

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 171**

21 Número de solicitud: 201031899

51 Int. Cl.:

**C01B 3/06** (2006.01)

**B01J 23/94** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **21.12.2010**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **17.09.2012**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**17.09.2012**

71 Solicitante/s:

**ABENGOA HIDROGENO, S.A.  
CAMPUS PALMAS ALTAS, PARCELA Z-E-3  
C/ENERGIA SOLAR, 1  
41014 SEVILLA, ES**

72 Inventor/es:

**JIMENEZ DOMINGUEZ, MARÍA DE LOS  
ANGELES;  
JIMÉNEZ VEGA, MARÍA DEL MAR;  
SARMIENTO MARRÓN, BELÉN;  
FERNÁNDEZ CAMACHO, ASUNCIÓN;  
ARZAC DE CALVO, GISELA MARIANA y  
JIMÉNEZ ROCA, ENRIQUE**

74 Agente/Representante:

**Ungría López, Javier**

54 Título: **PROCESO DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE HIDRÓLISIS CATALIZADA DE UN HIDRURO COMPLEJO, E INSTALACIÓN CON REACTOR SEMICONTINUO PARA LLEVAR A CABO EL PROCEDIMIENTO.**

57 Resumen:

Proceso de producción de hidrógeno mediante hidrólisis catalizada de un hidruro complejo, e instalación con reactor semicontinuo para llevar a cabo el procedimiento. La presente invención se refiere a un proceso para la producción de un flujo continuo de hidrógeno mediante hidrólisis catalizada de un hidruro complejo, que comprende al menos agregar de forma continua y a velocidad constante a un reactor una solución combustible que comprende un hidruro complejo estabilizado en un hidróxido, sobre un catalizador de boruro de cobalto que se adiciona en exceso dentro de dicho reactor. Preferentemente se emplea borohidruro sódico, el hidróxido es de sodio y el catalizador se encuentra soportado en espuma de níquel. Se han determinado los parámetros y condiciones óptimos para conseguir la producción continua de hidrógeno, fundamental en el funcionamiento de pilas combustible. También es objeto de la presente invención una instalación que comprende un reactor semicontinuo diseñado para llevar a cabo el proceso anterior, que no precisa refrigeración, así como un proceso de lavado y reactivación de un catalizador del tipo empleado en el proceso mencionado anteriormente.

ES 2 387 171 A1

**DESCRIPCIÓN**

Proceso de producción de hidrógeno mediante hidrólisis catalizada de un hidruro complejo, e instalación con reactor semicontinuo para llevar a cabo el procedimiento.

**CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION**

- 5 La presente invención se enmarca en el campo de la generación de corrientes gaseosas ricas en hidrógeno mediante hidrólisis, particularmente de hidruros y más particularmente de hidruros complejos, que puede utilizarse en plantas de producción de hidrógeno, motores de combustión y, en especial, como combustible en sistemas de pilas de combustible donde se obtienen resultados óptimos, más concretamente en pilas de combustible tipo PEM.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

- 10 Los principales obstáculos para el uso del hidrógeno como vector de energía son el almacenamiento, el transporte, la distribución y la elección del sistema ideal para producir energía a través del mismo. Dentro de los posibles sistemas para producir energía a partir del hidrógeno se encuentran las pilas de combustible, como son las de tipo PEM (membrana intercambiadora de protones) que funcionan convirtiendo eficientemente hidrógeno (provisto adecuadamente) y oxígeno proveniente del aire en energía y agua como subproducto, siendo ésta ambientalmente benigna. Por estas razones, es fundamental en el campo el desarrollo de sistemas capaces de almacenar y transportar hidrógeno de manera eficiente.

El hidrógeno puede almacenarse de diferentes maneras:

- i) comprimido,  
 ii) licuado,  
 iii) por procesos de adsorción en materiales porosos, y  
 20 iv) formando enlaces químicos en hidruros metálicos, hidruros complejos o compuestos orgánicos.

Entre los hidruros metálicos mencionados en iv), existe un amplio número de compuestos capaces de liberar hidrógeno mediante hidrólisis catalizada. Entre estos hidruros metálicos se encuentran el hidruro de magnesio ( $MgH_2$ ) (M.H. Grosjean, M. Zidoune, I. Roué, J.Y. Huot, Int. J. Hydrogen Energy, 2006, 31,109) y el hidruro de calcio ( $CaH_2$ ) (M.Q. Fan, F.Xu, L.X. Sun, Int. J. Hydrogen Energy, 2007,32.2809).

- 25 Entre los hidruros complejos mencionados en iv) se encuentran los borohidruros, como el borohidruro de litio ( $LiBH_4$ ) (Y. Kojima, Y.Kawai, M. Kimbara, H. Nakanishi, S. Matsumoto, Int. J. Hydrogen Energy, 2004, 29,1213), los borohidruros de potasio, rubidio y cesio ( $KBH_4$ ,  $RbBH_4$ ,  $CsBH_4$  respectivamente)(C. Cakanyildirim, M. Gürü, Int. J. Hydrogen Energy 33, 2008, 4634-4639) y el borohidruro sódico ( $NaBH_4$ ).

- 30 De entre los hidruros capaces de liberar hidrógeno mediante la reacción de hidrólisis, el borohidruro sódico (BHS) ha sido ampliamente estudiado debido a su alto contenido en hidrógeno y su gran estabilidad en soluciones básicas a temperatura ambiente. Revisiones recientes recogen una amplia bibliografía al respecto (B.H. Liu, Z.P. Li, J. Power Sources 187, 2009, 527-534; U.B Demirci, O.Akdim, J. Andrieux, J. Hannauer, R. Chamoun, P.Miele, Fuel Cells 3, 2010, 335-350). Es conocido que puede obtenerse hidrógeno libre de monóxido de carbono por hidrólisis de soluciones alcalinas de BHS en presencia de ciertos catalizadores según la ecuación siguiente:

- 35  $NaBH_4 + (2+X) H_2O \rightarrow NaBO_2 \cdot XH_2O + 4 H_2 + Q$  (1) donde  $X=2-4$

(H.I. Schlesinger, H.C. Brown, A.E. Finholt, J.R. Gilbreath, H.R. Hoekstra, E.K. Hyde, J. Am. Chem. Soc, 75, 1953, 215-219; J.C Walter, A. Zurawski, D. Montgomery, M. Thornburg, S. Revankar, J. Power Sources 179, 2008, 335-339).

