

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 980 332**

51 Int. Cl.:

**F17C 5/02**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.09.2019 PCT/FR2019/052232**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.04.2020 WO20074801**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2019 E 19794612 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2024 EP 3864335**

54 Título: **Procedimiento e instalación para el almacenamiento y la distribución de hidrógeno licuado**

30 Prioridad:

**09.10.2018 FR 1859328**

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

**30.09.2024**

73 Titular/es:

**L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR  
L'ETUDE ETL'EXPLOITATION DES PROCEDES  
GEORGES CLAUDE (100.0%)  
75, Quai d'Orsay  
75007 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**ALLIDIERES, LAURENT y  
DE SOUZA SILVA, RENAN LUIS**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 980 332 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento e instalación para el almacenamiento y la distribución de hidrógeno licuado

La invención se refiere a un procedimiento y a una instalación de almacenamiento y distribución de hidrógeno licuado. Un procedimiento de este tipo se conoce a partir del documento DE102010047300A1.

- 5 Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento para llenar un tanque de hidrógeno líquido, por ejemplo, un tanque móvil de un semirremolque, comprendiendo el procedimiento una primera etapa de transferencia de una primera cantidad de hidrógeno líquido al tanque desde una primera fuente de hidrógeno líquido que comprende un licuefactor de hidrógeno, estando prevista la primera cantidad de hidrógeno líquido para reducir la temperatura y la presión en el tanque.
- 10 Debido a su densidad, en especial, se prefiere el hidrógeno líquido al hidrógeno gaseoso cuando se deben transportar grandes cantidades de producto a largas distancias.
- Otra ventaja del hidrógeno líquido está relacionada con su densidad y la gran capacidad de almacenamiento en una estación de servicio de hidrógeno para vehículos de pila de combustible. Una temperatura de  $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$  (20 K) elimina de hecho todas las impurezas (sólidas a esta temperatura) del gas, lo que optimiza el funcionamiento de las pilas de combustible.
- 15 Por otro lado, debido a la baja densidad del hidrógeno líquido (70 g/l) en comparación con el agua, la presión disponible por altura hidrostática es baja, lo que dificulta el bombeo, y la baja temperatura puede provocar pérdidas por evaporación bastante importantes durante las transferencias de líquido.
- De hecho, los sistemas de carga de camiones y los tanques de las plantas de licuefacción de hidrógeno pueden provocar pérdidas de hasta el 15 % de la producción (por ejemplo, una pérdida del 0,2 % del tanque, una pérdida del 5 % debido a la «evaporación instantánea» en la válvula de llenado del tanque y una pérdida del 10 % en el camión).
- 20 Estas pérdidas por evaporación pueden, por supuesto, recuperarse, recalentarse, comprimirse después del almacenamiento y reinyectarse en el licuefactor. Esto se esquematiza en la figura 1, que representa una instalación que comprende una unidad 4 de almacenamiento para almacenar el líquido producido. El hidrógeno se produce a partir de una fuente 2 de hidrógeno gaseoso que se licua en un licuefactor 3 antes de transferirse a la unidad 4 de almacenamiento. El gas de vaporización (ebullición) puede extraerse de una unidad que comprenda, por ejemplo, en serie, un calentador 5, un tanque 6 de compensación (por ejemplo, isobárico) y un elemento 7 de compresión. El gas recuperado y comprimido puede admitirse en la entrada del licuefactor 3 para volver a licuarse y reintroducirse en la unidad 4 de almacenamiento.
- 25 Por ejemplo, el hidrógeno líquido producido por el licuefactor 3 alimenta la unidad 4 de almacenamiento (por ejemplo, dimensionado para una autonomía de varios días de consumo para compensar un fallo del licuefactor) a una presión comprendida entre, por ejemplo, 105 kPa y 500 kPa (1,05 bar abs y 5 bar abs).
- Convencionalmente, el hidrógeno líquido producido está en el punto de burbuja a la presión de almacenamiento debido al diseño convencional de las unidades de licuefacción de hidrógeno, en que se utiliza el ciclo de hidrógeno de Claude, donde la licuefacción se lleva a cabo a través de una válvula de efecto Joule Thompson.
- 35 El tanque 8 llega a la estación de carga con un pequeño porcentaje volumétrico de hidrógeno líquido (por ejemplo, alrededor del 5 %), presurizado (por ejemplo, entre 300 kPa y 1000 kPa [3 bar abs y 10 bar abs]) y estratificado con un techo gaseoso caliente (con temperaturas que pueden alcanzar los  $-173\text{ }^{\circ}\text{C}$  [100 K]). Todas las paredes internas del tanque 8 pueden estar también «calientes» (normalmente a la misma temperatura que el líquido con el que está en contacto).
- 40 Los tanques 8 pueden llenarse por gravedad, pero esto no permite un llenado rápido debido a la baja densidad del líquido. El llenado también puede llevarse a cabo por diferencia de presión (presión de almacenamiento 4 superior a la presión del tanque 8, en especial, una diferencia de presión comprendida entre 30 kPa y 100 kPa (300 mbar y 1 bar), dependiendo de la velocidad de llenado deseada, lo que provoca un flujo durante la comunicación del fluido).
- 45 Estas pérdidas de carga tienen el efecto de vaporizar parte del líquido (pérdidas de presión singulares en las válvulas o los accidentes, o pérdidas de carga en la línea).
- Además, el contacto del hidrógeno procedente de la unidad 4 de almacenamiento relativamente más frío con las paredes metálicas relativamente más calientes del tanque 8 y con las paredes de las tuberías de transferencia también provoca una evaporación significativa.
- 50 El hidrógeno evaporado durante esta operación se pone entonces en el aire o se recircula en el licuefactor 3 como se ilustra en la figura 1. Por tanto, esta solución requiere que el licuefactor esté dimensionado para un caudal mayor que el que realmente se puede utilizar. Además, esto requiere invertir en un sistema de recirculación de gas de evaporación instantánea, que comprenda un calentador, una capacidad de almacenamiento isobárico (del tipo gasómetro) y un compresor de gas de la evaporación instantánea. En algunos casos, el gas de evaporación instantánea también puede

enviarse frío directamente al licuefactor. Sin embargo, esto interrumpe las operaciones del licuefactor debido a la inestabilidad del caudal de ebullición de las operaciones de llenado de camiones.

Por tanto, estas soluciones generan pérdidas de producto (descarga al aire) o requieren que el licuefactor 3 y la unidad de recuperación de gas puedan absorber los gases de vaporización producidos al llenar los camiones.

5 Un objetivo de la presente invención es paliar la totalidad o parte de los inconvenientes de la técnica anterior indicados anteriormente.

