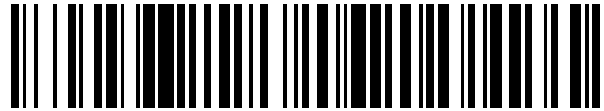


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 775 182**

51 Int. Cl.:

C01B 3/06 (2006.01)

C01B 3/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.10.2016 PCT/EP2016/073905**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.04.2017 WO17060368**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2016 E 16778018 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2019 EP 3371097**

54 Título: **Uso de un material a base de magnesio para producir dihidrógeno o electricidad**

30 Prioridad:

06.10.2015 FR 1559518

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

24.07.2020

73 Titular/es:

**UNIVERSITÉ DE BORDEAUX (33.3%)
35 Place Pey Berland
33000 Bordeaux, FR;
INSTITUT POLYTECHNIQUE DE BORDEAUX
(33.3%) y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (33.3%)**

72 Inventor/es:

**MAUVY, FABRICE CLAUDE MICHEL;
BOBET, JEAN-LOUIS;
SABATIER, JOCELYN y
BOS, FRÉDÉRIC**

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 775 182 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

Uso de un material a base de magnesio para producir dihidrógeno o electricidad

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere al uso de un material para producir hidrógeno o electricidad, basándose el material en magnesio.
- [0002]** En una aplicación particular, el hidrógeno se transforma en electricidad en una celda de combustible y la electricidad producida sirve para alimentar un motor eléctrico, por ejemplo, un motor auxiliar de bicicleta.
- 10 **[0003]** La producción de hidrógeno es uno de los principales desafíos para reemplazar los combustibles fósiles y avanzar hacia la producción de energía «verde» y sostenible. De hecho, el dihidrógeno gaseoso, que se denomina «hidrógeno» en la presente solicitud, es un combustible alternativo muy bueno, porque tiene una alta densidad de potencia y los productos de su combustión o de su uso en una celda de combustible no son contaminantes. En particular, la combustión de hidrógeno no genera CO₂ (dióxido de carbono).
- 15 **[0004]** En las últimas décadas, se ha hecho un gran esfuerzo para producir grandes cantidades de hidrógeno. En este contexto, la reforma catalítica de los combustibles fósiles sigue siendo un procedimiento de elección hoy en día. Sin embargo, la electrólisis y la fermentación de las plantas también se consideran posibilidades alternativas.
- 20 **[0005]** La producción de hidrógeno basándose en la reacción de hidrólisis de diversos materiales es otra vía de investigación. Este procedimiento tiene la ventaja de que no se requiere energía complementaria (funcionamiento a baja temperatura) y el procedimiento permite producir hidrógeno de manera deslocalizada y con una pureza adecuada para muchas aplicaciones.
- 25 **[0006]** Ya se han previsto muchos tipos de materiales, entre los que se incluyen hidruros complejos, metales, hidruros metálicos e intermetálicos. Entre estos materiales, el magnesio ha llamado la atención para la producción de hidrógeno por hidrólisis debido a su alta actividad electroquímica, su baja densidad y su bajo coste. Además, es un producto no tóxico y abundante. El magnesio y el hidruro de magnesio reaccionan con el agua según las siguientes ecuaciones, respectivamente:
- 30
$$\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \quad (\text{Ec. 1})$$

$$\text{MgH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2 \quad (\text{Ec. 2})$$
- [0007]** Estas reacciones tienen un rendimiento teórico de producción de hidrógeno, en peso y sin tener en cuenta el agua, del 8,2 % y del 15,2 %, respectivamente. Sin embargo, estas reacciones siempre están más o menos bloqueadas por la formación de una capa de hidróxido Mg(OH)₂, lo que limita su utilidad en la práctica.
- 35 **[0008]** Y. Kojima y col. Journal of Materials Science 39(2004), páginas 2227 a 2229 muestran esta hidrólisis de magnesio.
- 40 **[0009]** Por lo tanto, un objetivo de la invención es proporcionar un material cuyo uso permita la producción de hidrógeno por hidrólisis, o electricidad a partir de este hidrógeno, con un rendimiento de transformación mejorado.
- [0010]** Con este fin, la invención se refiere a un uso según la reivindicación 1.
- 45 **[0011]** En la presente solicitud, los términos «hidrógeno» y «dihidrógeno» se usan indistintamente y designan dihidrógeno en estado gaseoso.
- [0012]** Según realizaciones particulares, el uso mencionado anteriormente comprende una o más de las características correspondientes a las reivindicaciones 2 a 7, tomadas según todas las combinaciones técnicamente posibles.
- 50 **[0013]** La invención también se refiere a un procedimiento según la reivindicación 8.
- 55 **[0014]** Según realizaciones particulares, el procedimiento comprende una o más de las características correspondientes a las reivindicaciones 9 y 10, tomadas según todas las combinaciones técnicamente posibles.
- [0015]** La invención finalmente se refiere a un dispositivo según la reivindicación 11.
- 60 **[0016]** La invención se entenderá mejor tras la lectura de la siguiente descripción, dada únicamente a modo de ejemplo y hecha con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:
- La figura 1 es una vista esquemática de un dispositivo de producción de electricidad según la invención,
 - las figuras 2 y 3 son vistas esquemáticas en perspectiva, respectivamente, de dos realizaciones de un material según la invención que se puede usar en el dispositivo mostrado en la figura 1,
- 65

