

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 321 793**

21 Número de solicitud: 200803470

51 Int. Cl.:  
**C01B 3/08** (2006.01)  
**B01J 27/00** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **03.12.2008**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **10.06.2009**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**10.06.2009**

71 Solicitante/s: **Universitat Autònoma de Barcelona  
Edifici A - Campus Universitari, s/n  
08193 Bellaterra, Barcelona, ES**

72 Inventor/es: **Soler i Turu, Lluís;  
Candela Soto, Angélica María;  
Macanás de Benito, Jorge;  
Muñoz Tapia, María y  
Casado Giménez, Juan**

74 Agente: **No consta**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de hidrógeno.**

57 Resumen:

Procedimiento para la obtención de hidrógeno.  
Procedimiento para producir hidrógeno. La presente invención proporciona un procedimiento para la obtención de hidrógeno gas (H<sub>2</sub>) a partir de la reacción de aluminio metálico (Al) en un medio acuoso básico a pH igual o mayor que 12. El medio acuoso comprende al menos una sal metálica que actúa como catalizador de la reacción. Por lo tanto, la presente invención puede ser englobada dentro del campo de la química.

ES 2 321 793 A1

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de hidrógeno.

5 **Campo de la invención**

La presente invención proporciona un procedimiento (en adelante procedimiento de la invención) para la obtención de hidrógeno gas ( $H_2$ ) a partir de la reacción de aluminio metálico (Al) en un medio acuoso básico, a  $pH \geq 12$ , que comprende al menos una sal metálica que actúa como catalizador de la reacción. Por lo tanto, la presente invención puede ser englobada dentro del campo de la química.

**Estado de la técnica**

El documento WO2006072115 se refiere a un método de obtención de  $H_2$  mediante la reacción de Al con agua en presencia de un catalizador y un iniciador. El catalizador utilizado es una sal inorgánica soluble en agua seleccionada del grupo de haluros, sulfuros, sulfatos o nitratos de metales de los grupos I (alcalinos) o II (alcalinotérreos) de la tabla periódica. El catalizador utilizado se selecciona entre: cloruro sódico, cloruro potásico, nitrato potásico, nitrato de sodio o combinaciones de los mismos, siendo el cloruro sódico el preferido en una proporción 1:1. Además, otros catalizadores que pueden ser empleados son alúmina, hidróxido de aluminio u óxido de aluminio, preferentemente en combinación con las sales arriba mencionadas. El pH utilizado en este documento tiene un valor cercano a neutro. Concretamente en la página 6, líneas 24-26, de este documento se comenta que el pH inicial varía entre 4 y 8, preferentemente en el rango 5-7. Dicho pH se mantiene cercano a neutro (4-10) durante el resto de la reacción.

El documento WO2007016779 describe un método para la preparación de un metal (entre los que se incluye el Al) microporoso para la obtención de  $H_2$  en su reacción con agua; para ello se introducen microporos combinando las partículas de metal con un agente que las deforma para producir una composición intermedia. Dicho agente se selecciona entre ácido cítrico, hielo, hielo seco, PVA, residuos orgánicos, polímeros orgánicos de cadena corta o una sal inorgánica soluble en agua, siendo las preferidas NaCl o KCl. El valor de pH utilizado en el procedimiento descrito en este documento varía entre 4 y 10 (ver página 25: "*pH and temperature*"). Opcionalmente se pueden emplear aditivos para mejorar la reacción con agua. El aditivo utilizado optativamente es una sal de metales del grupo I (alcalinos) o II (alcalinotérreos) de la tabla periódica, siendo los preferidos K, Li, Na, Ca, Mg (ver página 26: "*additives*").

El documento US2007020174 divulga la obtención de  $H_2$  poniendo en contacto Al metálico y agua, utilizando promotores de la reacción y/o precursores de promotores de la reacción. Los promotores de la reacción son compuestos químicos que incluyen uno o más hidróxidos de metales seleccionados de los grupos I (alcalinos) o II (alcalinotérreos) de la tabla periódica: hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio o mezclas de los mismos. Asimismo los precursores de promotores de la reacción son compuestos de metales seleccionados de los grupos I (alcalinos) o II (alcalinotérreos) de la tabla periódica que al reaccionar con agua generan los promotores de la reacción arriba indicados. Así, los precursores de promotores de la reacción pueden ser, por ejemplo: óxido de sodio, óxido de calcio, hidruro de calcio, hidruro de sodio, hidruro de litio o mezclas de los mismos. El valor de pH seleccionado para esta reacción es menor de 12, explicando en el párrafo [0021] el motivo por el cual un valor de pH superior a este no sería positivo para llevar a cabo el proceso.

El documento JP2006321701 describe la obtención de  $H_2$  poniendo en contacto Al con agua a temperatura ambiente. La reacción es promovida por el uso de catalizadores y aditivos. Los aditivos promueven la reacción de Al con el catalizador. El catalizador preferentemente es mercurio y el aditivo: ácido cítrico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico u otro agente ácido.

El documento US2003091503 describe un vehículo, cuyo motor funciona con  $H_2$  como combustible, que comprende al menos un sistema de locomoción impulsado por  $H_2$  y un operativo generador de  $H_2$  que sirva como suministro para el sistema de locomoción. El generador de  $H_2$  incluye un reactor electroquímico útil para generar  $H_2$  combustible a partir del agua, electrolitos y material que contenga metales, y un sistema que suministra dicho combustible. Según se dispone, por ejemplo, en el párrafo [0034], el catalizador utilizado está basado, al menos, en uno de los metales u óxidos de metales pertenecientes al grupo del platino y al grupo de metales de transición. Por otro lado, tal y como puede comprobarse por ejemplo en el párrafo [0051], el hidróxido sódico es utilizado en este documento como electrolito.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de  $H_2$  a partir de la reacción de Al metálico y agua en medio básico, a  $pH \geq 12$ , estando dicha reacción catalizada por una sal (o mezcla de sales) de un metal (o metales).

Por lo tanto la presente invención se diferencia del documento WO2006072115 en los siguientes aspectos:

- La presente invención no utiliza iniciador.
- En el procedimiento de la presente invención se ajusta el pH a un valor  $\geq 12$ . En cambio el rango más amplio de valores de pH citado en WO2006072115 es 4-10.