Con este fin, el procedimiento según la invención, que también está de acuerdo con la definición genérica dada en el preámbulo anterior, se caracteriza esencialmente por que el procedimiento comprende una segunda etapa de transferencia de una segunda cantidad de hidrógeno líquido al tanque desde una segunda fuente de hidrógeno líquido que comprende un almacenamiento de hidrógeno líquido, en el que la segunda cantidad de hidrógeno líquido se transfiere al tanque por una diferencia de presión entre el almacenamiento de hidrógeno líquido y el tanque.

Es más, las realizaciones de la invención pueden comprender una o más de las siguientes características:

- la primera cantidad de hidrógeno líquido suministrada por la primera fuente de hidrógeno líquido tiene una temperatura inferior al punto de burbuja del hidrógeno a la presión de almacenamiento en el tanque,
- 15 – la primera cantidad de hidrógeno líquido transferida al tanque es una de las siguientes: una cantidad predefinida de hidrógeno líquido, una fracción predefinida del volumen de almacenamiento de líquido en el tanque, la cantidad de hidrógeno líquido correspondiente a una duración predefinida de transferencia de hidrógeno líquido desde la primera fuente de hidrógeno líquido al tanque con un caudal determinado, la cantidad de hidrógeno líquido requerida para reducir la temperatura y la presión en el tanque a los valores predeterminados respectivos,
- 20 – la cantidad de hidrógeno líquido requerida para alcanzar valores respectivos predeterminados de temperatura y presión en el tanque,
- el procedimiento comprende, entre la primera etapa de transferencia y la segunda etapa de transferencia, una etapa de disminución de la presión dentro del tanque que comprende al menos una de las siguientes opciones: extraer el gas presurizado del tanque a la unidad de almacenamiento, en especial, equilibrando la presión,
- 25 – extrayendo el gas presurizado hacia el exterior, en especial, evacuando el gas presurizado del tanque a la atmósfera,
- la etapa de disminución de la presión dentro del tanque comprende extraer el gas presurizado del tanque a la fase de almacenamiento de líquido, para condensar al menos parcialmente dicho gas presurizado en la unidad de almacenamiento,
- 30 – el procedimiento comprende una etapa de transferencia de hidrógeno líquido desde la primera fuente de hidrógeno líquido a la unidad de almacenamiento de hidrógeno líquido a una temperatura ajustada para mantener la temperatura en la unidad de almacenamiento dentro de un intervalo determinado, en especial, una temperatura constante,
- el procedimiento comprende una etapa de disminución de la presión dentro del tanque mediante la extracción de gas presurizado del tanque hacia el exterior, en especial, a la atmósfera, al final de esta etapa de disminución de la presión, permaneciendo la presión dentro del tanque mayor que la presión atmosférica,
- 35 – el procedimiento comprende, antes de la primera etapa de transferencia, una etapa de medición o estimación de las condiciones de presión inicial y posiblemente de temperatura dentro del tanque,
- en función de las condiciones de presión inicial y posiblemente de temperatura dentro del tanque antes de la primera etapa de transferencia, el procedimiento comprende o no una etapa de disminución de la presión dentro del tanque,
- 40 – cuando la presión inicial dentro del tanque está comprendida entre 105 kPa y 1200 kPa (1,05 bar absolutos y 12 bar absolutos), en especial, 300 kPa (3 bar absoluto), la segunda etapa de transferencia se lleva a cabo directamente después de la primera etapa de transferencia, es decir, sin extraer fluido del tanque entre estas dos etapas de transferencia para disminuir la presión en el tanque,
- 45 – cuando la presión inicial en el tanque está comprendida entre 400 kPa y 800 kPa (4 bar abs y 8 bar abs), en especial, igual a 600 kPa (6 bar abs), y cuando la temperatura inicial en el tanque está comprendida entre -193 °C y -153 °C (80 K y 120 K), en especial, igual a -173 °C (100 K), el procedimiento comprende una etapa de disminución de la presión dentro del tanque entre las dos etapas de transferencia,
- 50 – cuando la presión inicial dentro del tanque está comprendida entre 800 kPa y 1200 kPa (8 bar abs y 12 bar abs), en especial, igual a 1000 kPa (10 bar absoluto), y cuando la temperatura inicial en el tanque está comprendida entre -253 °C y -153 °C (20 K y 120 K), en especial, igual a -203 °C o -173 °C (70 K o 100 K), el procedimiento comprende una etapa de disminución de la presión dentro del tanque entre las dos etapas de transferencia,

- la primera cantidad de hidrógeno líquido suministrada por la primera fuente de hidrógeno líquido tiene una temperatura comprendida entre la temperatura de saturación a la presión del líquido y la temperatura justo por encima de la temperatura de solidificación del hidrógeno, en especial, una temperatura de -258 °C a -249 °C (15 K a 23,7 K) para una presión de almacenamiento de 250 kPa (2,5 bar),
- 5 – la primera cantidad de hidrógeno líquido suministrada por la primera fuente de hidrógeno líquido tiene una temperatura de -273 °C a -261 °C (0,1 K a 12 K) inferior al punto de burbuja del hidrógeno a la presión de almacenamiento en el tanque.
- la primera cantidad de hidrógeno líquido suministrada por la primera fuente de hidrógeno líquido tiene una temperatura comprendida entre -253 °C y -240 °C (20,4 K y 33 K) para una presión de almacenamiento comprendida entre 105 kPa y 1200 kPa (1,05 bar y 12 bar) y/o una temperatura comprendida entre -258 °C y -246 kPa (15 K y 27,1 K) para una presión de almacenamiento comprendida entre 105 kPa y 500 kPa (1,05 bar y 5 bar).

