

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 558**

21 Número de solicitud: 201790014

51 Int. Cl.:

C01B 3/08 (2006.01)

C25B 5/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

26.10.2015

30 Prioridad:

28.10.2014 EP 14190677

43 Fecha de publicación de la solicitud:

23.11.2017

71 Solicitantes:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)**

**Carel van Bylandtlaan 30
2596 HR THE HAGUE NL**

72 Inventor/es:

**GUPTA, Nikunj y
PASFIELD, Thomas Alexander**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

54 Título: **PROCESO PARA PRODUCIR HIDRÓGENO LÍQUIDO**

57 Resumen:

La invención se refiere a un proceso integrado para la producción continua de hidrógeno líquido, que comprende

(a) producir hidrógeno gaseoso por electrólisis; y
(b) licuar dicho hidrógeno gaseoso en una unidad de licuefacción de hidrógeno, cuya unidad de licuefacción es alimentada por energía que proviene de manera esencial de fuentes renovables; y
(c) cuando se necesita energía adicional, usar energía eléctrica generada en un proceso en el que se cogeneran energía eléctrica e hidrógeno por medio de un proceso integrado de electrólisis que comprende:

(d) electrolizar una sal de metal o mezcla de sales de metal y agua en el correspondiente metal o metales, ácido o ácidos y oxígeno (fase de almacenamiento de electricidad) y

(e) producir hidrógeno gaseoso y recuperar electricidad en una reacción de regeneración de los metal(es) y ácido(s) de la etapa (d) (fase de regeneración);

en donde al menos parte del hidrógeno gaseoso generado en la etapa (e) se usa en la etapa (b) del proceso.

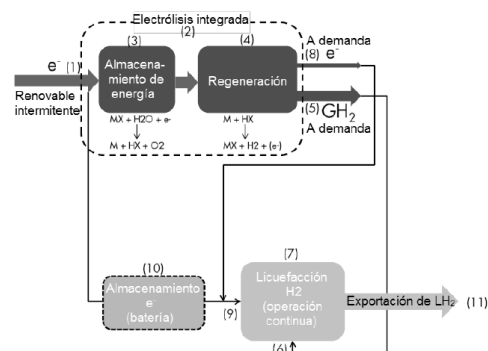


FIG. 1

DESCRIPCIÓN

PROCESO PARA PRODUCIR HIDRÓGENO LÍQUIDO

CAMPO DE LA INVENCION

La invención se refiere a un proceso para producir hidrógeno líquido y un sistema para dicho
5 proceso.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El hidrógeno es un importante gas industrial usado en la refinación del petróleo y las
industrias de fertilizantes y en varios otros procesos químicos. Se espera que el
hidrógeno pueda desempeñar adicionalmente un papel significativo como un portador de
10 energía, en particular en el sector del transporte.

En ausencia de una red de tubería doméstica o para importaciones, se espera que el
hidrógeno en forma líquida sea una de las vías más eficaces para su suministro y
distribución. Sin embargo, en la actualidad, la licuefacción de hidrógeno sigue siendo
costosa, así como de alto consumo energético. La licuefacción del hidrógeno implica la
15 compresión de gas hidrógeno de suministro, varias etapas de enfriamiento y, finalmente,
licuefacción por expansión. En la actualidad, se han realizado muchas investigaciones
para mejorar la rentabilidad del proceso de licuefacción de hidrógeno (véase, por
ejemplo, el proyecto patrocinado europeo IDEALHY que en diciembre de 2013 informaba
acerca del "Proceso preferido" recién desarrollado, véase www.idealhy.eu).

20 Actualmente, la mayor parte del hidrógeno se produce por medio de una corriente que
reforma los hidrocarburos, en particular el gas natural, debido a que los costos del
proceso son relativamente bajos. El reformado con vapor es un proceso fuertemente
endotérmico. El calor necesario para el proceso normalmente se proporciona al incinerar
parte del gas natural que surte a un horno.

25 Además, se conocen otros métodos para producir hidrógeno, por ejemplo, por electrólisis.
Hay tres tipos principales de celdas electrolíticas, celdas electrolíticas de óxido sólido
(SOEC), celdas de membrana de electrolito polimérico (PEM) y celdas electrolíticas
alcalinas (AEC). Las SOEC funcionan a altas temperaturas, normalmente a alrededor de
800 °C. Las celdas electrolíticas PEM normalmente funcionan a menos de 100 °C y se
30 vuelven cada vez más asequibles en comercios. Estas celdas tienen la ventaja de ser
comparativamente simples y se pueden diseñar para aceptar entradas de voltaje que
varían ampliamente, lo que las hace ideales para usar con fuentes renovables de energía
como la energía solar fotovoltaica (PV). Las AEC funcionan de manera óptima a altas

concentraciones de electrolito (KOH o carbonato de potasio) y a altas temperaturas, a menudo de cerca de 200 °C.

