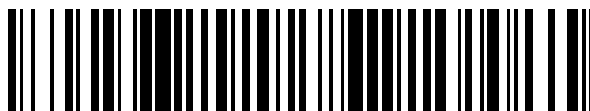


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 118**

51 Int. Cl.:

C01B 6/00 (2006.01)

C01B 6/04 (2006.01)

C01B 6/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2009** **E 09178562 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2013** **EP 2199256**

54 Título: **Procedimiento para la activación o regeneración de un material para el almacenamiento de hidrógeno**

30 Prioridad:

19.12.2008 DE 102008063895

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

21.10.2013

73 Titular/es:

**HELMHOLTZ-ZENTRUM GEESTHACHT
ZENTRUM FÜR MATERIAL- UND
KÜSTENFORSCHUNG GMBH (100.0%)
Max-Planck-Strasse 1
21502 Geesthacht, DE**

72 Inventor/es:

**BARKHORDARIAN, GAGIK;
PISTIDDA, CLAUDIO;
DORNHEIM, MARTIN y
BORMANN, RÜDIGER**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 426 118 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la activación o regeneración de un material para el almacenamiento de hidrógeno

La presente invención se refiere a un procedimiento para la activación o regeneración de un material para el almacenamiento de hidrógeno, el cual contiene al menos un hidruro metálico.

5 El almacenamiento de energía mediante hidrógeno adquiere cada día mayor significado. Hoy en día existen diferentes técnicas para almacenar hidrógeno, entre las cuales se puede distinguir el almacenamiento en forma de gas, de líquido o en forma de hidruros metálicos en estado químicamente ligado. El almacenamiento de hidrógeno en forma gaseosa o líquida conduce frecuentemente a problemas de seguridad. Por lo tanto, son ventajosos los sistemas de almacenamiento de hidrógeno, en los cuales el hidrógeno se presenta almacenado en estado
10 químicamente ligado, en forma de hidruros metálicos. Este tipo de hidruros metálicos para el almacenamiento de hidrógeno presentan un estado de almacenamiento y un estado de no almacenamiento, esencialmente pasables de uno a otro reversiblemente.

De particular interés como hidruros metálicos para el almacenamiento de hidrógeno son los hidruros de aluminio NaAlH_4 , LiAlH_4 , Li_3AlH_6 , $\text{LiNa}_2\text{AlH}_6$, $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ y los hidruros de boro tales como LiBH_4 , NaBH_4 , $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$,
15 así como el hidruro de magnesio (MgH_2), en virtud de su capacidad relativamente elevada, referida a su masa, de almacenamiento de hidrógeno. Aún cuando esta propiedad y el precio relativamente bajo del material permitan suponer que los sistemas anteriormente citados sean el sistema de almacenamiento de hidrógeno óptimo para el transporte en el caso de vehículos con tracción de hidrógeno, sus insatisfactorias cinéticas de carga y descarga han impedido hasta ahora su utilización.