- las figuras 4 y 5 son diagramas que representan tasas de reacción de hidrólisis en función del tiempo para diferentes reactivos que forman los ejemplos y contraejemplos de la invención,
 - la figura 6 es un gráfico que representa la velocidad de producción de hidrógeno obtenido a partir de un material según la invención,
 - 5 - la figura 7 es un gráfico que ilustra la producción de hidrógeno en función del tiempo por la reacción de hidrólisis, por ejemplo en una solución acuosa a 35 g/l de NaCl, de cuatro muestras,
 - la figura 8 es un gráfico que ilustra la producción de hidrógeno en función del tiempo mediante la reacción de hidrólisis, por ejemplo en una solución acuosa a 35 g/l de NaCl, de Mg-Ni-C a diferentes presiones de formación de comprimidos, y
 - 10 - la figura 9 es un gráfico que ilustra la producción de hidrógeno en función del tiempo mediante la reacción de hidrólisis, por ejemplo, en una solución acuosa a 35 g/l de NaCl, de una muestra particular a diferentes presiones de formación de comprimidos.
- [0017]** Con referencia a la figura 1, se describe un dispositivo 10 para producir electricidad según la invención.
- 15 **[0018]** El dispositivo 10 está contado eléctricamente, por ejemplo, a un motor 15 de una bicicleta (no mostrada).
- [0019]** El dispositivo 10 comprende una fuente de solución acuosa 20, un reactor de hidrólisis 25 adaptado para poner en contacto un material 30 con la solución acuosa para producir hidrógeno gaseoso, y una celda de combustible
20 35 configurada para producir una corriente i a partir del hidrógeno producido por el reactor de hidrólisis.
- [0020]** En la presente solicitud, los términos «hidrógeno» y «dihidrógeno» se usan indistintamente y designan gas H_2 .
- 25 **[0021]** Como alternativa (no mostrada), el dispositivo 10 comprende un motor de combustión (no mostrado) adaptado para quemar hidrógeno, en lugar o además de la celda de combustible 35.
- [0022]** Según otra variante (no mostrada), el dispositivo 10 comprende un quemador y un termoelemento para producir electricidad por el efecto Seebeck.
- 30 **[0023]** La fuente de solución acuosa 20 es, por ejemplo, un depósito adaptado para contener agua salada, que comprende preferentemente entre el 2 % y el 5 % en masa de cloruro de sodio, por ejemplo, aproximadamente el 3,5 %.
- 35 **[0024]** El reactor de hidrólisis 25 está adaptado para recibir el material 30 y permitir su renovación después del uso, ventajosamente en forma de una recarga de material.
- [0025]** El reactor de hidrólisis 25 incluye una entrada 37 conectada de forma fluida a la fuente de solución acuosa 20, y una salida 39 para el gas de hidrógeno producido.
- 40 **[0026]** El reactor de hidrólisis 25 está hecho, por ejemplo, completamente de plástico. Como alternativa, el reactor de hidrólisis 25 está hecho, por ejemplo, de metal recubierto con un polímero.
- [0027]** La celda de combustible 35 es, por ejemplo, del tipo PEMFC (celda de combustible de membrana de electrolito de polímero (*polymer electrolyte membrane fuel cell*)), es decir que comprende una membrana de electrolito de polímero.
- 45 **[0028]** La celda de combustible 35 comprende al menos una entrada 41 conectada de forma fluida a la salida 39 del reactor de hidrólisis 25, y una salida 43 para la corriente eléctrica i .
- 50 **[0029]** Ventajosamente, la entrada 41 está conectada a la salida 39 por una canalización 45.
- [0030]** El volumen total de hidrógeno disponible o potencialmente presente en el dispositivo 10 es tal que la presión del gas en el dispositivo permanece por debajo de 10 bares absolutos.
- 55 **[0031]** Como alternativa, la canalización 45 se reemplaza por un sistema de conexión (no mostrado) que tiene esta propiedad.
- [0032]** El material 30 tiene ventajosamente una forma de pastilla o barra tal como se muestra respectivamente
60 en las figuras 2 y 3 y tiene respectivamente diámetros D_1 , D_2 y alturas h_1 , h_2 .
- [0033]** Por ejemplo, D_1 está entre 6 mm y 10 mm, preferentemente igual a 8 mm, y h_1 está entre 8 mm y 15 mm, preferentemente igual a 10 mm.
- 65 **[0034]** Por ejemplo, D_2 está entre 8 mm y 14 mm y h_2 está entre 15 mm y 150 mm.

- [0035]** Según una realización particular, en el caso en que el material 30 tiene forma de pastilla, el reactor de hidrólisis 25 está ventajosamente adaptado para recibir varias pastillas, por ejemplo apiladas una encima de la otra. Entonces es ventajosamente posible ajustar la capacidad del reactor de hidrólisis 25 involucrado (uso «paso a paso»).
- 5 **[0036]** El material 30 es ventajosamente poroso con una porosidad de, por ejemplo, entre el 30 % y el 35 % en volumen. La porosidad se calcula o se mide ventajosamente, por ejemplo, con la ayuda de un microscopio electrónico de barrido.
- 10 **[0037]** El material 30 está hecho, por ejemplo, como se verá en los ejemplos a continuación, compactando un polvo (no mostrado), por ejemplo, uniaxialmente.
- [0038]** El polvo está compuesto por un reactivo que comprende un primer compuesto, por ejemplo magnesio metálico, aleado con un segundo compuesto de carbono, tal como grafito o fibras de carbono.
- 15 **[0039]** Como alternativa, el primer compuesto es hidruro de magnesio MgH_2 o una mezcla de magnesio metálico e hidruro de magnesio.
- [0040]** En particular, cuando el primer compuesto comprende hidruro de magnesio, la solución acuosa destinada a hidrolizar el reactivo es ventajosamente ácida, por ejemplo, con un pH inferior o igual a 7, en particular inferior o igual a 5.
- 20 **[0041]** El primer compuesto representa al menos el 75 % en masa del reactivo, y el segundo compuesto entre el 1 % y el 25 %, preferentemente entre el 3 % y el 15 % en masa del reactivo. Por ejemplo, además de las impurezas, el reactivo consiste en una masa del 90% de magnesio metálico aleado con grafito.
- 25 **[0042]** Como alternativa, el reactivo es tal que el primer compuesto se alea adicionalmente con uno o más metales de transición, por ejemplo níquel, que representa en total entre el 2 % y el 15 % en masa del reactivo, representando el segundo compuesto entonces también entre el 2 % y el 15 % en masa del reactivo.
- 30 **[0043]** Preferiblemente, el uno o más metales de transición aleados con el primer compuesto representan entre el 3 % y el 7 % en masa del reactivo, representando también el segundo compuesto preferentemente entre el 3 % y el 7 % en masa del reactivo. Por ejemplo, el reactivo consiste en una masa del 90 % de magnesio metálico, 5 % de grafito y 5 % de níquel.
- 35 **[0044]** Según una realización particular, el material 30, además del reactivo en polvo, comprende un aglutinante.
- [0045]** En otra realización particular, el polvo que constituye el reactivo se aglomera en un soporte en el material 30.
- 40 **[0046]** Según otra realización (no mostrada), el material está incluido en una cápsula que integra la fuente de solución acuosa 20.
- 45 **[0047]** Por ejemplo, la cápsula comprende una parte inferior en la que se encuentra el material 30, y una parte superior que forma un depósito que comprende la solución acuosa.
- [0048]** La parte superior y la parte inferior están ventajosamente asociadas por un eje de rotación y giran entre sí en torno al eje de rotación. Las partes inferior y superior tienen lúmenes circulares. Las partes inferior y superior están separadas por una junta. Las partes inferior y superior se pueden mover en rotación entre una posición cerrada, en la que los lúmenes no se enfrentan entre sí, y una posición abierta, en la que los lúmenes se enfrentan entre sí.
- 50 **[0049]** Al colocar la cápsula en un receptáculo del reactor de hidrólisis, la parte superior de la cápsula gira, lo que coloca los lúmenes de la parte superior y de la parte inferior enfrentados entre sí. Al cerrar una cubierta (no mostrada) del receptáculo para sellar el sistema, se perfora la parte superior de la cápsula. La solución acuosa fluye sobre el material 30 y comienza la reacción de hidrólisis.
- 55 **[0050]** El hidrógeno escapa a través de un orificio en la parte superior.
- 60 **[0051]** Según otra realización (no mostrada), el reactor de hidrólisis 25 comprende un depósito, por ejemplo en forma de un tubo, que contiene la solución acuosa de NaCl, y una bomba adaptada para que una cantidad controlada de la solución acuosa se ponga en contacto con el material 30.
- [0052]** El tubo está encajado, por ejemplo, en un extremo longitudinal en un soporte de tubo. Un portacápsulas se encaja ventajosamente en el otro extremo longitudinal del tubo.
- 65

