

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 423**

51 Int. Cl.:

**C01B 3/06** (2006.01)

**C01B 3/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2015** **E 15382262 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018** **EP 3095758**

54 Título: **Un sistema y un procedimiento para generar hidrógeno**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.06.2019**

73 Titular/es:

**DRAGE & MATE INTERNATIONAL, S.L. (100.0%)**  
**C/ Mario Vargas Llosa, 22**  
**30107 Guadalupe (Murcia), ES**

72 Inventor/es:

**GARRIDO ESCUDERO, AMALIO**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 716 423 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

Un sistema y un procedimiento para generar hidrógeno

5

La presente invención se refiere un sistema y un procedimiento para generar hidrógeno.

El sistema de la invención puede generar de modo seguro un flujo de hidrógeno controlado continuo. El sistema de hidrógeno autosuficiente pasivo de la invención es muy valioso, por ejemplo, para la reserva de energía en caso de emergencia, aplicación de propulsión, carga de baterías o alimentación de dispositivos portátiles.

10

La presente invención también se refiere a un procedimiento químico para generar hidrógeno usando metales alcalinos, metales alcalinotérreos, hidruros de metales alcalinos o hidruros de metales alcalinotérreos para obtener subproductos primarios a partir de agua. Entonces, los subproductos primarios reaccionan con un reactivo de metal para obtener hidrógeno adicional.

15

### Técnica anterior

Entre varias alternativas, el combustible hidrógeno ofrece los beneficios potenciales más altos en términos de emisiones reducidas de contaminantes y gases de efecto invernadero, pero hasta la fecha todavía hay una falta de eficiencia en su producción.

20

Un sistema pasivo puede estar basado en diferentes procedimientos químicos. Los procedimientos químicos de disociación del agua son la única de las opciones para este tipo de procedimientos de generación de hidrógeno. Recientemente se han realizado algunos avances en este campo usando metales alcalinos y alcalinotérreos y aleaciones en estado líquido, según se describe en el documento EP2394953.

25

El documento EP2394953 describe una reacción entre un metal alcalino, metal alcalinotérreo licuado o una aleación de cualesquiera de dichos metales y agua, así como una manera mejorada de reciclar dichos metales o aleaciones después de la generación de hidrógeno.

30

La solicitud de patente US20140363370 describe un procedimiento para generar hidrógeno a partir de agua, a partir de hidróxido de metal alcalino y un metal que comprende las etapas de alojar un hidróxido de metal alcalino y un cuerpo de suministro de elemento metálico en una carcasa sellable a fin de formar un espacio de reacción sobre el hidróxido de metal alcalino; calentar hasta una temperatura sobre el punto de fusión del hidróxido de metal alcalino para preparar una sal fundida, lanzar un gran número de partículas incluyendo el metal y suministrar vapor. En esta solicitud de patente, es necesario calentar a una temperatura muy alta hasta el punto de fusión del hidróxido de metal alcalino, por lo tanto, es un procedimiento muy costoso.

35

La patente publicada con número EP1845572 describe un generador de energía eléctrica que comprende una o más celdas de combustible, una cámara de combustible y un combustible, en donde el combustible comprende un siliciuro de metal alcalino. Al reaccionar con el agua, el combustible produce hidrógeno que se consume en las celdas de combustible, generando electricidad, calor y agua como subproducto.

40

Finalmente, la solicitud de patente WO2010076802 se refiere a incrementar la reactividad del aluminio con agua para obtener hidrógeno. Los solicitantes de la presente invención revelan que el aluminio se puede activar tratándolo con pequeñas cantidades de litio o hidruro de litio, formando aparentemente una solución sólida de litio y aluminio. Entonces, la composición basada en aluminio activado puede reaccionar espontáneamente con agua incluso a temperatura ambiente y a pH neutro o cercano a neutro sin añadir ningunos productos químicos al agua.

45

Se han llevado a cabo muchos intentos al objeto de incrementar la producción de hidrógeno, pero todos ellos presentan aplicaciones industriales limitadas.

50

De esta manera, a partir de lo que se conoce en la técnica, se deduce que el desarrollo de un procedimiento para la producción de hidrógeno todavía es de gran interés.

55

### Sumario de la invención

Los inventores han encontrado un sistema y un procedimiento para generar hidrógeno que proporciona una generación de hidrógeno de bajo coste, con una alta pureza y a una alta eficiencia, mediante reacción espontánea con agua.

60

El sistema de la invención puede generar de modo seguro un flujo de hidrógeno controlado continuo. El sistema comprende: un material estructural para soportar un reactivo primario y un reactivo de refuerzo; un material moderador y un material difusor.

