

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 784 702**

51 Int. Cl.:

C01B 3/06 (2006.01)

C01B 6/17 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.11.2016 PCT/NL2016/050776**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.05.2017 WO17078534**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2016 E 16801869 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020 EP 3371098**

54 Título: **Método para producir borohidruro metálico e hidrógeno molecular**

30 Prioridad:

06.11.2015 NL 2015742
07.03.2016 NL 2016374

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.09.2020

73 Titular/es:

H2FUEL CASCADE B.V. (100.0%)
Rouwkooplaan 5
2251 AP Voorschoten, NL

72 Inventor/es:

LUGTIGHEID, GERARDUS WILHELMUS

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 784 702 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

Método para producir borohidruro metálico e hidrógeno molecular

Campo de la invención

La invención se refiere a un método para producir un borohidruro metálico.

5 Antecedentes de la invención

Los considerables costes implicados en la producción, almacenaje y transporte de H₂ (denominado como hidrógeno, un átomo de hidrógeno hará referencia a hidrógeno atómico) evitan su rápida y amplia introducción. Su avance solo se espera que se dé en caso de que el precio del hidrógeno haya disminuido de forma general a un nivel de precio actual de la electricidad, diésel, gas natural, etcétera por unidad de energía producida, tal como costes por megajulio (€/MJ).

Actualmente, se conocen tres tipos de procesos de producción en que se produce hidrógeno (gas hidrógeno):

- Como un subproducto de otro proceso químico, para el que la energía necesaria para liberar el hidrógeno es de importancia secundaria;
- Una técnica de reformado con vapor, para el que la energía necesaria para producir hidrógeno es aproximadamente 140 MJ/kg de H₂ (141,1 kJ/mol); y
- Una técnica de electrolisis, para la que la energía necesaria para producir hidrógeno es 204,5 MJ/kg de H₂ (206,1 kJ/mol).

Cuando la huella ambiental de CO₂ de la producción de hidrógeno se tiene en cuenta entonces una huella cero de CO₂ puede obtenerse solo usando electricidad producida a través de fuentes tales como viento, agua, fuentes geotérmicas y solar. La energía nuclear podría emplearse como una alternativa, en que el uso de torio como un combustible se prefiere considerablemente en vista de consideraciones de seguridad, almacenaje y medioambientales. El uso de biomasa en la técnica de reformado con vapor se está considerando como neutro en CO₂.

El hidrógeno se usa en forma gaseosa. Su conversión al calor se hace generalmente usando el quemado de un catalizador, y su conversión a energía eléctrica generalmente empleando una célula de combustible. Pueden observarse las siguientes desventajas:

El bajo peso específico del hidrógeno implica que el combustible de gas hidrógeno necesita mucho espacio por kilogramo, lo que hace al transporte por carretera o sobre agua costoso. Un problema principal en el uso de hidrógeno para la generación de energía es su pérdida de energía con los métodos de producción actuales; y la energía se pierde en el almacenaje de hidrógeno cuando se enfría o comprime el hidrógeno.

Se ha intentado resolver el problema de transporte para largas distancias licuando el hidrógeno. En el uso práctico dicha técnica mostró muchas desventajas en forma de costes y complejidad implicados. Requiere mucha energía mantener el hidrógeno suficientemente frío para mantenerlo en un estado líquido. La evaporación comienza generalmente después de aproximadamente 14 días cuando el hidrógeno se almacena en un Dewar, y comenzará inmediatamente en un contenedor aislado de forma normal. El hidrógeno evaporado puede usarse como un combustible, por ejemplo, para dar energía al recipiente o camión usado para el transporte. En base a la experiencia, en aplicaciones prácticas, se ha elevado la presión del hidrógeno comprimido de 300 bar a 700 bar para tener un intervalo de transporte suficiente, lo que implica una pérdida de aproximadamente 6% del hidrógeno para su almacenaje durante el transporte.

El hidrógeno puede también almacenarse en un borohidruro metálico, del cual puede liberarse posteriormente para obtener H₂. La reacción de generación de hidrógeno tiene al borohidruro metálico, por ejemplo, NaBH₄, como un punto de partida. Se han estudiado varias rutas de producción para NaBH₄. Bo Richter y Torben René Jensen de la Universidad de Aarhus en Dinamarca, por ejemplo, han descrito en el documento WO 2013/182208 un proceso en que el sodio se convierte a hidruro sódico, que después se muele entonces en un molino de bolas posteriormente y se une a BH₃ usando un diluyente a baja presión y temperatura para obtener NaBH₄. Se sabe además sintetizar NaBH₄ en un proceso tipo Schlesinger. La investigación por el Departamento de Energía de EE.UU. (US DoE) ha mostrado que no se necesita seguir la ruta completa en el proceso de Schlesinger, sino que una ruta más corta puede seguirse para sintetizar NaBH₄.

Ying Wu ha publicado en 2005 un tipo de proceso de electrolisis (https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review05/st12_wu.pdf: Process for the Regeneration of Sodium Borate to Sodium Borohydride for Use as a Hydrogen Storage Source), que probó ser más rentable debido al hecho de que no parte de NaCl, pero de NaOH. Partir de NaOH también puede resultar ventajoso para el uso del excedente mundial de NaOH. Este proceso se ha descrito por Ying Wu en 2006 en una publicación del Departamento de Energía de

EE.UU. (US DoE) (https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress06/iv_b_1_wu.pdf: IV.B.1 Process for Generation of Sodium Borate to Sodium Borohydride for Use as a Hydrogen Storage Source; Ying Wu; 2006), especialmente en relación a la figura 3 de la publicación. En el documento US 2534533 se describen métodos de preparación de borohidruros de metal alcalino.

- 5 En la reacción del borohidruro metálico con agua, se forma un número de productos de reacción en una mezcla combustible gastado. Algunos de estos productos de reacción pueden reciclarse de nuevo. Sin embargo, los procesos conocidos para la producción de un borohidruro metálico y su uso como un combustible son todavía bastante ineficientes en la energía necesaria y los productos de reacción en el combustible gastado.

Compendio de la invención

- 10 Es un objetivo de la invención proporcionar un proceso favorable para la producción de un borohidruro metálico y H₂.
Es otro objetivo o uno alternativo de la invención proporcionar un proceso para la producción de un borohidruro metálico y H₂, que proporciona productos de reacción que pueden reciclarse fácilmente en el proceso.

Es aún otro objetivo o uno alternativo de la invención proporcionar un proceso para la producción de un borohidruro metálico y H₂, que proporciona un mínimo de productos de desecho.

- 15 Es aún otro objetivo o uno alternativo de la invención almacenar y producir H₂ en cantidades favorables de energía necesaria.

Es aún otro objetivo o uno alternativo de la invención proporcionar un proceso para proporcionar el almacenaje y producción de energía con un mínimo de pérdida de energía y desperdicios.

- 20 Es aún otro objetivo o uno alternativo de la invención proporcionar un proceso para almacenar, transportar y distribuir energía a un bajo nivel de riesgo.

Es aún otro objetivo o uno alternativo de la invención proporcionar un proceso para almacenar, transportar, distribuir y producir energía que pueda escalarse fácilmente a niveles deseados.

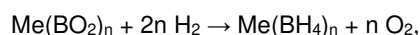
Al menos uno de los objetivos anteriores se alcanza mediante un método para producir al menos uno de un borohidruro metálico y H₂, comprendiendo el método las siguientes etapas:

- 25 A. producir un borohidruro metálico en un proceso de síntesis (S, S1, S2, S3), en que H₂ es un reactivo:

A1. Proporcionando hidróxido metálico, B₂O₃ y H₂ para permitir que el proceso de síntesis continúe y dé borohidruro metálico, opcionalmente borohidruro metálico y O₂ según la fórmula de reacción total



- 30 A2. Proporcionando opcionalmente óxido de boro metálico y H₂ para permitir que el proceso de síntesis continúe y dé borohidruro metálico, especialmente borohidruro metálico y O₂; según la fórmula de reacción total



En que Me es un metal y n es la valencia del ion metálico;

- 35 B. producir H₂ en un proceso de reacción química (R, R1, R2), en que el borohidruro metálico producido en la etapa A y H₂O son reactivos, siendo la cantidad de H₂ producida en la etapa B mayor que la cantidad de H₂ necesaria como un reactivo en las etapas A1 y A2 para las mismas cantidades de borohidruro metálico como un reactivo y un producto de reacción en las etapas B y A, respectivamente; y

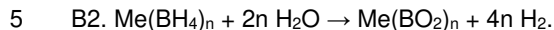
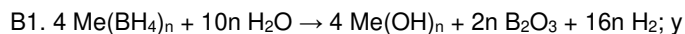
- 40 C. proporcionar H₂ producido en la etapa B a la etapa A, y etapas de repetición A, B y C, en donde una parte de al menos uno de borohidruro metálico y H₂ producido en las etapas A y B, respectivamente, se retira mientras se deja una cantidad de borohidruro metálico y H₂, respectivamente, para permitir La etapas de repetición A, B y C. Los mecanismos de reacción del método proporcionan etapas muy eficientes en energía para producir un borohidruro metálico y/o H₂. El método puede escalarse fácilmente desde bajas necesidades de energía a necesidades muy altas de energía. Las etapas A y B pueden hacerse en alojamientos separados o en un único alojamiento, y pueden hacerse en un proceso en "un recipiente" secuencial.

- 45 En una realización la etapa A necesita energía en forma de calor, la energía en forma de calor se produce en la etapa B, y el calor producido en la etapa B se proporciona al menos parcialmente a la etapa A.

En una realización los procesos de las etapas A y B se seleccionan de manera que los productos de reacción de la etapa B son reactivos de la etapa A.

ES 2 784 702 T3

En una realización los procesos de las etapas A y B se seleccionan de manera que los productos de reacción de la etapa B son reactivos de la etapa A según al menos una de las fórmulas de reacción química totales para la etapa de reacción química:



En una realización la relación de borohidruro metálico y H_2O se selecciona para obtener al menos uno de

- aumento de una tasa de producción de H_2 , y
- producción de productos de reacción que son al menos uno de
 - reactivos de la etapa A, y

10 -- reactivos de un proceso de reciclaje que da productos de reacción que son reactivos de la etapa A.

En una realización la relación de las cantidades molares de los grupos borohidruro, BH_4 , en el borohidruro metálico y H_2O es al menos $\text{BH}_4:\text{H}_2\text{O} = 2:5$.

En una realización al menos uno de un catalizador y un ácido se añade en la etapa B para promover al menos una reacción química en el proceso de reacción química para obtener al menos uno de

- 15
- aumento de una tasa de producción de H_2 , y
 - producción de productos de reacción que son al menos uno de
 - reactivos de la etapa A, y
 - reactivos de un proceso de reciclaje que da productos de reacción que son reactivos de la etapa A.

En una realización se añade un hidróxido metálico en la etapa B para obtener al menos uno de

- 20
- disminución de una tasa de producción de H_2 , y
 - producción de productos de reacción que son al menos uno de
 - reactivos de la etapa A, y
 - reactivos de un proceso de reciclaje que da productos de reacción que son reactivos de la etapa A.