- 5 **[0053]** La bomba está situada, por ejemplo, en el tubo para elevar la solución acuosa a través de los orificios, por ejemplo dos, del portacápsulas. El sistema se repone, por ejemplo, en solución acuosa a través de un conducto central en la cápsula. Se usa un sensor de nivel para advertir al usuario de la necesidad de llenado.
- 10 **[0054]** Una cápsula que contiene el material 30 está cerrada, por ejemplo, mediante un sello ubicado en la parte superior.
- [0055]** El portacápsulas está adaptado para recibir la cápsula. Una cubierta articulada se cierra sobre el portacápsulas y perfora el sello de la cápsula por medio de boquillas fijadas en la cubierta y que se proyectan hacia el interior del portacápsulas. Las boquillas están adaptadas para rociar el material 30. Las boquillas están conectadas a un sistema de canalizaciones en la cubierta que conectan los dos orificios del portacápsulas cuando la cubierta está cerrada.
- 15 **[0056]** Una junta tórica asegura la estanqueidad entre la cubierta y el portacápsulas. El hidrógeno producido por hidrólisis se recupera en una parte superior de la cubierta (que, por lo tanto, se perfora) mediante una conexión de acometida. Aguas abajo de la conexión de acometida, un depósito de hidruro absorbe ventajosamente las sobrepresiones en el hidrógeno producido.
- 20 **[0057]** En esta realización, como en las otras, un manorreductor (no mostrado) y/o una válvula antirretorno están posiblemente presentes en la canalización 45.
- [0058]** Según otra realización (no mostrada), el material 30, en forma de pastillas, se coloca en un barril. El barril se introduce en una vaina del reactor de hidrólisis 25, teniendo la vaina una forma adaptada para bloquear la rotación del barril con relación al reactor de hidrólisis.
- 25 **[0059]** La vaina se cierra con una cubierta después de la introducción de un depósito de la solución acuosa. El depósito se coloca en un anillo giratorio accionado en rotación con relación al barril, por ejemplo, por un motor paso a paso.
- 30 **[0060]** El anillo giratorio se encuentra en la parte superior del depósito. Durante la rotación del anillo, una pastilla de material 30 que cae en el anillo giratorio se impulsa hasta que se encuentra un lumen en el anillo opuesto a un lumen en la parte superior del depósito. la pastilla cae en el depósito, lo que a continuación inicia la reacción de hidrólisis.
- 35 **[0061]** En esta realización, la reacción de hidrólisis se controla dejando caer las pastillas selectivamente en el depósito.
- [0062]** A continuación se describirá un procedimiento para producir electricidad según la invención, que ilustra el funcionamiento del dispositivo 10.
- 40 **[0063]** El procedimiento comprende una etapa de obtener el material 30, una etapa de poner en contacto el material con la solución acuosa y de hidrólisis de la solución acuosa por el reactivo del material para obtener gas hidrógeno, una etapa de recuperar el hidrógeno obtenido, y una etapa de producir electricidad en la celda de combustible 35 a partir del hidrógeno recuperado.
- 45 **[0064]** El material 30 obtenido es, por ejemplo, del primer tipo mencionado anteriormente, es decir, que consiste en un polvo compacto, hecho de magnesio metálico aleado con grafito.
- 50 **[0065]** El material 30 se coloca en el interior del reactor de hidrólisis 25.
- [0066]** La solución acuosa de la fuente de solución acuosa 20 entra en el reactor de hidrólisis 25 a través de la entrada 37 y se pone en contacto con el material 30.
- 55 **[0067]** El reactivo del material 30 se hidroliza por la solución acuosa, que provoca un desprendimiento de hidrógeno gaseoso. Este hidrógeno se recupera y se conduce hasta la salida 39 del reactor de hidrólisis. El material 30 se carga de hidróxido a medida que avanza la reacción de hidrólisis.
- 60 **[0068]** Como se verá en los siguientes ejemplos, la reacción de hidrólisis se produce con una buena cinética de reacción gracias a la composición del material 30, y en menor medida gracias a su estructura.
- [0069]** Cuando se ha hidroxidado todo el magnesio metálico accesible, el material 30 usado se retira del reactor de hidrólisis 25 en forma de desecho 47 y se reemplaza por una nueva recarga de material.
- 65 **[0070]** El hidrógeno gaseoso producido se recupera en la salida 39 y se dirige a través de la canalización 45 a

la entrada 41 de la celda de combustible 35.

[0071] En la celda de combustible 35, el hidrógeno gaseoso y el oxígeno del aire ambiente se transforman en agua y se produce la corriente *i* que sirve para alimentar el motor 15.

[0072] Cuando el material 30 es del segundo tipo descrito anteriormente como una alternativa, es decir, consiste en un polvo compacto de magnesio metálico aleado con grafito y níquel, el funcionamiento es similar. Sin embargo, se observa un efecto sinérgico, en el sentido de que el reactivo de Mg-C-Ni parece ser mejor que el reactivo de Mg-C y el reactivo de Mg-Ni tomados por separado.

Ejemplos

[0073] Se prepararon en el laboratorio muestras de 50 mg de material en polvo 30 a partir de magnesio de la empresa STREAM CHEMICALS puro al 99,9 % en masa.

[0074] Se prepararon diferentes muestras: una muestra de Mg metálico puro, muestras que comprenden el 90 % en masa de magnesio metálico y el 10 % en masa de un compuesto X, siendo X grafito, fibras de carbono, níquel, hierro o aluminio, además de impurezas, y una muestra que comprende magnesio metálico al 50 % en masa, 5 % de grafito y 5 % de níquel en masa. También se prepararon muestras de hidruro de magnesio.

[0075] Las muestras se molieron en un molino de bolas, por ejemplo, el modelo «Fritsch P5» en un bulbo de acero inoxidable en una atmósfera de hidrógeno a una presión de diez bares, durante 5 horas. La molienda consistió en periodos de 15 minutos de molienda continua, seguidos de 2 minutos de parada para permitir el enfriamiento del bulbo. El bulbo se recargó con hidrógeno cada 30 minutos para garantizar una presión constante de hidrógeno. La relación en peso entre las bolas y el polvo fue de 17 con respecto a 1, que corresponde a 8 g de polvo y 34 bolas de acero inoxidable de 10 mm de diámetro. La velocidad de rotación se ajustó a 250 rpm.

[0076] La reacción de hidrólisis se llevó a cabo con la ayuda de una solución de cloruro de sodio que comprendía el 3,5 % en masa de esta sal.

[0077] Las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X utilizando un difractómetro Philips PANalytical X'Pert (PW1820).

[0078] Las cantidades relativas y/o la pureza de las fases presentes, tales como los hidruros y las fases metálicas, se estimaron por difracción de rayos X utilizando el software EVA.

[0079] Las observaciones se realizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido TESCAN VEGA3 SB. La espectroscopía de barrera se usó para estudiar la formación de hidróxido de magnesio y cloruro de magnesio en la superficie del reactivo.

[0080] Los tamaños de partícula se midieron por tamaño de partícula láser usando un dispositivo Mastersizer 2000S.

[0081] La celda de combustible utilizada es una celda de combustible convencional del tipo PEMFC.

[0082] Los difractogramas mostraron que las muestras molidas de Mg-Al y Mg-grafito carecían de picos correspondientes a MgH₂, lo que significa que no se produjo conversión de Mg en hidruro durante la preparación de las muestras. Por otro lado, las muestras de Mg-Fe y Mg-Ni presentaron el 24 % y el 4 % en peso de MgH₂, respectivamente.

[0083] En el caso de que haya presencia de MgH₂ en las muestras de material 30, se añade un ácido a la solución acuosa utilizada para la hidrólisis. El ácido es, por ejemplo, ácido clorhídrico.