## ES 2 321 793 A1

- Las sales utilizadas como catalizador en la presente invención han sido formuladas por la combinación de los cationes y aniones más eficaces que han sido seleccionados en la presente invención de forma particularizada.

5 La presente invención se diferencia del documento WO2007016779 en los siguientes aspectos:

- En la presente invención no es necesario que el Al sea microporoso.
- En el procedimiento de la presente invención el pH se ajusta a un valor  $\geq 12$ . En cambio el rango más amplio de valores de pH citado en WO2006072115 es 4-10.

10 La presente invención se diferencia del documento US2007020174 en los siguientes aspectos:

- En el procedimiento de la presente invención se ajusta el pH a un valor  $\geq 12$ . El valor de pH seleccionado en US2007020174 es menor de 12.
- Los compuestos utilizados en la presente invención como catalizadores no son ni hidróxidos ni óxidos de metales.

15 La presente invención se diferencia del documento JP2006321701 en los siguientes aspectos:

- La presente invención no emplea ácidos.
- Ninguna de las sales que actúan como catalizadores en la presente invención es una sal de mercurio.

20 La presente invención se diferencia del documento US2003091503 en los siguientes aspectos:

- La presente invención no contempla el uso de electrolitos. El uso que se hace en la presente invención del NaOH es para conferir basicidad ( $\text{pH} \geq 12$ ), y el experimento con NaOH sólo actúa como blanco respecto al cual se comparan los resultados de los diferentes catalizadores empleados.
- No se ha localizado en US2003091503 ninguna referencia a la influencia del valor del pH en el procedimiento descrito, siendo el pH alcalino un factor esencial en la presente invención.

25 El procedimiento de la invención además de diferenciarse de los documentos localizados en el estado de la técnica, por los aspectos arriba mencionados, es más efectivo, tal y como puede verse en las sucesivas tablas mostradas en la descripción de la presente invención donde se exponen los datos de velocidad máxima y rendimiento en la producción de  $\text{H}_2$  para cada una de las sales utilizadas en la presente invención.

30 Por otro lado, la presente invención demuestra que la aseveración realizada en varios documentos del estado de la técnica (como por ejemplo en WO2006072115 y WO2007016779) relativa a la posibilidad de utilizar como catalizador de la reacción de obtención de  $\text{H}_2$  cualquier sal o compuesto de metales alcalinos o alcalinotérreos podría ser demasiado amplia y lejana de la realidad. En la presente invención queda evidenciado que cada una de las sales ensayadas tiene un comportamiento diferente, independiente y no ligado al grupo de la tabla periódica al que pertenece el metal. Cada sal tiene características físico-químicas particulares que determinan finalmente su eficacia como catalizadores. Por lo tanto ha de hacerse hincapié en que los documentos localizados en el estado de la técnica, a pesar de definir la sal preferentemente empleada (en todos los casos diferentes a las empleadas en la presente invención), aseveran y siembran el prejuicio relativo a que cualquier sal de metales alcalinos o alcalinotérreos puede ser eficazmente utilizada como catalizador de la reacción de obtención de  $\text{H}_2$  a partir de Al metálico y agua. Dicho prejuicio queda disipado en la presente invención ya que, algunas de las sales ensayadas, como por ejemplo el  $\text{CaCl}_2$ , presentaron efectos inhibitorios sobre la reacción de producción de  $\text{H}_2$ .

35 Estos hechos demuestran que la elección particularizada de las sales que trabajan como catalizadores de forma eficaz no es un proceso trivial y requiere un exhaustivo proceso de cribado, tal y como se ha realizado en la presente invención. Mediante este proceso de selección, se identificaron los cationes y los aniones que forman las sales de metales más efectivas para el procedimiento de la invención y que son diferentes a las utilizadas en el estado de la técnica previo.

### 60 Descripción de la invención

#### Breve descripción de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para la obtención de  $\text{H}_2$  a partir de la reacción de Al metálico en un medio acuoso básico ( $\text{pH} \geq 12$ ) y de al menos una sal metálica que actúa como catalizador de la reacción. Así, el problema técnico resuelto por la presente invención se refiere a un método alternativo, y más efectivo, que los localizados en el estado de la técnica de obtener  $\text{H}_2$  gas a partir de Al metálico y agua.

La efectividad del procedimiento de la invención está basada por un lado en el valor de pH utilizado, igual o mayor que 12 (compárense a tal efecto los resultados obtenidos en los ejemplos a pH 13 y a pH 12, descritos más adelante) y, por otro lado, en el tipo de sales específicamente seleccionadas en la presente invención tras el cribado de los aniones y cationes que actúan como catalizadores de la presente reacción de producción de H<sub>2</sub>.

Por lo tanto, en la presente invención se llevó a cabo la obtención de H<sub>2</sub> a partir de la reacción de Al metálico y agua en medio básico (pH  $\geq$  12), estando dicha reacción catalizada por sales formadas a partir de cationes seleccionados entre: Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ag<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> o NH<sub>4</sub><sup>+</sup> con aniones seleccionados entre: F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> o CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Ejemplos de estas sales pueden verse en las Tablas 1, 2, 3 y 5 de la presente invención.

Es conveniente aclarar que el uso que se lleva a cabo en la presente invención del NaOH no es como catalizador, sino que se emplea para conferir basicidad al medio de la reacción. Este hecho queda demostrado en las Figuras 2-5 de la presente invención donde puede verse que el blanco, respecto al cual se comparan los resultados de los diferentes catalizadores empleados, comprende hidróxido de sodio. En relación a este hecho es importante destacar que ninguno de los compuestos utilizados como catalizadores en la presente invención son hidróxidos u óxidos de metales.

El catalizador de la reacción entre el Al metálico y el agua puede estar formado por una única sal metálica o por una mezcla de sales metálicas que llevan a cabo un efecto sinérgico haciendo que la reacción de producción de H<sub>2</sub> sea más efectiva que cuando las sales actúan como catalizadores de forma independiente. Sorprendentemente, en la presente invención se evidenció que mediante la utilización como catalizador de mezclas de sales comprendidas en las Tablas 1, 2, 3 y 5 se conseguía un efecto sinérgico que desemboca en un valor de velocidad máxima (ml/min) de producción de H<sub>2</sub> por encima (incluso en ocasiones el doble) del valor de velocidad máxima de producción de H<sub>2</sub> conseguido cuando las sales se utilizaban como catalizadores de forma independiente. Ejemplos de estas sales pueden verse en la Tabla 4.

