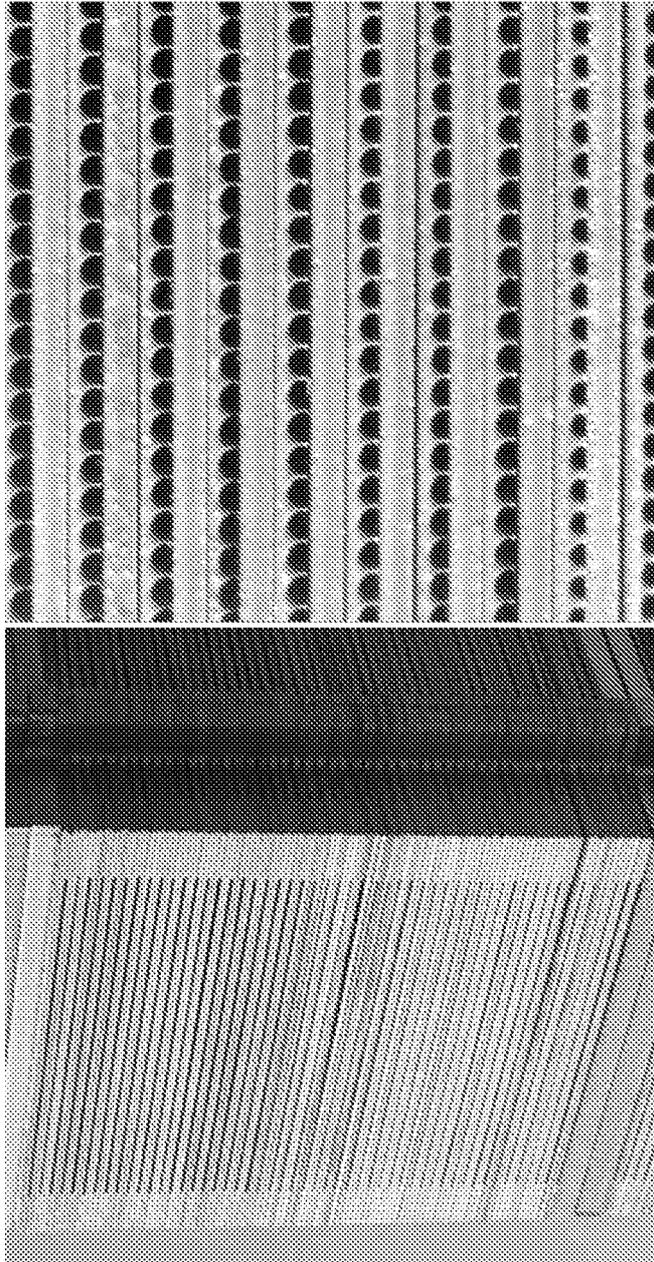


Figura 2

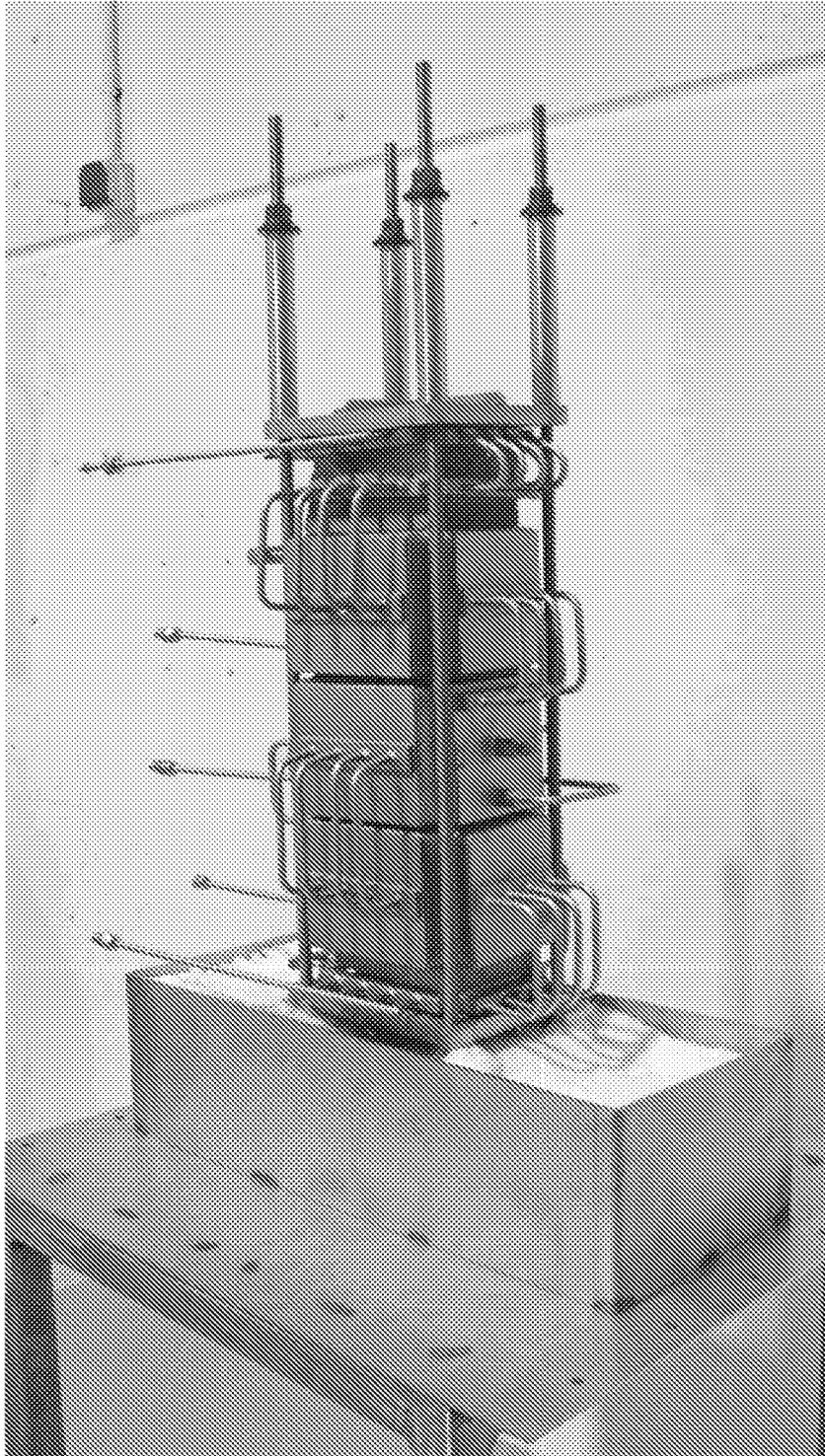


Figura 3

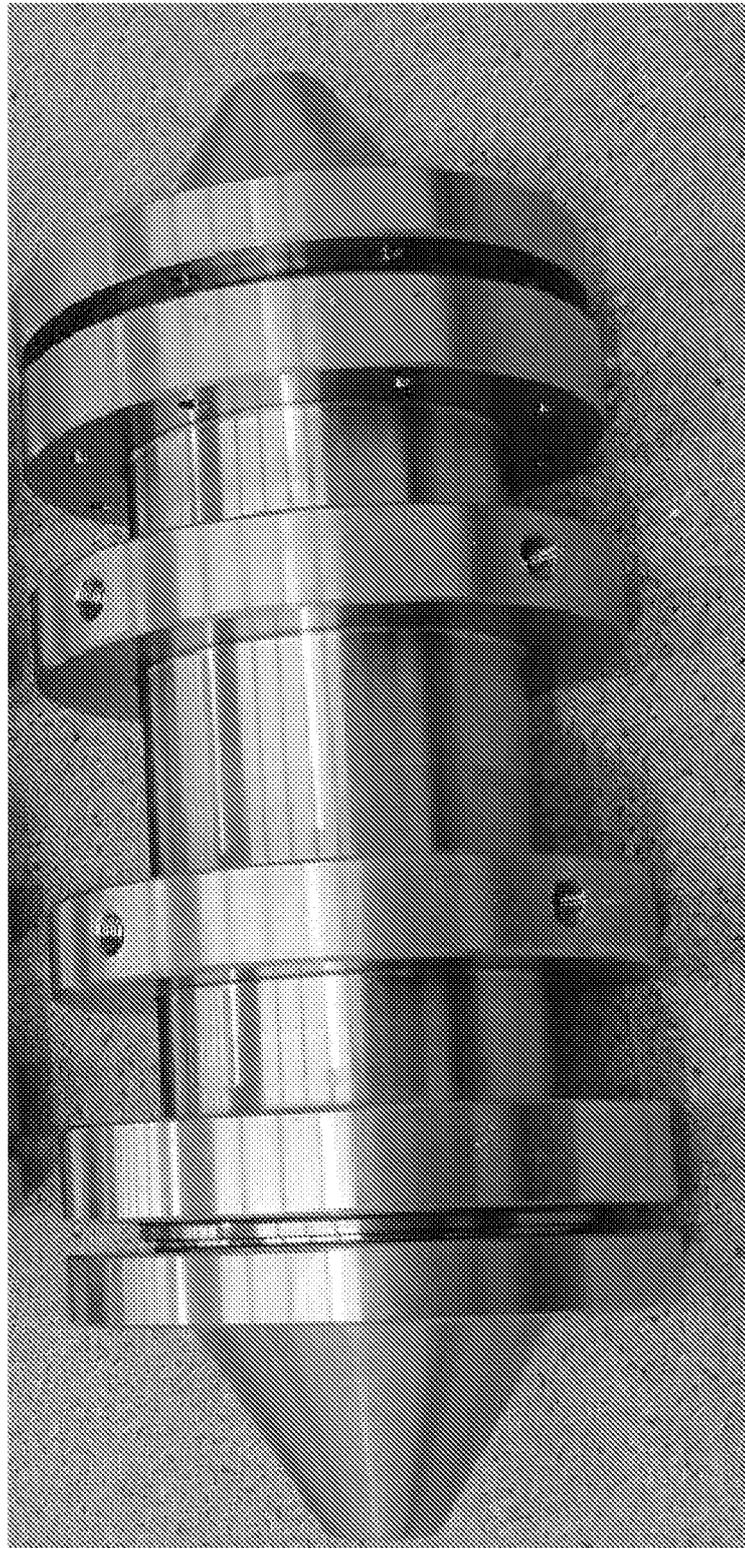


Figura 4



Figura 5

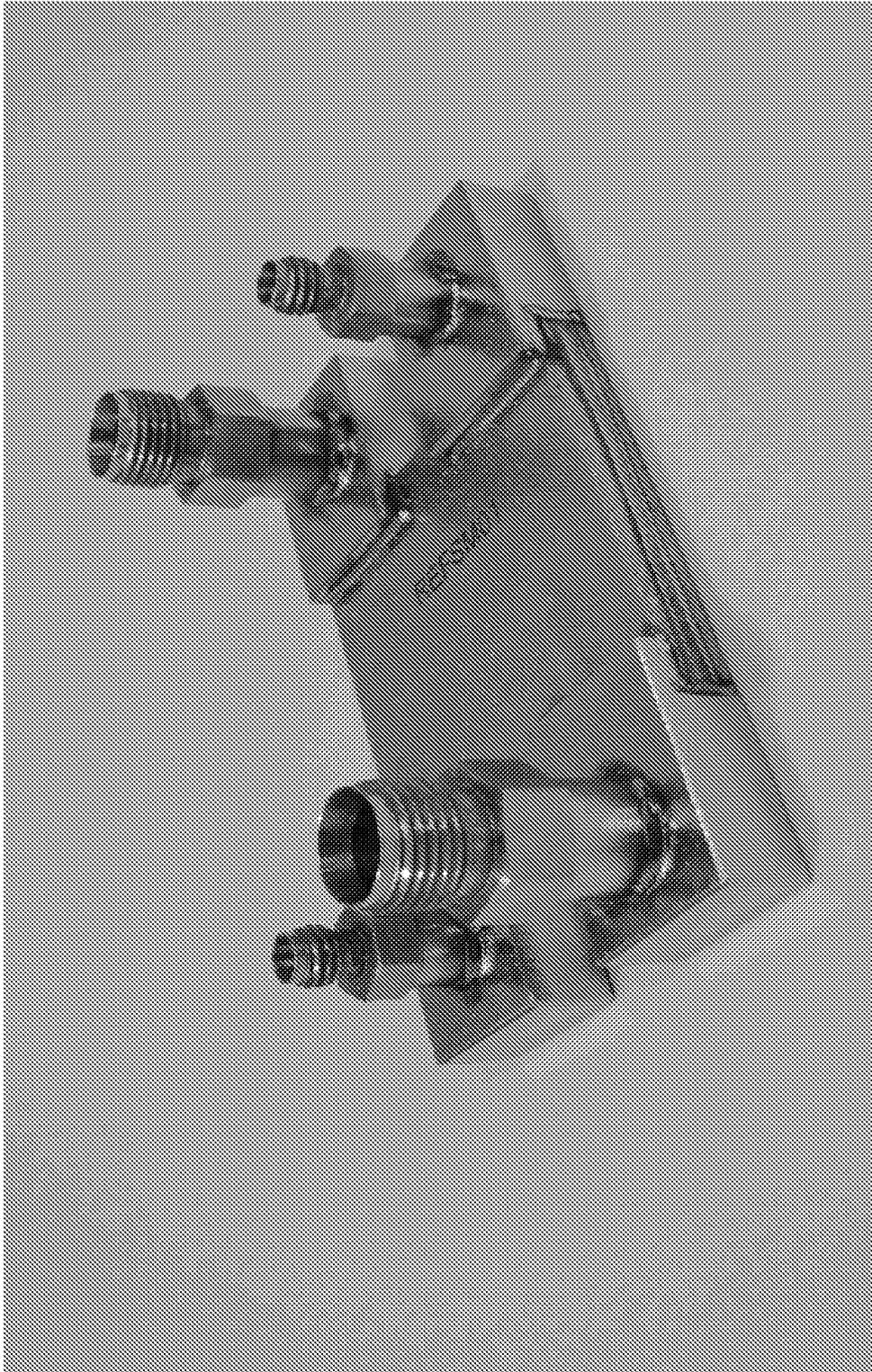


Figura 6

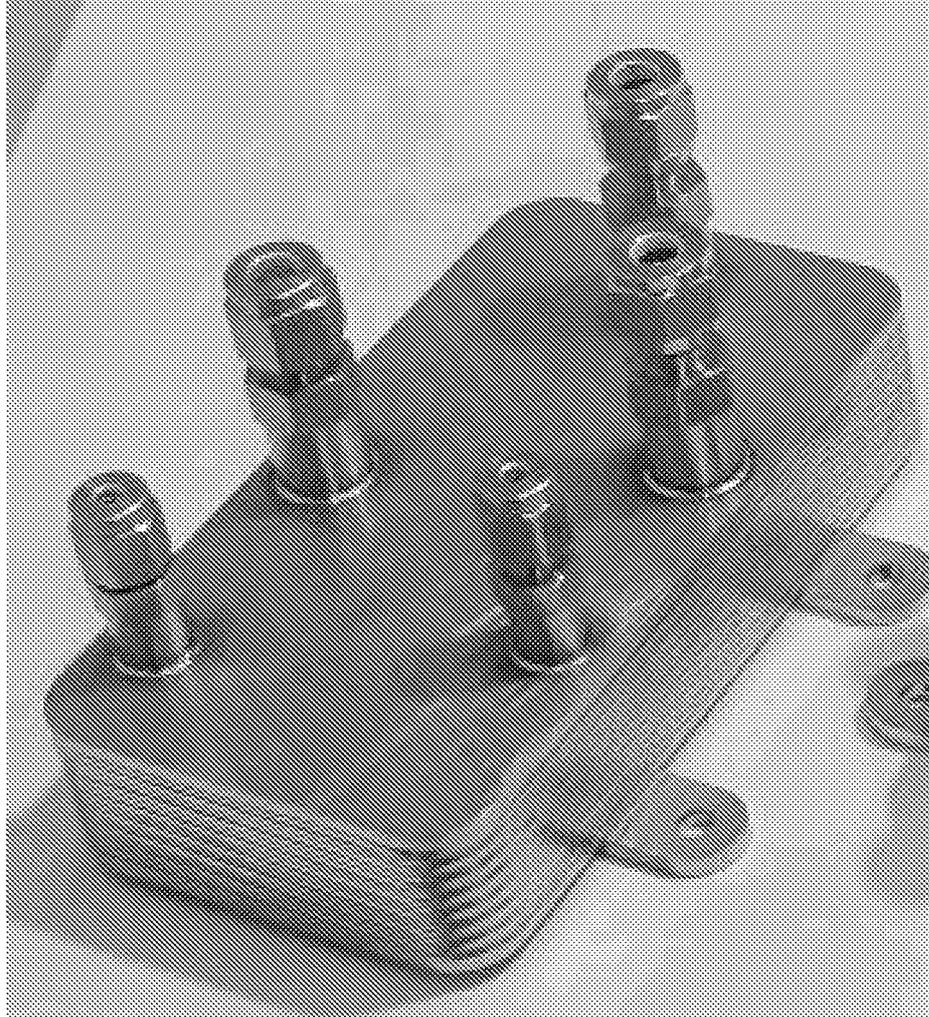


Figura 7

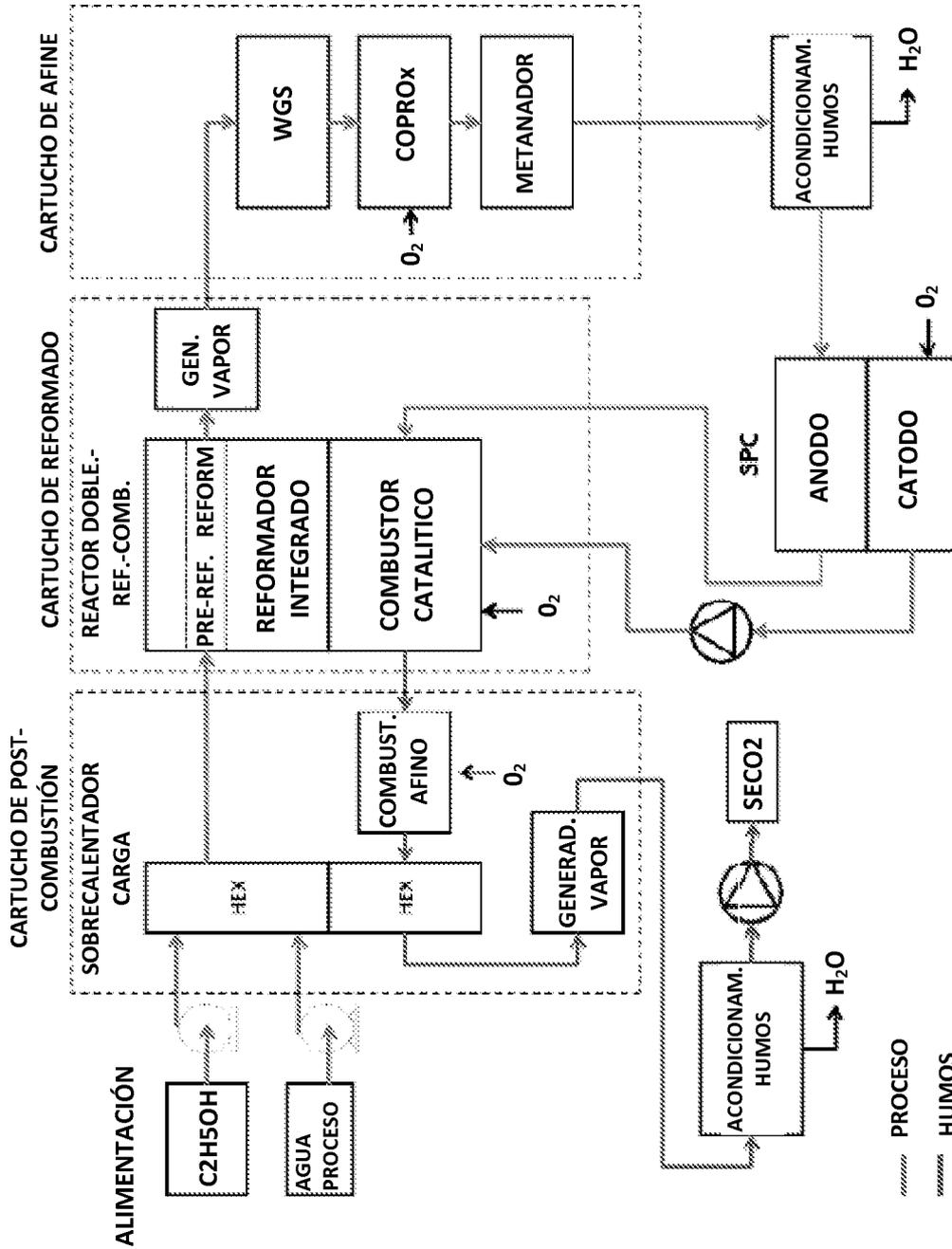


Figura 8

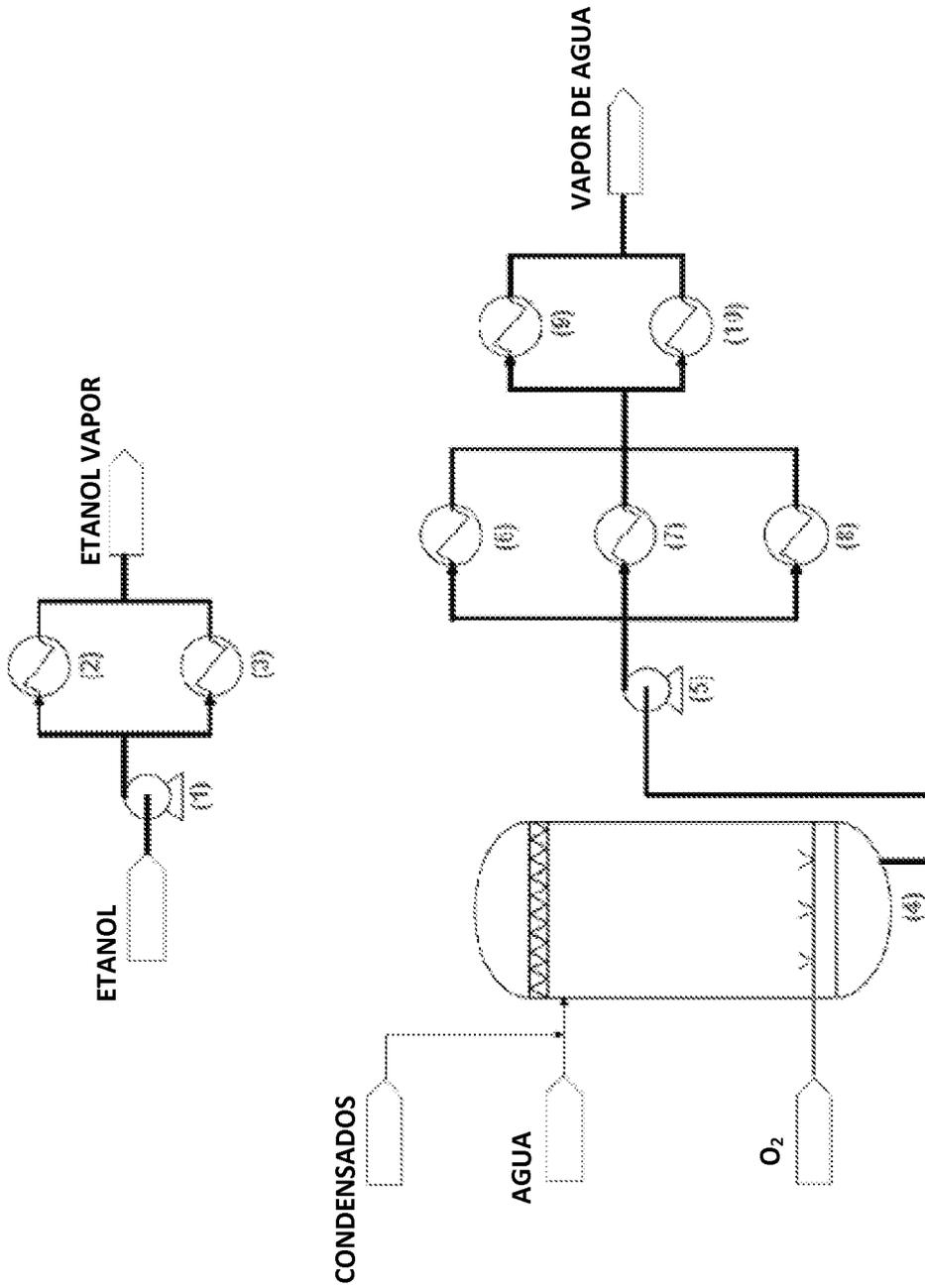


Figura 9

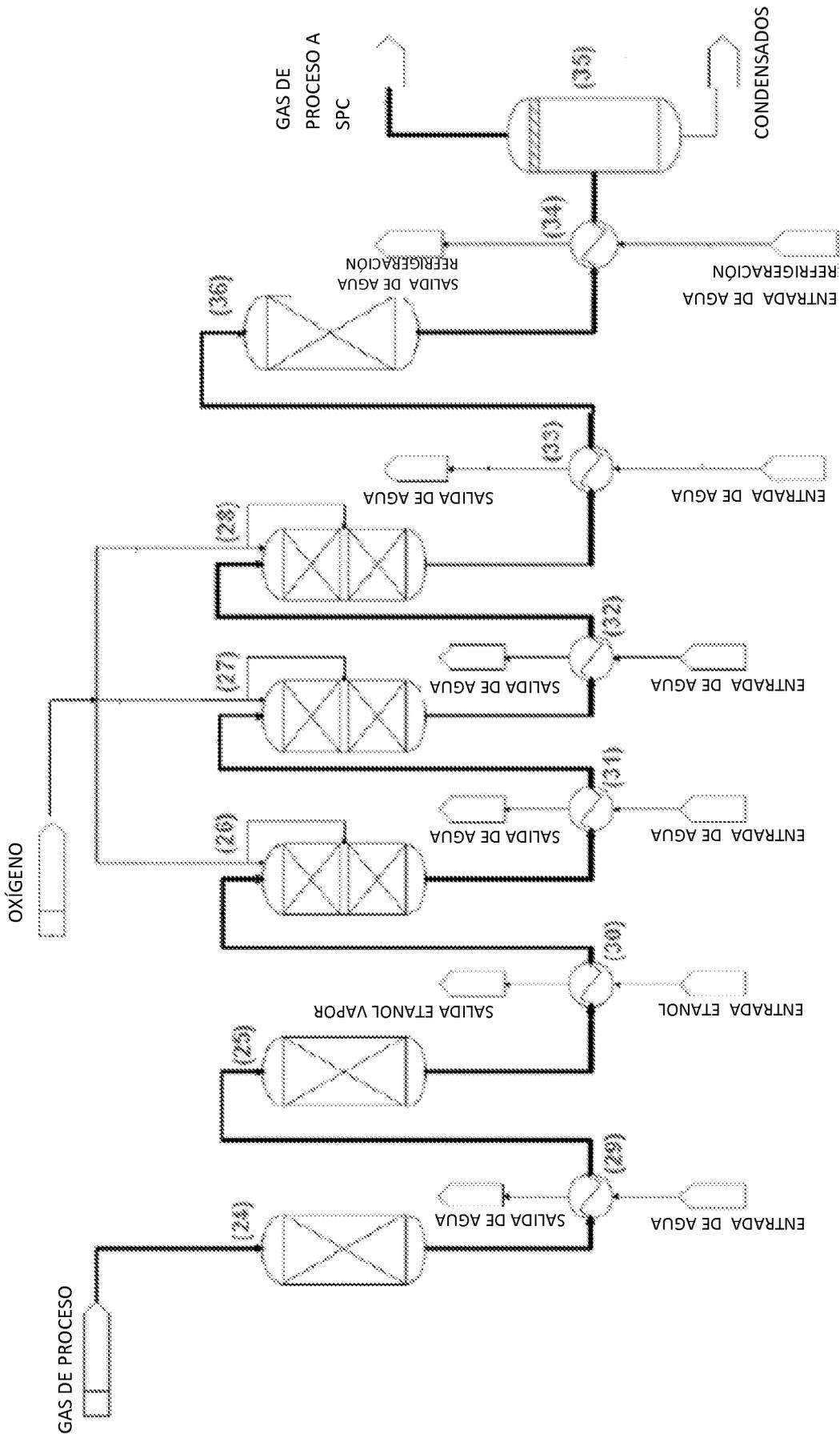


Figura 11

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ES2011/070790

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B3/32 C01B3/48 C01B3/58 B01J19/00 H01M8/06

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01M C01B B01J