[0084] Las dimensiones de las partículas obtenidas (diámetro promedio) se especifican en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Compuesto	% en peso de MgH ₂	Dimensión de las partículas (µm) ^a	Hidrógeno generado	
			Rendimiento (%)	Volumen (ml)
Mg/Fe al 10 %	24 %	5 - 30	81	19.5
Mg/Ni al 10 %	4 %	30-40	97	20

(continuación)

Compuesto	% en peso de MgH ₂	Dimensión de las partículas (µm) ^a	Hidrógeno generado	
			Rendimiento (%)	Volumen (ml)
Mg/Gr al 10 %	- b	110	100	20
Mg y Mg/Al	- b	100	45	9
^a Diámetro medio			^b No detectable	

[0085] A continuación, las muestras se colocaron en presencia de 100 cm³ de una solución de cloruro de sodio al 3,5 % en masa y se midió la cinética de la reacción.

5

[0086] Además, también se llevaron a cabo ensayos (mediciones de caudal, presión, volumen liberado) a diversas temperaturas que variaron de 0 °C y 40 °C y se obtuvo un desprendimiento significativo de hidrógeno.

[0087] Los resultados son visibles en las figuras 4 y 5 que muestran las tasas de reacción obtenidas en función del tiempo para las diferentes muestras.

[0088] Se obtuvieron los mismos rendimientos con otras pastillas, de porosidad al 30 %, que tenían las composiciones correspondientes a las tres primeras líneas de la tabla 1 (Fe, Ni y grafito)

15 **[0089]** La tasa de reacción se expresa en porcentaje, 100 % que significa que la reacción es total.

[0090] En la figura 4, la curva C1 corresponde a una muestra de Mg-grafito, la curva C2 a Mg-fibras de carbono, la curva C3 a Mg-Ni, la curva C4 a Mg-Fe, la curva C5 a Mg-Al y la curva C6 a Mg puro.

20 **[0091]** Parece que las muestras en las que el magnesio metálico está asociado con el 10 % de un compuesto de carbono tienen la mejor cinética de reacción.

[0092] En la figura 5, la cinética de la reacción de hidrólisis se compara con una muestra de Mg-grafito-níquel al 5 % en masa de grafito y al 5 % en masa de níquel (curva C7) y con una muestra de Mg-grafito al 10 % en masa de grafito (curva C8). Parece que el grafito y el níquel actúan en sinergia para mejorar la cinética de reacción en comparación con las muestras de Mg-grafito o Mg-níquel.

[0093] La comparación del estado de la superficie de las muestras de Mg-grafito-Ni y Mg-grafito usando un microscopio electrónico de barrido sugiere que la presencia del 10 % en masa de grafito sería suficiente para lograr una velocidad de reacción óptima. Sin quedar ligados a ninguna teoría, los inventores creen que el grafito desempeña un papel antiabrasivo o lubricante, lo que facilita un «desprendimiento» de fragmentos de magnesio en el material 30, es decir, una efervescencia.

[0094] El hidrógeno se produjo usando muestras que comprendían hidruro de magnesio y se envió a la celda de combustible. Por lo tanto, fue posible producir una corriente de 0,15 A a una tensión de 0,52 V durante 35 minutos para una sola pastilla. El uso de varias pastillas, por ejemplo apiladas, como se ha descrito anteriormente, permite obtener, por adición, mayor intensidad o tensión.

[0095] Tal corriente puede permitir, en particular, alimentar un motor eléctrico adaptado para proporcionar una fuerza complementaria a una bicicleta.

[0096] Según otro ejemplo, se preparó una pastilla de 1,02 g de material 30. La pastilla se produjo compactando un polvo que comprendía magnesio metálico y el 10 % de grafito en masa. La pastilla se sumergió a continuación en una solución acuosa que comprendía el 3,5 % en masa de NaCl. El hidrógeno producido se recogió. El caudal de hidrógeno, en NI/min, se representa en función del tiempo, en segundos, por la curva C9 en la figura 6. Se ha observado el calentamiento de la solución, pero está limitado solo a aproximadamente 15 °C.

[0097] En este ejemplo, «NI» significa un litro tomado en condiciones normales de temperatura y presión (0 °C y 101 325 Pa).

50

[0098] Como se puede ver en la curva C9, el experimento hizo posible producir un caudal de hidrógeno que ascendía a más de 0,35 NI/min. La cantidad total de hidrógeno producido fue de aproximadamente 0,7 NI, lo cual es conforme al valor teórico esperado, teniendo en cuenta las fugas en el dispositivo experimental y la precisión del medidor de flujo utilizado.

55

[0099] Gracias a las características descritas anteriormente, el material 30 es adecuado para la producción de

hidrógeno por hidrólisis, o de electricidad a partir de este hidrógeno, con un buen rendimiento de transformación.

[0100] El material según la invención permite mejorar tanto el rendimiento como la cinética de transformación. Además, el material 30 tiene una resistencia al envejecimiento mejorada (almacenamiento aplazado), ya que los reactivos de la reacción de hidrólisis pueden almacenarse independientemente, durante un período prolongado, sin alteración.

[0101] Según una realización de la invención, el dispositivo 10 para producir electricidad comprende medios para regular la presión dentro del reactor controlando la cantidad de solución acuosa puesta en contacto con el material 30. Para ello, el dispositivo 10 comprende una electroválvula controlada en modo PWM dispuesta en la entrada 37 del reactor, y un sensor de presión dispuesto en el reactor. El sensor de presión mide la presión y esta información se compara con un punto de ajuste de presión dado. Según el resultado de esta comparación, se crea un comando y se aplica a la electroválvula para aumentar o disminuir el caudal de la llegada de la solución acuosa para regular la presión en el reactor. Esta regulación de la presión en el reactor tiene la ventaja de optimizar la carga de la celda.

[0102] Según otra realización, el dispositivo 10 para producir electricidad comprende un circuito de control conectado al circuito de regulación. Para ello, el dispositivo 10 incluye un medio para medir la corriente dispuesta en la celda de combustible 35. La medida de la corriente generada por la celda puede usarse para anticipar el consumo de hidrógeno, sin esperar que el circuito de regulación detecte la caída de presión en el reactor de hidrólisis 25.

[0103] Según una realización, el reactivo es tal que el primer compuesto se alea o se mezcla con uno o más metales. A modo de ejemplo, los metales de aleación y/o asociación pueden ser los siguientes: aluminio, cinc, hierro, níquel, circonio, titanio, cobalto, cobre y manganeso.

[0104] Se prepararon cinco muestras de material 30 para este propósito: Mg-Ni-C, Mg-Al-Zn, Mg-Al-Zn+5 % de C, AZ91, AZ91+5 % de C. Su composición en porcentaje en peso se especifica en la tabla 2 a continuación. AZ91C corresponde a la aleación AZ91 a la que se ha añadido el 5 % de C.

Tabla 2

Material	Mg	Al	Zn	C	Ni	Rendimiento de hidrógeno
AZ91	90 %	9 %	1 %	-	-	93 %
AZ91C	90 %	9 %	1 %	5 %	-	96 %
Mg Ni C	90 %	-	-	5 %	5 %	98 %
Mg Al Zn	90 %	9 %	1 %	-	-	100 %
Mg Al Zn C	85 %	9 %	1 %	5 %	-	79 %

[0105] Las muestras AZ91 y AZ91C son aleaciones. La aleación AZ91 corresponde a una aleación de magnesio comúnmente utilizada en aeronáutica y que, por lo tanto, puede reciclarse y recuperarse en el contexto de la producción de hidrógeno. AZ91C también comprende el 5 % de carbono para mejorar la eficiencia del molino de bolas, ya que el carbono es un agente lubricante, minimizar el fenómeno de soldadura entre los granos y, por lo tanto, conducir a un polvo con una gran superficie específica y, por lo tanto, un mejor contacto entre el magnesio y el agua.