Cuando el catalizador está formado por una única sal metálica, ésta es una sal formada a partir de cationes seleccionados entre: Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ag<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> o NH<sub>4</sub><sup>+</sup> con aniones seleccionados entre: F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> o CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Ejemplos de estas sales pueden verse en las Tablas 1, 2, 3 y 5.

Cuando el catalizador está formado por una mezcla de sales, dicha mezcla está formada por al menos dos sales de las presentes en las Tablas 1, 2, 3 y 5. Ejemplos de estas mezclas de sales pueden verse en la Tabla 4.

### Descripción de las figuras

En el procedimiento de la invención ilustrado en las figuras 2-5, el NaOH actúa como blanco frente al que se compara el resultado obtenido tras la utilización como catalizador de las sales citadas en cada figura. En cada una de las figuras 3-5 se procedió a la realización de varios experimentos consecutivos, donde se añadieron de forma secuencial cantidades fijas de 1,0 g de Al sobre el mismo medio acuoso básico con catalizador objeto de estudio.

Figura 1. Esquema del montaje experimental.

1. Reactor.
2. Baño termostático.
3. Termómetro.
4. Entrada de reactivos.
5. Tubo de silicona.
6. Vaso lleno de agua a temperatura ambiente.
7. Bureta invertida llena de agua.

Figura 2. Se muestran varias curvas típicas (volumen H<sub>2</sub> vs tiempo) de producción de H<sub>2</sub> a partir de 0,2 g de Al en medio acuoso con NaOH 0,1 M y distintas sales metálicas que actúan como catalizadores de la reacción. La producción de H<sub>2</sub> tuvo lugar rápidamente al inicio de la reacción pero se desacelera a medida que el Al se consume, siendo la curva del blanco la que muestra la menor producción de hidrógeno. Las velocidades máximas se calcularon a partir de la pendiente obtenida en la recta de regresión de los puntos iniciales de las distintas curvas de producción de hidrógeno.

Figura 3. Curvas de producción de hidrógeno para experimentos consecutivos empleando Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> como catalizador en el medio acuoso.

Figura 4. Curvas de producción de hidrógeno para experimentos consecutivos empleando MgCl<sub>2</sub> como catalizador en el medio acuoso.

Figura 5. Curvas de producción de hidrógeno para experimentos consecutivos empleando NaF como catalizador en el medio acuoso.

Figura 6. La figura muestra la autosuficiencia térmica del proceso de la invención. Se puede observar como a partir del minuto 40 la temperatura aumenta hasta 75°C, obteniendo una velocidad de producción de hidrógeno de 100 ml/min hasta alcanzar el 100% sin necesidad de calentar externamente el reactor.

### Descripción detallada de la invención

#### 10 Descripción del procedimiento de la invención

Tal y como se ha comentado anteriormente, la presente invención proporciona un procedimiento alternativo, rentable y eficiente para la obtención de H<sub>2</sub> gas. Para ello se combinó Al metálico en medio acuoso (el Al y el agua son los reactivos de la reacción de producción de H<sub>2</sub>). El medio acuoso comprende NaOH en una concentración adecuada para ajustar el pH de la reacción a un valor  $\geq 12$  y una sal metálica, o una mezcla de dichas sales, que actúa como catalizador de la reacción entre el Al metálico y el agua.

En los ejemplos se demuestra la efectividad de las sales utilizadas en la invención como catalizadores de la producción de H<sub>2</sub> provocando aumentos significativos de la velocidad y/o el rendimiento de producción de hidrógeno. Estos efectos se puede observar comparando las velocidades máximas respecto la velocidad máxima del experimento sin catalizadores (blanco) y también se puede observar comparando los tiempos a los cuales se alcanza el 50% de rendimiento de la reacción.

La combinación de todos éstos reactivos permitió la obtención de H<sub>2</sub> con elevadas velocidades de producción y rendimientos del 100% en la mayoría de los experimentos realizados. Paralelamente, también se obtuvo hidróxido de aluminio como subproducto de la reacción.

#### Cuantificación de la velocidad y rendimiento de la reacción

Para cuantificar la velocidad y el rendimiento de producción de H<sub>2</sub> se utilizó el montaje experimental representado esquemáticamente en la Figura 1. Los reactivos se añadieron a un reactor de vidrio Pyrex de 100 ml que contenía 75 ml del medio acuoso de trabajo. El reactor se calentaba en un baño de agua termostatzado para mantener una temperatura constante de 75°C. Las reacciones de producción de H<sub>2</sub> empezaban en el momento que el Al sólido entró en contacto con el medio acuoso que comprendía NaOH y una sal metálica, o una mezcla de dichas sales, que actuó como catalizador de la reacción. Las sales podían encontrarse en disolución o formando una suspensión en el medio acuoso. Dicho medio acuoso se ajustó a pH  $\geq 12$  antes de empezar los experimentos, para favorecer la corrosión del Al. Una vez iniciada la corrosión del Al, el hidrógeno producido salió del reactor a través de un tubo de silicona de 40 cm de longitud y 8 mm de diámetro interno, pasó a través de un baño de agua a temperatura ambiente para condensar el vapor de agua presente en el gas emanado, y finalmente se recogió en una bureta invertida para medir el volumen de H<sub>2</sub> resultante.

Según el tipo de experimento, se emplearon distintas cantidades de Al en polvo. En los experimentos realizados con el fin de evaluar el efecto sobre la producción de H<sub>2</sub> de los distintos aditivos químicos considerados, se emplearon 0.2 g de aluminio en polvo (<44  $\mu\text{m}$  diámetro, pureza 99.7%). Por otro lado, se realizaron adiciones sucesivas de 1.0 g del mismo aluminio en polvo en todos los experimentos consecutivos realizados para estudiar la eficiencia del proceso.

#### Efecto de los cationes

A partir de los resultados mostrados en las Tabla 1 y 2 se puede concluir que la presencia de cationes como Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ag<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> o NH<sub>4</sub><sup>+</sup> puede provocar aumentos significativos de la velocidad de corrosión del aluminio y, consiguientemente, de la velocidad de producción de H<sub>2</sub>. Estos efectos se pueden observar comparando los valores de las velocidades máximas en presencia de las diferentes sales metálicas respecto la velocidad máxima del experimento sin sales (blanco). Además, dicho efecto se puede observar comparando los tiempos a los cuales se alcanza el 50% de rendimiento de la reacción.