- 40 Para catalizar este tipo de reacciones, el boruro de cobalto es un catalizador conocido y no tan caro como los metales preciosos (C. Wu, F.Wu, Y. Bai, B. Yi, H. Zhang, Materials Letters 59, 2005, 1748-1751). Para ciertas aplicaciones, se prefiere soportar el catalizador sobre soportes adecuados como la espuma de Ni (J. Lee, K.Y. Kong, C. R. Jung, E. Cho, S.P Yoon, J.Han, T.G Lee, S.W. Nam, Catalysis Today 120, 2007, 305-310). La bibliografía reciente recoge una gran cantidad de ejemplos de sistemas de producción de hidrógeno mediante la hidrólisis catalizada del borohidruro sódico (S.J. Kim, J. Lee, K.Y. Kong, C.R Jung, I.G Min, S.Y. Lee, H.J. Kim, S.W. Nam, T.H. Lim, J. Power Sources 170, 2007 412-418; P.P. Prosin, P. Gilson, J. Power Sources 161, 2006, 290-293; D. Gervasio, S. Tasic, F. Zenhausern., J. Power Sources 149, 2005, 15-21; R. Oronzio, G. Monteleone, A. Pozio, M. De Francesco, S. Galli, Int.

J. Hydrogen Energy 34, 2009, 4555-4560; Q. Zhang, G.M. Smith, Y. Wu. Int. J. Hydrogen Energy 32, 2007, 4731-4735). Para cualquier diseño capaz de producir hidrógeno basado en la hidrólisis catalizada de un hidruro complejo, como puede ser preferiblemente el borohidruro sódico, que quiera adaptarse a una pila de combustible es fundamental asegurar una producción de hidrógeno a velocidad constante, en un valor que dependerá de las condiciones de la misma (potencia y voltaje). Dado el carácter exotérmico de la reacción (ecuación (1)), la constancia en la velocidad requiere que el medio en el que transcurre la reacción sea lo más isotérmico posible (B.H. Liu, Z.P. Li, S. Suda, J. Alloys and Comp.468 (2009) 493-493). El control de temperatura puede alcanzarse con un diseño de sistema/reactor adecuado. Dicho diseño puede variar desde una sencilla refrigeración del reactor hasta el flujo continuo de reactivos y productos como medio de eliminación del calor que se genera durante la reacción (S.J. Kim, J. Lee, K.Y. Kong, C.R Jung, I.G Min, S.Y. Lee, H.J. Kim, S.W. Nam, T.H. Lim, J. Power Sources 170, 2007, 412-418).

Para optimizar las condiciones de producción de hidrógeno, se debe maximizar la conversión total del BHS y la capacidad de almacenamiento gravimétrica del sistema combustible+catalizador. Si bien la bibliografía ofrece ejemplos en los que se obtienen altos valores de capacidad de almacenamiento gravimétrico de hidrógeno (B.H. Liu, Z.P. Li, S. Suda, J. Alloys and Compd. 468, 2009, 493-493; D. Hua, Y. Hanxi, A. Xinping, C. Chuansin, Int. J. Hydrogen Energy 28, 2003, 1095-1100; Y. Kojima, Y. Kawai, H. Nakanishi, S. Matsumoto, J. Power Sources 135, 2004, 36-41), éstos sistemas no producen hidrógeno a velocidad constante, lo cual se considera altamente necesario para la pila de combustible.

En lo que se refiere a los dispositivos comúnmente empleados para la producción de hidrógeno, algunas solicitudes de patente revisadas describen sistemas basados en la hidrólisis catalizada del borohidruro sódico a altas presiones (Hou, X CN101397124-A; Jorgensen SW, US 2004052723-A1; Toyota Chuo Kenkyusho KK, JP2003004199-A), lo cual implica que el hidrógeno producido debe dispensarse apropiadamente mediante una válvula, presentando problemas en la medida que se va dispensando debido a la caída de presión. Este hecho afecta obviamente a la producción de hidrógeno a velocidad constante.

En cuanto a los catalizadores empleados en la producción de energía utilizando hidrógeno en pilas de combustible, según una revisión de 2010 (U.B Demirci, O.Akdim, J. Andrieux, J. Hannauer, R. Chamoun, P.Miele, Fuel Cells 3, 2010, 335-350) durante los últimos años se han publicado trabajos que maximizan la actividad de dichos catalizadores, pero hay pocos datos de actividad en experimentos de larga duración, o sobre la posibilidad de reutilizar el catalizador varias veces.

Para solventar estos problemas detectados en el campo, la presente invención propone un proceso de producción continua de hidrógeno a velocidad y temperatura constante, basado en adicionar una fuente de hidrógeno, como es un hidruro complejo que actúa de combustible, preferiblemente borohidruro sódico, estabilizado en una solución de hidróxido, preferiblemente hidróxido de sodio, sobre un catalizador de boruro de cobalto (CoB), preferiblemente soportado en espuma de níquel. El control de la temperatura y la velocidad de reacción en este proceso, que como se ha comentado son fundamentales para optimizar las condiciones de producción de hidrógeno, se fundamenta en el control de la velocidad de adición o agregación de la solución combustible al catalizador. También es fundamental considerar la concentración del hidruro en la solución estabilizada que se usa de combustible.

Basándose en consideraciones teóricas, la presente invención ha optimizado la producción de H<sub>2</sub> controlando ambas condiciones, concentración del hidruro complejo en la solución combustible y la velocidad de adición de la misma, en condiciones de exceso de catalizador, de modo que se ha conseguido maximizar la conversión total del hidruro complejo, especialmente si se trata de borohidruro sódico, en H<sub>2</sub> y la capacidad de almacenamiento gravimétrica del sistema combustible + catalizador con velocidades constantes de producción de hidrógeno, estando dichas velocidades adaptadas a la pila de combustible, preferiblemente de tipo PEM a la que se destina el hidrógeno.