20 Es conocido añadir al material de almacenamiento de hidrógeno un catalizador para mejorar la cinética en la absorción y desorción del hidrógeno. El documento WO 2005/019097 A1 da a conocer la utilización de un carbonato metálico como catalizador para mejorar la cinética en la absorción y desorción del hidrógeno. El documento WO 2005/068073 A1 da a conocer la utilización de un compuesto organometálico como catalizador para mejorar la cinética en la absorción y desorción del hidrógeno. El documento WO 01/53195 A1 da a conocer la utilización de
25 nitruros y carburos metálicos como catalizadores para mejorar la cinética en la absorción y desorción del hidrógeno. El documento WO 00/58206 A1 da a conocer la utilización de óxidos metálicos como catalizadores para mejorar la cinética en la absorción y desorción del hidrógeno. El documento DE 10 2005 019 108 B4 da a conocer un procedimiento para la preparación de un hidruro metálico que contiene un material para el almacenamiento de hidrógeno, en el cual polvo de hidruro metálico se muele en presencia de 0,01 a 10% en peso de polvo de diamante, bajo atmósfera de gas inerte, atmósfera de hidrógeno o en vacío. El documento DE 35 35 378 A1 da a conocer la
30 utilización de metales u óxidos de metales de los grupos secundarios en forma de polvo tales como, por ejemplo, paladio, $\text{Pd}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ o polvo recubierto de paladio para mejorar la estabilidad frente a la contaminación de los materiales para el almacenamiento de hidrógeno. El documento DE 33 40 492 A1 se refiere a un procedimiento para la producción de magnesio finamente dividido, altamente reactivo, a partir de hidruro de magnesio, magnesio antraceno y/o de sus derivados, según el cual el correspondiente compuesto que contiene magnesio se
35 descompone térmicamente en presencia de un partícipe de reacción. El documento WO 01/68515 A1 da a conocer la utilización de compuestos de metales de transición en cantidades catalíticas para la mejora de la cinética de hidrogenación/deshidrogenación en alanos metálicos alcalinos. Los procedimientos citados presentan la desventaja de los adicionales costes de material, relativamente elevados. Además, los catalizadores ya no se pueden introducir, o solo difícilmente, en el material para el almacenamiento de hidrógeno, cuando éste ya ha sido introducido en un depósito. Por consiguiente, los procedimientos citados son absolutamente inadecuados para la
40 regeneración del material para el almacenamiento de hidrógeno.

Objeto de la presente invención es, por lo tanto, poner a disposición un procedimiento para la activación o regeneración de un material para el almacenamiento de hidrógeno, el cual contiene al menos un hidruro metálico,
45 que pueda ser realizado económicamente, aún cuando el material para el almacenamiento de hidrógeno ya esté contenido en un depósito del mismo, y que no presente las desventajas del estado de la técnica.

Conforme a la invención, el problema se soluciona por un procedimiento para la activación o regeneración de un material para el almacenamiento de hidrógeno, el cual contiene al menos un hidruro metálico, en el cual al menos el
50 único hidruro metálico se pone en contacto con un disolvente inerte, el cual bajo las condiciones de contacto no reacciona químicamente con el material para el almacenamiento de hidrógeno, especialmente no lo oxida o reduce, y el cual, a continuación, se separa nuevamente, caracterizado porque el material para el almacenamiento de hidrógeno contiene un hidruro de boro complejo, un hidruro de magnesio o un hidruro metálico seleccionado del grupo constituido por LiAlH_4 , Li_3AlH_6 , $\text{LiNa}_2\text{AlH}_6$, $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ o combinaciones de éstos. Preferentemente, el disolvente inerte se añade al material para el almacenamiento de hidrógeno en un depósito del mismo.

55 El disolvente inerte se selecciona preferentemente del grupo constituido por un alcohol, preferentemente etanol o tetrahidrofurano, un éter, preferentemente dietiléter, una cetona, preferentemente acetona, amoniac, una amina, una amida o combinaciones de éstos. Máximamente preferido es etanol.

El espacio de tiempo entre la puesta en contacto del material para el almacenamiento de hidrógeno con el disolvente inerte y la separación del disolvente inerte se sitúa preferentemente entre 5 segundos y 60 minutos, de modo más preferido entre 10 segundos y 60 minutos, máximamente preferido entre 10 segundos y 10 minutos.

5 A continuación se separa nuevamente el disolvente. Esto tiene lugar preferentemente estableciendo un vacío o por calentamiento del material para el almacenamiento de hidrógeno puesto en contacto con el disolvente inerte.