La invención también se refiere a una instalación para almacenar y distribuir hidrógeno licuado que comprende un almacenamiento de hidrógeno líquido a una presión de almacenamiento determinada, al menos un tanque móvil que debe llenarse, una fuente de hidrógeno gaseoso, un licuefactor que comprende una entrada conectada a la fuente y una salida conectada al almacenamiento de hidrógeno líquido, comprendiendo el almacenamiento un tubo de extracción de líquido que comprende un extremo conectado al almacenamiento de hidrógeno líquido y al menos otro extremo destinado a estar conectado al (a los) tanque(s) móvil(es), estando configurado el licuefactor para producir y alimentar hidrógeno a la unidad de almacenamiento a una temperatura inferior al punto de burbuja del hidrógeno a la presión de almacenamiento, comprendiendo la instalación un tubo de recuperación de gas vaporizado que comprende un extremo destinado a conectarse a los tanques y un extremo destinado a conectarse a la unidad de almacenamiento, para transferir este gas vaporizado a la unidad de almacenamiento para ser licuado, comprendiendo la instalación también un tubo de transferencia que tiene un extremo conectado a la salida del licuefactor y un extremo destinado a conectarse directamente a los tanques, estando configurada la instalación para llenar al menos un tanque transfiriendo una primera cantidad de hidrógeno líquido del licuefactor al tanque a través del tubo de transferencia y luego una segunda cantidad de hidrógeno líquido desde la línea de almacenamiento al tanque a través del tubo de extracción de líquido, configurándose la instalación para llevar a cabo posiblemente, entre las transferencias de la primera y la segunda cantidad, una disminución en presión dentro del tanque que comprende al menos una de las siguientes: extraer el gas presurizado del tanque y llevarlo a la unidad de almacenamiento a través del tubo de recuperación, en especial, mediante el equilibrio de la presión; extraer el gas presurizado al exterior, en especial, a la atmósfera, a través de un tubo de ventilación.

Según otras posibles particularidades:

- la instalación comprende un conjunto de sensores para medir o estimar las condiciones de presión inicial y posiblemente de temperatura dentro del tanque antes del llenado y la instalación está configurada para, opcionalmente, entre las transferencias de la primera y la segunda cantidad, disminuir la presión dentro del tanque en función de dichas condiciones de presión inicial y posiblemente de la temperatura dentro del tanque.

Otras particularidades y ventajas serán evidentes tras la lectura de la siguiente descripción, hecha con referencia a las figuras, en las que:

- la figura 1 representa una vista esquemática y parcial que ilustra la estructura y el funcionamiento de una instalación según la técnica anterior,
- 40 – las figuras 2 y 3 representan vistas esquemáticas y parciales que ilustran la estructura y el funcionamiento de un ejemplo de instalación según la invención.

En la figura 2 se representa una instalación 1 para almacenar y distribuir hidrógeno licuado según un ejemplo de realización de la invención. Los mismos elementos que los de la figura 1 se designan con las mismas referencias numéricas.

- 45 La instalación 1 comprende una unidad 4 de almacenamiento de hidrógeno líquido a una presión de almacenamiento determinada. Esta unidad 4 de almacenamiento es, por ejemplo, una unidad de almacenamiento aislada al vacío de gran capacidad, por ejemplo, varios cientos de metros cúbicos. Esta unidad 4 de almacenamiento contiene convencionalmente una fase líquida con una fase de vapor, ya que estas dos fases pueden, debido al tamaño del tanque y a las operaciones de llenado/vaciado, no estar en equilibrio termodinámico.
- 50 Convencionalmente, la presión de almacenamiento se regula preferiblemente, por ejemplo, a un valor fijo (por ejemplo, entre 105 kPa y 1100 kPa (1,05 bar y 11 bar), por ejemplo, entre 110 kPa y 500 kPa [1,1 bar y 5 bar], en particular, 250 kPa [2,5 bar absoluto]).

Por presión de almacenamiento nos referimos, por ejemplo, a la presión media en la unidad de almacenamiento o en la parte inferior de la unidad de almacenamiento o en la parte superior (en el techo gaseoso). De hecho, debido a la baja densidad del hidrógeno, la presión en la parte inferior del almacenamiento es sustancialmente igual a la presión

en la parte superior.

La instalación asimismo comprende una fuente 2 de hidrógeno gaseoso, un licuefactor 3 que comprende una entrada conectada a la fuente 2 y una salida conectada a la unidad 4 de almacenamiento de hidrógeno líquido.

5 La fuente 2 puede ser una red de hidrógeno y/o una unidad de producción de hidrógeno (por ejemplo, reformado con vapor y/o mediante electrólisis o cualquier otra fuente apropiada). Por lo tanto, la fuente también puede comprender la recuperación de hidrógeno de una fuente impura (gas residual de refinería, hidrógeno letal proveniente de un electrolizador cloroalcalino, etc.).

10 El hidrógeno suministrado por la fuente 2 y licuado por el licuefactor 3 puede transferirse a la unidad 4 de almacenamiento de forma intermitente y/o continua y/o en caso de una reducción del nivel de líquido en la unidad 4 de almacenamiento por debajo de un umbral determinado. Preferiblemente, el nivel de líquido en la unidad 4 de almacenamiento se controla automáticamente mediante el suministro desde el licuefactor 3 (caudal del licuefactor 3 y/o válvula para regular el caudal de líquido suministrado a la unidad 4 de almacenamiento).

15 La instalación asimismo comprende un tubo 10 de extracción de líquido que comprende un extremo conectado a la unidad 4 de almacenamiento de hidrógeno líquido y un extremo destinado a conectarse a uno o más tanques 8 para llenar, en especial, tanques móviles tales como cisternas montadas en camiones de reparto.

Este tubo 10 de extracción puede estar provisto de una válvula 19, por ejemplo, dirigida, y/o una bomba o similar.

En particular, estos camiones pueden alimentar tanques fijos, en especial, estaciones para suministrar hidrógeno a los vehículos.

20 Por lo tanto, la unidad 4 de almacenamiento se puede llenar a través de un tubo 12 de llenado que desemboca en la parte líquida, en especial, en el fondo de la unidad 4 de almacenamiento. Por ejemplo, este tubo 12 puede transitar a través del espacio de aislamiento al vacío entre las paredes de la unidad 4 de almacenamiento (véase la figura 2).

La transferencia/llenado se puede controlar a través de una válvula 16 (por ejemplo, dirigida) ubicada en este tubo 12.

25 El ejemplo de instalación en la figura 2 asimismo comprende un tubo 13 de transferencia que tiene un extremo conectado a la salida del licuefactor 3 y un extremo destinado a conectarse directamente a los tanques 8 (sin pasar por la unidad 4 de almacenamiento). El tubo 13 de transferencia puede estar provisto de una válvula 20 (preferiblemente dirigida) para transferir hidrógeno líquido desde el licuefactor 3 al tanque 8.

El licuefactor 3 está configurado para producir un líquido subenfriado, es decir, a una temperatura inferior al punto de burbuja del hidrógeno a la presión de almacenamiento.

30 Por tanto, este líquido tiene una «reserva de energía» antes de que comience a evaporarse. Esto se puede obtener con licuefactores de ciclo tipo «Turbo Brayton» en los que el fluido de trabajo suele ser una mezcla a base de helio. El licuefactor 3 puede ser, por ejemplo, un licuefactor cuyo fluido de trabajo comprenda o consista en helio. Por ejemplo, el licuefactor 3 puede comprender un sistema criogénico denominado «Turbo-Brayton» comercializado por el solicitante, que, en especial, puede garantizar la refrigeración y la licuefacción a una temperatura de -258 °C a -73 °C (15 K a 200 K).