Por otro lado, la invención propone una instalación de producción de hidrógeno que comprende un dispositivo, un reactor semicontinuo, muy sencillo en diseño y que puede construirse con materiales livianos, pensando en aplicaciones portátiles. Algunos trabajos previamente divulgados en el campo de la protección industrial (Wang Y, CN1458059-A; Jorgensen SW, US 2004052723-A1; y Braun J, WO 2009086541-A1) incluyen en el diseño componentes adicionales para el control de temperatura y la agitación, lo que hace del dispositivo un sistema más complejo. En ninguno de los documentos conocidos se propone maximizar la conversión del hidruro ni la capacidad de almacenamiento gravimétrica del sistema combustible-catalizador simultáneamente con la producción de hidrógeno a velocidad constante.

Además, se propone aquí un método novedoso y no reportado hasta ahora para reactivar el catalizador de CoB, preferiblemente soportado sobre espuma de níquel, para la consiguiente reutilización del mismo varias veces en el

proceso de producción de hidrógeno. Este método se basa en dos pasos o etapas fundamentales: i) lavado y ii) reactivación química. Otros métodos de reactivación propuestos en la bibliografía incluyen un único paso de lavado (J.H. Kim, K.T. Kim, Y.M Kang, H.S. Kim, M.S. Song, Y.J. Lee, P.S. Lee, J.Y. Lee, J Alloys and Compd. 379, 2004, 222-227 y U.B. Demirci, F Garin, J Alloys and Compd., 2208, 5, 1), pero el lavado como único paso no permite recuperar la actividad del catalizador que ha sido usado hace tiempo y guardado sin mayores cuidados. El paso de reactivación química permite reutilizar el catalizador que ya ha sido utilizado y dejado en el medio altamente corrosivo de reacción durante varios meses, lo cual supone una innovación más de la presente invención.

## DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

### Descripción general

10 El objeto principal de la presente invención consiste en un proceso para la producción controlada de hidrógeno a partir de la hidrólisis catalizada de un hidruro complejo, preferiblemente borohidruro sódico (de acuerdo con la ecuación (1) expuesta en el apartado anterior), en un amplio rango de velocidades y en condiciones optimizadas para maximizar el rendimiento del proceso y la capacidad de almacenamiento en peso y con control del flujo de producción de hidrógeno a demanda. Se plantea así la optimización para tiempos de respuesta minimizados.

15 Otro objeto de la presente invención es el diseño de una instalación para la producción optimizada de H<sub>2</sub> en condiciones de flujo constante, de acuerdo con el procedimiento antes mencionado, que se caracteriza porque comprende un reactor semicontinuo que no precisa sistema de refrigeración. El dispositivo desarrollado es químicamente estable y seguro antes, durante y después de la operación, y como se ha dicho tiene como principal ventaja que no está termostataizado, es decir, no precisa refrigeración.

20 El hidrógeno así obtenido podría alimentar una planta de producción de hidrógeno o un motor de combustión, aunque el proceso de producción de hidrógeno de la presente invención está preferiblemente diseñado para alimentar una pila de combustible, preferiblemente de tipo PEM, para producir energía eléctrica.

25 Asimismo, la presente invención abarca el desarrollo de un método de reactivación y reutilización de un catalizador de boruro de cobalto que se emplea en procesos de hidrólisis de hidruros complejos, como es el caso de la presente invención.

### Descripción detallada

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de un flujo continuo de hidrógeno mediante hidrólisis catalizada de un hidruro complejo, que comprende al menos la etapa de agregar a velocidad constante a un reactor una solución combustible que comprende un hidruro complejo estabilizado en un hidróxido, sobre un catalizador de boruro de cobalto que se adiciona en exceso dentro de dicho reactor. El hidruro complejo está presente en la solución combustible en una concentración comprendida entre 7 y 21% p/p incluidos ambos límites, la agregación de dicha solución combustible sobre el catalizador realizándose a una velocidad comprendida entre 1,5 ml/minuto y 5 ml/minuto incluidos ambos límites, la cantidad en exceso del catalizador estando comprendida entre 408 mg. y 725 mg. incluidos ambos límites, y la temperatura estando comprendida entre 42°C y 65°C incluidos ambos límites. De esta forma se consigue el objetivo principal de la invención, que es producir un flujo continuo de hidrógeno que sirva de fuente de combustible a otros dispositivos, como un motor de combustión pero preferiblemente a una pila combustible, ya que en este caso la aportación continua de un flujo de hidrógeno resulta fundamental para su funcionamiento.

40 Preferiblemente, para conseguir la generación de un flujo continuo de hidrógeno dentro del reactor la cantidad en exceso del catalizador está comprendida entre 458 y 675 mg., incluidos ambos límites. También preferiblemente, la concentración del hidruro en la solución combustible está comprendida entre 9% y 19% p/p incluidos ambos límites, agregándose dicha solución sobre el catalizador a una velocidad comprendida entre 2,5 y 4 ml/min, incluidos ambos límites.

45 Si se integran las características preferidas anteriores en una misma realización de la invención (es decir, si la concentración del hidruro en la solución combustible está comprendida entre 9% y 19% p/p, incluidos ambos límites; la agregación de dicha solución sobre el catalizador se realiza a una velocidad comprendida entre 2,5 y 4 ml/min, incluidos ambos límites; y la cantidad en exceso del catalizador está comprendida entre 458 y 675 mg., incluidos ambos límites) y la temperatura se regula para que esté comprendida entre 47°C y 60°C, incluidos ambos límites, entonces se consigue producir un flujo continuo de hidrógeno comprendido entre 0,25 y 1 litro/minuto.

Preferentemente, en cualquiera de los casos o variantes aquí mencionados, el hidruro complejo es borohidruro de sodio.

Se ha comprobado que los valores óptimos de producción de hidrógeno se alcanzan con el borohidruro sódico (BHS) como fuente de hidrógeno, siguiendo la ecuación (1) expuesta en esta memoria.

También de manera preferida, la solución que actúa como combustible con la que se estabiliza el hidruro complejo es de hidróxido de sodio. Más preferiblemente, la solución es de hidróxido de sodio 4,5% p/p (en porcentaje en peso de la solución).

En cuanto al catalizador de boruro de cobalto (CoB), éste se encuentra preferiblemente soportado en espuma de níquel.

El reactor es semicontinuo.

En una de las realizaciones más preferidas de la invención, el proceso de producción de hidrógeno mediante hidrólisis comprende al menos agregar dentro de un reactor semicontinuo una solución que comprende borohidruro sódico estabilizado en hidróxido de sodio 4,5% p/p de disolución, sobre un catalizador de boruro de cobalto soportado en espuma de níquel.