La invención se ilustra a modo de ejemplo mediante las figuras, en las cuales:

Figura 1 muestra la deshidrogenación de un sistema $2 \text{NaBH}_4 + \text{MgH}_2$, molido durante 5 horas previamente a la realización del experimento, a 450°C en vacío,

10 **Figura 2** muestra el diagrama de difracción por rayos X del sistema $2 \text{NaBH}_4 + \text{MgH}_2$ de la figura 1 (sin puesta en contacto con agua),

Figura 3 muestra la deshidrogenación de un sistema $2 \text{NaBH}_4 + \text{MgH}_2$, molido durante 5 horas previamente a la realización del experimento, a 450°C en vacío, después de la inyección y separación de agua,

Figura 4 muestra el diagrama de difracción por rayos X del sistema $2 \text{NaBH}_4 + \text{MgH}_2$ de la figura 3 (después de la puesta en contacto con agua y separación del agua),

15 **Figura 5** muestra la deshidrogenación de un sistema $2 \text{NaBH}_4 + \text{MgH}_2$, molido durante 5 horas previamente a la realización del experimento, a 450°C en vacío, después de la inyección y separación del etanol, habiendo sido 10 segundos el tiempo de contacto, y

20 **Figura 6** muestra la deshidrogenación de un sistema $2 \text{NaBH}_4 + \text{MgH}_2$, molido durante 5 horas previamente a la realización del experimento, a 450°C en vacío, después de la inyección y separación del etanol, habiendo sido 10 minutos el tiempo de contacto.

Las figuras muestran que después de la puesta en contacto con el disolvente inerte y separación de éste no sólo se incrementa la velocidad de reacción, sino también, de manera sorprendente, la deshidrogenación transcurre de forma más completa.

25 El presente procedimiento es especialmente ventajoso cuando el material para el almacenamiento de hidrógeno contiene al menos dos hidruros metálicos, los cuales durante la absorción y desorción entran en interacción. En este caso, al menos uno de los componentes, preferentemente un hidruro de boro complejo y/o un hidruro de aluminio complejo deben ser solubles en el disolvente inerte, preferentemente a la temperatura ambiente (aproximadamente 20 a 25°C). Como disolventes inertes para hidruros de boro complejos, como NaBH_4 , son particularmente preferidos los disolventes coordinantes tales como agua, alcoholes, por ejemplo etanol, amoníaco, aminas tales como metilamina o etilamina o éteres tales como dietiléter o tetrahidrofurano. Como disolventes inertes para hidruros de aluminio son particularmente preferidos éteres tales como dietiléter, tetrahidrofurano, monoglimas, diglimas, triglimas, tetraglimas, dioxano o dibutiléter.

30

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la activación o regeneración de un material para el almacenamiento de hidrógeno, el cual contiene al menos un hidruro metálico, en el cual al menos el único hidruro metálico se pone en contacto con un disolvente inerte, el cual bajo las condiciones de contacto no reacciona químicamente con el material para el almacenamiento de hidrógeno y, a continuación, el disolvente orgánico se separa nuevamente, caracterizado porque el material para el almacenamiento de hidrógeno contiene un hidruro de boro complejo, un hidruro de magnesio o un hidruro metálico seleccionado del grupo constituido por LiAlH_4 , Li_3AlH_6 , $\text{LiNa}_2\text{AlH}_6$, $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ o combinaciones de éstos.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el material para el almacenamiento de hidrógeno contiene al menos un hidruro metálico seleccionado del grupo constituido por LiBH_4 , NaBH_4 , $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, LiAlH_4 , $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ en combinación con MgH_2 .
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual el disolvente inerte se selecciona preferentemente del grupo constituido por un alcohol, preferentemente etanol o tetrahidrofurano, un éter, preferentemente dietiléter, una cetona, preferentemente acetona, amoníaco, una amina, una amida o combinaciones de éstos.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual el disolvente inerte se separa estableciendo un vacío o por calentamiento.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual el espacio de tiempo entre la puesta en contacto del material para el almacenamiento de hidrógeno con el disolvente inerte y la separación del disolvente inerte se sitúa entre 5 segundos y 10 minutos, preferentemente entre 10 segundos y 5 minutos.