Además, los métodos se conocen para la cogeneración simultánea de hidrógeno y energía eléctrica por medios totalmente electroquímicos que incluyen, por ejemplo, una fase de almacenamiento de electricidad por electrólisis de sales de metal en presencia de agua, a metales y ácidos y, así, liberar oxígeno y una fase de generación, donde los metales y ácidos producidos en la fase de almacenamiento se hacen reaccionar para producir hidrógeno y opcionalmente electricidad. El metal electrolizable se selecciona de zinc, níquel, manganeso. Véase, por ejemplo, el documento US 8.617.766.

Se espera que la energía renovable en ubicaciones (usualmente) remotas sea más accesible que cerca de los mercados, principalmente debido a la disponibilidad de tierras adecuadas y mejor disponibilidad del recurso energético (solar, eólico, etc.) propiamente dicho. Esta energía renovable remota puede ser adecuada para que la electrólisis produzca hidrógeno a medida que genera una molécula de energía renovable asequible. Cuando no hay suficiente suministro de energía renovable disponible, se puede también o adicionalmente utilizar energía de fuentes convencionales (por ejemplo, energía generada por turbinas de gas y proporcionada a través de la red).

En particular, la energía renovable generada por fuentes eólicas y solares padece de la disponibilidad intermitente de estos recursos naturales. En estos lugares con suministro inestable de energía, la producción de hidrógeno y en particular la licuefacción de hidrógeno no es tan eficaz como en lugares en los que los procesos de producción y licuefacción se pueden ejecutar de modo continuo y, como resultado, la costosa planta de licuefacción puede ser muy utilizada.

La presente invención proporciona una solución al problema de subutilización de plantas de producción de hidrógeno y plantas de licuefacción de hidrógeno, en particular en lugares remotos con suministro de energía inestable. Además, la presente invención resuelve los problemas de intermitencia en plantas de producción y de licuefacción de hidrógeno en lugares en los que el suministro de energía proviene, al menos en parte, de fuentes de energía renovables y en particular de energía eólica y solar.

SÍNTESIS DE LA INVENCION

En la actualidad se halló que, al integrar procesos de producción y licuefacción de hidrógeno en ubicaciones remotas con un método que permite el almacenamiento

intermitente de hidrógeno y electricidad, se proporciona una solución para los problemas antes mencionados. Por consiguiente, la presente invención proporciona un proceso integrado para la producción continua de hidrógeno líquido, que comprende

(a) producir hidrógeno gaseoso por electrólisis; y

5 (b) licuar dicho hidrógeno gaseoso en una unidad de licuefacción de hidrógeno, donde dicha unidad de licuefacción es alimentada por energía que proviene esencialmente (es decir, al menos el 80%, con preferencia, al menos el 90%, con máxima preferencia, el 100%) de fuentes renovables; y

10 (c) cuando se requiere energía adicional, usar energía eléctrica generada en un proceso en el que se cogeneran energía eléctrica e hidrógeno por medio de un proceso integrado de electrólisis que comprende:

(d) electrolizar una sal de metal o mezcla de sales de metal y agua en el correspondiente o los correspondientes metales, ácido o ácidos y oxígeno (fase de almacenamiento de electricidad) y

15 (e) producir hidrógeno gaseoso y recuperar electricidad en una reacción de regeneración de los metal(es) y ácido(s) de la etapa (d) (fase de regeneración);

en donde al menos parte del hidrógeno gaseoso generado en la etapa (e) se usa en la etapa (b) del proceso.

20 Este proceso de la presente invención es idealmente adecuado para la fabricación de hidrógeno líquido al permitir que la costosa unidad de licuefacción funcione continuamente, mientras se proporciona hidrógeno y electricidad adicional a demanda, a pesar del hecho de que la fuente de energía renovable básica sólo está disponible de forma intermitente.

25 Más aún, la integración del proceso de electrólisis se puede realizar ventajosamente en uno o más lugares en el proceso de producción y licuefacción. Por ejemplo, la energía generada en la electrólisis puede proporcionar (parte de) la energía necesaria en el ciclo de licuefacción.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

30 En la Figura 1, se muestra de forma esquemática un proceso de acuerdo con la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

De acuerdo con la invención, el proceso comprende primero la introducción de electricidad intermitente renovable (eólica, solar, etc.) en un proceso de configuración integrado de electrólisis.