De todas las realizaciones que comprende esta invención, la más preferida consistiría en un proceso para la producción de un flujo continuo de hidrógeno mediante hidrólisis catalizada de un hidruro complejo, que comprende al menos la etapa de:

- agregar de forma continua y a velocidad constante a un reactor semicontinuo una solución combustible que comprende borohidruro sódico en una concentración comprendida entre 9% y 19% p/p, incluidos ambos límites, estabilizado en hidróxido de sodio 4,5% en peso de disolución, sobre un catalizador de boruro de cobalto soportado en espuma de níquel que se adiciona en exceso dentro de dicho reactor en una cantidad comprendida entre 458 y 675 mg., incluidos ambos límites;

la solución combustible agregándose a una velocidad comprendida entre 2,5 y 4 ml/min., incluidos ambos límites, y la temperatura en el reactor estando comprendida entre 47°C y 60°C, incluidos ambos límites.

La principal ventaja del proceso aquí expuesto es optimizar la conversión del hidruro complejo y maximizar la capacidad de almacenamiento gravimétrica para conseguir la producción de hidrógeno a velocidad constante y temperatura controlada por adición controlada de la solución estabilizada del hidruro complejo, que es preferentemente BHS, de acuerdo con cálculos teóricos.

En condiciones de temperatura constante y flujo constante de hidrógeno, se consigue optimizar a la vez el rendimiento y la capacidad de almacenamiento de hidrógeno a través de la elección de la velocidad de agregación de la solución de combustible y la concentración del hidruro complejo en el mismo en valores apropiados, como son los mostrados para las realizaciones preferentes de los ejemplos, que se ilustran en la Figura 4. Esta metodología se basa en consideraciones teóricas que incluyen las condiciones de contorno de la reacción.

Cuando se trabaja con soluciones de hidruro complejo como combustible, más preferiblemente cuando se trata de borohidruro sódico, la capacidad de almacenamiento de hidrógeno es una propiedad de la solución, siempre y cuando se alcance una conversión del hidruro complejo del 100%. En estas condiciones, la capacidad de almacenamiento de hidrógeno del sistema varía con la concentración de hidruro complejo, según se muestra en la Figura 2 para el borohidruro sódico. La concentración del hidruro complejo en la solución de combustible está limitada por la solubilidad del mismo, siendo en el caso del borohidruro sódico de 35.5% p/p, y además el producto de la hidrólisis contiene agua de hidratación ( $\text{NaBO}_2\text{XH}_2\text{O}$ ; ecuación (1)), limitando ambos efectos la capacidad de almacenamiento de hidrógeno teórica al 7.3% p/p cuando se realiza el proceso con borohidruro sódico.

La clave para la conversión total del hidruro complejo agregado al reactor como combustible en la solución de hidróxido es la aportación al reactor de una cantidad de catalizador de boruro de cobalto en exceso. Entonces, la optimización de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno se consigue, en exceso de catalizador, adicionando, para cada concentración de hidruro complejo en la solución del combustible, el volumen de disolución por minuto tal que provee la cantidad estequiométrica del hidruro complejo para producir una cantidad por minuto de hidrógeno deseada.

Existe una limitación adicional para la concentración de hidruro complejo en la solución combustible, determinada por la solubilidad del producto de hidrólisis ( $\text{NaBO}_2\text{XH}_2\text{O}$ , ecuación (1) para el caso del borohidruro sódico). La precipitación impide la producción de hidrógeno en las condiciones requeridas para la pila de combustible, particularmente en las de tipo PEM. Este límite se encuentra para la solución de BHS del 16%p/p a temperatura ambiente, pudiendo extenderse si la temperatura de la reacción es mayor.

Estas consideraciones teóricas dan origen a los rangos de concentración del hidruro complejo (preferiblemente borohidruro sódico) en solución, velocidad de agregado de la solución y cantidad de catalizador anteriormente descritos al comienzo de la sección "Descripción detallada".

5 En una realización particular de la invención descrita, que puede englobar cualquiera de las preferencias antes reseñadas, el proceso comprende además, previamente a la agregación de la solución combustible sobre el catalizador:

- estabilizar el hidruro complejo en la solución combustible que comprende el hidróxido.

En otra realización particular, que engloba cualquiera de las anteriores, el proceso comprende:

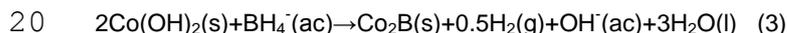
- extraer del reactor la corriente de hidrógeno obtenida por hidrólisis y dirigirla a unos medios de lavado.

10 Lavada la corriente de hidrógeno o no, una realización particular del proceso comprende además dirigir la corriente de hidrógeno de forma continua y a velocidad constante a una pila de combustible. Preferiblemente, la pila de combustible es de PEM.

15 Otro objeto de la presente invención consiste en la reactivación y reutilización de un catalizador de boruro de cobalto que se emplea en procesos de hidrólisis de hidruros complejos, como puede ser el proceso expuesto en la presente memoria, dado que el producto de reacción (por ejemplo, en el caso del borohidruro,  $\text{NaBO}_2\text{XH}_2\text{O}$ , ecuación (1)) se deposita sobre el catalizador de boruro de cobalto durante todo el proceso, y una vez que finaliza el agregado de solución de combustible la superficie del catalizador se hidroxila formando  $\text{Co}(\text{OH})_2$  inactivo (ver ecuación (2)):



Por estas razones, se propone aquí un método de reactivación del catalizador para su reutilización posterior, basado en la siguiente ecuación (3):



El método de reactivación y reutilización del catalizador se caracteriza porque comprende las siguientes etapas:

- extraer el catalizador de boruro de cobalto utilizado en la reacción de hidrólisis y lavarlo al menos dos veces con agua purificada,
- 25 - sumergir el catalizador en una solución que comprende el hidruro complejo empleado en la reacción de hidrólisis, como puede ser borohidruro sódico en el caso de esta invención, en una proporción comprendida entre 8 p/p y 14 p/p durante un tiempo comprendido entre 5 y 10 minutos; y
- lavar de nuevo el catalizador en agua purificada al menos una vez.