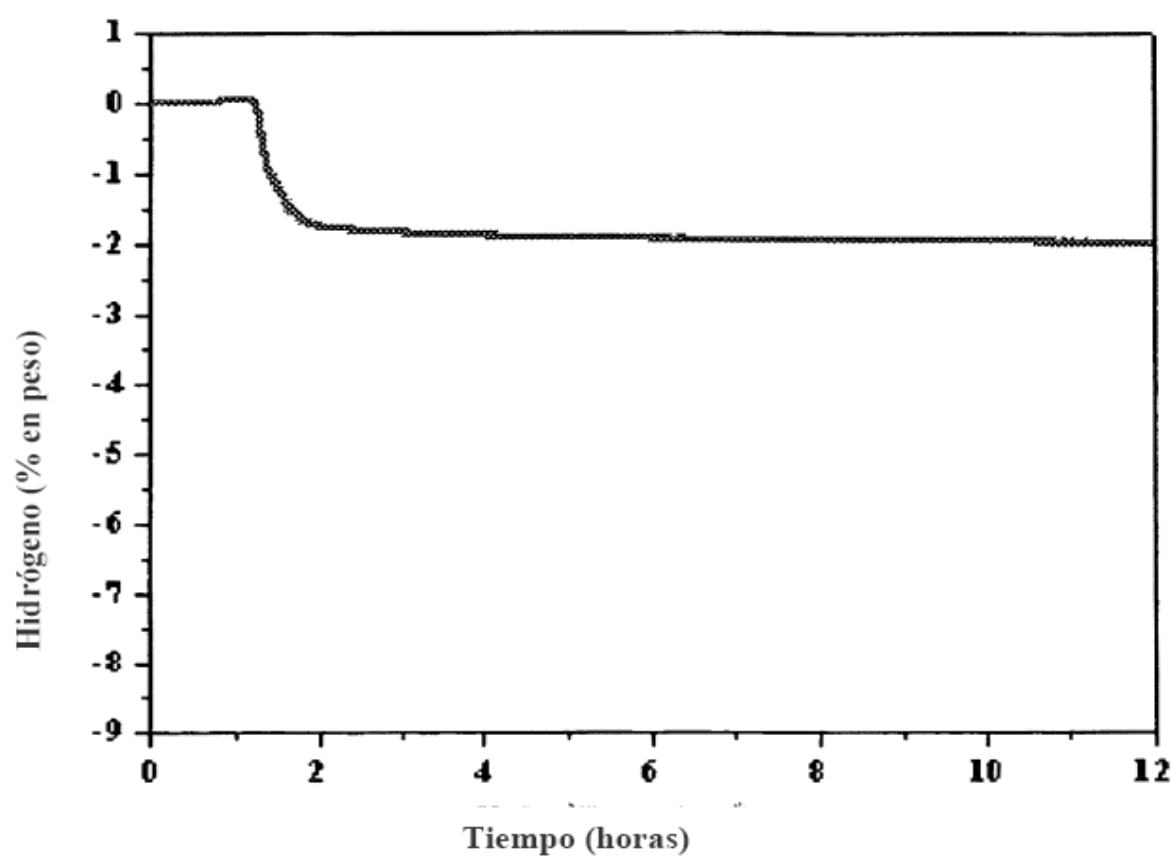


FIG. 1

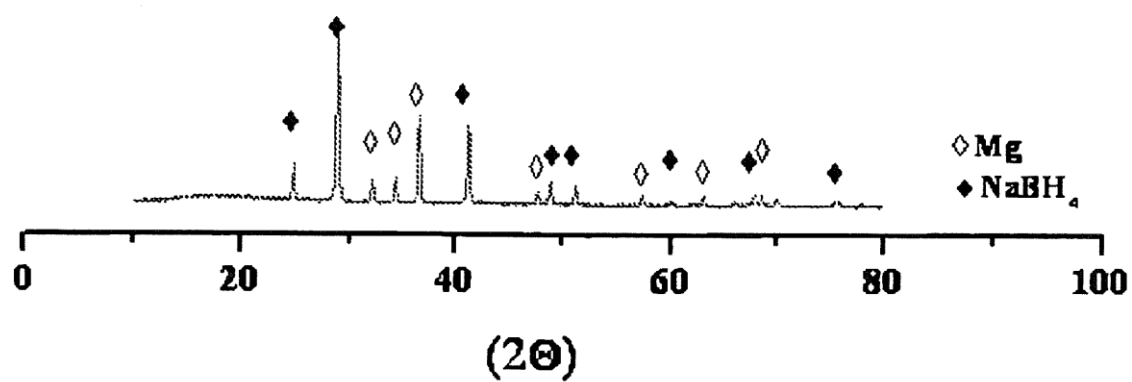