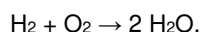
25 En una realización la etapa A se realiza en una primera configuración de aparato, la etapa B se realiza en una segunda configuración de aparato, una cantidad del borohidruro metálico se proporciona desde la primera configuración de aparato a la segunda configuración del aparato, y una cantidad de H_2 se proporciona desde la segunda configuración de aparato a la primera configuración de aparato para realizar de forma cíclica las etapas A y B en la primera y segunda configuraciones del aparato.

En una realización se proporciona H_2O en agua ultrapura (UPW).

30 En una realización la UPW satisface al menos uno de tener una conductividad eléctrica por debajo de $1 \mu\text{S}/\text{cm}$, especialmente por debajo de $0,5 \mu\text{S}/\text{cm}$, especialmente por debajo de $0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$, especialmente por debajo de $0,06 \mu\text{S}/\text{cm}$, y tener una clasificación de Agua de Grado Semiconductor o Electrónico ASTM tipo E-1 o mejor.

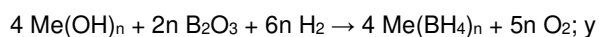
En otro aspecto la invención proporciona un método para producir energía, comprendiendo el método la etapa de

- 35
- producir H_2 empleando el método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes; y
 - proporcionar H_2 a partir de la etapa precedente y O_2 para permitir que una reacción química continúe y dé energía, opcionalmente según la fórmula de reacción

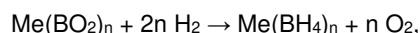


En aún otro aspecto la invención proporciona un método para producir un borohidruro metálico, en donde el método comprende

- 40
- proporcionar hidróxido metálico, B_2O_3 y H_2 para permitir que un proceso de síntesis continúe y dé borohidruro metálico, opcionalmente borohidruro metálico y O_2 , en donde el proceso de síntesis continúa según la fórmula de reacción



- proporcionar opcionalmente óxido de boro metálico y H₂ para permitir que un proceso de síntesis continúe y dé borohidruro metálico, especialmente borohidruro metálico y O₂; según la fórmula de reacción total



En que Me es un metal y n es la valencia del ion metálico.

- 5 En una realización el metal, Me, es al menos uno de litio, Li, sodio, Na, y potasio, K.

Breve descripción de los dibujos

10 Las características y ventajas adicionales de la invención serán evidentes a partir de la descripción de la invención por medio de realizaciones no limitantes y no exclusivas. Estas realizaciones no se van a construir como limitantes del alcance de la protección. El experto en la técnica se dará cuenta de que otras realizaciones alternativas y equivalentes de la invención pueden concebirse y reducirse a la práctica sin apartarse del alcance de la presente invención. Las realizaciones de la invención se describirán con referencia a los dibujos de acompañamiento, en que parecidos o iguales símbolos de referencia indican partes parecidas, iguales o correspondientes, y en que

La Figura 1 muestra una representación esquemática de una realización de la invención;

15 La Figura 2A muestra una representación de la relación entre fórmulas de reacción implicadas en una realización de la invención;

La Figura 2B muestra una representación de la relación entre fórmulas de reacción implicadas en otra realización de la invención;

La Figura 2C muestra un proceso esquemático de síntesis de combustible;

La Figura 2D muestra un proceso esquemático de producción de energía;

20 La Figura 3 muestra los niveles de energía de las etapas de síntesis para sintetizar un borohidruro metálico en una realización de la invención;

La Figura 4 muestra una representación esquemática de un proceso que emplea un proceso de síntesis propuesto por Ying Wu;

25 La Figura 5 muestra una representación esquemática de un proceso que emplea un proceso de síntesis propuesto por Richter y Jensen;

La Figura 6 muestra una representación esquemática de aún otra realización de la invención;

La Figura 7 muestra una representación esquemática de aún otra realización de la invención;

La Figura 8 representa esquemáticamente la configuración de reacción de experimentos realizados;

Las Figuras 9, 10 y 11 muestran dibujos de la configuración de reacción de experimentos realizados;

30 Las Figuras 12, 13 y 14 muestran gráficos de temperaturas y presión monitorizadas para tres experimentos realizados;

La Figura 15 muestra el residuo sólido obtenido en un experimento;

La Figura 16 muestra un gráfico de cromatografía de gases (GC) a partir de una medida de GC realizada en el gas producido en un experimento; y

35 La Figura 17 muestra un gráfico de difracción de rayos X (XRD) a partir de una medida de XRD realizada en el residuo mostrado en la figura 15.

Descripción detallada de las realizaciones

40 Una representación esquemática de una realización del método de la invención se muestra en la figura 1. Un borohidruro metálico, NaBH₄ en la realización mostrada, se produce a partir de H₂ y algunos otros reactivos en un proceso de síntesis S. El proceso de síntesis necesita la entrada de energía. Dependiente de los procesos parciales actuales implicados en los procesos de síntesis, la energía, por ejemplo, puede necesitarse como presión y/o calor para elevar la temperatura de los reactivos o puede introducirse en un proceso de electrolisis. Otros tipos de procesos pueden implicar otros tipos de energía también.

45 El borohidruro metálico se proporciona posteriormente, como se indica por la flecha 10 a un proceso de reacción química de borohidruro metálico R que implica además H₂O como un reactivo. El borohidruro metálico reacciona químicamente con H₂O y se descompone en productos de reacción que incluyen H₂. La cantidad de H₂ producido en el proceso de reacción R de borohidruro metálico y H₂O es mayor que la cantidad de H₂ usado en el proceso de

síntesis S para sintetizar una misma cantidad de borohidruro metálico como se descompone en el proceso de reacción R para producir H₂. El borohidruro metálico y H₂O pueden considerarse como un combustible para la producción de H₂ y los productos de reacción distintos del H₂ producido pueden denominarse como un combustible gastado SF.

5 El H₂ producido en el proceso R se proporciona como un reactivo en el proceso S, como se indica por la flecha 30, para producir de nuevo borohidruro metálico, que se usa de nuevo para producir H₂ en el proceso R, etcétera. Aparte del H₂ producido en el proceso R, también los productos de reacción en el combustible gastado SF pueden proporcionarse de nuevo al proceso de síntesis S, como se indica por la flecha 20. Los productos de reacción en el combustible gastado SF procedentes del proceso de reacción de borohidruro metálico y H₂O R pueden tener que reciclarse primero en un proceso de reciclaje separado RP o pueden usarse directamente en el proceso de síntesis S, como se indica también en la figura 1. Además, el proceso de reacción R da generalmente energía en forma de calor producido. La energía del proceso de reacción R puede proporcionarse también de nuevo al proceso de síntesis S, como se indica por la flecha 40. El borohidruro metálico y/o el H₂ pueden retirarse del proceso para usar en otra parte. Sin embargo, algo del borohidruro metálico y H₂ permanecerían para permitir que el proceso de producción continúe.

15 Un ácido y/o un catalizador pueden proporcionarse al proceso de reacción R para la producción de H₂ además de promover al menos una reacción química en el proceso de reacción química. El ácido y/o catalizador pueden seleccionarse para obtener un aumento en la tasa de producción de H₂, y/o para dar productos de reacción que son reactivos de la etapa A y/o reactivos de un proceso de reciclaje que da productos de reacción que son reactivos de la etapa A. Además un hidróxido metálico puede añadirse además al proceso de reacción R para disminuir la tasa de producción de H₂, y/o dar productos de reacción que son reactivos de la etapa A, y/o reactivos de un proceso de reciclaje que da productos de reacción que son reactivos de la etapa A. Otro parámetro que puede seleccionarse es la relación de borohidruro metálico y H₂O. La relación puede seleccionarse para obtener un aumento en la tasa de producción de H₂, y/o para dar productos de reacción que son reactivos de la etapa A, y/o reactivos de un proceso de reciclaje que da productos de reacción que son reactivos de la etapa A. En una realización la relación de las cantidades molares de grupos borohidruro (BH₄) en el borohidruro metálico (Me(BH₄)_n) y H₂O es al menos BH₄:H₂O = 2:5. Varios parámetros están por lo tanto disponibles para mejorar los mecanismos de reacción química en el proceso de reacción del borohidruro metálico y H₂O para disminuir o disminuir la tasa de producción de H₂ y para seleccionar los productos de reacción favorables. Dichos procesos se describen en más detalle en dos solicitudes de patente alemanas presentadas el 7 de marzo de 2016 y que invocan ambas la prioridad de la solicitud de patente alemana NL 2015742 presentada el 6 de noviembre de 2015.

30 La calidad del agua para suministrar H₂O es muy importante para la producción de H₂ como se ha mostrado en el documento WO 2010/087698 A2. La publicación internacional describe generalmente un proceso de producción para H₂, en que se disuelve un borohidruro metálico en agua que tiene una conductancia de <0,5 μS/cm. La calidad del agua que tiene dicha baja conductancia se califica como agua de grado ASTM tipo E-1 (Agua de Grado de Electrónica y Semiconductor), que se denomina en esta descripción como agua ultrapura (UPW). La UPW en esta descripción se refiere a agua que satisface el grado de calidad anterior y/o agua que tiene una conductancia de <1 μS/cm, especialmente <0,5 μS/cm, más especialmente <0,1 μS/cm, y más especialmente <0,06 μS/cm. El agua que tiene una conductancia de <0,06 μS/cm también se especifica como que tiene una resistividad de 18,2 MΩ o más a 25°C. Además, dicha disolución y dicho uso de un combustible de borohidruro está generalmente en un medio de nitrógeno para evitar cualquier reacción con CO₂ y H₂O en el aire ambiental.

40 El borohidruro metálico reacciona muy eficientemente con H₂O proporcionada en agua que tiene un bajo valor de conductancia como se describe anteriormente. Un hidróxido metálico, tal como MeOH, puede disolverse también en la mezcla para proporcionar una mezcla combustible estable. Preferiblemente, el hidróxido metálico se disuelve primero en UPW, después de lo cual el borohidruro metálico se disuelve para obtener una mezcla combustible que puede proporcionarse al proceso de reacción R. Las dos solicitudes de patente alemanas que invocan la prioridad de NL 2015739 y referidas anteriormente describen una mezcla combustible de un borohidruro metálico, un hidróxido metálico y agua ultrapura y un método para generar H₂ a partir de dicha mezcla combustible. Para acelerar la reacción para generar H₂, el valor de pH de la mezcla puede disminuirse a un valor de aproximadamente pH = 7 añadiendo un ácido. Por ejemplo, HCl, se usa de forma ventajosa como un ácido, aunque otro tipo de ácido puede usarse también, tal como, por ejemplo, ácido cítrico. Esto es especialmente ventajoso en aplicaciones móviles de la mezcla combustible. En aplicaciones estacionarias una mezcla combustible que tiene un mayor valor de pH puede emplearse. Un catalizador puede usarse adicionalmente o alternativamente usando un ácido para acelerar la reacción del borohidruro metálico con H₂O.