5 El material estructural se requiere para diferentes propósitos. La primera función es permitir que el reactivo primario se distribuya de una manera que muestre una interfaz de contacto específica con el agua. La segunda funcionalidad es garantizar el contacto adecuado de los diferentes reactivos. La tercera función es proporcionar protección, forma y configuración para manipularse de modo seguro durante el transporte y uso. Y la cuarta función es transferir calor de la superficie de reacción al material moderador.

10 El material estructural se puede diseñar conforme a las especificaciones de peso, volumen y robustez. La estructura puede ser en capas, de tipo laminar, entramado, cama de partículas, tubular, estructura de masa, panel, tipo sándwich, trabecular o cualquier otra requerida por el uso.

15 La reacción del procedimiento de la invención es fuertemente exotérmica. El "material moderador", como se usa en el presente documento, se define como un material que ralentiza la velocidad del procedimiento.

20 El moderador puede reducir la velocidad de reacción primaria eliminando el calor hacia el material estructural o desplazar la reacción primaria y secundaria de manera opuesta de acuerdo con la ley de acción de masas de cada reacción.

25 El material difusor es un material que puede transportar agua de manera controlada para garantizar el contacto adecuado con la superficie de reactivo primario y permear hidrógeno de la superficie de reacción para garantizar la pureza de hidrógeno requerida.

Por lo tanto, el primer aspecto de la invención es:

Un sistema para generar hidrógeno a partir de agua, que comprende:

- 30 (a) un material estructural para soportar:  
 un reactivo primario en estado sólido seleccionado a partir de: metales alcalinos, metales alcalinotérreos, aleaciones de metales alcalinos-alcalinotérreos, hidruros de metales alcalinos o hidruros de metales alcalinotérreos; o aleaciones de potasio y sodio; o aleaciones 5/95 Li/Na; y  
 un reactivo de refuerzo en estado sólido seleccionado a partir de: silicio, estaño, hierro, cinc, manganeso, aluminio, hierro, berilio, magnesio o aleación entre ellos;
- 35 (b) un material moderador que está en contacto con el material estructural;
- (c) un material difusor en el que el agua se difunde antes de hacerse reaccionar con el reactivo primario y en el que el hidrógeno obtenido se permea.

40 Otro aspecto de la invención es un procedimiento que es pasivo y autosuficiente. El procedimiento de la invención comienza con la reacción de agua líquida con el reactivo primario para obtener hidrógeno y para generar subproductos primarios. En una segunda etapa los subproductos primarios reaccionan con un reactivo de refuerzo seleccionado a partir de metal para obtener una generación de gas hidrógeno adicional y generar subproductos secundarios.

45 Por lo tanto, el segundo aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para generar hidrógeno a partir de agua en una reacción en cadena que comprende las etapas de:

- 50 (a) hacer reaccionar agua líquida a temperatura ambiente con reactivo primario en estado sólido seleccionado a partir de: metales alcalinos, metales alcalinotérreos, aleaciones de metales alcalinos-alcalinotérreos, hidruros de metales alcalinos o hidruros de metales alcalinotérreos en estado sólido o aleaciones de potasio y sodio o aleaciones 5/95 Li/Na, para obtener los hidróxidos correspondientes como subproductos primarios;
- (b) hacer reaccionar el hidróxido obtenido en la etapa a) con agua y con reactivo de refuerzo en estado sólido seleccionado a partir de: silicio, estaño, hierro cinc, manganeso, aluminio, hierro, berilio, magnesio o aleación entre ellos en estado sólido para obtener hidrógeno adicional y un óxido como subproductos secundarios;
- 55 (c) separar hidrógeno del producto de reacción residual
- (d) recoger el hidrógeno.

**Breve descripción de los dibujos**

60 La FIG. 1 muestra un diagrama de flujo del sistema de la invención.

**Descripción detallada de la invención**

Como se mencionó anteriormente, otro aspecto de la presente invención se refiere a un sistema para generar hidrógeno a partir de agua, que comprende:

5 (a) un material estructural para soportar:

un reactivo primario en estado sólido seleccionado a partir de: metales alcalinos, metales alcalinotérreos, aleaciones de metales alcalinos-alcalinotérreos, hidruros de metales alcalinos o hidruros de metales alcalinotérreos; o aleaciones de potasio y sodio; o aleaciones 5/95 Li/Na; y

10 un reactivo de refuerzo en estado sólido seleccionado a partir de: silicio, estaño, hierro, cinc, manganeso, aluminio, hierro, berilio, magnesio o aleación entre ellos;

(b) un material moderador que está en contacto con el material estructural

(c) un material difusor en el que el agua se difunde antes de hacerse reaccionar con el reactivo primario y en el que el hidrógeno obtenido se permea.