Para el caso concreto del Fe<sup>3+</sup>, se demuestra el efecto de dicho catión mediante la comparación de los experimentos donde se añade FeCl<sub>3</sub> o NaCl, obteniendo velocidades máximas de 284 ml H<sub>2</sub>/min y 226 ml H<sub>2</sub>/min respectivamente (ver tablas 1 y 2). Comparando los experimentos Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> respecto Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> también se puede observar que la presencia del catión Fe<sup>3+</sup> y/o del anión sulfato provocan un aumento significativo de la velocidad de corrosión del aluminio y, consiguientemente, de la velocidad de producción de H<sub>2</sub>. Este efecto positivo sobre la producción de H<sub>2</sub> se puede observar comparando las velocidades máximas de ambos experimentos respecto al blanco y también se puede observar comparando los tiempos a los cuales se alcanza el 50% de rendimiento de la reacción. En todos los casos donde se emplea Fe<sup>3+</sup> como promotor de la reacción, el rendimiento alcanzado es del 100%. En cambio, en los casos del Fe<sup>2+</sup> o Ag<sup>+</sup>, no se puede descartar un efecto sinérgico del anión SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, puesto que en la mayoría de los experimentos donde se emplean sales con sulfato (exceptuando CuSO<sub>4</sub> y ZnSO<sub>4</sub>) las velocidades máximas de producción de H<sub>2</sub> mejoran los resultados obtenidos empleando NaOH 0,1M sin añadir ninguna sal.

Sin embargo, a partir de los resultados experimentales que se muestran en la Tabla 1 también se observa que los cationes como  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  o  $\text{Ca}^{2+}$  pueden actuar como inhibidores del proceso de producción de  $\text{H}_2$ . Este hecho confirma la importancia de la elección particularizada del anión y el catión que finalmente formará la sal que actúa como catalizador.

5 Comparando los resultados experimentales obtenidos para  $\text{MgCl}_2$  y  $\text{CaCl}_2$ , y ambos con el blanco, (ver Tabla 1), se puede afirmar que la presencia del catión  $\text{Mg}^{2+}$  provoca un aumento significativo de la velocidad de corrosión del aluminio y, consiguientemente, de la velocidad de producción de  $\text{H}_2$ . La comparación de las velocidades máximas de producción de  $\text{H}_2$  entre estos tres experimentos muestra claramente que el uso del catión  $\text{Ca}^{2+}$  inhibe la producción de  $\text{H}_2$ , obteniendo una velocidad máxima incluso inferior a la del blanco.

#### *Efecto de los aniones*

15 A partir de los datos experimentales expuestos en la Tabla 2 se puede enunciar que la presencia de aniones como  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$  o  $\text{CO}_3^{2-}$  provoca incrementos significativos de la velocidad de producción de  $\text{H}_2$ . Igual que en el caso anterior, estos efectos se pueden observar comparando la velocidad máxima del experimento sin aditivos (blanco) respecto las velocidades máximas obtenidas utilizando aniones en el medio acuoso y también se puede observar comparando los tiempos a los cuales se alcanza el 50% de rendimiento de la reacción de producción de  $\text{H}_2$ .

20 Para el caso concreto del anión  $\text{F}^-$ , una comparación de los experimentos empleando  $\text{NaCl}$  y  $\text{NaF}$ , y ambos con el blanco, (ver Tabla 2) demuestra que la presencia del anión  $\text{F}^-$  en la solución de trabajo provoca un aumento significativo de la velocidad de corrosión del aluminio y su efecto positivo sobre la producción de  $\text{H}_2$  es muy superior al experimento en presencia de  $\text{Cl}^-$ . Sin embargo, una comparación de los resultados obtenidos con  $\text{NaBr}$  y con el blanco (ver Tabla 2) demuestra que el uso del anión  $\text{Br}^-$  inhibe la producción de  $\text{H}_2$ . Así pues, se puede concluir que cada haluro presenta un efecto diferente sobre la producción de  $\text{H}_2$  debido a sus diferentes propiedades físico-químicas.

#### *Eficiencia del proceso en experimentos consecutivos*

30 En la presente invención además se demuestra la eficiencia del procedimiento de la invención en etapas consecutivas de producción de  $\text{H}_2$ . En la Tabla 3 se muestran los resultados experimentales obtenidos en una serie de experimentos realizada con el objetivo de evaluar la eficiencia del proceso empleando catalizadores durante experimentos consecutivos de producción de  $\text{H}_2$ .

35 Tal como se puede apreciar en la Tabla 3, y en las Figuras 3, 4 y 5, la eficiencia del proceso en presencia de catalizadores se mantiene durante las etapas consecutivas de producción de  $\text{H}_2$ , mejorando en todos los casos la velocidad de producción de  $\text{H}_2$  alcanzada en el experimento en ausencia de catalizadores (blanco  $\text{NaOH}$  0,1M). También cabe destacar los bajos tiempos a los que se alcanza el 100% del rendimiento de la reacción de producción de  $\text{H}_2$ , si se comparan con el tiempo final que requirió el blanco para alcanzar un rendimiento del 100%, de más de 8 horas y media.

#### *Eficiencia autotérmica del proceso*

40 Por otro lado el proceso de la presente invención se demostró autotérmico, lo que permite prescindir del calentamiento exterior del reactor donde se lleva a cabo la reacción de producción de  $\text{H}_2$ , obteniendo rendimientos del 100%. Concretamente, se añadieron al reactor 1,000 g Al, 0,457 g  $\text{NaOH}$  y 0,577 g  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y a continuación se añadió agua a 25°C a una velocidad de 3 ml/min (1 gota/segundo aproximadamente), durante 1,5 min, utilizando un embudo de presión compensada acoplado al reactor. Este procedimiento experimental permitió obtener una solución inicial de  $\text{NaOH}$  de concentración muy elevada que en contacto con el aluminio provoca el inicio de la reacción exotérmica de producción de hidrógeno, calentando la solución contenida en el reactor. Mediante la variación del flujo de agua añadida al reactor es posible regular la temperatura de reacción, evitando que la solución de trabajo supere los 100°C. En la figura 6 se puede observar como a partir del minuto 40 la temperatura aumenta hasta 75°C, obteniendo una velocidad de producción de hidrógeno de 100 ml/min hasta alcanzar el 100% sin necesidad de calentar externamente el reactor.