55 El H₂ de la reacción de la mezcla combustible se usa posteriormente para la producción de energía. Otros productos de reacción pueden recogerse en una mezcla combustible gastado SF. Varios procesos de reciclaje se conocen y se han usado y probado para NaOH y para cualquier producto de reacción en el combustible gastado, a partir del cual puede seleccionarse uno apropiado.

Un borohidruro metálico se ha mostrado que reacciona con H₂O para formar H₂, para el que una relación estequiométrica da la siguiente fórmula de reacción química básica:



La fórmula de reacción básica presenta solo una ruta para la reacción de un borohidruro metálico con H₂O. Un número de productos de reacción puede resultar de varias rutas de reacción química según varias fórmulas de reacción que pueden darse en posiciones usuarias bajo varias circunstancias. Los productos de reacción en el combustible gastado, que resulta de la mezcla combustible después de generación de H₂, bajo una abundancia de UPW (ASTM tipo E-1) se muestran en la tabla posterior.

5

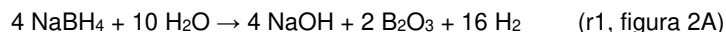
	Mol de oxígeno (por mol de NaBH ₄) [moles]	H ₂ O necesario (añadir en disolución al 30%) [moles]	Volumen de H ₂ O [mililitro]
* NaB(OH) ₄	4	32	576
NaBO ₂ – x H ₂ O**	2+x	16	288
Na ₂ B ₄ O ₇	7/2	28	504
Na ₂ B ₄ O ₇ – 10 H ₂ O	17/2	68	1224
Na ₂ B ₄ O ₆ (OH) ₂ – 3 H ₂ O	11/2	44	792
Na ₂ B ₄ O ₇ – 5 H ₂ O	12/2	48	864
NaB ₄ O ₅ (OH) ₄ – 3 H ₂ O	12/2	48	864
NaB ₄ O ₅ (OH) ₄ – 8 H ₂ O	17/2	68	1224

* Datos de difracción de rayos X de la Universidad del Estado de Arizona indican que NaB(OH)₄ es el sub-producto de la reacción de hidrólisis (Don Gervasio, Michael Xu y Evan Thomas; Universidad del Estado de Arizona; Tempe, AZ; 26 de julio de 2005).

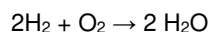
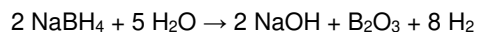
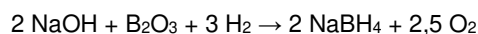
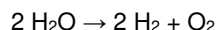
10 ** Progreso en los catalizadores para la generación de H₂ a partir de combustible de NaBH₄; V.I. Simagina (4-3-36) (Hidrógeno en demanda)

15 La presente descripción principalmente se refiere a borohidruro sódico (NaBH₄) como un borohidruro metálico. Otros ejemplos de un borohidruro metálico son borohidruro de litio (LiBH₄) y borohidruro de potasio (KBH₄). Sin embargo, el método según la invención es aplicable a cualquier borohidruro metálico, que puede denominarse como Me(BH₄)_n, en que Me es un metal que tiene un valor de valencia y por consiguiente un número n de grupos borohidruro BH₄ unido a él. Un metal incluye cualquier material generalmente denominado como un metal, que incluye metales alcalinos, metales de transición y metales complejos.

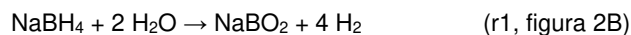
20 Varios mecanismos de reacción química pueden ser aplicables al proceso de síntesis S y el proceso de reacción R. Un ejemplo se proporciona en la Figura 2A. La Figura 2A muestra además las fórmulas de reacción química para producir H₂ mediante electrolisis de H₂O y para la reacción de H₂ y O₂ para la producción de energía. Los mecanismos de reacción en el lado izquierdo necesitan la entrada de energía, mientras que los mecanismos de reacción en el lado derecho proporcionan energía. Los mecanismos de reacción juntos proporcionan un proceso total circular en que todos los productos de reacción de mecanismos de reacción individuales pueden usarse de nuevo como reactivos en los mecanismos de reacción individuales, como se muestra en la figura 2A. Las cantidades (mol) usadas en las fórmulas de reacción individuales se combinan las unas a las otras:



30 De forma alternativa, las fórmulas de reacción, en que las cantidades (mol) usadas en las fórmulas de reacción individuales no se combinan las unas con las otras, pueden escribirse como, respectivamente:



35 Otro conjunto de mecanismos de reacción posibles se muestra en la figura 2B, en que las cantidades (mol) usadas en las fórmulas de reacción individuales también se combinan las unas con las otras:



- 5 Del mismo modo que anteriormente, estas fórmulas de reacción pueden reescribirse también a fórmulas de reacción individuales que no se combinan las unas a las otras.

10 Las fórmulas de reacción anteriores son energéticamente muy ventajosas y están equilibradas, y por lo tanto son fórmulas de reacción extremadamente óptimas. Se conocen las fórmulas de reacción s2 y r2. Las fórmulas de reacción s1 y r1 se confirman mediante la herramienta de cálculo de equilibrio para fórmulas estequiométricas del sitio web WebOC.org (<http://nl.webqc.org/balance.php>).

Los valores básicos para las energías de Gibbs y las masas molares de los materiales en las fórmulas de reacción son como se muestran en la tabla posterior.

	Energía de Gibbs [kJ/mol]	Masa molar [g/mol]	Energía de Gibbs [kJ/kg]
O_2^*	0	32,0	0,0
H_2^*	0	2,0	0,0
H_2O^{**}	-237,1	18,0	-13.160,5
NaOH^{**}	-379,5	40,0	-9.488,0
NaBO_2^{***}	-906,5	65,08	-13.776,6
NaBH_4^{**}	-123,9	37,8	-3.275,9
$\text{B}_2\text{O}_3^{**}$	-1.194,3	69,6	-17.159,5

* https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_standard_Gibbs_free_energies_of_formation

** Handbook of Chemistry and Physics, 76ª edición

15 *** www.citration.com

20 Primero, se tratan las fórmulas de reacción en relación con la figura 2A. Las siguientes tablas muestran la energía de Gibbs por mol y el cambio (Δ) en la energía de Gibbs por el número de moléculas en moles según las fórmulas de reacción, como, por ejemplo, 6 moles de H_2O , 6 moles de H_2 y 3 moles de O_2 en la fórmula s2. La fórmula de reacción s2 es el proceso de reacción básica conocida para la producción de hidrógeno a partir de agua. La reacción química consume energía para la ruptura de la molécula de H_2O , mientras que no se libera energía (de Gibbs) en la formación de H_2 y O_2 , como se muestra en la tabla posterior.

Figura 2A, reacción s2: producción de H_2 inicial			
	Energía de Gibbs [kJ/mol]	Núm. de moléculas [mol]	Δ de energía de Gibbs [kJ]
H_2O	-237,1	6	1.422,6
H_2	0	6	0
O_2	0	3	0
Reacción s2:			1.422,6

25 La fórmula de reacción s1 muestra la reacción para la producción de NaBH_4 a partir de H_2 producido según el mecanismo de reacción s2 o mecanismos de reacción r1, y a partir de NaOH y B_2O_3 . NaOH está ampliamente disponible. Como un resultado neto la reacción química según la fórmula s1 consume energía como muestra la tabla posterior.

Figura 2A, Reacción s1: síntesis de NaBH_4

	Energía de Gibbs [kJ/mol]	Núm. de moléculas [mol]	Δ de energía de Gibbs [kJ]
NaOH	-379,5	4	1.518,0
B ₂ O ₃	-1.194,4	2	2.388,8
H ₂	0	6	0
NaBH ₄	-123,9	4	-495,6
O ₂	0	5	0
Reacción s1:			3.411,2

5 Ambos procesos s2 y s1 según las fórmulas de reacción toman energía. Estos procesos, por ejemplo, pueden realizarse en localizaciones donde la energía producida libre de carbono (huella de carbono cero), como energía eólica, hidroenergía, energía solar y energía nuclear, está disponible. El mecanismo de reacción s2 no necesita realizarse, o se realiza solo en una fase inicial para proporcionar H₂. En una etapa posterior el H₂ viene del mecanismo de reacción r1. La fórmula de reacción r1 muestra que el NaBH₄ producido se usa para producir H₂ en la reacción química con H₂O, preferiblemente suministrada como agua ultrapura (UPW), y para generar energía, que se muestra en la tabla posterior. La transferencia de NaBH₄, un borohidruro metálico en general, desde el lado de la síntesis de NaBH₄ al lado de la producción de H₂ se indica por la flecha 10. Los productos de reacción de la fórmula de reacción r1 son NaOH, B₂O₃ y H₂.

Figura 2A, Reacción r1: producción de H₂

	Energía de Gibbs [kJ/mol]	Núm. de moléculas [mol]	Δ de energía de Gibbs [kJ]
NaBH ₄	-123,9	4	495,6
H ₂ O	-237,1	10	2.371,0
NaOH	-379,5	4	-1.518,0
B ₂ O ₃	-1.194,4	2	-2.388,8
H ₂	0	16	0
Reacción r1:			-1.040,2

15 NaOH y B₂O₃ pueden recogerse y devolverse en un combustible gastado SF para usarse de nuevo en el mecanismo de reacción s1 para producir de nuevo NaBH₄, como se muestra por la flecha 20. El H₂ producido en el proceso de fórmula r1, al menos parcialmente, se devuelve al proceso de la fórmula s1, como se indica por la flecha 30. La energía liberada en el proceso r1 puede también reutilizarse en el proceso de reacción s1 de manera que la cantidad de energía que necesita suministrarse de fuentes externas, en una situación ideal, se disminuye a 3.411,2-1.040,2 = 2.371,0 kJ. El proceso de reacción s1 necesita la entrada de energía de fuentes externas.

20 El proceso de la producción de energía según la fórmula de reacción r2 genera H₂O que puede descargarse como un producto de reacción limpio. El proceso de fórmula r2 genera una gran cantidad de energía como se muestra en la tabla posterior.

Figura 2A, Reacción r2: Producción de energía

	Gibbs [kJ/mol]	Núm. de moléculas [mol]	Δ de Gibbs [kJ]
H ₂	0	16	0
O ₂	0	8	0
H ₂ O	-237,1	16	-3.793,6
Reacción r2:			-3.793,6

5 El ciclo de proceso de la figura 2 en combinación con las tablas correspondientes anteriores muestran que la energía, preferiblemente la energía que se ha producido de una manera de huella de carbono cero (libre de carbono), puede usarse para producir en un mecanismo de síntesis s1 un borohidruro metálico, por ejemplo, NaBH₄, que está posteriormente en un proceso de reacción r1 usado para producir H₂, que puede transferirse de vuelta al proceso de síntesis de borohidruro metálico s1. Los mecanismos de reacción s1 y r1 corresponden al proceso de síntesis S y proceso de reacción R, respectivamente, de la figura 1.

10 La siguiente tabla muestra el equilibrio molar y el equilibrio de energía para los átomos implicados en las fórmulas de reacción s2, s1, r1 y r2 de la figura 2A por mol de H₂ producida según la fórmula de reacción r2 en un reactor de producción de energía tal como, por ejemplo, una célula de combustible o un quemador para generar vapor.