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados) **EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data**

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
A	<p>ROSTRUP-NIELSEN J R: "CONVERSION OF HYDROCARBONS AND ALCOHOLS FOR FUEL CELLS", PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE, GB, vol. 3, no. 3, 1 Febrero 2001 (2001-02-01), pages 283-288, XP001036344, ISSN: 1463-9076, DOI: DOI:10.1039/B0046600 Section "3. Conversion of alcohols" Section "4. Systems" Figuras 6,9</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	1-16

En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

<p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).</p> <p>"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p>	<p>"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.</p> <p>"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.</p> <p>"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p>
--	--

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional
21 Marzo 2012	05/04/2012

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional	Funcionario autorizado
N° de fax	N° de teléfono

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ES2011/070790

C (continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
A	<p>JOENSEN F ET AL: "Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol. 105, no. 2, 20 March 2002 (2002-03-20), pages 93-99, XP004344340, ISSN: 0378-7753, DOI: DOI:10.1016/S0378-7753(01)00939-9 the whole document</p> <p>-----</p>	1-16
A	<p>HOTZA D ET AL: "Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil", INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., BARKING, GB, vol. 33, no. 19, 1 October 2008 (2008-10-01), pages 4915-4935, XP025466434, ISSN: 0360-3199, DOI: DOI:10.1016/J.IJHYDENE.2008.06.028 [retrieved on 2008-09-07] page 4924, left-hand column, line 6 - line 30</p> <p>-----</p>	1-16