35 Por supuesto, se puede contemplar cualquier otra solución de licuefacción. Por lo tanto, por ejemplo, son posibles otras configuraciones con ciclos de fluido de trabajo con hidrógeno que comprendan válvulas de expansión de vacío, o con sistemas de subenfriamiento de hidrógeno posteriores a la licuefacción, tales como una turbina de líquido o un ciclo de helio adicional.

40 Con este tipo de licuefactor 3, es posible suministrar hidrógeno líquido subenfriado a temperaturas tan bajas como -258 °C (15 K) y a presiones tan altas como 1000 kPa (10 bar absoluto). En este caso, el tanque 8 se puede llenar en varias etapas y según varios escenarios que se describen a continuación.

En particular, según una primera fase, el tanque 8 se llena parcialmente de manera directa con el licuefactor 3.

45 En esta primera fase, el tanque 8 se llena a través del tubo 13 de transferencia con hidrógeno que proviene directamente del licuefactor 3, que es capaz de suministrar hidrógeno a la presión inicial existente en el tanque 8 (presión de entrada del tanque 8), que puede ser mayor que la presión en la unidad 4 de almacenamiento.

El líquido subenfriado transferido al tanque 8 (preferiblemente en la parte superior) entra en contacto con el techo gaseoso caliente del tanque 8. Esto hace que la temperatura y la presión del tanque 8 se reduzcan al condensar una parte del techo gaseoso.

50 Durante esta primera fase, el tanque 8 puede pasar a un estado estratificado (sin equilibrio termodinámico global vinculado a una falta de homogeneidad de las temperaturas en equilibrio). El líquido subenfriado también entrará en contacto con las paredes internas (metálicas) relativamente más calientes del tanque 8, que se enfriarán.

En esta primera etapa o primera fase, la cantidad de hidrógeno líquido transferida al tanque 8 puede ser una de las siguientes:

- una cantidad predefinida de hidrógeno líquido,
- una fracción predefinida del volumen de almacenamiento de líquido en el tanque 8, por ejemplo, una décima parte,
- 5 – la cantidad de hidrógeno líquido correspondiente a una duración predefinida de transferencia de hidrógeno líquido desde la primera fuente de hidrógeno líquido al tanque 8 con un caudal determinado,
- la cantidad de hidrógeno líquido necesaria para reducir la temperatura y la presión en el tanque 8 a valores predeterminados respectivos, la cantidad de hidrógeno líquido necesaria para alcanzar los respectivos valores predeterminados de temperatura y presión en el tanque 8.

10 En una segunda fase posible, el tanque 8 puede despresurizarse al menos parcialmente en la unidad 4 de almacenamiento.

Durante esta segunda fase posible, el tanque 8 puede despresurizarse extrayendo el gas que se devuelve (a través de un tubo 11 de recuperación, por ejemplo) a la fase líquida de la unidad 4 de almacenamiento.

15 Este gas caliente se condensa entonces parcial o totalmente en la unidad 4 de almacenamiento mediante el intercambio directo de energía con el líquido subenfriado en la unidad 4 de almacenamiento.

Para condensar completamente este hidrógeno gaseoso recirculado y mantener constante la temperatura de la unidad 4 de almacenamiento después de cada llenado, la temperatura del hidrógeno líquido enviado a la unidad 4 de almacenamiento por el licuefactor 3 posiblemente pueda ajustarse a la baja.

20 En una tercera fase posible, el tanque 8 puede despresurizarse al menos parcialmente hacia la atmósfera o una zona de recuperación hasta una presión inferior a la presión de la unidad 4 de almacenamiento. Esto se puede llevar a cabo, por ejemplo, mediante un tubo 15 de ventilación que puede estar provisto de una válvula (por ejemplo, controlada).

25 Preferiblemente, esta tercera fase de despresurización se interrumpe de modo que la presión en el tanque 8 esté a una presión estrictamente mayor que la presión atmosférica para evitar cualquier problema con el criobombeo de aire al tanque 8.

30 En una cuarta fase, el tanque 8 se llena (preferiblemente hasta su nivel de llenado objetivo) desde la unidad 4 de almacenamiento y preferiblemente mediante la diferencia de presión entre la unidad 4 de almacenamiento y el tanque 8. En esta cuarta fase, el tanque 8 está preferiblemente a una presión lo suficientemente baja como para que sea posible llenarlo mediante la diferencia de presión con el tanque 4 (desigualdad de presión entre 30 GPa y 100 GPa [300 mbar y 1000 mbar]). Esta transferencia puede continuar, por lo tanto, hasta que el líquido alcance el nivel deseado en el tanque 8.

En el procedimiento de llenado se utiliza al menos la primera fase y se puede utilizar una o más de las otras fases definidas anteriormente.

35 Preferiblemente, se pueden medir o determinar las condiciones iniciales del tanque 8 (presión y/o temperatura). De hecho, en el procedimiento de llenado se pueden utilizar todas estas fases u omitir una o más de ellas, como se ilustra en los ejemplos que se describen a continuación.

Por ejemplo, como se ilustra en la figura 3, el dispositivo puede comprender un conjunto 22 de sensores de presión y/o temperatura en el tanque 8.

40 Por lo tanto, cuando las condiciones iniciales en el tanque 8 que hay que llenar son las siguientes: presión comprendida entre 100 kPa y 500 kPa (1 bar y 5 bar) y preferiblemente igual a 300 kPa (3 bar abs) y la temperatura del techo gaseoso en el tanque está comprendida entre -253 °C y -153 °C (20 K y 120 K) y preferiblemente igual a -203 °C (70 K), en el procedimiento de llenado se utilizan preferiblemente las fases primera y cuarta y se omiten las fases segunda y tercera.

45 Cuando la presión inicial está comprendida entre 500 kPa y 800 kPa (5 bar y 8 bar) y preferiblemente es igual a 600 kPa (6 bar abs) y cuando la temperatura del techo gaseoso en el tanque está comprendida entre -253 °C y -153 °C (20 K y 120 K) y preferiblemente es igual a -173 °C (100 K), preferiblemente en el procedimiento de llenado se utilizan las cuatro fases (es decir, que comprende las fases intermedias de despresurización del tanque 8).