	H dentro y fuera	O dentro y fuera	Na dentro y fuera	B dentro y fuera	Energía [kJ]
Reacción s2: producción inicial de H ₂	0,750	0,375	0,000	0,000	88,91
Reacción s1: producción de NaBH ₄	1,000	0,625	0,250	0,250	213,19
Reacción r1: producción de H ₂	2,250	0,625	0,250	0,250	-65,0
Reacción r2: producción de energía	2,000	1,000	0,000	0,000	-237,10
Total:					0,00

15 El equilibrio de energía y moles en la tabla muestran que el proceso de producción de NaBH₄ según la reacción s1 necesita H₂ y 213,19 kJ de energía por mol de H₂ producido en la reacción de producción de energía r2. La reacción de síntesis de NaBH₄ s1 (S) necesita 2 moles de NaOH, 1 mol de B₂O₃ y 3 moles de H₂ para producir 2 moles de NaBH₄. El proceso de fórmula de reacción r1 (R) genera 8 moles de H₂ desde 2 moles de NaBH₄ y 5 moles de H₂O. Los mecanismos de reacción s1 (S) y r1 (R) juntos implican una eficiencia de multiplicación de hidrógeno de 3:8, o 1:2,67, de los 3 moles de H₂ usados en la reacción de síntesis de borohidruro metálico s1 a los 8 moles de H₂ generados en la descomposición de borohidruro metálico y reacción de producción de H₂ r1.

20 Un proceso de reacción óptimo sería uno en que al menos 5 moles de H₂O se usa para 2 moles de NaBH₄ en el proceso de reacción r1. Preferiblemente, una mayor cantidad de agua se usa para mantener los productos de reacción en un estado líquido. Debajo se dan dos ejemplos en que se usa una cantidad de NaBH₄ que tiene un contenido de hidrógeno equivalente a 1 kg de H₂. En un primer ejemplo se usa una mezcla combustible (combustible de borohidruro) que tiene 33,33% en peso de NaBH₄, 5% en peso de NaOH y el resto de agua ultrapura (UPW):

- 9,38 kg de NaBH₄, que es 248,05 moles;
- 1,41 kg de NaOH, que es 35,19 moles; y
- 17,36 kg de UPW, que es 936,69 moles.

30 Esto da una masa total de 28,15 kg, y 1 kg de H₂ es 3,6% en peso de dicha cantidad. Una relación de H₂O:NaBH₄ de 2:1, que es la relación necesaria mediante la ecuación básica Rb, necesitaría 8,937 kg de UPW y por lo tanto los 17,36 kg de UPW en la mezcla es suficiente. Una relación de H₂O:NaBH₄ de 5:2, que es la relación necesaria para la fórmula de reacción 3, necesitaría una cantidad de 11,172 kg de UPW y por lo tanto los 17,36 kg de UPW en la mezcla es también suficiente.

En un segundo ejemplo se usa una mezcla combustible (combustible de borohidruro) que tiene 66,66% en peso de NaBH₄, 5% en peso de NaOH y el resto UPW:

- 9,38 kg de NaBH₄, que es 248,05 moles;
- 0,70 kg de NaOH, que es 17,60 moles; y
- 3,98 kg de UPW, que es 221,35 moles.

40 Esto da una masa total de 14,06 kg, y 1 kg de H₂ es 7,1% en peso de dicha cantidad. Una relación de H₂O:NaBH₄ de 2:1, que es la relación necesaria mediante la ecuación básica Rb, necesitaría 8,937 kg de UPW y por lo tanto los 3,98 kg de UPW en la mezcla es insuficiente. Una relación de H₂O:NaBH₄ de 5:2, que es la relación necesaria para la fórmula de reacción r1, necesitaría una cantidad de 11,172 kg de UPW y por lo tanto los 3,98 kg de UPW en la mezcla es también insuficiente. La fórmula de reacción básica Rb y fórmula de reacción r1 necesitan unos 4,96 kg y 7,19 kg adicionales de UPW, respectivamente, que podría obtenerse del agua producida en una célula combustible según la

fórmula de reacción r2, como se muestra por la flecha 50 en el lado derecho de la figura 2.

La Figura 2B muestra otras rutas de reacción para los bloques s1 y r1, mientras que las cantidades molares en los mecanismos de reacción de bloques s2 y R2 se ha adaptado para combinar las cantidades molares de todos los bloques en la figura 2B. Las tablas correspondientes que muestran las energías de Gibbs y el número de moléculas implicadas se muestran debajo.

5

Figura 2B, Reacción s2: Producción inicial de H ₂			
	Energía de Gibbs [kJ/mol]	Núm. de moléculas [mol]	Δ de energía de Gibbs [kJ]
H ₂ O	-237,1	2	474,2
H ₂	0	2	0
O ₂	0	1	0
Reacción s2:			474,2

Figura 2B, Reacción s1: Síntesis de NaBH ₄			
	Energía de Gibbs [kJ/mol]	Núm. de moléculas [mol]	Δ de energía de Gibbs [kJ]
NaBO ₂	-906,5	1	906,5
H ₂	0	2	0
NaBH ₄	-123,9	1	-123,9
O ₂	0	5	0
Reacción s1:			782,6

Figura 2B, Reacción r1: Producción de H ₂			
	Energía de Gibbs [kJ/mol]	Núm. de moléculas [mol]	Δ de energía de Gibbs [kJ]
NaBH ₄	-123,9	1	123,9
H ₂ O	-237,1	2	474,2
NaBO ₂	-906,5	1	-906,5
H ₂	0	4	0
Reacción r1:			-308,4

Figura 2B, Reacción r2: Producción de energía			
	Gibbs [kJ/mol]	Núm. de moléculas [mol]	Δ de Gibbs [kJ]
H ₂	0	4	0
O ₂	0	2	0
H ₂ O	-237,1	4	-948,4
Reacción r2:			-948,4

Los mecanismos de reacción s2 y r2 de la figura 2B son incluso más favorables en comparación con los mecanismos de reacción S2 y r2 de la figura 2A ya que se necesita considerablemente menos energía por mol de NaBH₄. Tener B₂O₃ como un residuo de reacción necesita 3.411,2 kJ para 4 moles de NaBH₄. Esto da 22,56 MJ/kg de NaBH₄, que puede expresarse como 211,5 MJ/kg de H₂. Usar NaBO₂ como un residuo de reacción necesita 782,6 kJ por mol de NaBH₄. Esto da 20,70 MJ/kg de NaBH₄, que puede expresarse como 194,1 MJ/kg de H₂. 308,4 kJ de energía se liberan por mol de NaBH₄ convertido a NaBO₂, junto con 4 moles de H₂. Como resultado otro kilogramo de H₂ se libera además de un kilogramo de H₂ en NaBH₄ junto con 76,5 MJ de calor.

La Figura 2C muestra una vista general para un proceso de síntesis de combustible FS1, FS2. El bloque de mecanismo de reacción FS1 comprende los bloques de mecanismo de reacción s1 y r1 de la figura 2A o la figura 2B. El combustible gastado SF puede reciclarse en el proceso FS2 o proporcionarse adicionalmente. También pueden proporcionarse reactivos limpios en el proceso. Parte del H₂ producido en el proceso de síntesis puede usarse para mantener en marcha el proceso de síntesis. De forma alternativa, puede proporcionarse externamente H₂. El proceso de síntesis FS1, FS2 proporciona un combustible de borohidruro metálico, siendo NaBH₄ en este ejemplo.

El combustible de borohidruro metálico puede usarse en un proceso de producción de energía EP1, EP2 como se muestra en la figura 2D. El bloque del mecanismo de reacción EP1 comprende los bloques de mecanismo de reacción r1 y r2 de la figura 2A o la figura 2B. Parte o toda el agua producida puede reciclarse en la producción de energía. El combustible de borohidruro metálico puede proporcionarse generalmente como borohidruro metálico disuelto en agua ultrapura junto con un hidróxido metálico para estabilizar la mezcla combustible ya que un borohidruro metálico tiende a reaccionar bastante rápido con agua ultrapura.

Se presentan otros dos ejemplos en relación con la figura 3. La Figura 3 muestra los niveles de energía implicados para dos rutas de síntesis para NaBH₄ en base a la electrolisis. La figura muestra que tomar NaOH como un material de partida necesita considerablemente menos energía en comparación con tomar NaCl como un material de partida. Las energías necesarias son 500 kJ y 3.200 kJ, respectivamente. El proceso que al principio toma NaH como un punto de partida se ha descrito por Brown y Schlesinger en el documento US 2.534.533. Posteriormente, Ying Wu ha propuesto sustituir el NaCl usado normalmente por NaOH en el proceso de electrolisis en una publicación mencionada en la sección Antecedentes de la invención. La Figura 4 presenta una vista esquemática de las etapas de reacción implicadas en el proceso que emplea electrolisis de NaOH según el esquema de Ying Wu para sintetizar NaBH₄ en el lado izquierdo de la figura, y el proceso de reacción R de NaBH₄ y H₂O en el lado derecho de la figura.

Aún otro ejemplo de un proceso de síntesis combinado S y proceso de reacción R se muestra en la figura 5, que muestra un proceso que se ha propuesto por Richter y Jensen y que se describe en el documento WO 2013/182208 A1. El proceso se basa en activar un metal por molienda con molino de bolas y producir posteriormente un hidruro del metal activado, que se disuelve en un disolvente a baja presión. Minkina ha descrito aún otro ejemplo en el documento EP 1 787 952.

Se ha descrito anteriormente que varios procesos químicos pueden emplearse en el ciclo de proceso de la invención como se muestra en la figura 1. El proceso de reacción R da una mayor cantidad de H₂ que la que se necesita como una entrada para el proceso de síntesis de borohidruro metálico S por una misma cantidad de borohidruro metálico que resulta del proceso de síntesis S y que entra en el proceso de reacción R. La cantidad de borohidruro metálico y H₂ producido aumentará por lo tanto en el tiempo. El método es por consiguiente un método para producir un borohidruro metálico y/o H₂. El borohidruro metálico y H₂ producido pueden retirarse del proceso para usar en otro sitio. No todo el borohidruro metálico o H₂ se va a retirar del proceso, de otra forma el proceso acabaría. Por lo tanto se va a monitorizar, o garantizarse de otra forma, que una cantidad mínima de borohidruro metálico y H₂ se mantenga en el proceso. Esto puede conseguirse de varias maneras, por ejemplo, mediante control del software, manteniendo existencias en contenedores de almacenaje separados para la realización del proceso y para la retirada del proceso. En el último ejemplo el contenedor de almacenaje para mantener el proceso en marcha se va a mantener lleno a un nivel deseado.