A	<p>US 2006/156627 A1 (BRANTLEY JENNIFER E [US] ET AL) 20 July 2006 (2006-07-20) the whole document</p> <p>-----</p>	1-16
A	<p>US 6 063 515 A (EPP DANNY G [CA] ET AL) 16 May 2000 (2000-05-16) the whole document</p> <p>-----</p>	1-16
A	<p>US 2007/122667 A1 (KELLEY RICHARD H [US]) 31 May 2007 (2007-05-31) cited in the application the whole document</p> <p>-----</p>	1-16
A	<p>US 2010/028737 A1 (BAYAZITOGU YILDIZ [US] ET AL) 4 February 2010 (2010-02-04) the whole document</p> <p>-----</p>	1-16
A	<p>WO 2009/130197 A2 (BASF SE [DE]; HATSCHER STEPHAN [DE]; FEHREN THORSTEN VON [DE]; HOELZLE) 29 October 2009 (2009-10-29) page 3, line 13 - line 40 claim 1</p> <p>-----</p>	1-16
A	<p>EP 1 808 327 A1 (ROSSI CLAUDIO [IT]) 18 July 2007 (2007-07-18) cited in the application the whole document</p> <p>-----</p>	1-16
	<p>-----</p> <p>-/--</p>	

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ES2011/070790

C (continuación).	DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES	
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
A	FR 2 795 339 A1 (PEUGEOT CITROEN AUTOMOBILES SA [FR]) 29 December 2000 (2000-12-29) cited in the application the whole document -----	1-16
A	US 2004/043263 A1 (TAKEYAMA KEISHI [JP] ET AL) 4 March 2004 (2004-03-04) paragraphs [0033], [0034], [0127], [0128], [0135]; figure 1 -----	1-16
A	US 2006/057058 A1 (DAHL SOREN [DK] ET AL DAHL SOEREN [DK] ET AL) 16 March 2006 (2006-03-16) paragraphs [0001], [0036]; figure 2 claims 1,12 -----	1-16

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/ES2011/070790

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006156627	A1	20-07-2006	US 2006156627 A1	20-07-2006
			US 2010047139 A1	25-02-2010

US 6063515	A	16-05-2000	Ninguno	

US 2007122667	A1	31-05-2007	Ninguno	

US 2010028737	A1	04-02-2010	Ninguno	

WO 2009130197	A2	29-10-2009	EP 2285737 A2	23-02-2011
			JP 2011521900 A	28-07-2011
			KR 20110008253 A	26-01-2011
			US 2011036012 A1	17-02-2011
			WO 2009130197 A2	29-10-2009