FIG. 2

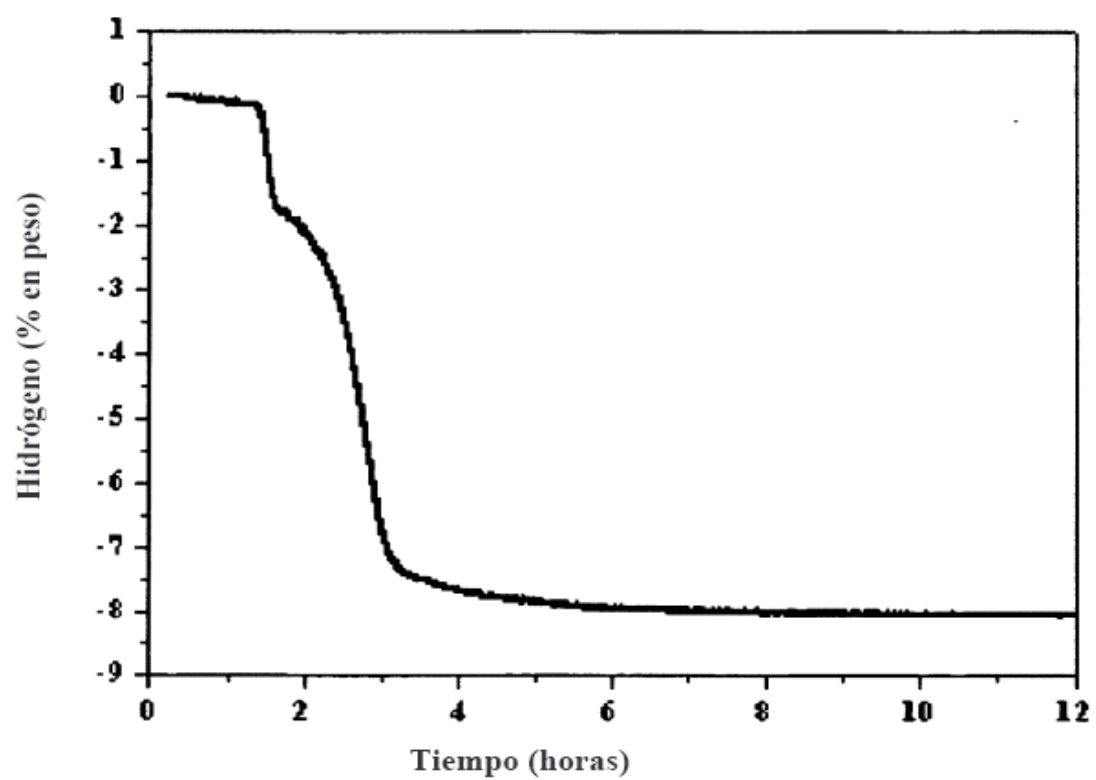


FIG. 3