30 Preferiblemente, este proceso se aplica al menos una vez sobre el catalizador, aunque puede realizarse al menos 5 veces sobre un mismo catalizador sin perder eficiencia en la actividad catalítica ni en el grado de conversión de la solución de BHS (ver Figura 4).

El lavado del catalizador libera la superficie del mismo de restos del producto de reacción, como puede ser el  $\text{NaBO}_2\text{XH}_2\text{O}$  en caso de utilizar borohidruro sódico. Como se ha dicho, a continuación se introduce el catalizador lavado en una solución del hidruro complejo utilizado en la reacción de hidrólisis, como es el borohidruro sódico en la presente invención, a fin de convertir el  $\text{Co}(\text{OH})_2$  superficial en  $\text{CoB}$ , que vuelve a ser activo, según la ecuación (3).

35 Este protocolo de recuperación del catalizador debe hacerse previo al uso del mismo, teniendo en cuenta que desde la última utilización del catalizador pueden pasar hasta varios meses.

40 También es objeto de la presente invención una instalación de producción de una corriente de hidrógeno de acuerdo con el proceso descrito anteriormente, en cualquiera de sus variantes. Dicha instalación comprende al menos los siguientes elementos, que son presentados gráficamente en la Figura 1.a para ilustrar mejor una realización de la invención, sin suponer dicha figura una limitación de la misma en su forma más genérica:

- un tanque de almacenamiento (1) de la solución de combustible que comprende el hidruro complejo estabilizado mediante un hidróxido;
- medios dispensadores (2) de la solución de combustible a flujo constante dentro del reactor;

- un reactor (3) semicontinuo sin refrigeración;
- medios de lavado (4) de la corriente de hidrógeno; y
- medios dispensadores (5) de la corriente de hidrógeno a una pila de combustible.

La instalación se caracteriza porque el reactor (3) semicontinuo sin refrigeración está comprendido al menos por:

- 5
- un cuerpo (6);
    - una tapa (7) con apertura y cierre;
  - un entrada (8) de la solución de combustible al cuerpo (6); y
  - una salida (9) de la corriente de hidrógeno.

10 Tanto el tanque de combustible (1) como el reactor semicontinuo (3) pueden construirse con materiales plásticos, minimizando así los pesos según las condiciones de operación del sistema (flujo de hidrógeno, tiempo, concentración de la solución de combustible...).

Opcionalmente, dicho reactor semicontinuo (3) puede comprender un termopar (10) para la medida simultánea de la temperatura.

La mayor singularidad del reactor semicontinuo aquí descrito es que no se refrigera.

15 Un esquema de una realización particular del reactor semicontinuo (3) se recoge en la figura 1.b, mostrando la gran simplicidad del mismo. El reactor (3) puede dispensar directamente el flujo constante requerido para una pila de combustible, que preferiblemente es de tipo PEM.

20 Como se ha dicho, con el agregado continuo de la solución de combustible al reactor se logra controlar la velocidad y la temperatura de producción de hidrógeno, pudiendo así prescindir la instalación descrita de sistemas adicionales de calentamiento y/o enfriamiento del reactor y de métodos de agitación, ya que esta última se logra por las propias burbujas del hidrógeno formado en el reactor. El reactor comienza a liberar hidrógeno con las primeras gotas de agregado de la solución de combustible que contiene el hidruro complejo, y una vez que entra en régimen (2-5 minutos de inducción) lo hace de manera estable y segura durante todo el tiempo que dura el agregado del combustible (ver Figura 3), hasta que deja de agregarse o porque el propio reactor se llena completamente.

25 **DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

Con objeto de contribuir a una mejor comprensión de la invención, y de acuerdo con una realización práctica de la misma, se acompaña como parte integrante de esta descripción una serie de figuras donde, con carácter ilustrativo y nunca limitativo de la invención, se ha representado lo siguiente:

30 **Figura 1.a-** Esquema de la instalación de producción de hidrógeno mediante el proceso descrito en la presente memoria, que comprende los siguientes elementos:

- tanque de almacenamiento (1) de la solución de combustible;
- medios dispensadores (2) de la solución de combustible dentro del reactor;
- reactor semicontinuo (3) sin refrigeración;
- medios de lavado (4) de la corriente de hidrógeno; y
- medios dispensadores (5) de la corriente de hidrógeno a una pila de combustible.

**Figura 1.b-** Esquema del reactor semicontinuo (3) de la figura 1.a., que comprende los siguientes elementos:

- cuerpo (6) cilíndrico con fondo cónico;
  - tapa (7) con apertura y cierre;
- entrada (8) de la solución de combustible al cuerpo (6);

- salida (9) de la corriente de hidrógeno;
- termopar (10) (opcional).

**Figura 2-** Representación gráfica de la variación de la capacidad gravimétrica de almacenamiento de hidrógeno con respecto a la concentración de la solución de hidruro complejo (BHS), en condiciones de conversión total del hidruro.

5 **Figura 3-** Representación gráfica del flujo de hidrógeno (línea continua) y la temperatura (línea discontinua) en función del tiempo para la producción de 1,16 litros/minuto de hidrógeno durante una hora, alimentando una pila de combustible tipo PEM de 60 W durante ese tiempo, de acuerdo con uno de los ejemplos de realización.

10 **Figura 4-** Tabla que compara las condiciones y los resultados de la Figura 3 con los de otra realización preferente ilustrada en los ejemplos que consiste en producir 0,25 litro/minuto y 0,6 litro/minuto de hidrógeno durante una hora, para alimentar una pila de combustible tipo PEM de 15W y 36W respectivamente durante ese tiempo.

**Figura 5** . Representación gráfica del flujo de hidrógeno en función del tiempo para el proceso de lavado y reactivación del catalizador, que representa:

- 5.a-. Reactivación exclusiva por lavado (línea punteada) en comparación con el ejemplo de producción de 1,16 litro/minuto de hidrógeno (línea continua);
- 15 5.b-. Reactivación completa (línea punteada) en comparación con el mismo ejemplo mencionado (línea continua).

### EJEMPLOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

#### **Ejemplo 1-. Preparación de un catalizador de boruro de cobalto (CoB) soportado sobre espuma de níquel.**

El catalizador de CoB soportado fue preparado por reducción de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en medio acuoso por  $\text{NaBH}_4$  estabilizado en NaOH. El soporte elegido para el catalizador es espuma de níquel 1,6 mm de espesor, 95% porosidad.