Una realización de la invención en que el borohidruro metálico se retira del ciclo de producción se muestra en la figura 6. El bloque R-S representa procesos consecutivos para la descomposición de borohidruro metálico y producción de H₂ R y síntesis de borohidruro metálico S, como se ha tratado en relación a las figuras 1 a 5. El borohidruro metálico producido se pone en un contenedor o tanque T1. El borohidruro metálico se toma de este tanque T1 para un siguiente ciclo de procesos de reacción y síntesis R-S. El tanque T1 tiene una capacidad predeterminada que es considerada como la necesaria para mantener el ciclo de producción R-S en marcha. Cualquier exceso de borohidruro metálico que exceda la capacidad del tanque T1 rebosa a un tanque T2. El borohidruro metálico que se retira del ciclo de producción se toma de este tanque T2. Se muestra que NaBH₄ se toma del tanque T2 y se proporciona al proceso de descomposición de borohidruro metálico y producción de H₂ (reactor) R en combinación con una célula de combustible FC de un usuario. El H₂O producido por la célula de combustible FC se devuelve al reactor R del usuario y los productos de reacción del reactor R del usuario se devuelven al ciclo de producción de borohidruro metálico R-S.

La Figura 7 muestra otra realización de la invención. La figura muestra dos ciclos de proceso de producción R1-S1 y R2-S2. NaBH₄ se mezcla con H₂O en un mezclador M y se provee a los procesos de reacción R1 y R2. Solo se muestra un mezclador M, pero cada ciclo de proceso de producción pueden también estar provisto con su propio mezclador. Adicionalmente y ácido y NaOH pueden ponerse en la mezcla para controlar el proceso de reacción.

Controlar el proceso de reacción añadiendo un ácido y/o un hidróxido metálico se ha descrito en una solicitud de patente alemana que invoca la prioridad del documento NL 2015742 y referido anteriormente. Los productos de reacción en un combustible gastado SF y una parte del H₂ producido se proporcionan a los procesos de síntesis S1, S2 junto con el calor producido en el proceso de reacción R1, R2. El combustible gastado SF puede tener que reciclarse primero, según se necesite. Parte del H₂ producido en el ciclo de producción R2-S2 se proporciona a una célula de combustible FC para producir energía eléctrica. Una célula de combustible puede producir aproximadamente 83 MJ/kg de H₂ de energía. El H₂ podría usarse también en una central eléctrica de carbón que se ha convertido para el uso de H₂ como un combustible, en cuyo caso la cantidad de energía producida es aproximadamente 85 MJ/kg de H₂. Los costes de operación tienden a ser mayores para una célula de combustible en comparación con una central eléctrica de carbón convertida. Parte del H₂ producido en el ciclo de producción R1-S2 se proporciona a un proceso de síntesis S3 para producir NaBH₄ para usar en otra parte. El NaBH₄ producido se almacena en un tanque T. El borohidruro metálico puede disolverse primero en agua, preferiblemente agua ultrapura (UPW), que se tampona con un hidróxido metálico para obtener una mezcla combustible estable como se ha descrito en una solicitud de patente alemana que invoca prioridad del documento NL 2015742 y referido anteriormente. El combustible gastado SF, reciclado si se necesita, de uno o más procesos de reacción para la descomposición de NaBH₄ y la producción de H₂ en otra parte puede devolverse al proceso de síntesis S3, o a otro proceso de síntesis.

Experimentos

A continuación los experimentos, que no caen en el alcance de las reivindicaciones, y los resultados experimentales se tratan en la preparación de una mezcla combustible para producir H₂ y la producción de H₂ a partir de la mezcla combustible. Se proporcionan detalles de los materiales usados, la configuración de la reacción, los experimentos y los resultados de los mismos.

Materiales

Todos los compuestos químicos se compraron de Sigma-Aldrich excepto para el agua ultrapura (UPW), que se obtuvo del Pure Water Group. Los siguientes compuestos químicos se usaron para preparar combustible y disoluciones activadoras.

Compuesto químico	Grado	Pureza	Orden núm.	Lote núm.
Borohidruro sódico	Granular, 10-40 de malla	98%	452874	MKBR3579V
Hidróxido sódico	Grado reactivo, granulados	≥98%	S5881	SZBF0550V
Concentrado de ácido clorhídrico	Para 1L de disolución estándar, HCl 0,5 M (0,5 N)		38285	SZBF0560V
Agua ultrapura (UPW)	ASTM tipo E-1			

La disolución alcalina se preparó tomando 30,837 gramos de UPW en un vaso de precipitados y añadiendo 2,505 gramos de NaOH y agitando la mezcla resultante hasta que todos los granulados de NaOH se disolvieron completamente.

La disolución activadora se preparó mezclando concentrado de ácido clorhídrico con la misma cantidad de agua ultrapura. Se pesaron 75,637 gramos de concentrado de ácido clorhídrico en un vaso de precipitados. Se pesaron 75,633 gramos de UPW en otro (diferente) vaso de precipitados, y el ácido clorhídrico se añadió al UPW. Ambos vasos de precipitados se lavaron con la disolución para asegurar una disolución homogénea.

Se prepararon 5 gramos de combustible (también denominado como mezcla combustible o disolución combustible) mezclando 3,331 gramos de disolución alcalina con 1,666 gramos de borohidruro sódico. La mezcla se agitó hasta que no quedaron sólidos en la disolución. Un corto calentamiento (unos pocos segundos en una placa de calentamiento) de la mezcla ayudó a disolver el sólido. El valor de pH de la disolución combustible se determinó que era pH = 13,5. La composición final del combustible generador de H₂ usado en los experimentos se da a continuación.

Compuesto	Cantidad (gramos)	% en peso
NaBH ₄	1,666	33,34
NaOH	0,250	5,00
UPW	3,081	61,66
Total:	4,997	100,00

Configuración de la reacción

5 La configuración de reacción se muestra en las figuras 8 a 11. La configuración del reactor comprende un recipiente de reacción de acero inoxidable 1 (que tiene un volumen de $182,4 \pm 1,5$ ml) con un inserto de teflón 2. El inserto de teflón 2 es el contenedor de mezcla de reacción real y se sustituye con uno nuevo en cada reacción. En la parte superior del recipiente de reacción se proporcionan un sensor de presión 3, sensores de temperatura 4, 5 (termopares) para fases gaseosa y líquida, respectivamente, un septo 6 y una válvula 7. Los sensores 3, 4 y 5 se conectaron a un ordenador de adquisición de datos.

Las especificaciones del sensor de presión y los sensores de temperatura usados se dan a continuación.

Designación	Tipo de sensor	Intervalo	Intervalo calibrado	Exactitud
Presión	Sensores ATM AE 2,5 bar abs	0-2,5 bara	0-2,4 bara	0,0125 bara
Temperatura del medio de reacción	Omega engineering tipo T	-250-350°C	0-100°C	1,4°C
Temperatura del medio gaseoso	Omega engineering tipo T	-250-350°C	0-100°C	1,4°C

10

Los sensores se calibraron y los logs de calibración se dan en las tablas posteriores.

Sensor de presión			
Resultados de ajuste polinómico del conjunto de datos de entrada. Ajustados a la función: $Y = a + b \cdot X$			
a = -3,33977748360518E+0001		CC = 0,999993998801983	
b = 2,51274942241271E+0004		Linealidad: +0,169%; -0,185%	
ESTADÍSTICAS			
Entrada:	10 puntos	Salida:	10 puntos
Valor X mínimo:	7,69999E-01	Error LSO máximo:	0,44010720%
Valor X máximo:	9,5990000	Error LSO promedio:	0,16192703%
Valor Y mínimo:	1,92600E+04	Error FSO máximo:	0,18505821%
Valor X máximo:	2,40960E+05	Error FSO promedio:	0,07577616%
		Desviación estándar:	261,38961904

Amplificador de señal de termopar de temperatura de medio de reacción líquida (T_{liq})			
Resultados de ajuste polinómico del conjunto de datos de entrada. Ajustados a la función: $Y = a + b \cdot X$			
a = 2,73696307682517E+0002		CC = 0,999978525273946	
b = 1,50113170585922E+0001		Linealidad: +0,047%; -0,146%	
ESTADÍSTICAS			
Entrada:	11 puntos	Salida:	11 puntos
Valor X mínimo:	0,00000E+00	Error LSO máximo:	0,19960360%
Valor X máximo:	6,6420000	Error LSO promedio:	0,04954811%
Valor Y mínimo:	273,1500000	Error FSO máximo:	0,14630571%

ES 2 784 702 T3

Valor X máximo:	373,1500000	Error FSO promedio:	0,04024681%
		Desviación estándar:	0,22911342

Amplificador de señal de termopar de temperatura del medio de reacción gaseoso (T_{gas})			
Resultados de ajuste polinómico del conjunto de datos de entrada. Ajustados a la función: $Y = a + b \cdot X$			
a = 2,72150413620245E+0002		CC = 0,999999761705112	
b = 1,50265967609884E+0001		Linealidad: +0,012%; -0,006%	
ESTADÍSTICAS			
Entrada:	11 puntos	Salida:	11 puntos
Valor X mínimo:	6,55000E-02	Error LSO máximo:	0,01282300%
Valor X máximo:	6,7220000	Error LSO promedio:	0,00551510%
Valor Y mínimo:	273,1500000	Error FSO máximo:	0,01179027%
Valor X máximo:	373,1500000	Error FSO promedio:	0,00469818%
		Desviación estándar:	0,02412944

5 La válvula 7 está conectada a un conector cuadrupolo 8. Dos viales de cromatografía de gases (GC) 9, 10 de 50 ml cada uno están conectados al conector cuadrupolo 8 con las respectivas válvulas entre el vial y el conector. Además, otra válvula 11 está conectada al conector cuadrupolo 8 para permitir la adición y evacuación de gases a y desde el recipiente de reacción 1.

10 Antes de que se comenzaran los experimentos, los tubos y viales GC estuvieron al vacío. Una vez que el inserto con el combustible en él se colocó en el recipiente de reacción 1, los tubos y el recipiente de reacción se llenaron con nitrógeno (grado de pureza N50, Air Liquide) a presión atmosférica. El aire se quitó añadiendo nitrógeno (5 bar) y aplicando vacío alternativamente durante tres veces consecutivas, después presurizando con nitrógeno (5 bar) y finalmente se abre la válvula de evacuación del gas hasta que la presión dentro del recipiente se iguala a la presión ambiente. Con la configuración de reacción conteniendo combustible y llenándose con nitrógeno, la configuración está lista para la inyección de activador mediante una jeringa 12 que pasa a través del septo 6 al inserto 2 dentro del recipiente de reacción 1.

15 Ejecución de experimentos

20 El experimento de generación de H_2 se realizó tres veces el 29 de octubre de 2015 siguiendo el protocolo 15EM/0678 del instituto TNO en Holanda. El combustible se inserta en el inserto 2, y el reactor 1 se llena con nitrógeno como se describe anteriormente. Para añadir la disolución activadora, se ejecutan las siguientes etapas. Primero, una jeringa desechable, limpia, 12 (que tiene un volumen de 2 ml) se equipó con una aguja de acero inoxidable desechable (que tiene un diámetro interno de 0,9 mm). La jeringa se lavó con la disolución activadora, sin dejar aire en la jeringa o aguja. Se determinó la masa de la jeringa lavada. La balanza se taró con la jeringa, y la jeringa se llenó con la cantidad necesaria de activador (también denominado como disolución activadora o mezcla activadora). Se determinó la masa de la jeringa más el activador. Después, la jeringa se vació lentamente (en el curso de 20-40 segundos) en el inserto de teflón 2 inyectándola a través del septo 6, sin dejar que ningún gas entre en la jeringa o aguja. Cuando se completó la adición del activador la jeringa se quitó y se pesó. La cantidad exacta de activador añadido se determinó restando el peso de la jeringa vacía de la masa combinada de jeringa y activador. Las cantidades exactas de combustible y activador añadidas en los experimentos se dan a continuación.