15 En una realización preferente, el material estructural está seleccionado a partir de metal sólido inorgánico, óxido, sal, grafito, azufre y acero. Los hidróxidos de metales alcalinos e hidróxidos de metales alcalinotérreos son conocidos por ser fuertemente corrosivos. Por lo tanto, en una realización particular el material estructural es acero.

20 En una realización preferente, el material moderador está seleccionado a partir de un material de cambio de fase (MCF) como hidratos de sales, metales, sales, compuestos eutécticos o cualquier material que pueda liberar subproductos primarios o secundarios cuando la temperatura se incrementa, como materiales nanoestructurados, material sorbente inorgánico, zeolitas y demás. En una realización preferente, el moderador son sales de bario.

25 El material difusor puede ser cualquier material poroso con propiedades de difusión como aceros sintetizados, membranas metálicas, entre otros. El material difusor es inerte o compatible con reactivos, subproductos, agua e hidrógeno.

Como se mencionó anteriormente, un aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para generar hidrógeno a partir de agua en una reacción en cadena que comprende las etapas de:

30 (a) hacer reaccionar agua con reactivo primario seleccionado a partir de: metales alcalinos, metales alcalinotérreos, aleaciones de metales alcalinos-alcalinotérreos, hidruros de metales alcalinos o hidruros de metales alcalinotérreos en estado sólido o aleaciones de potasio y sodio o aleaciones 5/95 Li/Na

para obtener los hidróxidos correspondientes como subproductos primarios;

35 (b) hacer reaccionar el hidróxido obtenido en la etapa a) con agua y con un metal seleccionado a partir de: silicio, estaño, cinc, manganeso, aluminio, hierro, berilio, magnesio o aleación entre ellos en estado sólido para obtener hidrógeno adicional y un óxido como subproductos secundarios;

(c) separar hidrógeno del producto de reacción residual;

40 (d) recoger el hidrógeno.

En una realización preferente, el alcalino y alcalinotérreo están seleccionados a partir de: Li, Na, K y Mg, los reactivos metálicos adecuados preferentes son Na y Li, y uno particularmente preferente es Na debido a que tiene un punto de fusión bajo y es abundante. Una aleación especialmente interesante es una aleación de Li/Na 5/95 que tiene una intensidad energética que es más alta que la de Na por sí solo y un punto de fusión ( $\approx 89^\circ\text{C}$ ) que es  $10^\circ\text{C}$  más bajo que el de Na. Otras aleaciones útiles comprenden, por ejemplo, potasio y sodio, tal como aleación de Na/K 56/44, que funde a  $6,8^\circ\text{C}$ , o litio y estroncio, tal como aleación de Li/Sr 12/88, que funde a  $132^\circ\text{C}$ .

La eficiencia del procedimiento de la invención es al menos del 90 %.

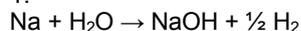
**Ejemplo**

50 El ejemplo se prepara como sigue:  
Reactivos y material

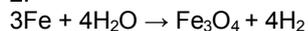
Reactivos: sodio metal; ferrosilicio; material estructural: moderador de hoja de acero:  $\text{CuSO}_4 + \text{BaCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ ; malla: malla de acero SS304

55 Los desarrollos de las reacciones fueron los siguientes:

1.



2.



60  $2\text{NaOH} + \text{Si} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2$

Reacción del material de cambio de fase

$\text{BaCl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Ba(OH)}_2 + \text{NaCl}$  (es retirando los hidróxidos del medio de reacción)

$\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O(s)} + 2\text{NH}_4\text{Cl(s)} \rightarrow 2\text{NH}_3\text{(g)} + 10\text{H}_2\text{O(l)} + \text{BaCl}_2\text{(s)}$  (muy endotérmica)

$\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cu(NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (que secuestra  $\text{NH}_3$ )

El peso total de los diferentes elementos fue el siguiente:

- 5 50 g de Na metal
- 50 g de Si metal
- 200 g de Fe metal
- 75 g de  $\text{BaCl}_2$
- 35 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$
- 10 210 g de  $\text{CuSO}_4$
- Hoja de acero: 90 g
- Malla de acero SS304: 14 g
- Peso total: 724 g
- Hidrógeno generado (peso): 13 g de  $\text{H}_2$
- 15 Energía almacenada: 433,33 Wh
- Densidad de energía gravimétrica: 724 Wh/Kg
- Agua mínima necesaria para la reacción: 125 g