Cuando la presión inicial está comprendida entre 800 kPa y 1200 kPa (8 bar y 12 bar) y preferiblemente es igual a 1000 kPa (10 bar abs) y cuando la temperatura del techo gaseoso en el tanque está entre -253 °C y -153 °C (20 K y 120 K) y preferiblemente es igual a -203 °C (70 K), preferiblemente en el procedimiento de llenado se utilizan las cuatro fases.

50 Los autores han demostrado que esta estrategia de llenado permite bajar las pérdidas de vaporización procedentes de diversas fuentes.

- 5 En este procedimiento de llenado se utiliza ventajosamente la capacidad de subenfriamiento del licuefactor 3 (del tipo «Turbo Brayton», por ejemplo) y también su capacidad para suministrar hidrógeno líquido a presiones relativamente altas (por ejemplo, hasta 1000 kPa (10 bar absoluto). Esto permite evitar un sistema de recirculación de gas vaporizado y el sobredimensionamiento del licuefactor 3. Esto se puede evitar a costa de un ligero coste energético adicional debido a la licuefacción, como se explica a continuación.
- La primera fase (primera etapa de transferencia) permite poner el tanque 8 en equilibrio termodinámico y reducir considerablemente la presión y la temperatura.
- 10 Durante la primera etapa (fase 1), el fluido caliente presente en el tanque 8 puede mantenerse en el tanque 8 cerrando la válvula 21 del tubo 11 que regresa a la unidad 4 de almacenamiento hasta que la presión en el tanque 8 se haya reducido lo suficiente (hasta un nivel de presión determinado) debido a la condensación de los vapores calientes por el hidrógeno líquido subenfriado que proviene del licuefactor 3.
- Después de un tiempo determinado por la presión en el tanque 8, este llenado parcial directo desde el licuefactor 3 se detiene y, dependiendo de la presión en el tanque 8, la continuación (y el final) del llenado del tanque 8 se puede llevar a cabo mediante la diferencia de presión con la unidad 4 de almacenamiento (fase 4).
- 15 Por el contrario, si la presión en el tanque 8 permanece demasiado alta al final de la primera fase/etapa, el tanque 8 puede despresurizarse primero en la parte inferior de la unidad 4 de almacenamiento (fase 2, que es una etapa para disminuir la presión dentro del tanque 8) y/o despresurizarse hacia el exterior (fase 3, que es una etapa para disminuir la presión dentro del tanque 8).
- 20 En caso de despresurización en la unidad 4 de almacenamiento, el nivel en la unidad 4 de almacenamiento puede aumentar ligeramente (menos del 1 % en volumen, por ejemplo).
- Para condensar toda la masa de gas caliente transferida a la unidad 4 de almacenamiento, el licuefactor 3 debe enviar a la unidad de almacenamiento una cantidad suficiente de hidrógeno líquido subenfriado.
- Por lo tanto, el ajuste del nivel de subenfriamiento del líquido en la salida del licuefactor 3 puede controlarse para limitar o anular las pérdidas de hidrógeno por evaporación.
- 25 En el caso de que las condiciones iniciales del tanque 8 sean demasiado «extremas» (presión mayor o igual que 1000 kPa [10 bar abs] y temperatura del gas mayor o igual que  $-173^{\circ}\text{C}$  [100 K], por ejemplo), puede ser ventajoso no llevar a cabo la fase 2 o hacerlo solo parcialmente, para evitar que la masa de gas caliente despresurizado perturbe las condiciones de almacenamiento 4 que necesitan, para compensar, una cantidad demasiado grande de hidrógeno líquido del licuefactor 3.
- 30 De hecho, esta masa adicional de hidrógeno líquido suministrada por el licuefactor 3 puede provocar costes adicionales significativos. Para evitar esto, una solución alternativa o acumulativa a la fase 2 puede ser despresurizar el gas caliente del tanque 8 a la atmósfera (fase 3).
- Por otro lado, en casos más favorables (por ejemplo, una presión inicial menor o igual que 300 kPa (3 bar abs) y una temperatura inicial menor o igual que  $-203^{\circ}\text{C}$  [70 K]), es posible llenar el tanque 8 sin la etapa de disminución de la presión (fases 2 y/o 3).
- 35 Por lo tanto, en estas situaciones, la primera etapa (fase 1) puede ser suficiente para reducir la presión en el tanque 8 por debajo de la presión en la unidad 4 de almacenamiento, lo que permite el llenado por diferencia de presión.
- Obsérvese que, en el caso de una diferencia de presión insuficiente, también es posible utilizar una bomba para transferir líquido desde la unidad 4 de almacenamiento al tanque 8.
- 40 Los autores han demostrado que este procedimiento permite disminuir las pérdidas por evaporación hasta en un factor de ocho a diez en comparación con el llenado convencional.
- Esta solución permite deshacerse de un sistema para recircular gases evaporados tal como se describe en el preámbulo.
- 45 La presente solución permite disminuir la inversión de la instalación a costa de un consumo de energía de licuefacción ligeramente mayor.
- Además, dependiendo del precio de la energía y del valor del hidrógeno, el sistema descrito permite un ahorro global en el coste de producción del hidrógeno líquido enviado a los tanques 8.
- 50 La solución también permite aumentar, si es necesario, el subenfriamiento del líquido cuando las cantidades de hidrógeno disponibles son más bajas. Esto permite adaptar ventajosamente el nivel de subenfriamiento del líquido contenido en la unidad 4 de almacenamiento. Por lo tanto, este líquido en la unidad 4 de almacenamiento posee una «reserva de energía» o «reserva de refrigeración» antes de empezar a evaporarse.