Referencia del experimento	Combustible [gramos]	Activador [gramos]
YPEvG119	0,2008	0,3352
YPEvG120	0,1993	0,3331
YPEvG121	0,2001	0,3554

- Los viales GC se llenaron con la mezcla gaseosa del recipiente de reacción aproximadamente 30 minutos después de que la presión en el recipiente se considerase estable (típicamente aproximadamente 15 minutos después de completarse la adición del activador). El experimento YPEvG119 se terminó más temprano debido al fallo del software de adquisición de datos. El tiempo de grabación de datos total desde el momento de la adición del activador fue 1.610 segundos (26,7 minutos). El experimento mostró una presión estable en el recipiente de reacción y por tanto el experimento se consideró exitoso. Los viales GC se llenaron abriendo las válvulas que conectan los viales al conector cuadrupolo y el recipiente de reacción. Debido al vacío mantenido en los viales, se llenaron rápidamente con la fase gaseosa cuando sus respectivas válvulas se abrieron. Los viales llenos se dejaron equilibrar durante 5 minutos, después sus respectivas válvulas se cerraron y los viales se mandaron a analizar por cromatografía de gases (GC).
- Después de llenar los viales GC, cualquier exceso de presión en el recipiente de reacción se liberó y el recipiente se abrió. El inserto de teflón se quitó. El sólido que quedó en el inserto 2 se secó en un horno de vacío a 30°C.

Perfiles de presión y temperatura

- Los perfiles de presión y temperatura de los experimentos YPEvG119, YPEvG120 e YPEvG121 se dan en las figuras 12 a 14, respectivamente. La reacción comenzó cuando se añadió la disolución activadora, que está indicada por S junto con el tiempo en segundos después del comienzo de la toma de medidas en las figuras 12 a 14. Está seguido por un rápido aumento en la temperatura del líquido (T_{liq}), que alcanza el pico a 75-77°C. De forma simultánea, la presión del gas mostró un rápido aumento que indica la producción de gas. La presión estable resultante y la correspondiente temperatura, además de la presión y temperatura de partida se dan a continuación.

Referencia del experimento	$P_{partida}$ [bara]	$T_{partida}^1$ [°C]	P_{final} [bara]	T_{final} [°C]
YPEvG119	1,03	25,3	1,92	24,8
YPEvG120	1,03	26,2	1,96	25,0
YPEvG121	1,04	25,8	1,97	25,1

¹ $T_{partida}$ fue mayor debido al prelavado con nitrógeno y aplicación de un vacío

- El aumento en la temperatura del gas (T_{gas}) es mucho menos pronunciada debido al rápido enfriamiento a través de la interacción con las paredes del recipiente reactor.

Resultados de la cromatografía de gases (GC)

- El gráfico del análisis por cromatografía de gases (GC) para el experimento YPEvG-121 se da en la figura 16 como un ejemplo. El análisis se presenta en el informe 15EM/0712 del instituto TNO en Holanda. La siguiente tabla muestra los resultados del análisis del gráfico de la figura 16.

Tiempo de retención [min]	Tipo	Área [25 μ V s]	Cantidad/área	Cantidad [% en volumen]	Nombre
2,932		-			Dióxido de carbono (CO ₂)
4,527		-			Amoniaco (NH ₃)
22,217	BB	1319,35925	3,44871e-2	45,50090	Hidrógeno (H ₂)
23,572	BB	652,65613	8,44455e-4	5,51139e-1	Oxígeno (O ₂)
26,146	BB	6,81704e4	7,76071e-4	52,90504	Nitrógeno (N ₂)
28,397		-			Metano (NH ₄)
31,683		-			Monóxido de carbono (CO)
Total:				98,95708	

Las concentraciones de hidrógeno (H₂) y nitrógeno (N₂) derivadas de las medidas de cromatografía de gases se dan en la tabla posterior.

Referencia del experimento	Gas H ₂ [% en volumen]	Gas N ₂ [% en volumen]	Otros [% en volumen]
YPEvG119	45,3	53,2	1,5

ES 2 784 702 T3

YPEvG120	45,2	52,9	1,9
YPEvG121	45,5	52,8	1,7

Debido a que el equipo se lava con nitrógeno antes de cada prueba, otros gases en los análisis resultan sobre todo de la reacción dentro del recipiente. Como puede verse a partir de la tabla anterior, la medida de GC detectó casi exclusivamente gas hidrógeno y gas nitrógeno. También se detectaron pequeñas cantidades de agua y oxígeno. El oxígeno y a un grado potencialmente menor el agua estaban ya presentes antes de combinar el combustible y la disolución activadora y se incluyen por lo tanto en la presión de partida.

Resultados de difracción de rayos X (XRD)

El residuo de la reacción antes de secar es un sólido gris. Después de secar al vacío se obtiene un sólido blanco. El sólido obtenido del experimento YPEvG119 se muestra en la figura 15. Este residuo blanco procedente del experimento YPEvG119 se analizó usando difracción de rayos X (XRD).

Los residuos sólidos de los experimentos se evaluaron cualitativamente por XRD. La XRD está limitada a la identificación de compuestos cristalinos. Ninguno de los difractogramas apuntó a grandes cantidades de compuestos amorfos. El patrón de difractograma XRD medido se da en la figura 17. Se encuentra que tres patrones de biblioteca se solapan bien con el patrón medido. Los sólidos cristalinos correspondientes a estos patrones de biblioteca identificados se dan en la tabla posterior.

	Referencia del patrón	Fórmula química	Nombre de la sustancia
1	PDF 00-007-0277	Na ₂ B ₄ O ₇ ·5 H ₂ O	Tincalconita, sin
2	PDF 00-005-0628	NaCl	Halita, sin
3	PDF 01-075-2259	Na ₂ ClB(OH) ₄	Teepleita, sin

El número entero en la primera columna de la tabla anterior se usa para identificar picos del correspondiente patrón en la figura 17. Los picos identificados con "2" corresponden por consiguiente con el patrón PDF 00-005-0628 que corresponden a NaCl. El informe del análisis del análisis de XRD se presenta también en el informe 15EM/0712 del instituto TNO en Holanda.

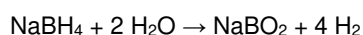
Discusión

Los resultados de GC indican que el gas producido es casi completamente gas hidrógeno en todos los experimentos. Por lo tanto, el aumento de presión puede usarse para determinar el valor absoluto de gas hidrógeno producido (aplicando la ley de los gases ideales, que es aplicable debido a las bajas presiones). Se calculan las cantidades molares de gas hidrógeno, además de las cantidades molares de partida de gas nitrógeno. Ambos se traducen a sus respectivos porcentajes en volumen y se comparan con los resultados de GC. Estas cantidades molares y porcentajes en volumen calculados de hidrógeno y nitrógeno se dan en la tabla posterior.

Referencia del experimento	Basado en presión [mol]		Basado en presión [% en vol.]		Resultados de GC [% en vol.]	
	N ₂	H ₂	N ₂	H ₂	N ₂	H ₂
YPEvG119	0,0076	0,0066	53	47	53	45
YPEvG120	0,0075	0,0069	52	48	53	45
YPEvG121	0,0076	0,0069	53	47	53	46

Los resultados de porcentajes en volumen calculados son coherentes con los porcentajes en volumen medidos de los experimentos de GC. Los resultados de GC en hidrógeno muestran una menor concentración de gas hidrógeno. Las cantidades calculadas de hidrógeno a partir de los valores de presión se verían por lo tanto como valores máximos.

En la tabla posterior las cantidades calculadas de hidrógeno se comparan a las cantidades máximas teóricas de hidrógeno que pueden producirse a partir de borohidruro sódico según la fórmula de reacción usando la masa de NaBH₄ empleado en el combustible (la relación se designa como rendimiento):



Esta es la fórmula de reacción ideal de la reacción de descomposición de borohidruro sódico. La reacción real podría ser diferente (como también se indica por los resultados de XRD). Sin embargo, por comparación en relación al máximo teórico esta es una ecuación de reacción apropiada. La tabla posterior también da la relación de la masa de gas hidrógeno producido y la masa total del combustible y disolución activadora aplicada (designada como eficiencia):

Referencia del experimento	H ₂ [mol]	H ₂ teórico [mol]	Rendimiento [% en moles]	Combustible [gramos]	Activador [gramos]	Eficiencia [% en peso]
YPEvG119	0,0066	0,0071	93	0,2008	0,3352	2,5
YPEvG120	0,0069	0,0070	98	0,1993	0,3331	2,6
YPEvG121	0,0069	0,0071	98	0,2001	0,3554	2,5
Promedio:	-	-	96	-	-	2,5

5

Los rendimientos obtenidos están cerca del máximo teórico del 100%. El experimento YPEvG119 tiene un menor rendimiento que los otros dos experimentos. No puede encontrarse una razón directa, pero la fuga de algo de H₂ parece probable. No es probable que esté relacionado con el menor tiempo de medida porque la presión era ya constante (y la reacción completa) durante una considerable cantidad de tiempo como puede verse también en la figura 12.

10

Conclusiones

El objetivo de los experimentos era validar si la mezcla combustible de H₂ combustible produce gas hidrógeno cuando se pone en contacto con la disolución activadora.

15

El análisis de GC indica que se produce predominantemente gas hidrógeno. Los gases nitrógeno e hidrógeno se detectan con pequeñas cantidades de oxígeno y agua. El aumento de presión puede atribuirse a la producción de H₂ y con eso puede usarse para cuantificar la cantidad de H₂ producido. Los valores resultantes deberían verse como valores máximos.

20

El combustible en la reacción con la disolución activadora produce gas hidrógeno con un promedio de 96% en moles del máximo teórico, mientras que el máximo en la práctica es 98% en moles debido a las especificaciones del NaBH₄ usado, y en una eficiencia de 2,5% en peso en relación con la masa total de combustible y disolución activadora combinada. En este caso se proporciona una sobredosis al ácido y agua para obtener la conversión máxima de hidrógeno en el periodo más corto posible de tiempo después de la inyección.

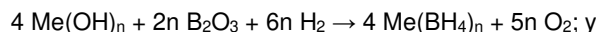
25

Los análisis de XRD indican que ni borohidruro sódico u otros borohidruros cristalinos quedaron después de la reacción. Los minerales detectados fueron predominantemente sal de mesa y boratos sódicos. Esto indica que la reacción se completó.