**REIVINDICACIONES**

1. Un sistema para generar hidrógeno a partir de agua, que comprende:
- 5 (a) un material estructural para soportar:  
un reactivo primario en estado sólido seleccionado a partir de: metales alcalinos, metales alcalinotérreos, aleaciones de metales alcalinos-alcalinotérreos, hidruros de metales alcalinos o hidruros de metales alcalinotérreos; o aleaciones de potasio y sodio; o aleaciones 5/95 Li/Na; y  
un reactivo de refuerzo en estado sólido seleccionado a partir de: silicio, estaño, hierro, cinc, manganeso, aluminio, hierro, berilio, magnesio o aleación entre ellos;
  - 10 (b) un material moderador que ralentiza la velocidad del proceso de generación de hidrógeno y está en contacto con el material estructural;
  - (c) un material difusor en el que el agua se difunde antes de hacerse reaccionar con el reactivo primario y en el que el hidrógeno obtenido se permea.
- 15 2. Un procedimiento para generar hidrógeno a partir de agua en una reacción en cadena que comprende las etapas de:
- (a) hacer reaccionar agua líquida a temperatura ambiente con reactivo primario en estado sólido seleccionado a partir de: metales alcalinos, metales alcalinotérreos, aleaciones de metales alcalinos-alcalinotérreos, hidruros de metales alcalinos o hidruros de metales alcalinotérreos en estado sólido o aleaciones de potasio y sodio o
  - 20 aleaciones 5/95 Li/Na; y para obtener los hidróxidos correspondientes como subproductos primarios;
  - (b) hacer reaccionar el hidróxido obtenido en la etapa a) con agua y con reactivo de refuerzo en estado sólido seleccionado a partir de: silicio, estaño, hierro cinc, manganeso, aluminio, hierro, berilio, magnesio o aleación entre ellos en estado sólido para obtener hidrógeno adicional y un óxido como subproductos secundarios;
  - (c) separar hidrógeno del producto de reacción residual;
  - 25 (d) recoger el hidrógeno.

30

35

40

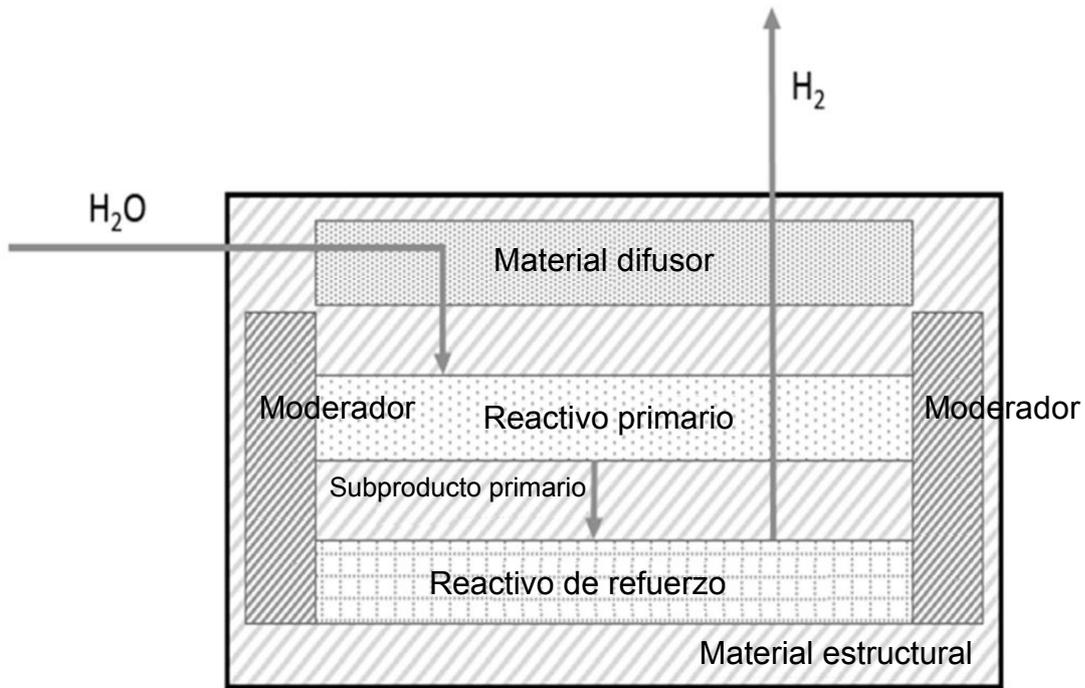


Figura 1