[0106] Las muestras de Mg-Ni-C, Mg-Al-Zn, Mg-Al-Zn-C son, por ejemplo, mezclas de polvos metálicos, ventajosamente elementales.

[0107] Según la presente invención, dos compuestos forman una «aleación» cuando hay enlaces químicos entre ellos, a diferencia de una mezcla, en la que no hay interacción química entre los diferentes compuestos.

[0108] A continuación, estas muestras se pusieron en contacto con una solución acuosa que contenía el 3,5 % en masa de cloruro de sodio y se midió la cinética de la reacción.

[0109] La figura 7 muestra la tasa de reacción obtenida en función del tiempo para cuatro muestras. En la figura 7, la curva C10 corresponde a la muestra AZ91C, la curva C11 a AZ91, la curva C12 a Mg-Al-Zn y la curva C13 a Mg-Al-Zn-C.

[0110] Parece, en primer lugar, que la cinética y el rendimiento de la reacción de hidrólisis son diferentes entre el polvo resultante de la molienda de la aleación AZ91 y las mezclas de polvos metálicos.

[0111] En la figura 7, si se compara la cinética de la reacción de hidrólisis para una muestra de mezcla de Mg-

Al-Zn (curva C12) y una muestra de aleación de AZ91 (curva C11), parece que la aleación AZ91 tiene un mejor rendimiento. Sin quedar ligados por ninguna teoría, los inventores suponen que el compuesto definido (Al₁₂Mg₁₇), presente en la aleación AZ91, tiene un efecto vinculado en particular a la reducción de aluminio durante la hidrólisis y, por lo tanto, a una cinética de hidrólisis más rápida. Del mismo modo, la presencia de una solución sólida de 5 formulación MgZn probablemente desempeña un papel en la cinética.

[0112] Además, si se compara la cinética de la reacción de hidrólisis para una muestra sin carbono (curvas C11, C12) y para una muestra con carbono (curvas C10, C13), los resultados muestran que la presencia de carbono permite aumentar la cinética de la reacción. De hecho, la presencia de carbono permite evitar, durante la molienda, la 10 generación de MgH₂ que tiende a ralentizar la reacción. El efecto antiadherente del carbono ayuda a proteger las partículas de Mg.

[0113] Con el fin de estudiar el efecto de la compacidad en la cinética de hidrólisis, se prepararon muestras de pastillas de 0,2 g y con un diámetro de 6 mm a partir de los polvos que dieron los mejores resultados en términos de 15 cinética de hidrólisis: la mezcla de Mg-Ni-C y la aleación AZ91-C. Se probaron tres presiones de formación de comprimidos diferentes: 700, 400 y 100 MPa para la misma duración de aplicación, fijada en 5 minutos.

[0114] La densidad y la compacidad medida de las muestras se especifican en la tabla 3 a continuación.

20 **Tabla 3:** Tamaño, densidad y compacidad de las pastillas de 6 mm de diámetro para el polvo de Mg-Ni-C y el polvo AZ91-C.

		Diámetro (mm)	Altura (mm)	Densidad	Compacidad (%)
Mg-Ni-C	700 MPa	6	4	1,72	94,5
	400 MPa	6	4	1,7	93
	100 MPa	6	4,6	1,52	83,5
AZ91-C	700 MPa	6	4	1,71	89,5
	400 MPa	6	4,6	1,58	83
	100 MPa	6	5,5	1,3	68

[0115] Estas muestras se pusieron en contacto con una solución acuosa de cloruro de sodio al 3,5 % en masa, 25 y se midió su cinética de reacción.

[0116] Las figuras 8 y 9 ilustran la tasa de reacción obtenida en función del tiempo para las seis muestras en la tabla 3.

30 **[0117]** En la figura 8, se compara la cinética de la muestra de Mg-N-C para las tres presiones de formación de comprimidos. La curva C14 corresponde a una muestra de Mg-N-C que ha sido sometida a una presión de 100 MPa, la curva C15 a una presión de 400 MPa y la curva C16 a una presión de 700 MPa.

35 **[0118]** En la figura 9, se compara la cinética de la muestra AZ91-C para las tres presiones de formación de comprimidos. La curva C17 corresponde a una muestra de AZ91-C que ha sido sometida a una presión de 100 MPa, la curva C18 a una presión de 400 MPa y la curva C19 a una presión de 700 MPa.

40 **[0119]** Se puede ver que las muestras cuya presión de formación de comprimidos es de 100 MPa son las más rápidas. El tiempo de reacción para lograr 50 ml de hidrógeno es de aproximadamente 5 minutos. Conviene minimizar presión de la formación de comprimidos para reducir la compacidad.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un material (30) para producir hidrógeno o electricidad, comprendiendo el material (30), al menos al 50 % en masa, un reactivo destinado a hidrolizarse en contacto con una solución acuosa para obtener hidrógeno, comprendiendo el reactivo:
- un primer compuesto seleccionado de magnesio metálico, hidruro de magnesio y sus mezclas, y
 - un segundo compuesto aleado con el primer compuesto, estando el segundo compuesto seleccionado de grafito, fibras de carbono y sus mezclas,
- representando el primer compuesto al menos el 75 % en masa del reactivo, y representando el segundo compuesto entre el 1 % y el 25 %, preferentemente entre el 3 % y el 10 %, en masa del reactivo.
2. Uso según la reivindicación 1, en el que el primer compuesto se alea o se mezcla adicionalmente con uno o más metales que representan en total entre el 2 % y el 10 % en masa del reactivo, representando el compuesto de carbono entre el 2 % y el 10 % en masa del reactivo.
3. Uso según la reivindicación 2, en el que el primer compuesto está aleado con níquel que representa entre el 2 % y el 10 % en masa del reactivo, preferentemente entre 3% y el 7 % en masa del reactivo, representando preferentemente el compuesto de carbono entre el 3 % y 7 % en masa del reactivo.
4. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el reactivo comprende menos del 5 % en masa, preferentemente menos del 1 % en masa, de elementos distintos de magnesio metálico, hidruro de magnesio, grafito, fibras de carbono y metales de transición.
5. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, el material tiene una forma de pastilla o barra y está destinado colocarse en un reactor de hidrólisis (25).
6. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el reactivo comprende un polvo compacto con una porosidad de entre el 20 % y el 40 %.
7. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, implementando una cápsula que incluye el material (30), y opcionalmente un depósito de una solución acuosa, que comprende preferentemente cloruro de sodio al menos al 1 % en masa.
8. Procedimiento de producción de hidrógeno o electricidad que comprende las siguientes etapas:
- obtener un material (30) que comprende, al menos al 50 % en masa, un reactivo destinado a hidrolizarse en contacto con una solución acuosa para obtener hidrógeno, comprendiendo el reactivo: un primer compuesto seleccionado de magnesio metálico, hidruro de magnesio, y mezclas de los mismos; y un segundo compuesto aleado con el primer compuesto, estando el segundo compuesto seleccionado de grafito, fibras de carbono y mezclas de los mismos; representando el primer compuesto al menos el 75 % en masa del reactivo, y representando el segundo compuesto entre el 1 % y el 25 %, preferentemente entre el 3 % y el 10 % en masa del reactivo,
 - poner en contacto el material (30) con una solución acuosa, e hidrolizar, al menos parcialmente, el reactivo de material (30) por la solución acuosa para obtener gas hidrógeno,
 - recuperar al menos parte del hidrógeno obtenido, y
 - opcionalmente, producir electricidad a partir del hidrógeno recuperado.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la solución acuosa comprende entre el 2 % y el 10 %, preferentemente entre el 2 y el 5 %, en particular el 3,5 % en masa de cloruro de sodio.
10. Procedimiento según la reivindicación 8 o 9, en el que el reactivo comprende hidruro de magnesio y la solución acuosa tiene un pH inferior a 7, preferentemente inferior o igual a 5.
11. Dispositivo (10) para producir hidrógeno o electricidad que comprende:
- al menos un reactor de hidrólisis (25) adecuado y destinado a poner un material (30) en contacto con una solución acuosa, comprendiendo el material (30), al menos al 50 % en masa, un reactivo destinado a hidrolizarse en contacto con una solución acuosa para obtener hidrógeno, comprendiendo el reactivo: un primer compuesto seleccionado de magnesio metálico, hidruro de magnesio y mezclas de los mismos; y un segundo compuesto aleado con el primer compuesto, estando el segundo compuesto seleccionado de grafito, fibras de carbono y mezclas de los mismos; representando el primer compuesto al menos el 75 % en masa del reactivo, y representando el segundo compuesto entre el 1 % y el 25 %, preferentemente entre el 3 % y el 10 %, en masa del reactivo, siendo capaz el reactor de hidrólisis (25) y estando destinado a hidrolizar, al menos parcialmente, el