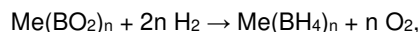
REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un borohidruro metálico, en donde el método comprende:

A1. Proporcionar hidróxido metálico, B_2O_3 y H_2 para permitir que un proceso de síntesis continúe y dé borohidruro metálico, opcionalmente borohidruro metálico y O_2 , en donde el proceso de síntesis continúa según la fórmula de reacción



A2. Opcionalmente proporcionar óxido de boro metálico y H_2 para permitir que un proceso de síntesis continúe y dé borohidruro metálico, especialmente borohidruro metálico y O_2 , según la fórmula de reacción total



En que Me es un metal y n es la valencia del ion metálico.

2. Un método para producir al menos uno de un borohidruro metálico y H_2 , comprendiendo el método las siguientes etapas:

A. producir un borohidruro metálico según el método de la reivindicación 1;

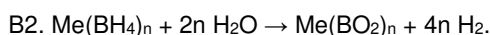
B. producir H_2 en un proceso de reacción química, en que el borohidruro metálico producido en la etapa A y H_2O son reactivos, siendo la cantidad de H_2 producido en la etapa B mayor que la cantidad de H_2 necesario como un reactivo en las etapas A1 y A2 para las mismas cantidades de borohidruro metálico como un reactivo y un producto de reacción en las etapas B y A, respectivamente; y

C. proporcionar H_2 producido en la etapa B a la etapa A, y etapas de repetición A, B y C, en donde una parte de al menos uno de borohidruro metálico y H_2 producido en las etapas A y B, respectivamente, se retira mientras se deja una cantidad de borohidruro metálico y H_2 , respectivamente, para permitir las etapas de repetición A, B y C.

3. El método según la reivindicación 2, en donde la etapa A necesita energía en forma de calor, la energía en forma de calor se produce en la etapa B, y el calor producido en la etapa B se proporciona al menos parcialmente a la etapa A.

4. El método según cualquiera de las reivindicaciones 2 y 3, en donde los procesos de las etapas A y B se seleccionan de manera que los productos de reacción de la etapa B son reactivos de la etapa A.

5. El método según cualquiera de las reivindicaciones 2-4, en donde los procesos de las etapas A y B se seleccionan de manera que los productos de reacción de la etapa B son reactivos de la etapa A según al menos una de las fórmulas de reacción química totales para la etapa de reacción química:



6. El método según cualquiera de las reivindicaciones 2-5, en donde la relación de borohidruro metálico y H_2O se selecciona para obtener al menos uno de

- aumento de una tasa de producción de H_2 , y

- producción de productos de reacción que son al menos uno de

-- reactivos de la etapa A, y

-- reactivos de un proceso de reciclaje que da productos de reacción que son reactivos de la etapa A.

7. El método según la reivindicación precedente, en donde la relación de las cantidades molares de grupos borohidruro, BH_4 , en el borohidruro metálico y H_2O es al menos $BH_4:H_2O = 2:5$.

8. El método según cualquiera de las reivindicaciones 2-7, en donde al menos uno de un catalizador y un ácido se añade en la etapa B para promover al menos una reacción química en el proceso de reacción química para obtener al menos uno de

- aumento de una tasa de producción de H_2 , y

- producción de productos de reacción que son al menos uno de

-- reactivos de la etapa A, y

ES 2 784 702 T3

-- reactivos de un proceso de reciclaje que da productos de reacción que son reactivos de la etapa A.

9. El método según cualquiera de las reivindicaciones 2-8, en donde un hidróxido metálico se añade en la etapa B para obtener al menos uno de

- disminución de una tasa de producción de H₂, y

5 - producción de productos de reacción que son al menos uno de

-- reactivos de la etapa A, y

-- reactivos de un proceso de reciclaje que da productos de reacción que son reactivos de la etapa A.

10. El método según cualquiera de las reivindicaciones 2-9, en donde la etapa A se realiza en una primera configuración de aparato, la etapa B se realiza en una segunda configuración del aparato, una cantidad de borohidruro metálico se proporciona desde la primera configuración del aparato a la segunda configuración del aparato, y una cantidad de H₂ se proporciona desde la segunda configuración del aparato a la primera configuración del aparato para realizar de forma cíclica las etapas A y B en la primera y segunda configuraciones del aparato.

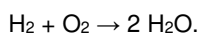
11. El método según cualquiera de las reivindicaciones 2-10, en donde H₂O se proporciona en agua ultrapura, UPW.

12. El método según la reivindicación precedente, en donde la UPW satisface al menos uno de tener una conductancia eléctrica por debajo de 1 μS/cm, especialmente por debajo de 0,5 μS/cm, especialmente por debajo de 0,1 μS/cm, especialmente por debajo de 0,06 μS/cm, y que tiene clasificación de agua de grado de electrónica y semiconductor ASTM tipo E-1 o mejor.

13. Un método para producir energía, comprendiendo el método la etapa de

- producir H₂ empleando el método según cualquiera de las reivindicaciones 2-12; y

20 - proporcionar H₂ desde la etapa precedente y O₂ para permitir que una reacción química continúe y dé energía, opcionalmente según la fórmula de reacción



14. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el metal, Me, es al menos uno de litio, Li, sodio, Na, y potasio, K.