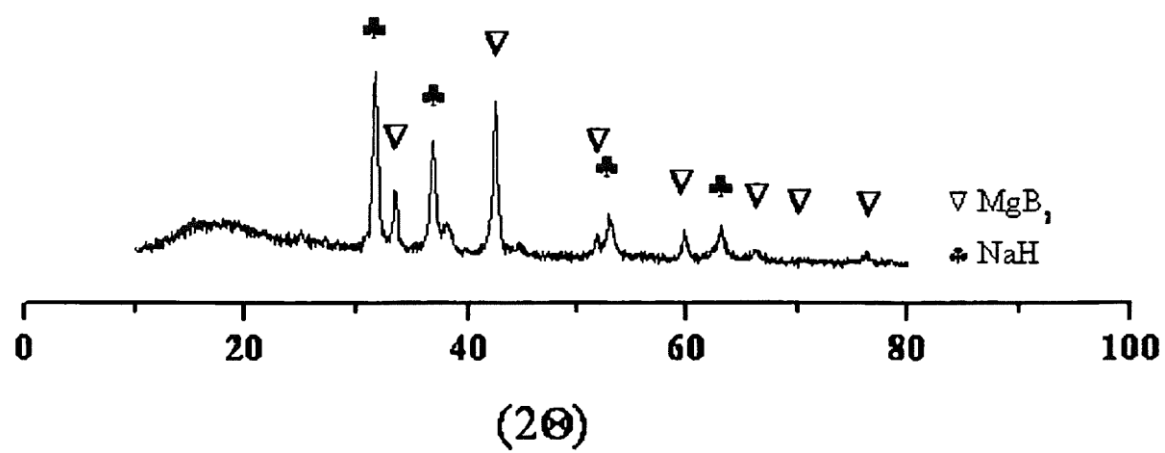


FIG. 4

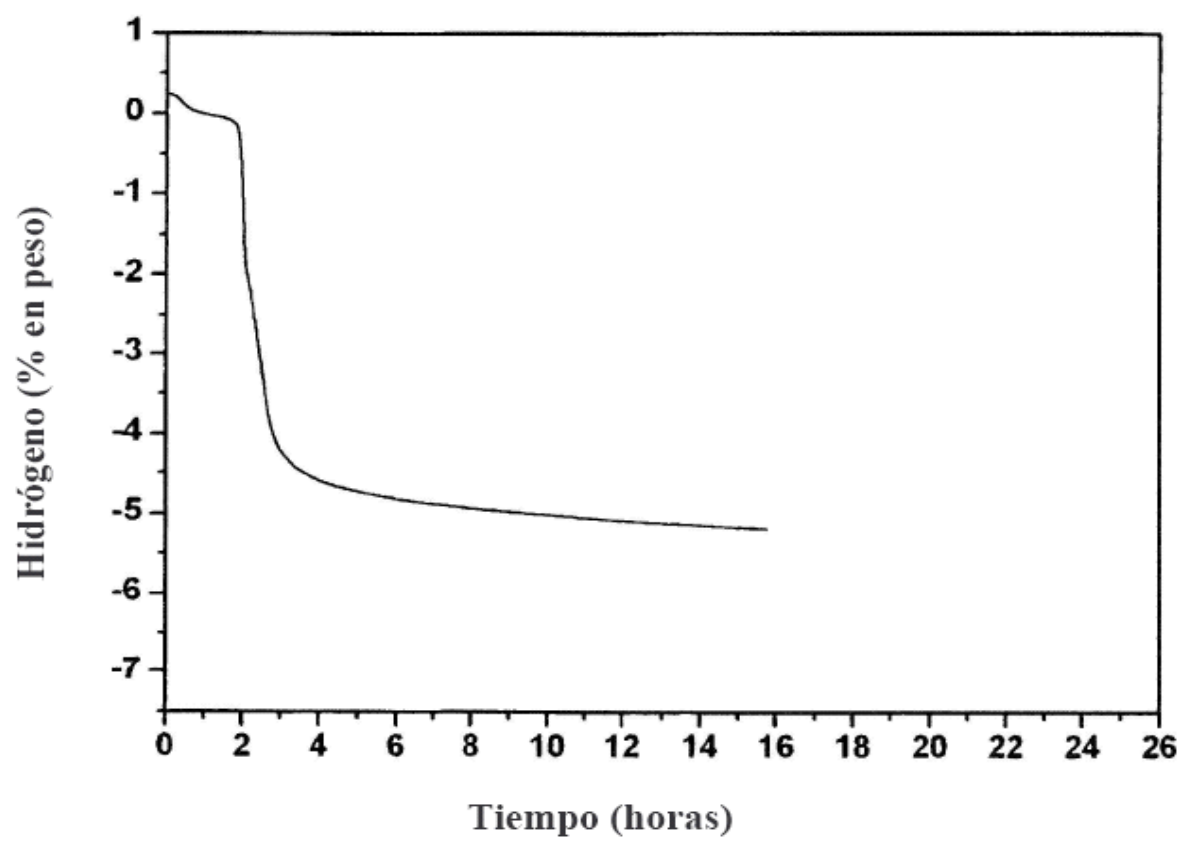