5 El proceso integrado de electrólisis se define como un proceso de electrólisis que comprende dos etapas distintas:

(d) una etapa de almacenamiento de electricidad, en donde una sal de metal o mezcla de sales de metal (donde la sal de metal se selecciona de ZnSO_4 , MgSO_4 , MgCl_2 , y similares; con preferencia, la sal de metal es ZnSO_4) se hace reaccionar
10 con agua para depositar metal sobre el electrodo y para formar ácido (H_2SO_4 , HCl , etc.) mientras libera oxígeno, cuya reacción se realiza por medio de electricidad intermitente, opcionalmente renovable;

(e) una etapa de regeneración, en donde el metal depositado sobre el electrodo se hace reaccionar con el ácido producido en la etapa (d) para liberar hidrógeno y
15 resintetizar la o las sales de metal originales, que se puede realizar en presencia de un catalizador apropiado. Opcionalmente, en esta etapa (parte de) la energía almacenada se puede regenerar como electricidad (además de hidrógeno).

Los métodos para la cogeneración de energía eléctrica e hidrógeno por medio de un proceso de electrólisis de dos etapas como se describe aquí se conocen en la técnica,
20 por ejemplo, como se describe en el documento US 8.617.766.

Al llevar a cabo el proceso integrado de electrólisis de dos etapas, es posible separar la etapa de carga (almacenamiento de electricidad) (d) de la etapa de descarga (regeneración) (e). De esta forma, la capacidad de almacenamiento de energía y de hidrógeno proporciona una fuente adicional de electricidad y de hidrógeno en
25 comparación con procesos de electrólisis convencionales, donde el hidrógeno se libera en forma simultánea cuando se alimenta energía en un electrolizador.

Adicionalmente, como una ventaja del proceso de acuerdo con la invención, tanto el producto de hidrógeno como de electricidad de la etapa (e) se pueden producir de forma individual cuando se necesitan "a demanda". El proceso de la presente invención, por lo
30 tanto, permite ventajosamente que el equipo se pueda disponer de modo tal que el hidrógeno se pueda producir todo el día y la electricidad sólo cuando sea necesario, por ejemplo, de noche (por ejemplo, en caso de un sistema de alimentación con energía solar).

Después de la primera etapa de alimentación de electricidad intermitente renovable en el proceso de configuración integrado de electrólisis, el hidrógeno y/o la electricidad producidos se alimentan posteriormente a la unidad de licuefacción de hidrógeno, favorablemente ubicada en el mismo sitio que el electrolizador integrado. En la unidad de
5 licuefacción de hidrógeno, se necesita electricidad como una entrada para activar los compresores y las unidades de enfriamiento que forman el núcleo del proceso de licuefacción.

Al utilizar el proceso integrado de la invención, es posible hacer funcionar la costosa unidad de licuefacción de hidrógeno en un modo operativo estable y continuo, que se
10 desea para hacer el mejor uso de esta inversión de capital. De otro modo, esto no sería posible sólo con la alimentación directa de electricidad intermitente y/o la alimentación de hidrógeno intermitente.

Normalmente, la unidad de licuefacción de hidrógeno funcionará con electricidad renovable cuando está disponible, mientras que la electricidad regenerada del
15 electrolizador en la etapa (e) se usa como un respaldo en los períodos intermitentes (es decir, en caso de electricidad solar durante la noche o en condiciones de mal clima).

En otra forma de realización, en caso de que la electricidad renovable sea la única fuente de electricidad, opcionalmente también se pueden usar fuentes adicionales de suministro de electricidad (por ejemplo, dispositivos de almacenamiento eléctrico como baterías)
20 como respaldo cuando la fuente de energía renovable no está disponible y/o la electricidad regenerada del electrolizador no sea suficiente para suministrar suficiente energía a la unidad de licuefacción de hidrógeno.

En una forma de realización de la invención, en el proceso que comprende el proceso integrado de electrólisis y el proceso de licuefacción de hidrógeno, el hidrógeno gaseoso
25 se almacena opcionalmente en una unidad de almacenamiento de hidrógeno entre el electrolizador (es decir, después de la etapa (e)) y la unidad de licuefacción de hidrógeno (es decir, antes de licuar el hidrógeno) para controlar una alimentación estable de hidrógeno a la unidad de licuefacción.

La licuefacción de hidrógeno y los ciclos de licuefacción apropiados para la licuefacción
30 de hidrógeno son conocidos en la técnica. Se puede utilizar cualquier ciclo de licuefacción apropiado conocido en la técnica, que incluye el ciclo de Claude, el ciclo de Braiton, el ciclo de Joule Thompson y cualquier modificación o combinación de ellos.