20 Todas las soluciones se prepararon utilizando agua purificada MilliQ®. Previo a la síntesis, el soporte fue cortado en rectángulos de 1 cm x 2 cm y se pesó. Luego fue sonicado (es decir, sometido a la acción del ultrasonido) durante 10 min. en etanol y 10 min. en acetona para su limpieza. Luego se sumergió en HCl 10% por 10 min y se lavó con agua MilliQ®. El soporte así limpio se sumergió en una solución 30 wt%  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  durante 10 segundos y luego durante otros 10 segundos en una solución de BHS 20% en 1% NaOH refrigerada en baño de hielo. Luego se lavó el producto obtenido varias veces. El ciclo fue repetido 12 veces.

Para incrementar la adherencia del catalizador al soporte sin perder actividad catalítica se sometió a un tratamiento térmico de 2 horas en atmósfera de He a 573K (1 K/minuto).

30 **Ejemplo 2-. Proceso de acuerdo con la presente invención para producir 1,16 litro/minuto de hidrógeno durante 1 hora, en condiciones de alimentar una pila de combustible tipo PEM de 60W durante ese tiempo, a partir de la hidrólisis de borohidruro sódico en la solución de hidróxido de sodio, sobre un catalizador como el del ejemplo anterior.**

35 Para producir 1,16 litro/minuto de hidrógeno se ha seleccionado la solución de BHS estabilizada con una concentración de 19% p/p en el mismo. Dicha solución tiene asociada una máxima capacidad de almacenamiento de hidrógeno gravimétrica del 4%. Para trabajar en condiciones de conversión total de BHS, se agrega un exceso de CoB soportado en espuma de níquel (675 mg. catalizador) y para optimizar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno se selecciona una velocidad de agregado de combustible de 2,5 ml/minuto (dispensando así una cantidad de BHS por minuto tal que en condiciones de conversión total produciría 1,3 litro/minuto de hidrógeno). En estas condiciones se consigue una conversión total del BHS del 90% y una capacidad de almacenamiento gravimétrica de hidrógeno del 3,5%. La temperatura del sistema se estabiliza en unos 60°C tras los 20 primeros minutos y así permanece durante el agregado de BHS, el flujo de hidrógeno se estabiliza a los 2 minutos de iniciada la reacción (ver figura (3)).

40 **Ejemplo 3-. Proceso de acuerdo con la presente invención para producir 0,6 litro/minuto y 0,25 litro/minuto de hidrógeno durante 1 hora, en condiciones de alimentar una pila de combustible tipo PEM de 36W y 15W respectivamente durante ese tiempo.**

45 Igualmente se efectuaron realizaciones experimentales en condiciones de producir 0,6 litro/minuto y 0,25 litro/minuto de hidrógeno durante 1 hora. Las condiciones seleccionadas se recogen en la tabla incluida en la Figura 4 en comparación

con las condiciones empleadas en el Ejemplo 2. Los resultados obtenidos de velocidad de producción de hidrógeno con optimización de conversión de BHS y capacidad gravimétrica de almacenamiento se recogen asimismo en la figura 4.

**Ejemplo 4-. Proceso de lavado y reactivación del catalizador del ejemplo (1) mediante el protocolo de reactivación propuesto en la presente invención, y su reutilización en el proceso del Ejemplo (2).**

5 Para reutilizar el catalizador del Ejemplo 1 y que se utiliza en el proceso del Ejemplo 2, guardado durante 6 meses al aire sin ningún cuidado especial, se realiza el protocolo de reactivación que se describe a continuación. Se lava el catalizador con agua MilliQ® varias veces y luego se sumerge en una solución de BHS al 9% p/p en 4,5% p/p NaOH durante unos 15 minutos. Pasado ese tiempo, se lava nuevamente varias veces el catalizador y se procede a utilizar nuevamente en las condiciones descritas en el Ejemplo 2. Este procedimiento se realiza hasta un total de 5 veces y se obtienen resultados equivalentes a los obtenidos en dicho Ejemplo 2.

10 Para demostrar que los procedimientos previamente reportados en la literatura, que consisten exclusivamente en el lavado del catalizador, no son suficientes para reactivar un catalizador en condiciones de almacenaje agresivas como las utilizadas en los experimentos aquí descritos, la Figura 5 recoge los resultados obtenidos con la reactivación completa (5.b.) aquí propuesta, en comparación con una reactivación exclusivamente por lavado (5.a), cada una de ellas en comparación con la respuesta original del catalizador en el proceso del Ejemplo 2.