#### *Efecto sinérgico de la combinación de sales iónicas*

55 Además, en la presente invención se evidenció que la combinación de sales de metales de las Tablas 1 y 2 daba lugar a un efecto catalítico sinérgico, mayor al efecto conseguido cuando las sales se utilizaban como catalizadores pero de forma independiente.

60 A partir de los resultados mostrados en la Tabla 4 se puede concluir que la presencia combinada del catión  $\text{Fe}^{3+}$  y de los aniones sulfato y fosfato provocan un aumento muy importante de la velocidad de corrosión del aluminio y, consiguientemente, de la velocidad de producción de hidrógeno. Este efecto positivo inesperado consigue duplicar las velocidades máximas obtenidas en los experimentos realizados con las sales de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  por separado (ver Tablas 1 y 2).

65 Aunque en una cuantía menor, los resultados obtenidos mediante la combinación de  $\text{Fe}^{3+}$  y de los aniones sulfato y perclorato también mejora los resultados obtenidos en experimentos empleando las distintas sales por separado.

Los ejemplos que se exponen a continuación tienen el objetivo de ilustrar la invención sin limitar el alcance de la misma.

## ES 2 321 793 A1

### Ejemplos

#### Ejemplo 1

##### 5 Efecto catalizador de sales no sódicas

El pH de la reacción fue ajustado a un valor de 13,0 mediante la adición de NaOH, las concentraciones de las sales fueron de  $10^{-2}$  M (excepto el  $ZnSO_4$ , que fue 0,1 M), la temperatura fue de  $75^\circ C$  y se añadieron 0,2 g Al en polvo en el reactor. Los resultados obtenidos se observan en la Tabla 1. Los efectos catalíticos de  $MgCl_2$  y  $Fe_2(SO_4)_3$  se muestran en la Figura 2.

TABLA 1

| Sal                  | Velocidad máxima (ml/min) | Rendimiento (%) | Tiempo final (min) | pH final | Tiempo R=50% (min) |
|----------------------|---------------------------|-----------------|--------------------|----------|--------------------|
| Blanco (NaOH 0,1M)   | 204                       | 100             | 2,63               | 12,4     | 0,72               |
| $MgCl_2$             | 312                       | 100             | 1,52               | 12,8     | 0,50               |
| $Fe(NH_4)(SO_4)_2$   | 309                       | 100             | 1,40               | 12,9     | 0,48               |
| $Fe_2(SO_4)_3$       | 300                       | 100             | 1,63               | 12,6     | 0,49               |
| $FeCl_3$             | 284                       | 100             | 1,48               | 12,8     | 1,02               |
| $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ | 253                       | 100             | 1,81               | 12,9     | 0,60               |
| $Ag_2SO_4$           | 248                       | 100             | 2,36               | 12,8     | 0,62               |
| $Co(NO_3)_2$         | 248                       | 88              | 5,38               | 12,6     | 0,63               |
| $K_2CO_3$            | 224                       | 100             | 2,43               | 12,8     | 0,68               |
| $CuSO_4$             | 220                       | 100             | 3,18               | 12,8     | 0,66               |
| $ZnSO_4$             | 233                       | 100             | 9,91               | 12,8     | 0,70               |
| $Ni(NO_3)_2$         | 189                       | 88              | 35,3               | 12,5     | 0,80               |
| $Pb(NO_3)_2$         | 187                       | 88              | 3,60               | 12,8     | 1,03               |
| $CaCl_2$             | 146                       | 100             | 3,30               | 12,7     | 0,96               |

#### Ejemplo 2

##### Efecto catalizador de las sales sódicas

El pH de la reacción fue ajustado a un valor de 13,0 mediante la adición de NaOH, las concentraciones de las sales fueron de  $10^{-2}$  M, la temperatura fue de  $75^\circ C$  y se añadieron 0,2 g Al en polvo en el reactor. Los resultados obtenidos se observan en la Tabla 2. El efecto catalítico de NaF se muestra en la Figura 2.

TABLA 2

| Sal                | Velocidad máxima (ml/min) | Rendimiento (%) | Tiempo final (min) | pH final | Tiempo R=50% (min) |
|--------------------|---------------------------|-----------------|--------------------|----------|--------------------|
| Blanco (NaOH 0,1M) | 204                       | 100             | 2,63               | 12,4     | 0,72               |
| NaF                | 390                       | 100             | 1,22               | 13,1     | 0,38               |
| $Na_2SO_4$         | 289                       | 100             | 1,65               | 12,8     | 0,55               |
| $Na_3PO_4$         | 258                       | 100             | 2,25               | 12,8     | 0,55               |
| $NaClO_4$          | 252                       | 100             | 2,08               | 12,8     | 0,60               |
| NaCl               | 226                       | 100             | 2,60               | 13,0     | 0,63               |
| NaBr               | 150                       | 97              | 30                 | 12,3     | 1,03               |

## ES 2 321 793 A1

### Ejemplo 3

#### *Eficiencia del proceso en etapas consecutivas*

- 5 La primera etapa de todos los experimentos se realizó ajustando el pH a un valor de 13,0 mediante NaOH. Todas las concentraciones de sales fueron  $10^{-2}$  M. La temperatura fue de  $75^{\circ}\text{C}$  y se añadió 1.0 g Al en polvo en el reactor para cada una de las etapas realizadas. Los resultados se observan en la Tabla 3 y en las figuras 3, 4 y 5.