- reactivo con la ayuda de la solución acuosa para obtener hidrógeno gaseoso, incluyendo el reactor de hidrólisis (25) al menos una salida (39) para el hidrógeno gaseoso, y
- 5 - opcionalmente, al menos una celda de combustible (35), o al menos un motor de combustión y un alternador, incluyendo la celda de combustible (35) o el motor de combustión al menos una entrada (41) conectada de forma fluida a la salida (39) del reactor de hidrólisis (25), estando la celda de combustible (35), o el motor de combustión y el alternador configurados para producir electricidad a partir del hidrógeno procedente del reactor de hidrólisis (25).

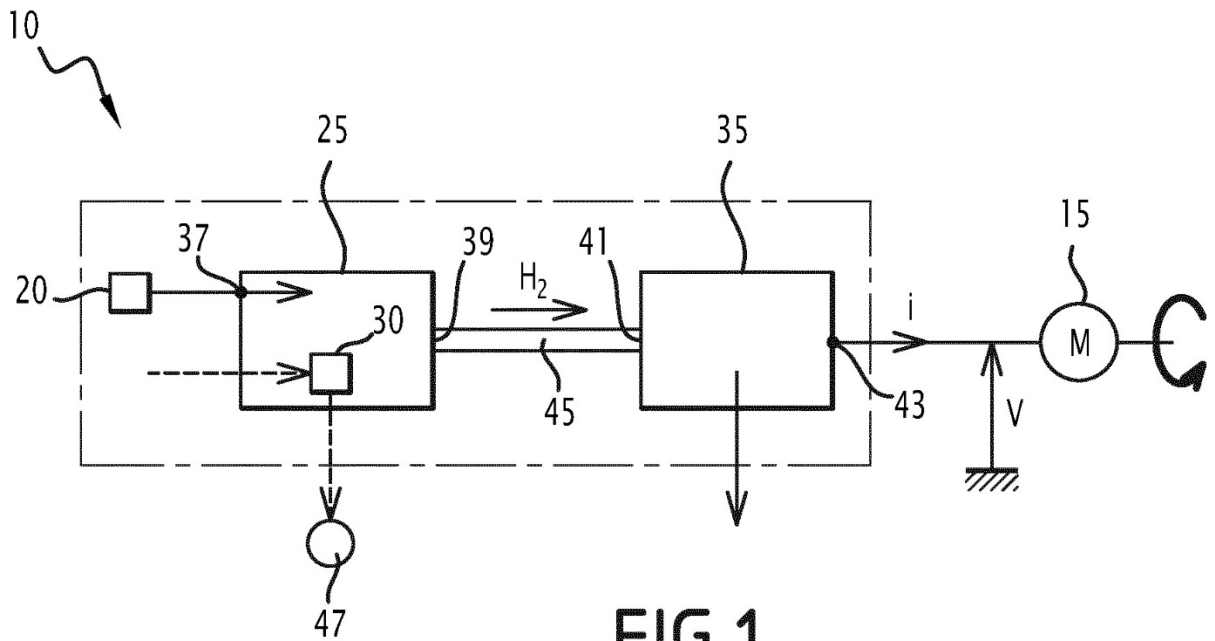


FIG.1

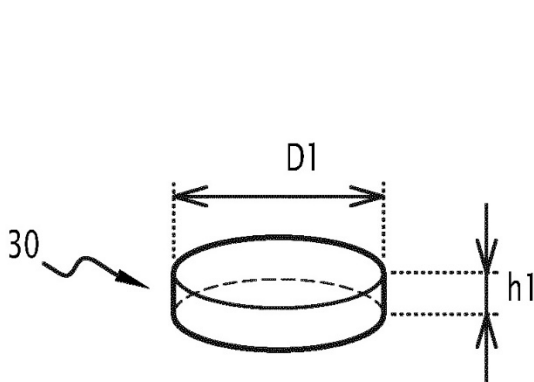