## ES 2 980 332 T3

- 5 En el caso de que la instalación permita llenar varios tanques simultáneamente (varios tubos 11, 13 o varios extremos de estos tubos), preferiblemente la instalación 1 puede configurarse para secuenciar las diversas etapas (fases) para permitir que la primera etapa de transferencia (fase 1) se utilice secuencialmente entre los diversos tanques 8. Del mismo modo, la instalación 1 puede configurarse para secuenciar las otras etapas/fases para llenar los distintos tanques 8.
- Por «configurado para» se quiere decir que la instalación se puede controlar de forma manual o automática. Por ejemplo, como se muestra esquemáticamente en la figura 3, la instalación 1 puede comprender un elemento 23 de control electrónico que comprende, por ejemplo, un ordenador o microprocesador configurado (programado/controlado) para seguir y dirigir todos o parte de los elementos de la instalación (licuefactor, válvula(s)...).
- 10 Por lo tanto, el fluido caliente recuperado por el tubo 11 de recuperación puede devolverse a la unidad 4 de almacenamiento para enfriarse/condensarse allí. Esta configuración permite ventajosamente llenar los tanques 8 con hidrógeno subenfriado a una presión mayor que la presión máxima para utilizar la unidad 4 de almacenamiento, sin utilizar una bomba.
- 15 La válvula 21 del tubo 11 de retorno permite, por lo tanto, mantener la presión y la masa de hidrógeno en la unidad 4 de almacenamiento mediante relicuefacción directa.
- Preferiblemente, el licuefactor 3 está configurado para producir y alimentar hidrógeno a la unidad 4 de almacenamiento a una temperatura inferior al punto de burbuja del hidrógeno a la presión de almacenamiento.
- La presión de almacenamiento está comprendida, por ejemplo, entre 105 kPa y 500 kPa (1,05 bar y 5 bar), en especial, 250 kPa (2,5 bar).
- 20 Por ejemplo, el hidrógeno líquido producido por el licuefactor 3 y transferido a la unidad 4 de almacenamiento tiene una temperatura de -273 °C a -261 °C (0,1 K a 12 K) inferior al punto de burbuja del hidrógeno a la presión de almacenamiento, en especial, a una temperatura comprendida entre -257 °C a -250 °C (16 K y 23 K) para una presión de almacenamiento comprendida entre 105 kPa y 500 kPa (1,05 bar y 5 bar), en especial, una temperatura de -253 °C a -252 °C (20,4 K a 21 K) para una presión de almacenamiento de 250 kPa (2,5 bar).
- 25 Por ejemplo, el hidrógeno líquido producido por el licuefactor y transferido a la unidad 4 de almacenamiento a una temperatura comprendida entre la temperatura de saturación a la presión del líquido y la temperatura de saturación a la presión de 110 kPa (1,1 bar abs), en especial, una temperatura de -253 °C a -249 °C (20,4 K a 23,7 K) para una presión de almacenamiento de 250 kPa (2,5 bar).
- 30 El hidrógeno líquido producido por el licuefactor y transferido a la unidad 4 de almacenamiento puede tener una temperatura comprendida entre la temperatura de saturación a la presión del líquido y la temperatura justo por encima de la temperatura de solidificación del hidrógeno, en especial, una temperatura de -258 °C a -249 °C (15 K a 23,7 K) para una presión de almacenamiento de 250 kPa (2,5 bar).
- 35 Del mismo modo, el hidrógeno líquido producido por el licuefactor se transfiere directamente al tanque 8 y posiblemente también a la unidad 4 de almacenamiento y pueda tener una temperatura comprendida entre la temperatura de saturación a la presión del líquido y la temperatura justo por encima de la temperatura de solidificación del hidrógeno, en especial, una temperatura de -258 °C a -249 °C (15 K a 23,7 K) para una presión de almacenamiento de 250 kPa (2,5 bar).
- Es decir, el licuefactor 3 produce un líquido que se subenfria en comparación con las configuraciones de la técnica anterior, es decir, a una temperatura inferior al punto de burbuja del hidrógeno a la presión de almacenamiento 4.
- 40 El punto de burbuja se refiere a la temperatura (a una presión determinada) a la que aparecen las primeras burbujas de ebullición (vaporización).
- Preferiblemente, el licuefactor 3 suministra directamente hidrógeno líquido en condiciones termodinámicas subenfriadas. Por ejemplo, en la salida del licuefactor 3, el hidrógeno tiene condiciones de subenfriamiento que posiblemente tengan en cuenta el calentamiento en el circuito que lleva a la unidad 4 de almacenamiento.
- 45 Preferiblemente, las fases líquida y gaseosa del hidrógeno no están en equilibrio termodinámico en la unidad 4 de almacenamiento. Es decir, las fases gaseosa y líquida del hidrógeno en la unidad 4 de almacenamiento tienen temperaturas respectivas diferentes. En particular, el hidrógeno se puede mantener a una presión estable (presión de almacenamiento), pero la temperatura del hidrógeno, especialmente del hidrógeno gaseoso, se puede estratificar entre la fase líquida fría en la parte inferior y la parte gaseosa más caliente en la parte superior.
- 50 En esta configuración (diferentes temperaturas entre la parte gaseosa y la parte líquida), la gran mayoría de la parte gaseosa puede estar a una temperatura de -233 °C (40 K).
- No obstante, el punto crítico del hidrógeno es de 1280 kPa (12,8 bar) a -233 °C (33 K). Por tanto, no es posible condensar el gas aumentando la presión del gas de forma isotérmica a -233 °C (40 K).

Entonces se puede concluir fácilmente que, como primera aproximación, es posible presurizar la unidad 4 de almacenamiento añadiendo líquido frío desde el fondo de la unidad 4 de almacenamiento sin condensación del techo gaseoso.

- 5 Por lo tanto, es posible obtener un sistema termodinámico metaestable (o inestable) que comprenda un techo gaseoso relativamente «caliente» (a una temperatura mayor o igual que  $-233\text{ }^{\circ}\text{C}$  [40 K], por ejemplo) y una parte líquida con una temperatura correspondiente a su punto de burbuja, o inferior. Este es un caso particular de un líquido subenfriado asociado a un techo gaseoso estratificado en temperatura.

La presión de almacenamiento puede estar comprendida, y mantenerse, entre 105 kPa y 500 kPa (1,05 bar y 5 bar), en particular, 250 kPa (2,5 bar).

- 10 La unidad 4 de almacenamiento y el tanque 8 pueden tener doble pared y estar aislados al vacío.

La instalación 1 puede comprender un tubo 14 con un extremo conectado a la salida del licuefactor y un extremo abriéndose a la fase gaseosa de la unidad 4 de almacenamiento (en la parte superior).

- 15 Por lo tanto, la instalación puede configurarse para mantener el nivel de líquido en la unidad 4 de almacenamiento por encima de un umbral determinado suministrando automáticamente a la unidad de almacenamiento con el hidrógeno producido por el licuefactor 3.

- 20 El control de la presión en la unidad 4 de almacenamiento se puede llevar a cabo, por ejemplo, controlando la presión del techo gaseoso. Por ejemplo, se puede aumentar la presión (el dispositivo convencional para inyectar hidrógeno más caliente en el techo gaseoso no se representa en la figura por motivos de simplificación). Es decir, un dispositivo de aumento de presión puede tomar líquido del almacenamiento, calentarlo y reinjectarlo en la parte superior de la unidad 4 de almacenamiento.

- 25 Para disminuir la presión en la unidad 4 de almacenamiento, una solución puede consistir en inyectar hidrógeno líquido del licuefactor 3 mediante lluvia en la parte gaseosa. Esto se puede llevar a cabo a través de un tubo 14 apropiado provisto de una válvula 17, por ejemplo. Para disminuir la presión en la unidad 4 de almacenamiento, también es posible descargar al aire parte del hidrógeno gaseoso contenido en el techo gaseoso (por ejemplo, el tubo 18 provisto de una válvula no representada).