10 TABLA 3

| Sal   | Etapas         | Velocidad máxima (ml/min) | Rendimiento (%) | Tiempo final (min) | pH final | Tiempo R=50% (min) |
|---|----------------|---------------------------|-----------------|--------------------|----------|--------------------|
| Blanco NaOH 0.1M                                | 1 <sup>a</sup> | 592                       | 99              | 524                | 12.9     | 34.2               |
| NaF   | 1 <sup>a</sup> | 2549                      | 100             | 6.9                | 13.0     | 0.28               |
| NaF   | 2 <sup>a</sup> | 1290                      | 100             | 14.1               | 13.1     | 1.00               |
| MgCl <sub>2</sub>                               | 1 <sup>a</sup> | 2285                      | 100             | 2.0                | 13.1     | 0.30               |
| MgCl <sub>2</sub>                               | 2 <sup>a</sup> | 806                       | 100             | 2.0                | 12.3     | 0.81               |
| Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 1 <sup>a</sup> | 2871                      | 100             | 4.2                | 13.1     | 0.25               |
| Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 2 <sup>a</sup> | 1187                      | 100             | 4.2                | 13.2     | 1.26               |
| Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 3 <sup>a</sup> | 872                       | 100             | 3.0                | 13.1     | 1.30               |
| Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 4 <sup>a</sup> | 836                       | 100             | 3.6                | 13.2     | 1.65               |

### Ejemplo 4

#### *Efecto catalizador sinérgico llevado a cabo por mezclas de sales*

45 Todos los experimentos se realizaron ajustando el pH a un valor de 13,0 mediante NaOH. Todas las concentraciones de sales fueron  $10^{-2}$  M. La temperatura fue de  $75^{\circ}\text{C}$  y se añadieron 0,2 g de Al en polvo en el reactor. Los resultados se observan en la Tabla 4.

50 TABLA 4

| Sal   | Velocidad máxima (ml/min) | Rendimiento (%) | Tiempo final (min) | pH final | Tiempo R=50% (min) |
|---|---------------------------|-----------------|--------------------|----------|--------------------|
| FeNH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + NaClO <sub>4</sub>            | 322                       | 100             | 1,58               | 12,8     | 0,45               |
| Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 666                       | 100             | 1,11               | 13,0     | 0,26               |

## ES 2 321 793 A1

### Ejemplo 5

#### *Efecto de las sales a pH=12*

- 5 En este ejemplo los experimentos se realizaron ajustando el pH a 12,0 mediante NaOH. Todas las concentraciones de sales fueron  $10^{-2}$  M. La temperatura fue de  $75^{\circ}\text{C}$  y se añadieron 0,2 g Al en polvo en el reactor. Los resultados se observan en la Tabla 5.

10 TABLA 5

| Sal   | Velocidad máxima (ml/min) | Rendimiento (%) | Tiempo final (min) | pH final | Tiempo R=50% (min) |
|---|---------------------------|-----------------|--------------------|----------|--------------------|
| Blanco (NaOH 0,01M)                             | 22                        | 26              | 70                 | 11,2     | --                 |
| MgCl <sub>2</sub>                               | 37                        | 77              | 60                 | 11,5     | 8                  |
| Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 30                        | 81              | 160                | 11,6     | 79                 |
| NaClO <sub>4</sub>                              | 27                        | 22              | 30                 | 10,9     | --                 |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                  | 22                        | 40              | 70                 | 10,8     | --                 |

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para la obtención de hidrógeno gas poniendo en contacto aluminio metálico, agua y al menos una sal catalítica, **caracterizado** porque el medio de la reacción es ajustado a  $\text{pH} \geq 12$ .
2. Método, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el catalizador utilizado es una sal metálica formada a partir de cationes seleccionados entre:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  o  $\text{NH}_4^+$ .
- 10 3. Método, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el catalizador utilizado es una sal metálica formada a partir de aniones seleccionados entre:  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$  o  $\text{CO}_3^{2-}$ .
- 15 4. Método, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el catalizador utilizado es una sal seleccionada entre:  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  o  $\text{NaClO}_4$ .
- 20 5. Método, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el catalizador utilizado está formado por una mezcla de al menos dos sales formadas a partir de la combinación de cationes seleccionados entre:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  o  $\text{NH}_4^+$  con aniones seleccionados entre:  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$  o  $\text{CO}_3^{2-}$ .
- 25 6. Método, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el catalizador está formado por una mezcla de sales seleccionadas entre:  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 + \text{NaClO}_4$  o  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_3\text{PO}_4$ .
7. Método, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la reacción de obtención de hidrógeno es autotérmica y puede iniciarse sin un aporte externo de calor.
- 30 8. Catalizador que comprende una mezcla de al menos dos sales seleccionadas entre:  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  o  $\text{NaClO}_4$ .
- 35 9. Catalizador, según la reivindicación 9, **caracterizado** porque la mezcla de sales se selecciona entre:  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 + \text{NaClO}_4$  o  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_3\text{PO}_4$ .
- 40 10. Uso del catalizador de las reivindicaciones 4, 8 y/o 9 para la obtención de hidrógeno gas a partir de aluminio metálico y agua en un medio de reacción a  $\text{pH} \geq 12$ .
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