EP 1808327	A1	18-07-2007	Ninguno	

FR 2795339	A1	29-12-2000	BR 0006833 A	07-08-2001
			EP 1109621 A1	27-06-2001
			FR 2795339 A1	29-12-2000
			JP 2003503295 A	28-01-2003
			WO 0100320 A1	04-01-2001

US 2004043263	A1	04-03-2004	JP 3941632 B2	04-07-2007
			JP 2004091218 A	25-03-2004
			US 2004043263 A1	04-03-2004

US 2006057058	A1	16-03-2006	Ninguno	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/ES2011/070790

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01B3/32 C01B3/48 C01B3/58 B01J19/00 H01M8/06 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M C01B B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ROSTRUP-NIELSEN J R: "CONVERSION OF HYDROCARBONS AND ALCOHOLS FOR FUEL CELLS", PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE, GB, vol. 3, no. 3, 1 February 2001 (2001-02-01), pages 283-288, XP001036344, ISSN: 1463-9076, DOI: DOI:10.1039/B0046600 Section "3. Conversion of alcohols" Section "4. Systems" figures 6,9 ----- -/--	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>		<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
21 March 2012	05/04/2012	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Harf-Bapin, E	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/ES2011/070790

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JOENSEN F ET AL: "Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol. 105, no. 2, 20 March 2002 (2002-03-20), pages 93-99, XP004344340, ISSN: 0378-7753, DOI: DOI:10.1016/S0378-7753(01)00939-9 the whole document	1-16
A	HOTZA D ET AL: "Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil", INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., BARKING, GB, vol. 33, no. 19, 1 October 2008 (2008-10-01), pages 4915-4935, XP025466434, ISSN: 0360-3199, DOI: DOI:10.1016/J.IJHYDENE.2008.06.028 [retrieved on 2008-09-07] page 4924, left-hand column, line 6 - line 30	1-16
A	US 2006/156627 A1 (BRANTLEY JENNIFER E [US] ET AL) 20 July 2006 (2006-07-20) the whole document	1-16
A	US 6 063 515 A (EPP DANNY G [CA] ET AL) 16 May 2000 (2000-05-16) the whole document	1-16
A	US 2007/122667 A1 (KELLEY RICHARD H [US]) 31 May 2007 (2007-05-31) cited in the application the whole document	1-16
A	US 2010/028737 A1 (BAYAZITOGU YILDIZ [US] ET AL) 4 February 2010 (2010-02-04) the whole document	1-16
A	WO 2009/130197 A2 (BASF SE [DE]; HATSCHER STEPHAN [DE]; FEHREN THORSTEN VON [DE]; HOELZLE) 29 October 2009 (2009-10-29) page 3, line 13 - line 40 claim 1	1-16
A	EP 1 808 327 A1 (ROSSI CLAUDIO [IT]) 18 July 2007 (2007-07-18) cited in the application the whole document	1-16
	-/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/ES2011/070790

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 795 339 A1 (PEUGEOT CITROEN AUTOMOBILES SA [FR]) 29 December 2000 (2000-12-29) cited in the application the whole document -----	1-16
A	US 2004/043263 A1 (TAKEYAMA KEISHI [JP] ET AL) 4 March 2004 (2004-03-04) paragraphs [0033], [0034], [0127], [0128], [0135]; figure 1 -----	1-16
A	US 2006/057058 A1 (DAHL SOREN [DK] ET AL DAHL SOEREN [DK] ET AL) 16 March 2006 (2006-03-16) paragraphs [0001], [0036]; figure 2 claims 1,12 -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/ES2011/070790

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006156627 A1	20-07-2006	US 2006156627 A1 US 2010047139 A1	20-07-2006 25-02-2010

US 6063515 A	16-05-2000	NONE	

US 2007122667 A1	31-05-2007	NONE	

US 2010028737 A1	04-02-2010	NONE	

WO 2009130197 A2	29-10-2009	EP 2285737 A2 JP 2011521900 A KR 20110008253 A US 2011036012 A1 WO 2009130197 A2	23-02-2011 28-07-2011 26-01-2011 17-02-2011 29-10-2009

EP 1808327 A1	18-07-2007	NONE	

FR 2795339 A1	29-12-2000	BR 0006833 A EP 1109621 A1 FR 2795339 A1 JP 2003503295 A WO 0100320 A1	07-08-2001 27-06-2001 29-12-2000 28-01-2003 04-01-2001

US 2004043263 A1	04-03-2004	JP 3941632 B2 JP 2004091218 A US 2004043263 A1	04-07-2007 25-03-2004 04-03-2004

US 2006057058 A1	16-03-2006	NONE	