La invención se puede aplicar a gases distintos del hidrógeno cuando sea apropiado.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para llenar un tanque (8) con hidrógeno líquido, por ejemplo, un tanque móvil de un semirremolque, comprendiendo el procedimiento una primera etapa (33) de transferencia de una primera cantidad de hidrógeno líquido al tanque (8) desde una primera fuente de hidrógeno líquido que comprende un licuefactor (3) de hidrógeno, estando prevista la primera cantidad de hidrógeno líquido para reducir la temperatura y la presión en el tanque (8), comprendiendo el procedimiento una segunda etapa (34) de transferencia de una segunda cantidad de hidrógeno líquido en el tanque (8) desde una segunda fuente de hidrógeno líquido que comprende una unidad (4) de almacenamiento de hidrógeno líquido, en la que la primera cantidad de hidrógeno líquido se transfiere directamente del licuefactor (3) de hidrógeno en el tanque (8), y la segunda cantidad de hidrógeno líquido se transfiere al tanque (8) por diferencia de presión entre la unidad (4) de almacenamiento de hidrógeno líquido y el tanque (8).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la primera cantidad de hidrógeno líquido suministrada por la primera fuente (3) de hidrógeno líquido tiene una temperatura inferior al punto de burbuja del hidrógeno a la presión de almacenamiento en el tanque (8).
3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que la primera cantidad de hidrógeno líquido transferida al tanque (8) es una de entre las siguientes: una cantidad predefinida de hidrógeno líquido, una fracción predefinida del volumen de almacenamiento de líquido en el tanque (8), la cantidad de hidrógeno líquido correspondiente a una duración predefinida de transferencia de hidrógeno líquido desde la primera fuente de hidrógeno líquido al tanque (8) con un caudal determinado, la cantidad de hidrógeno líquido necesaria para reducir la temperatura y la presión en el tanque (8) a los valores predeterminados respectivos, la cantidad de hidrógeno líquido necesaria para alcanzar unos valores predeterminados respectivos de temperatura y presión en el tanque (8).
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que comprende, entre la primera etapa (33) de transferencia y la segunda etapa (34) de transferencia, una etapa (38, 15) de disminución de la presión dentro del tanque (8) que comprende al menos una de las siguientes opciones: extraer (38) el gas presurizado del tanque (8) a la unidad (4) de almacenamiento, en especial, equilibrando la presión, extrayendo (15) el gas presurizado hacia el exterior, en especial, evacuando el gas presurizado del tanque a la atmósfera.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que la etapa de disminución de la presión dentro del tanque (8) comprende extraer (38) el gas presurizado del tanque (8) a la fase líquida de la unidad (4) de almacenamiento, para condensar al menos parcialmente dicho gas presurizado en la unidad (4) de almacenamiento.
6. Procedimiento según la reivindicación 4 o 5, caracterizado por que comprende una etapa de transferencia de hidrógeno líquido desde la primera fuente (3) de hidrógeno líquido a la unidad (4) de almacenamiento de hidrógeno líquido a una temperatura ajustada para mantener la temperatura en la unidad (4) de almacenamiento dentro de un intervalo determinado, en especial, una temperatura constante.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizado por que comprende una etapa de disminución de la presión dentro del tanque (8) mediante la extracción (15) de gas presurizado del tanque (8) hacia el exterior, en especial, a la atmósfera y por que, al final de esta etapa de disminución de la presión, la presión dentro del tanque (8) sigue siendo mayor que la presión atmosférica.
8. Procedimiento de llenado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que comprende, antes de la primera etapa (33) de transferencia, una etapa de medición o estimación de las condiciones iniciales de presión y posiblemente de temperatura dentro del tanque (8).
9. Procedimiento de llenado según la reivindicación 8, combinado con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado por que, en función de las condiciones iniciales de presión y posiblemente de temperatura dentro del tanque (8) antes de la primera etapa (33) de transferencia, el procedimiento comprende, o no, una etapa de disminución de la presión dentro del tanque (8).
10. Procedimiento de llenado según la reivindicación 8 o 9, combinado con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que cuando la presión inicial dentro del tanque (8) está comprendida entre 105 kPa y 1200 kPa (1,05 bar y 12 bar absoluto), en especial, 300 kPa (3 bar absoluto), la segunda etapa de transferencia se lleva a cabo directamente después de la primera etapa de transferencia, es decir, sin extraer fluido del tanque (8) entre estas dos etapas de transferencia para disminuir la presión en el tanque (8).
11. Procedimiento de llenado según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10 combinado con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado por que cuando la presión inicial dentro del tanque (8) está comprendida entre 400 kPa y 800 kPa (4 bar y 8 bar abs), en especial, igual a 600 kPa (6 bar absoluto), y cuando la temperatura inicial en el tanque (8) está comprendida entre -193 °C y -153 °C (80 K y 120 K), en especial, igual a -173 °C (100 K), el procedimiento comprende una etapa de disminución de la presión dentro del tanque (8) entre las dos etapas de transferencia.
12. Procedimiento de llenado según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10 combinado con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado por que cuando la presión inicial dentro del tanque (8) está comprendida entre 800 kPa y 1200 kPa (8 bar y 12 bar abs), en especial, igual a 100 kPa (10 bar absoluto), y cuando la temperatura

inicial en el tanque (8) está comprendida entre  $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $-153\text{ }^{\circ}\text{C}$  (20 K y 120 K), en especial, igual a  $-203\text{ }^{\circ}\text{C}$  (70 K) o  $-173\text{ }^{\circ}\text{C}$  (100 K), el procedimiento comprende una etapa de disminución de la presión dentro del tanque (8) entre las dos etapas de transferencia.