FIG. 1

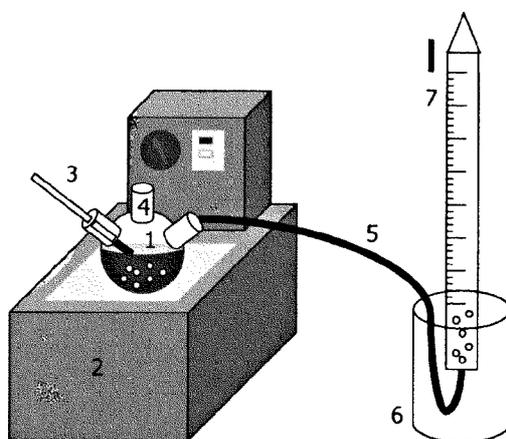


FIG. 2

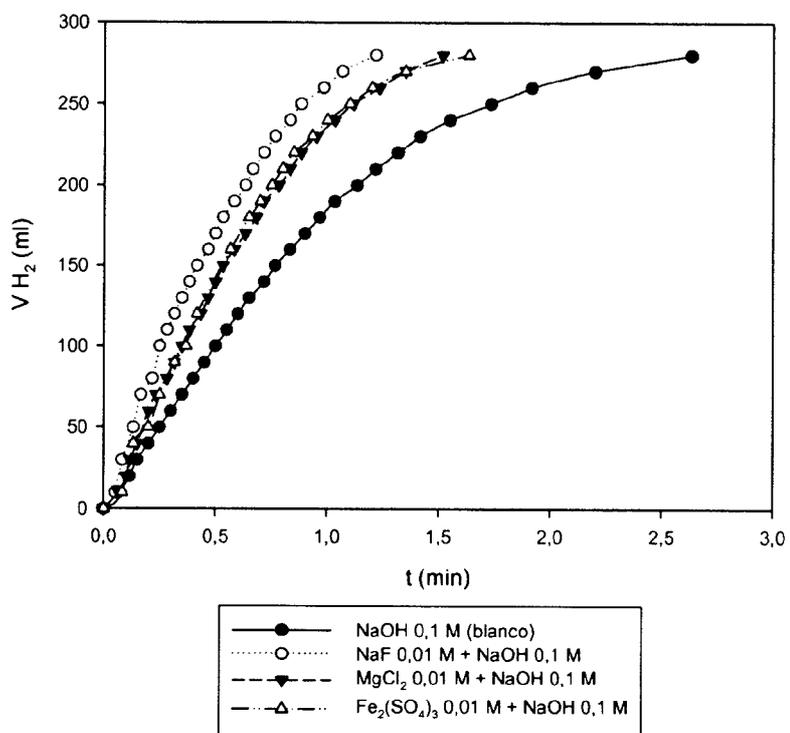


FIG. 3

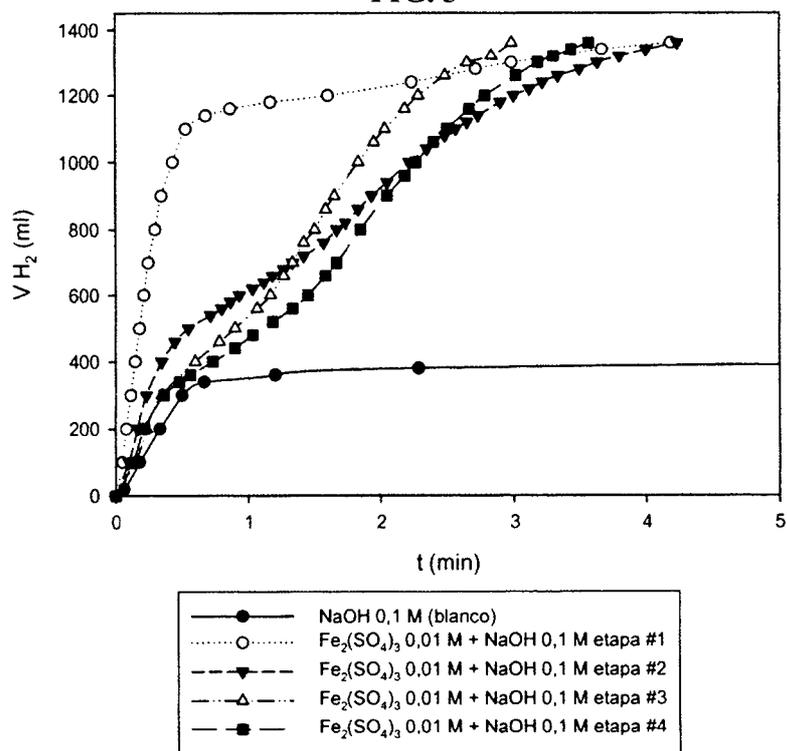


FIG. 4

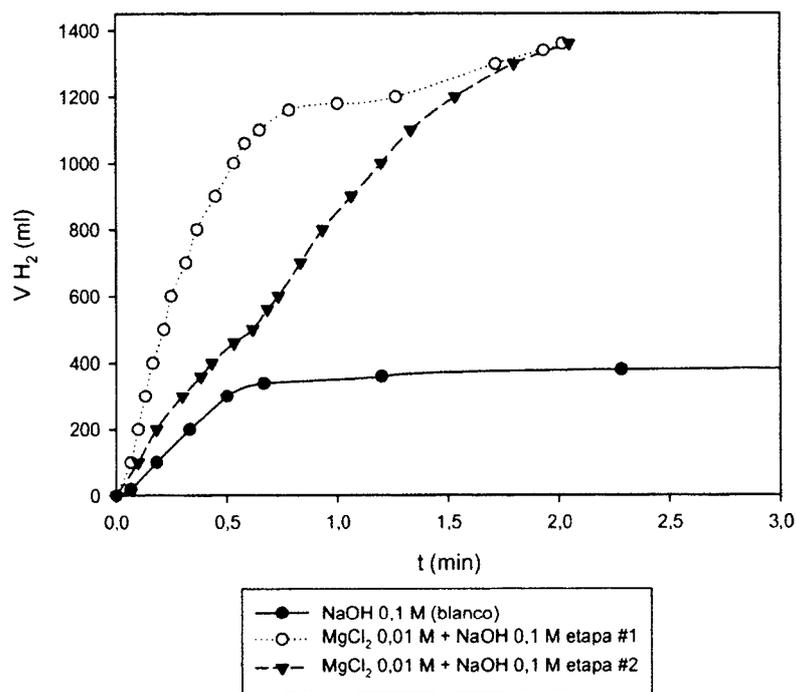


FIG. 5

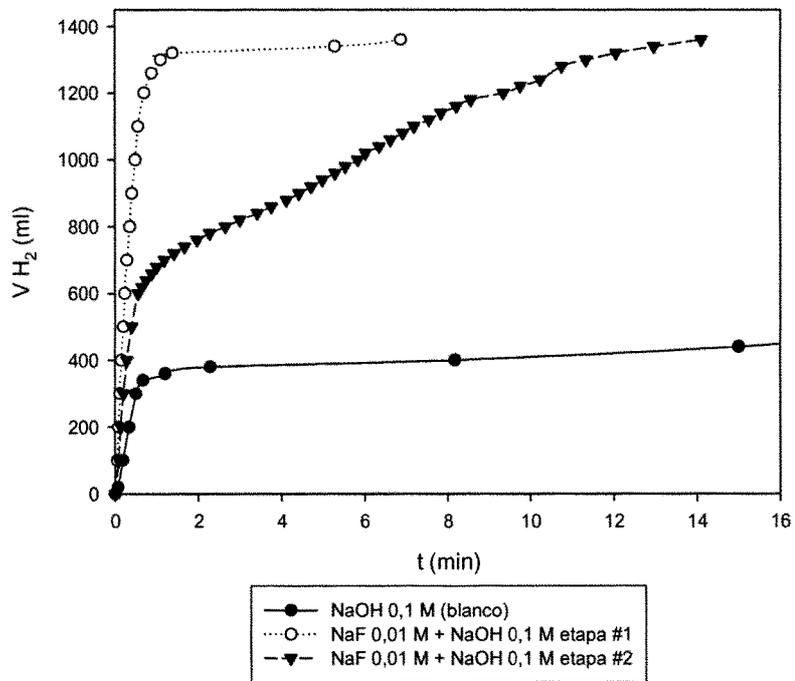
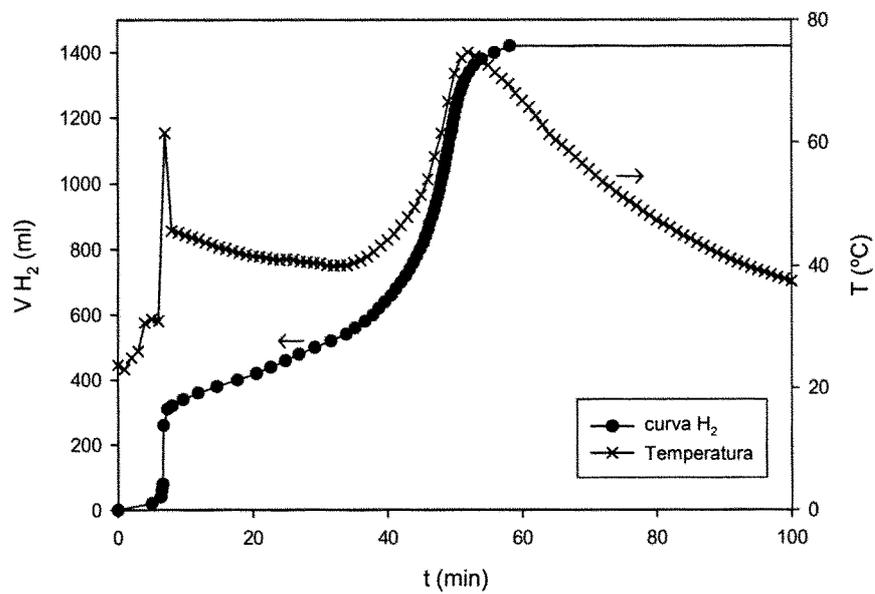


FIG.6





OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 321 793

② Nº de solicitud: 200803470

③ Fecha de presentación de la solicitud: 03.12.2008

④ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **C01B 3/08** (2006.01)  
**B01J 27/00** (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | Documentos citados  | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|---|----------------------------|
| Y         | US 2005232837 A1 (TROCZYNSKI et al.) 20.10.2005, párrafos [20],[62],[107-111],[123].  | 1-3,5,7                    |
| Y         | WO 0214213 A2 (THE UNIVERSITY OF BRITISH COLUMBIA) 21.02.2002, página 18, línea 10 - página 20, línea 14; figura 3.   | 1-3,5,7                    |
| A         | US 2008260632 A1 (ANAND) 23.10.2008, párrafos [14-24].  | 1-10                       |
| A         | US 2007217972 A1 (GREENBERG et al.) 20.09.2007, párrafos [17],[32],[36].  | 1-10                       |
| A         | EP 1829820 A1 (SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CARBUROS METÁLICOS, S.A.) 05.09.2007, párrafos [30-49]; ejemplo 5.  | 1-10                       |
| A         | SOLER et al. Synergistic hydrogen generation from aluminum, aluminum alloys and sodium borohydride in aqueous solutions. International Journal of Hydrogen Energy,2007, Vol. 32, páginas 4702-4710. | 1-10                       |

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

28.05.2009

Examinador

A. Rúa Agnete

Página

1/4

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

C01B, B01J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOCI,WPI,XPESP,TXT

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.05.2009

**Declaración**

|  |                           |           |
|--|---------------------------|-----------|
| <b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>             | Reivindicaciones 1-10     | <b>SÍ</b> |
|  | Reivindicaciones          | <b>NO</b> |
| <b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)</b> | Reivindicaciones 4,6,8-10 | <b>SÍ</b> |
|  | Reivindicaciones 1,3,5,7  | <b>NO</b> |