**REIVINDICACIONES**

- 5 **1.** Proceso para la producción de un flujo continuo de hidrógeno mediante hidrólisis catalizada de un hidruro complejo, caracterizado por que comprende al menos la siguiente etapa: agregar a velocidad constante a un reactor semicontinuo una solución combustible que comprende un hidruro complejo estabilizado en un hidróxido, sobre un catalizador de boruro de cobalto que se adiciona en exceso dentro de dicho reactor, el hidruro complejo estando presente en la solución combustible en una concentración comprendida entre 7% y 21% p/p incluidos ambos límites, la agregación de dicha solución combustible sobre el catalizador realizándose a una velocidad comprendida entre 1,5 ml/minuto y 5 ml/minuto incluidos ambos límites, la cantidad en exceso del catalizador estando comprendida entre 408 mg. y 725 mg. incluidos ambos límites, y la temperatura estando comprendida entre 42°C y 65°C incluidos ambos límites.
- 10 **2.** Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el hidruro complejo está presente en la solución combustible en una concentración comprendida entre 9% y 19% p/p incluidos ambos límites, la agregación de dicha solución combustible sobre el catalizador se realiza a una velocidad comprendida entre 2,5 ml/minuto y 4 ml/minuto incluidos ambos límites, la cantidad en exceso del catalizador está comprendida entre 458 y 675 mg. incluidos ambos límites, y la temperatura está comprendida entre 47°C y 60°C incluidos ambos límites.
- 15 **3.** Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el hidruro complejo es borohidruro de sodio.
- 4.** Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la solución que actúa como combustible con la que se estabiliza el hidruro complejo es de hidróxido de sodio.
- 20 **5.** Proceso de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que la solución es de hidróxido de sodio 4,5% en peso de la solución.
- 6.** Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el catalizador de boruro de cobalto está soportado en espuma de níquel.
- 25 **7.** Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que comprende, previamente a la agregación de la solución combustible sobre el catalizador, la etapa de estabilizar el hidruro complejo en la solución combustible que comprende el hidróxido.
- 8.** Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el proceso comprende extraer del reactor semicontinuo la corriente de hidrógeno obtenida por hidrólisis y dirigirla a unos medios de lavado.
- 9.** Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que comprende dirigir la corriente de hidrógeno obtenida por hidrólisis a una pila de combustible de forma continua y a velocidad constante.
- 30 **10.** Proceso de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por que la pila de combustible es de PEM.
- 11.** Uso de la corriente de hidrógeno obtenible según el proceso descrito en una cualquiera de las reivindicaciones **1 a 10** para producir energía mediante una pila de combustible.
- 12.** Proceso de lavado y reactivación de un catalizador de boruro de cobalto empleado en una reacción de hidrólisis de hidruros complejos, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
- 35 - extraer el catalizador de boruro de cobalto previamente utilizado en la hidrólisis y lavarlo al menos dos veces con agua purificada,
- sumergir el catalizador en una solución que comprende el hidruro complejo utilizado en la reacción de hidrólisis, en una proporción comprendida entre 8 p/p y 14 p/p durante un tiempo comprendido entre 5 y 10 minutos; y
- lavar de nuevo el catalizador en agua purificada al menos una vez.
- 40 **13.** Proceso de lavado y reactivación de un catalizador de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado por que dicho catalizador de boruro de cobalto está soportado en espuma de níquel, y el hidruro complejo es borohidruro sódico.
- 14.** Proceso de lavado y reactivación de un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 o 13, caracterizado por que el catalizador de boruro de cobalto se emplea en un proceso de hidrólisis de hidruros complejos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, comprendiendo las siguientes etapas:

- extraer del reactor semicontinuo el catalizador de boruro de cobalto utilizado en la hidrólisis y lavarlo al menos dos veces con agua purificada,

- sumergir el catalizador en una solución que comprende el hidruro complejo en una proporción comprendida entre 8 p/p y 14 p/p durante un tiempo comprendido entre 5 y 10 minutos; y

5 - lavar de nuevo el catalizador en agua purificada al menos una vez.

**15.** Instalación de producción de una corriente de hidrógeno de acuerdo con el proceso descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende al menos los siguientes elementos:

- un tanque de almacenamiento (1) de la solución de combustible que comprende el hidruro complejo estabilizado mediante un hidróxido;

10 - medios dispensadores (2) de la solución de combustible a flujo constante dentro del reactor;

- un reactor semicontinuo (3) sin refrigeración;

- medios de lavado (4) de la corriente de hidrógeno; y

- medios dispensadores (5) de la corriente de hidrógeno a una pila de combustible,

dicha instalación estando caracterizada por que el reactor semicontinuo (3) sin refrigeración comprende al menos:

15 - un cuerpo (6);

- una tapa (7) con apertura y cierre;

- un entrada (8) de la solución de combustible al cuerpo (6); y

- una salida (9) de la corriente de hidrógeno.

20 **16.** Instalación según la reivindicación 15, caracterizado por que el tanque de almacenamiento (1) y el reactor semicontinuo (3) sin refrigeración están contruidos con materiales plásticos.

**17.** Instalación según una cualquiera de las reivindicaciones 15 o 16, caracterizado por que el reactor semicontinuo (3) comprende un termopar (10).