- 5 13. Instalación de almacenamiento y distribución de hidrógeno licuado que comprende una unidad (4) de almacenamiento de hidrógeno líquido a una presión de almacenamiento determinada, al menos un tanque (8) móvil que debe llenarse, una fuente (2) de hidrógeno gaseoso, un licuefactor (3) que comprende una entrada conectada a la fuente (2) y una salida conectada a la unidad (4) de almacenamiento de hidrógeno líquido, comprendiendo la unidad (4) de almacenamiento un tubo (10) de extracción de líquido que comprende un extremo conectado a la unidad (4) de almacenamiento de hidrógeno líquido y al menos otro extremo destinado a conectarse al (a los) tanque(s) (8) móvil(es), estando configurado el licuefactor (3) para producir y alimentar hidrógeno a la unidad (4) de almacenamiento a una temperatura inferior al punto de burbuja del hidrógeno a la presión de almacenamiento, comprendiendo la instalación un tubo (11) de recuperación de gas vaporizado que comprende un extremo destinado a conectarse al (a los) tanque(s) (8) y un extremo destinado a conectarse a la unidad (4) de almacenamiento, para transferir este gas vaporizado a la unidad (4) de almacenamiento para su licuefacción, comprendiendo asimismo la instalación un tubo (13) de transferencia que tiene un extremo conectado a la salida del licuefactor (3) y un extremo destinado a conectarse directamente al (a los) tanque(s) (8), estando configurada la instalación para llenar al menos un tanque (8) transfiriendo una primera cantidad de hidrógeno líquido del licuefactor (3) al tanque (8) a través del tubo (13) de transferencia y luego una segunda cantidad de hidrógeno líquido de la unidad (4) de almacenamiento al tanque (8) a través del tubo (10) de extracción de líquido, estando configurada la instalación para llevar a cabo posiblemente, entre las transferencias de la primera y la segunda cantidad, una disminución de la presión dentro del tanque que comprende al menos una de las siguientes: extraer el gas presurizado del tanque (8) y llevarlo a la unidad (4) de almacenamiento a través del tubo (11) de recuperación, en especial, por equilibrio de presión; extraer el gas presurizado al exterior, en especial, a la atmósfera por un tubo (15) de salida al aire.
- 10
- 15
- 20
- 25 14. Instalación según la reivindicación 13, caracterizada por que comprende un conjunto de sensores (22) para medir o estimar las condiciones iniciales de presión y posiblemente de temperatura dentro del tanque (8) antes del llenado y por que la instalación está configurada para que, entre las transferencias de la primera y la segunda cantidad, la presión dentro del tanque (8) disminuya o no, en función de dichas condiciones iniciales de presión y posiblemente de temperatura dentro del tanque (8).

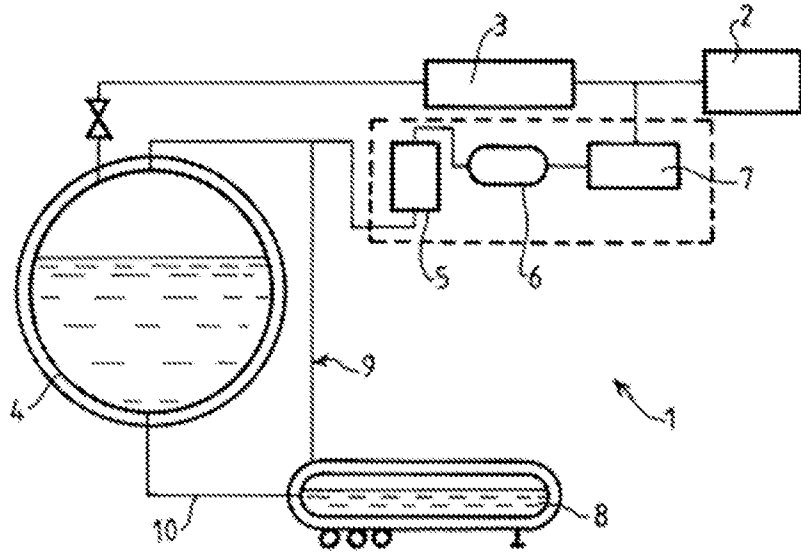


FIG. 1

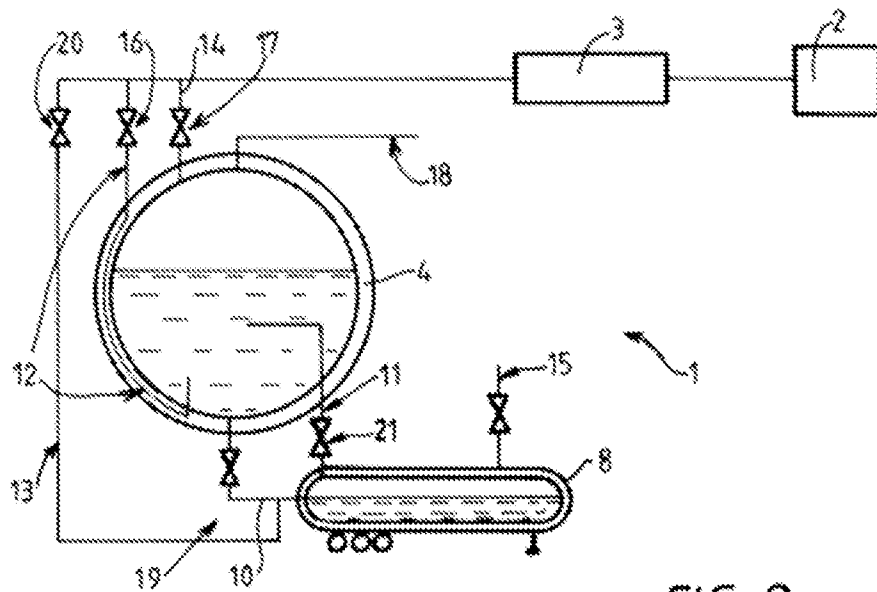


FIG. 2

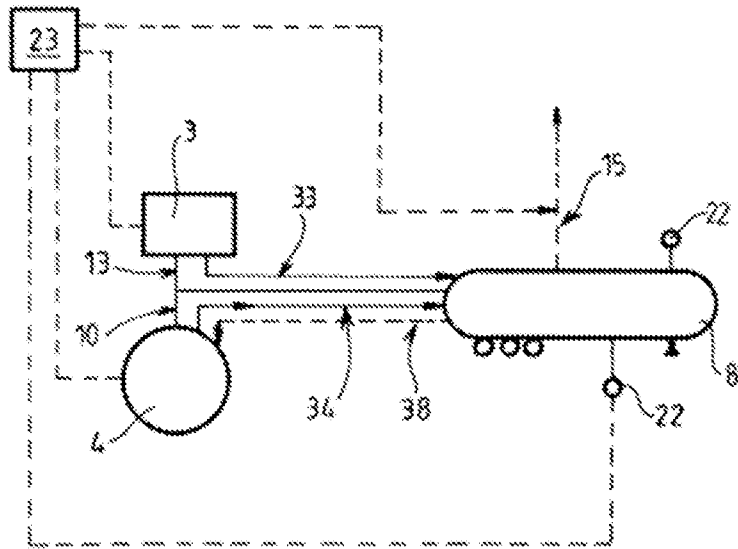


FIG.3