FIG.2

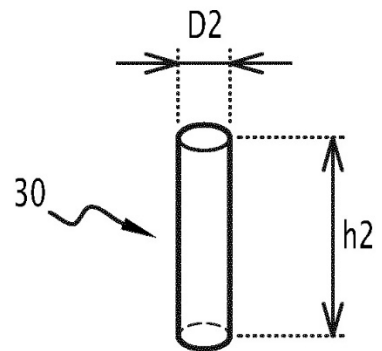


FIG.3

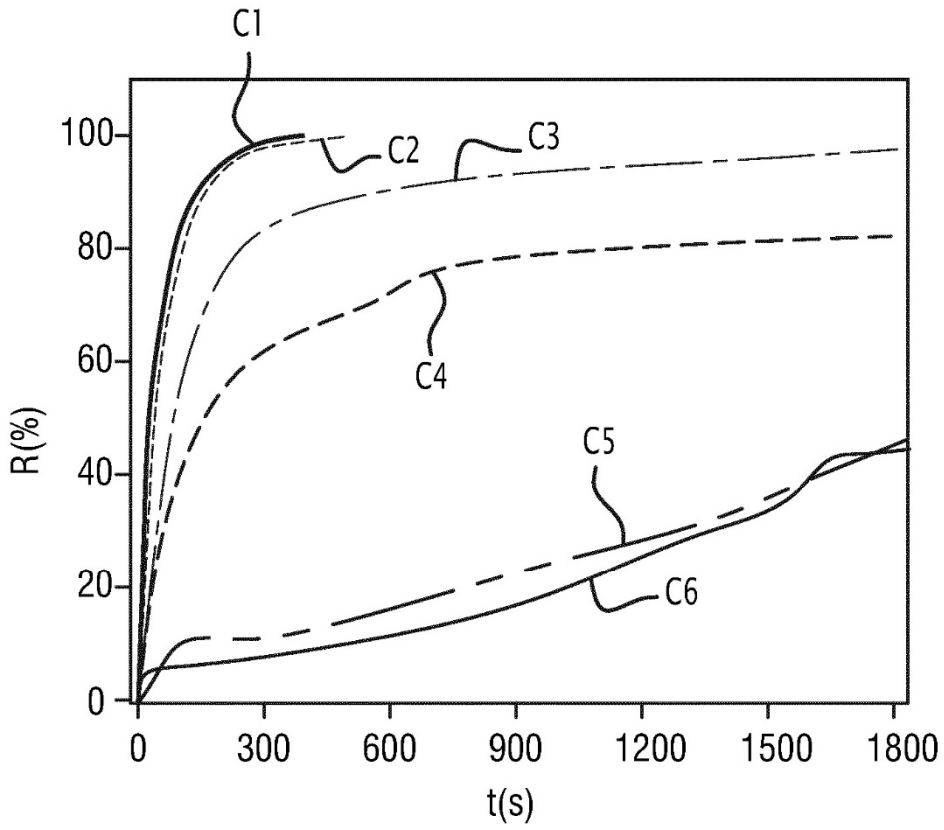


FIG. 4

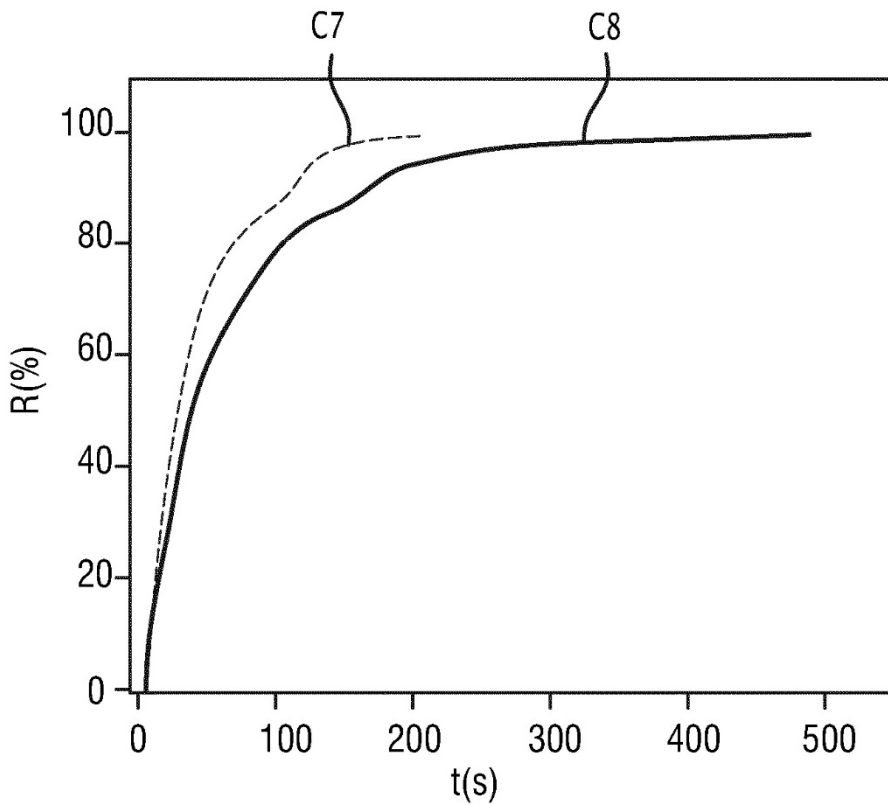


FIG. 5

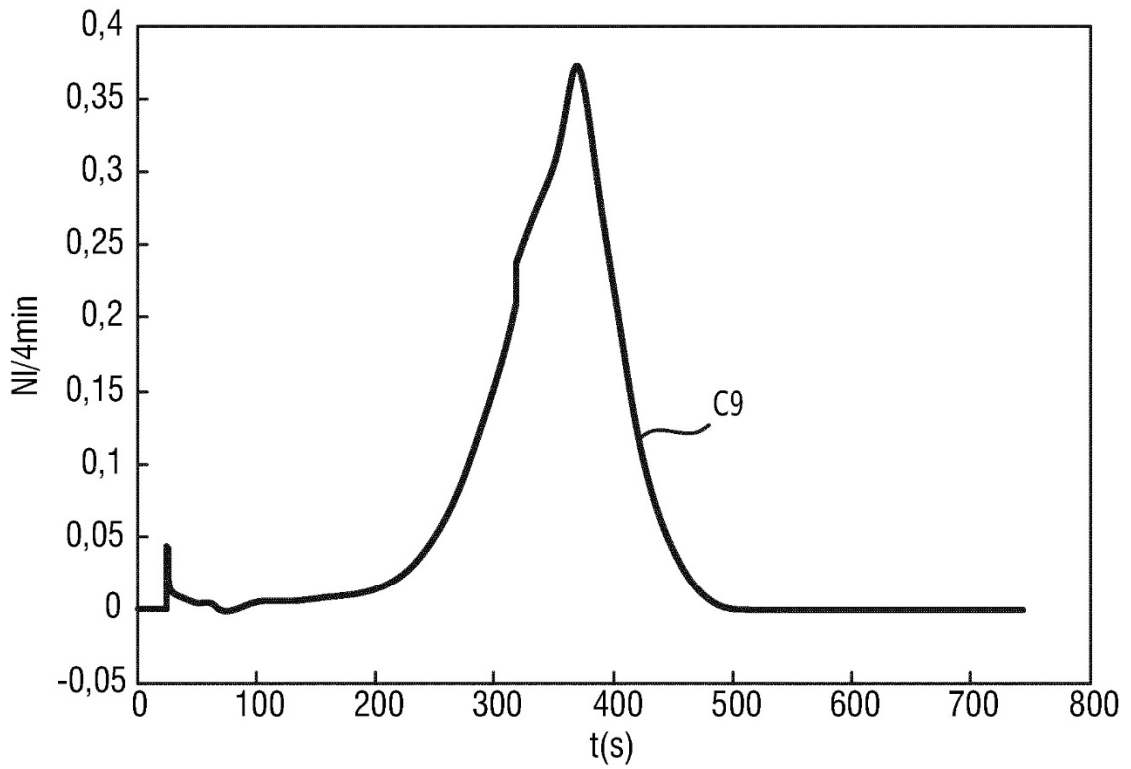


FIG.6

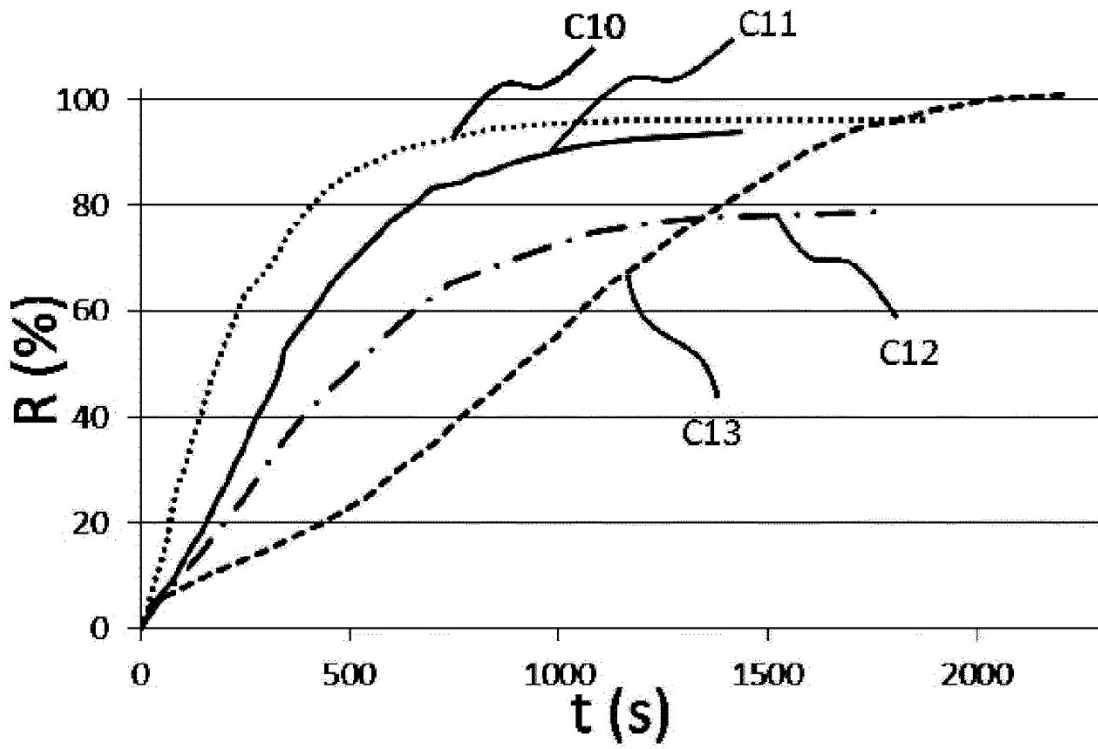


FIG.7

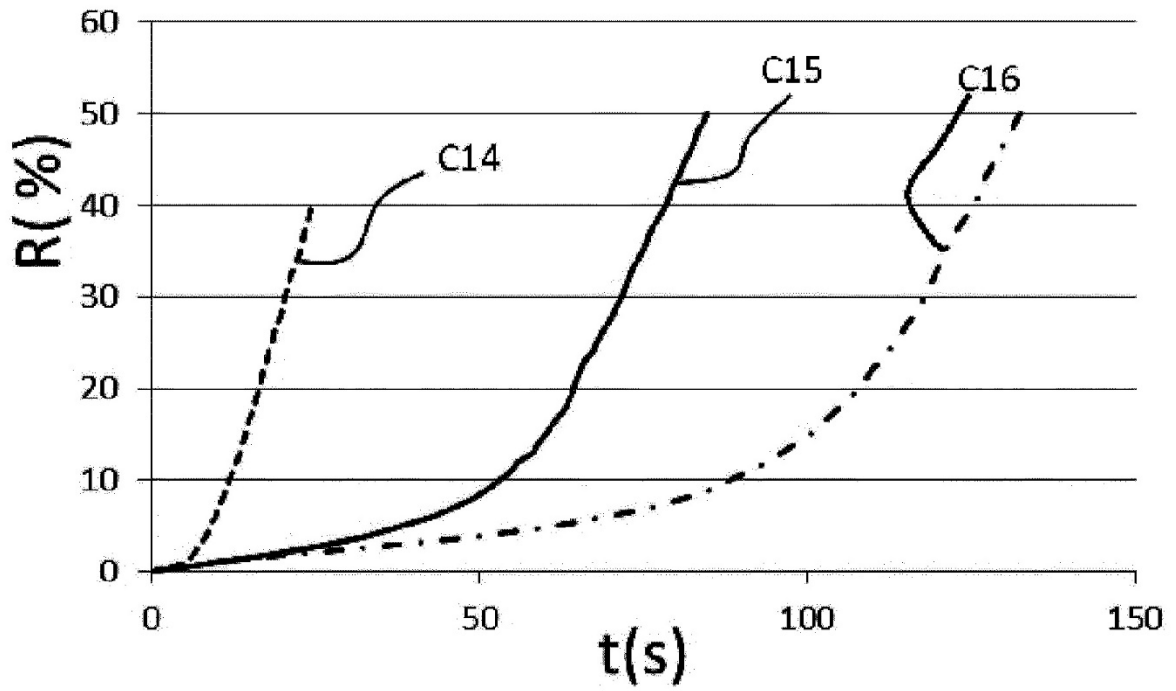


FIG. 8

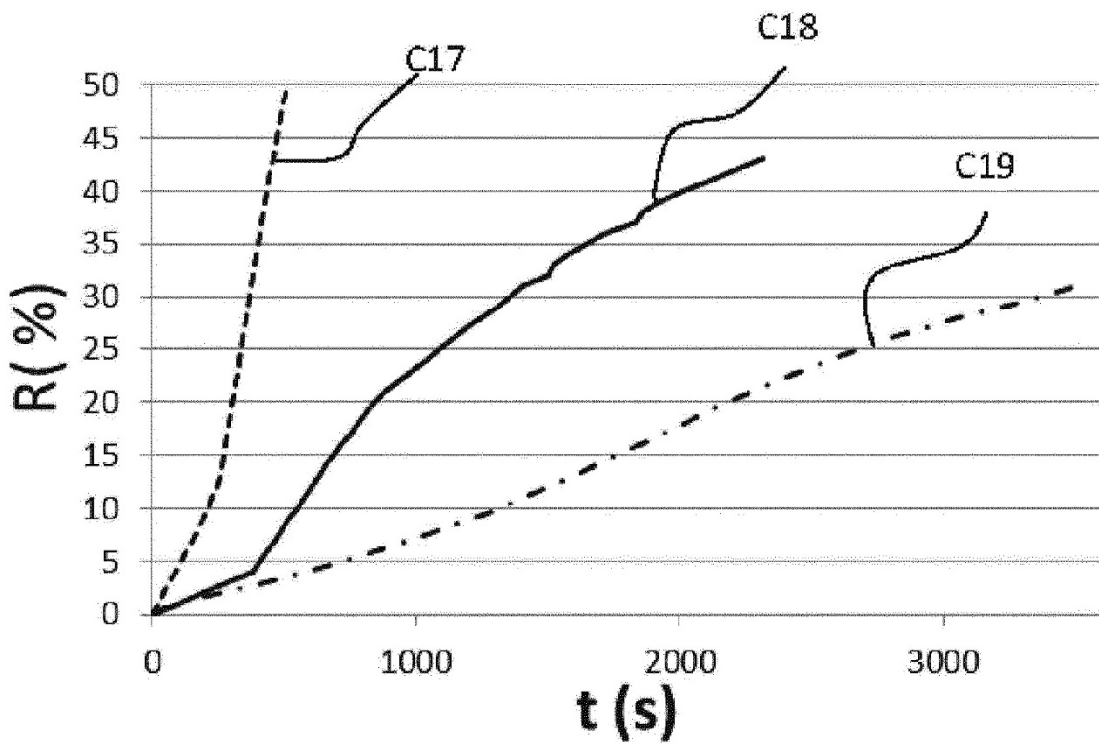


FIG. 9