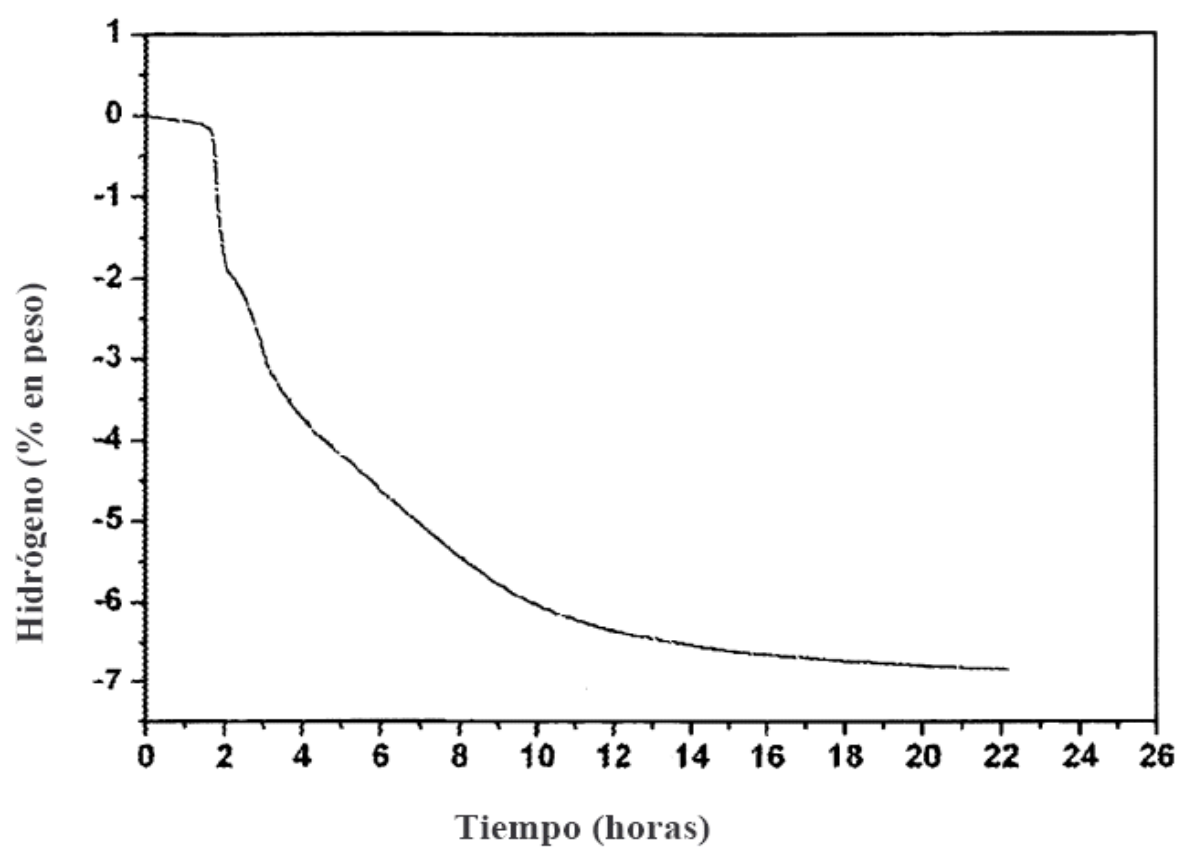


FIG. 5

**FIG. 6**