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión:**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

**1. Documentos considerados:**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

| Documento | Número Publicación o Identificación | Fecha Publicación |
|-----------|-------------------------------------|-------------------|
| D01       | US 2005232837 A1                    | 20-10-2005        |
| D02       | WO 0214213 A2                       | 21-02-2002        |

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es un método para la obtención de hidrógeno gas poniendo en contacto aluminio metálico, agua y al menos una sal catalítica a un pH igual o superior a 12.

El documento D1 divulga un método para la obtención de hidrógeno gas poniendo en contacto aluminio metálico, agua y al menos una sal catalítica. El catalizador es una sal o mezcla de sales seleccionadas entre los haluros, sulfatos, sulfuros y nitratos de los grupos 1 y 2 de la tabla periódica, como el nitrato de sodio, cloruro potásico y amónico, entre otros (ver párrafo 62).

La diferencia entre el documento D1 y el objeto técnico de la reivindicación 1 de la solicitud radica en la selección del pH de la reacción en un valor igual o superior a 12.

Esta característica se encuentra ya recogida en el documento D2 que divulga un método para la obtención de aluminio metálico por reacción de aluminio metálico y agua en presencia de un catalizador. La producción de hidrógeno gas aumenta con el pH siendo máxima para un pH de 12 para la reacción de aluminio metálico y agua en presencia de un catalizador (en este caso alúmina). (Ver figura 3).

Un experto en la materia aplicaría un pH de 12 en el método divulgado en el documento D1 con una expectativa razonable de éxito, de forma que se obtenga el método para la obtención de hidrógeno gas de la invención.

En consecuencia las reivindicaciones 1-3 , 5 ,7 carecen de actividad inventiva a la vista de lo divulgado en los documentos D1 y D2. (Art. 8 LP).

Por otro lado, ninguno de los documentos D1-D2 citados o cualquier combinación relevante de los mismos revela un método para la obtención de hidrógeno en el que el catalizador utilizado sea el definido por una mezcla de sales tal y como se recoge en las reivindicaciones 4,6,8 y 9.

En consecuencia, las reivindicaciones 4,6,8-10 de la solicitud son nuevas e implican actividad inventiva(Art. 6 y 8 LP).