- Otra forma de realización de la invención se refiere a un sistema integrado para producir hidrógeno líquido de modo continuo, que comprende un ingreso de energía para suministrar energía de fuentes renovables en un sistema de electrólisis para la cogeneración de energía eléctrica e hidrógeno, que comprende una parte de almacenamiento de energía y una parte de regeneración, en donde la parte de regeneración del sistema electrolítico tiene una salida para hidrógeno que se conecta con una unidad de licuefacción de hidrógeno y en donde la parte de regeneración del sistema de electrólisis tiene una salida para electricidad producida en el sistema de electrólisis que se conecta con una entrada de energía en la unidad de licuefacción de hidrógeno para suministro de energía. El sistema puede comprender ventajosamente una unidad de almacenamiento de hidrógeno para el almacenamiento intermitente de hidrógeno gaseoso. Además, el sistema puede comprender favorablemente una batería para el almacenamiento de energía para proporcionar energía adicional en momentos de muy alta demanda.
- Se ha de notar que una persona del oficio de nivel medio comprenderá que, para una instalación de producción de hidrógeno líquido designada, se necesitarán optimizar las opciones de integración del proceso de electrolizador antes analizado según la ubicación del sitio, la infraestructura y la aplicación específica. De esta manera, se pueden construir múltiples esquemas de proceso alrededor de los bloques de construcción básicos de una instalación de licuefacción de hidrógeno alimentada por el proceso que comprende un electrolizador integrado de acuerdo con la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LOS DIBUJOS

- En la Figura 1, se muestra esquemáticamente un ejemplo del proceso de acuerdo con la invención, que no se ha de interpretar como limitativo de la invención:
- energía (e^-), que proviene de manera esencial de fuentes renovables, se alimenta por medio de una entrada (1) en un sistema de electrólisis integrado (2), que comprende una parte de almacenamiento de energía (3) y una parte de regeneración (4); en la parte de almacenamiento de energía del sistema de electrólisis, se convierten una sal de metal (MX) y agua en el correspondiente metal (M), el correspondiente ácido (HX) y oxígeno; cuando se necesita ("a demanda"), en la parte de regeneración (4), se forma nuevamente la sal de metal y se libera hidrógeno gaseoso (GH_2) a través de la salida (5), mientras opcionalmente también se produce electricidad; el hidrógeno gaseoso se introduce a través de una entrada (6) en la unidad de licuefacción de hidrógeno (7); la electricidad del sistema de electrólisis se puede liberar a demanda a través de la salida (8) para usar en

la unidad de licuefacción de hidrógeno (7); energía (e^-), esencialmente proveniente de fuentes renovables, también se usa para alimentar la unidad de licuefacción de hidrógeno (7) a través de la entrada (9); también se puede almacenar electricidad en una batería (10) para usar en el suministro a la unidad de licuefacción de hidrógeno (7) en situaciones de gran demanda o complementar en caso de baja disponibilidad de energía renovable; se exporta hidrógeno líquido (LH_2) desde el sistema a través del tubo (11).

REIVINDICACIONES

1. Un proceso integrado para la producción continua de hidrógeno líquido, que comprende
(a) producir hidrógeno gaseoso por electrólisis; y
5 (b) licuar dicho hidrógeno gaseoso en una unidad de licuefacción de hidrógeno, cuya unidad de licuefacción es alimentada por energía esencialmente de fuentes renovables; y
(c) cuando se necesita energía adicional, usar energía eléctrica generada en un proceso en donde se cogeneran energía eléctrica e hidrógeno por medio de un
10 proceso integrado de electrólisis que comprende:
(d) electrolizar una sal de metal o mezcla de sales de metal y agua en el correspondiente metal o metales, ácido o ácidos y oxígeno (fase de almacenamiento de electricidad) y
(e) producir hidrógeno gaseoso y recuperar electricidad en una reacción de
15 regeneración de los metal(es) y ácido(s) de la etapa (d) (fase de regeneración);
en donde al menos parte del hidrógeno gaseoso generado en la etapa (e) se usa en la etapa (b) del proceso.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las sales de metal se
20 seleccionan de ZnSO_4 , MgSO_4 , MgCl_2 , y similares.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde la sal de metal es ZnSO_4 .
4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el hidrógeno y los productos de electricidad de la etapa (e) se producen de modo individual cuando se necesita "a demanda".
- 25 5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde se usan fuentes adicionales de suministro de electricidad como respaldo cuando la fuente de energía renovable no está disponible y/o la electricidad regenerada en la etapa (e) no es suficiente.
6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el
30 hidrógeno gaseoso se almacena después de la etapa (e) y antes de licuar el hidrógeno.
7. Un sistema integrado para producir de modo continuo hidrógeno líquido, que comprende una entrada de energía para alimentar energía proveniente de fuentes renovables en un sistema de electrólisis para la cogeneración de energía eléctrica

5 e hidrógeno, que comprende una parte de almacenamiento de energía y una parte de regeneración, en donde la parte de regeneración del sistema electrolítico tiene una salida para hidrógeno que se conecta con una unidad de licuefacción de hidrógeno y en donde la parte de regeneración del sistema electrolítico tiene una salida para electricidad producida en el sistema electrolítico que se conecta con una entrada de energía en la unidad de licuefacción de hidrógeno para suministrar energía.