Figura 1.a

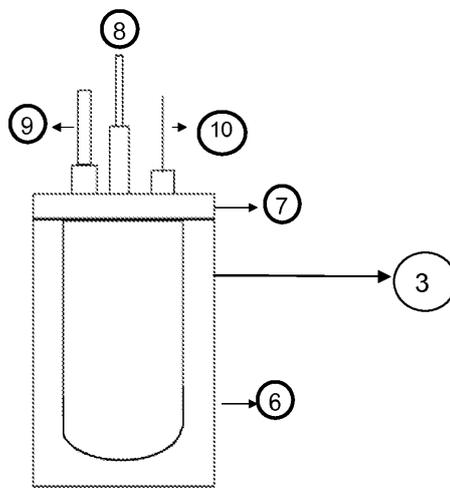


Figura 1.b

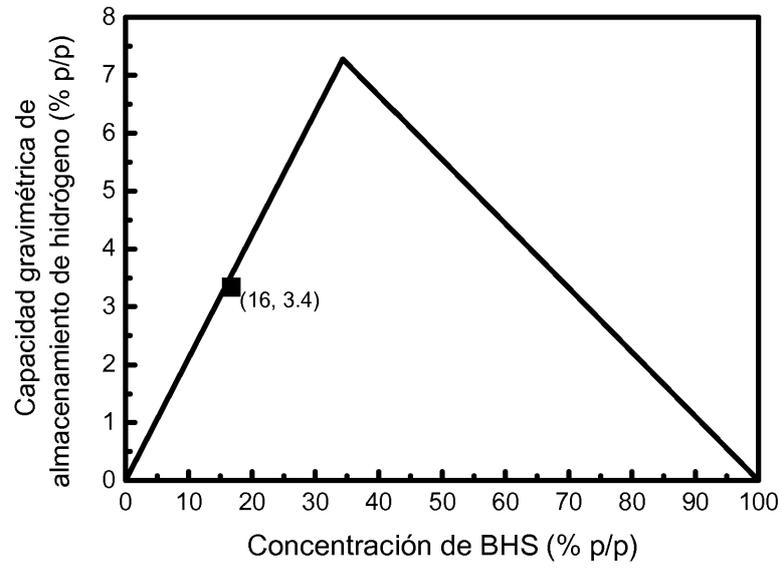


Figura 2

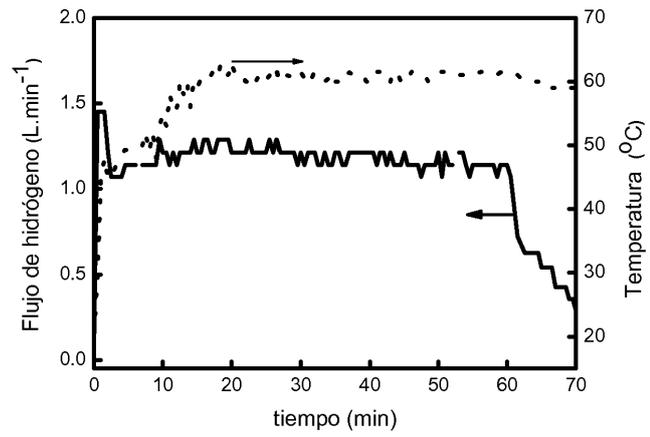
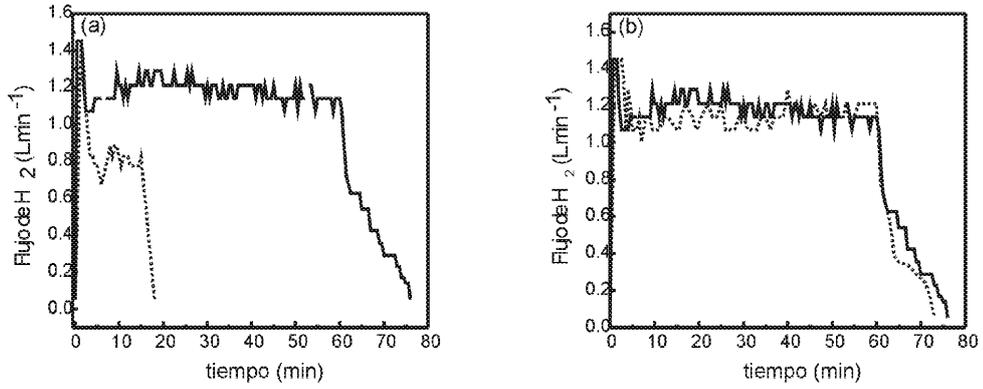


Figura 3

Concentración de BHS %p/p	mas d CoB soportado (mg)	Velocidad adición combustible (ml.mi <sup>-1</sup> )	Flujo H <sub>2</sub> (L.mi <sup>-1</sup> )	Conversión total (%)	c.a (%p/ )	c.a potencia <sup>a</sup> (%p/ )	T (°C)
19	675	2,5	1,16	90	3,5	4	60
19	680	1,2	0,6	86	3,	4	54
19	388	0,52	0,25	82	3,3	4	41

a) Obtenido de la figura 2, para un flujo de combustible 19% p/p

**Figura 4**



**Figura 5**



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201031899

②② Fecha de presentación de la solicitud: 21.12.2010

③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C01B3/06** (2006.01)  
**B01J23/94** (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ARZAC, G.M. et al. "Optimized hydrogen generation in a semicontinuous sodium borohydride hydrolysis reactor for a 60W-scale fuel cell stack", Journal of Power Sources". 3 Noviembre 2010, Vol. 196, N.º. 9, páginas 4388 - 4395; experimental, resultados y discusión.	1-17
A	LEE, J. et al. " A structured Co-B catalyst for hydrogen extraction from NaBH <sub>4</sub> solution", Catalysis Today. 7 Noviembre 2006, Vol. 120, N.º. 3-4, páginas 305-310; páginas 306-310, figura 1.	1-17
A	EP 1962359 A1 (YOSHIZAKI ATSUHIRO) 27/08/2008, párrafos [3-47].	1-17
A	US 2009196821 A1 (PALANICHAMY KRISHNAN ET AL.) 06/08/2009, párrafos [21 - 42].	1-17
A	US 2006165568 A1 (YOSHIZAKI ATUHIRO) 27/07/2006, párrafos [24-48].	1-17
A	WO 2009009853 A1 (DAVIS BOYD ET AL.) 22/01/2009, ejemplo 1.	1-17

#### 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 n.º:

Fecha de realización del informe  
28.08.2012

Examinador  
M. García González

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, EPODOC, WPI, TXT, NPL, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.08.2012

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-17	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-17	<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 se publica.

**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	ARZAC, G.M. et al. "Optimized hydrogen generation in a semicontinuous sodium borohydride hydrolysis reactor for a 60W-scale fuel cell stack", Journal of Power Sources". 3 Noviembre 2010, Vol. 196, N° 9, páginas 4388 - 4395; experimental, resultados y discusión.	03.11.2010

**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 proceso para la producción de un flujo continuo de hidrógeno mediante hidrólisis catalizada de un hidruro complejo y el uso de dicha corriente de hidrógeno para producir energía mediante una pila de combustible. También es objeto de la invención una instalación para llevar a cabo el proceso anterior, así como un procedimiento de lavado y reactivación del catalizador de boruro de cobalto empleado en el mismo.

El documento D01 se refiere a un proceso para la producción de un flujo continuo de hidrógeno mediante hidrólisis catalizada de borohidruro de sodio con las siguientes etapas: estabilizar el borohidruro de sodio en una concentración del 7-21 p/p en una solución combustible que contiene hidróxido de sodio de concentración 4.5% en peso de disolución, agregar esta solución combustible a velocidad constante entre 1.5-5 ml/minuto a un reactor semicontinuo sobre un catalizador de boruro de cobalto soportado en espuma de níquel que se adiciona en exceso 408-725 mg, extraer del reactor la corriente de hidrógeno generada, lavarla y dirigirla a una pila de combustible de PEM para producir energía. (ver experimental y tablas 3-5)

Este documento D01 también divulga una instalación para llevar a cabo el proceso de producción de un flujo continuo de hidrógeno con los siguientes elementos: tanque de almacenamiento de solución de combustible, bomba peristáltica para dispensar la solución de combustible a flujo constante al reactor, reactor semicontinuo sin refrigeración, medios de lavado de la corriente de hidrógeno y medios para alimentar dicha corriente a una pila de combustible. El reactor semicontinuo consta de cuerpo, tapa, entrada de solución combustible, salida de corriente de hidrógeno y termopar, y puede estar construido en acero inoxidable o materiales plásticos. (ver experimental y figura 1)

Así mismo, aparece recogido en este documento D01 un proceso de lavado y reactivación del catalizador de boruro de cobalto empleado en la reacción de hidrólisis de borohidruro de sodio con las siguientes etapas: lavar con agua purificada y sumergir el catalizador en una solución de borohidruro de sodio en una concentración del 9 p/p durante 15 minutos. (ver resultados y discusión)

En consecuencia, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1-17 de la solicitud carece de novedad a la luz de lo divulgado en el documento D01. (Art. 6.1 LP)