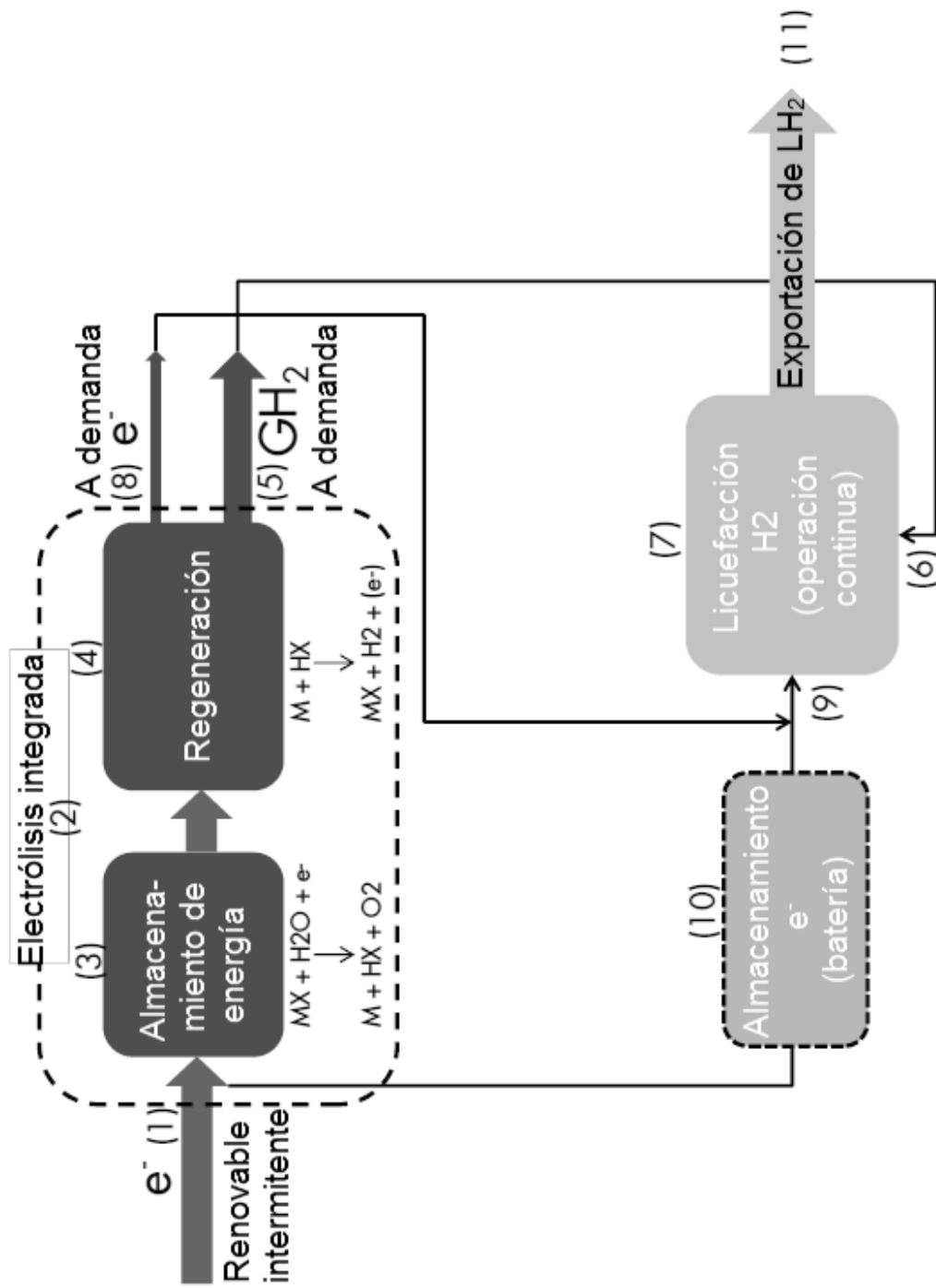


FIG. 1