Fig. 1

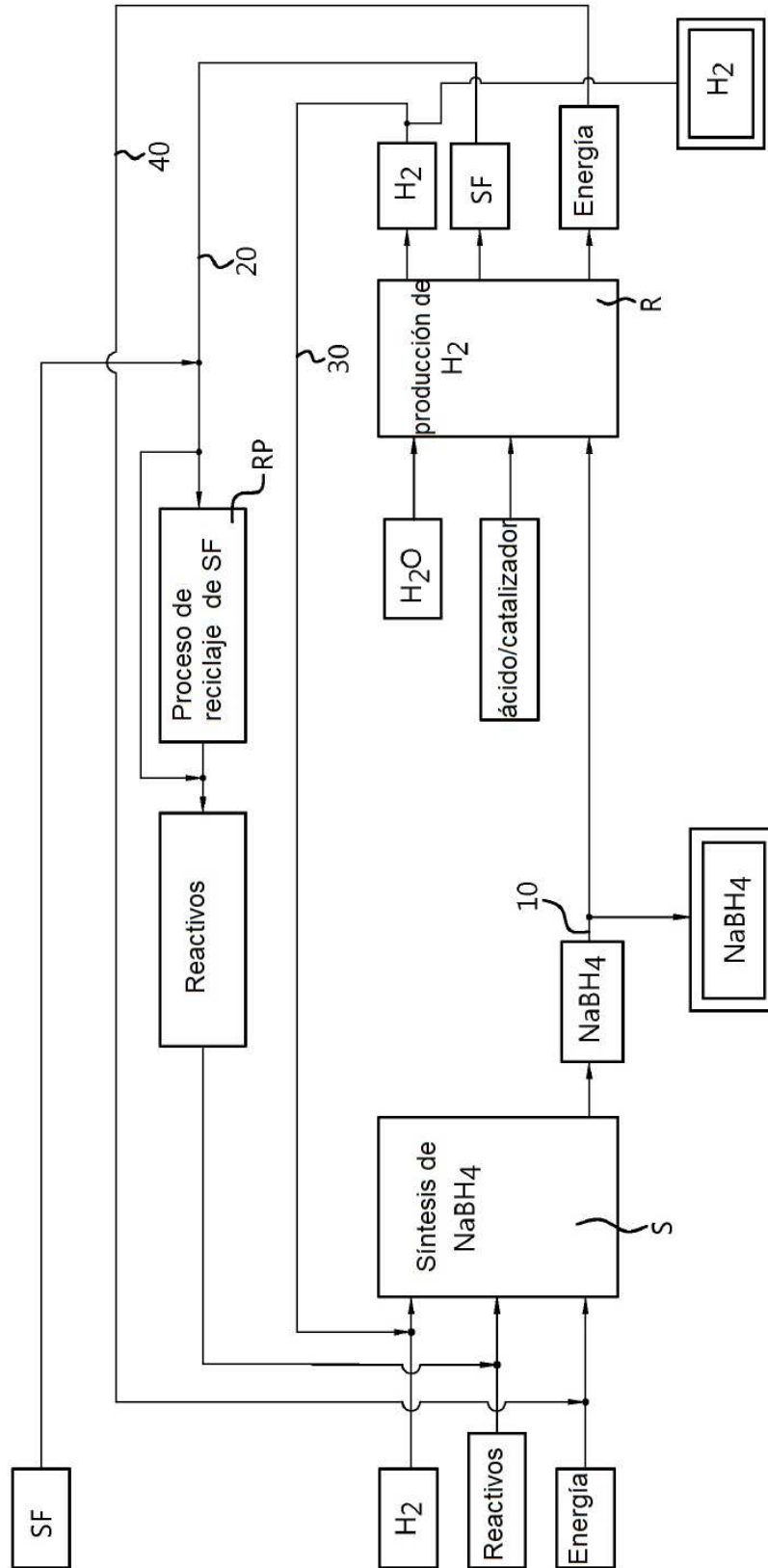


Fig. 2A

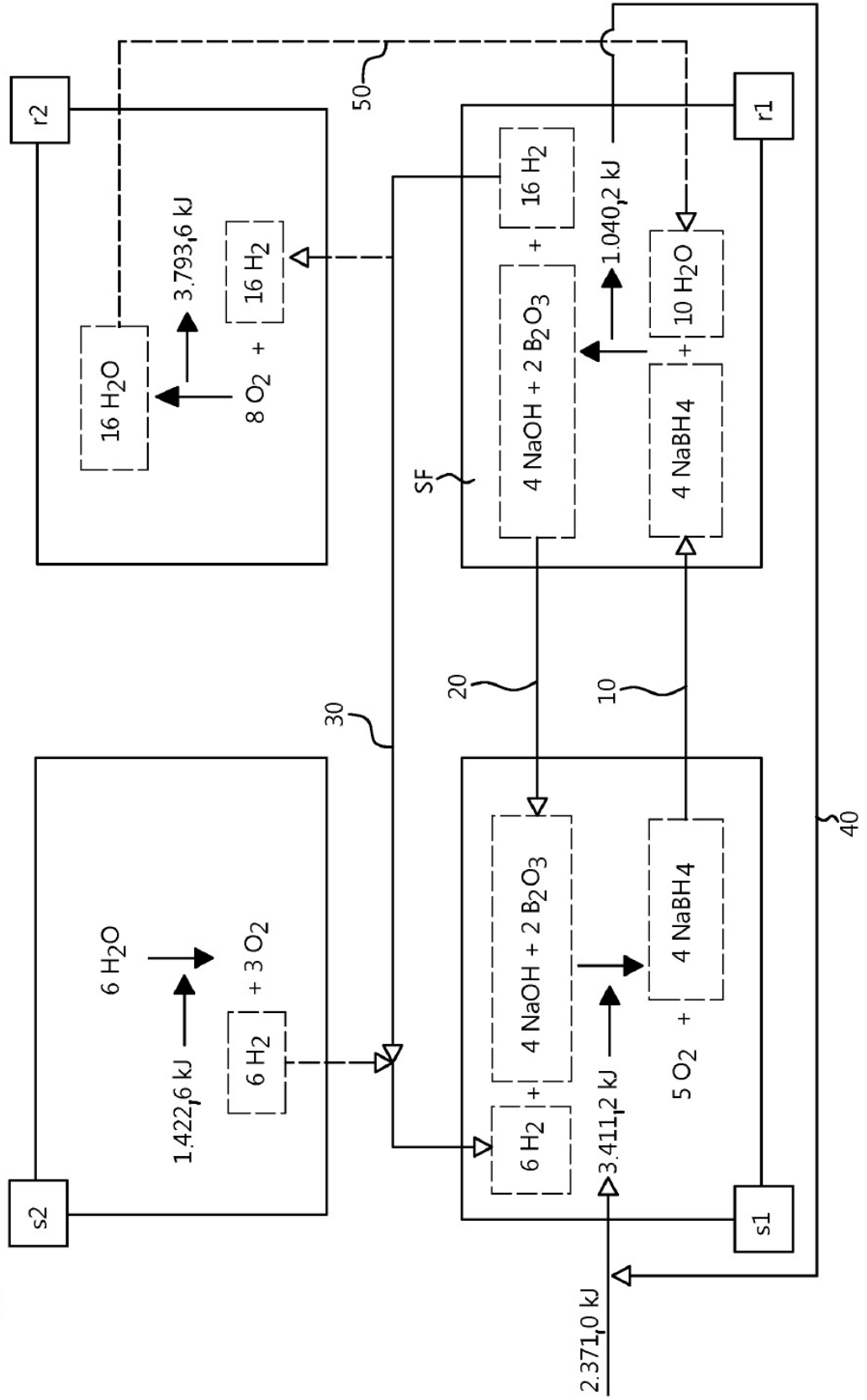


Fig. 2B

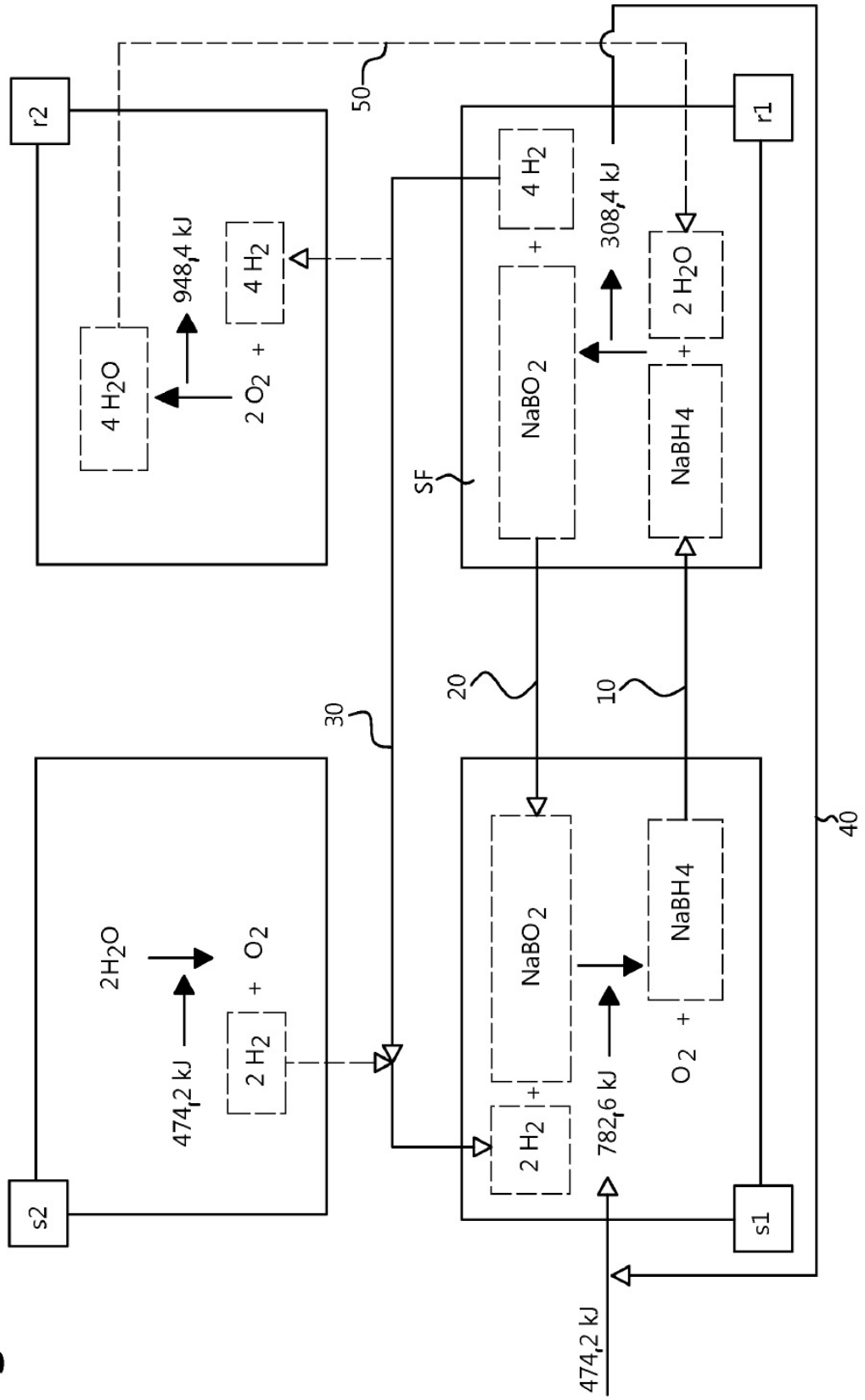


Fig. 2C

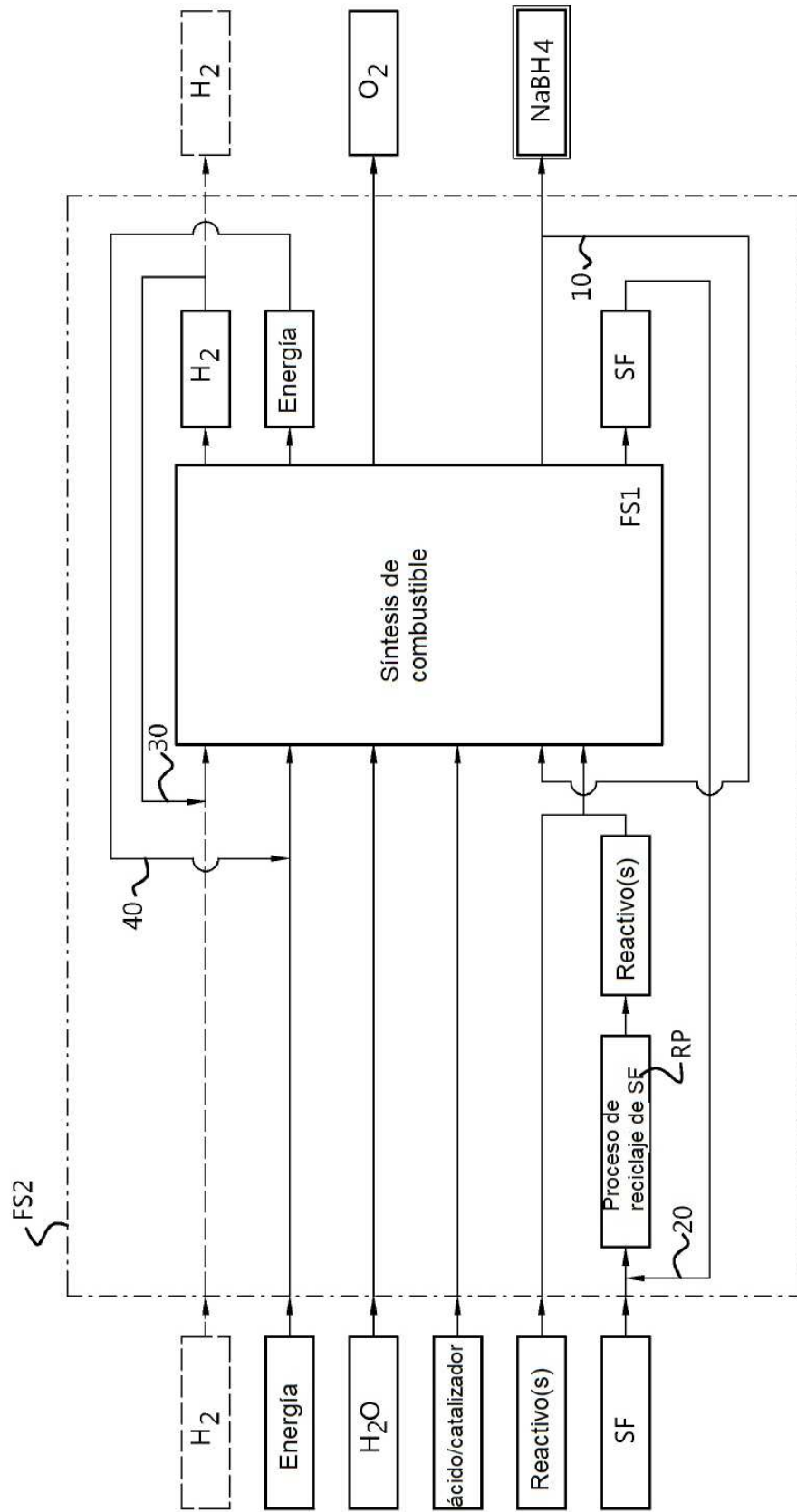


Fig. 2D

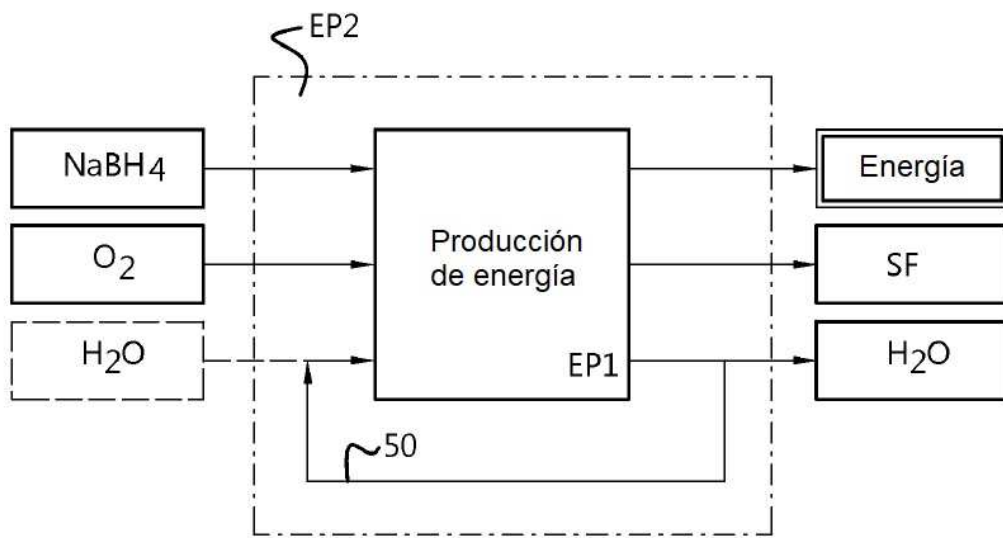


Fig. 3

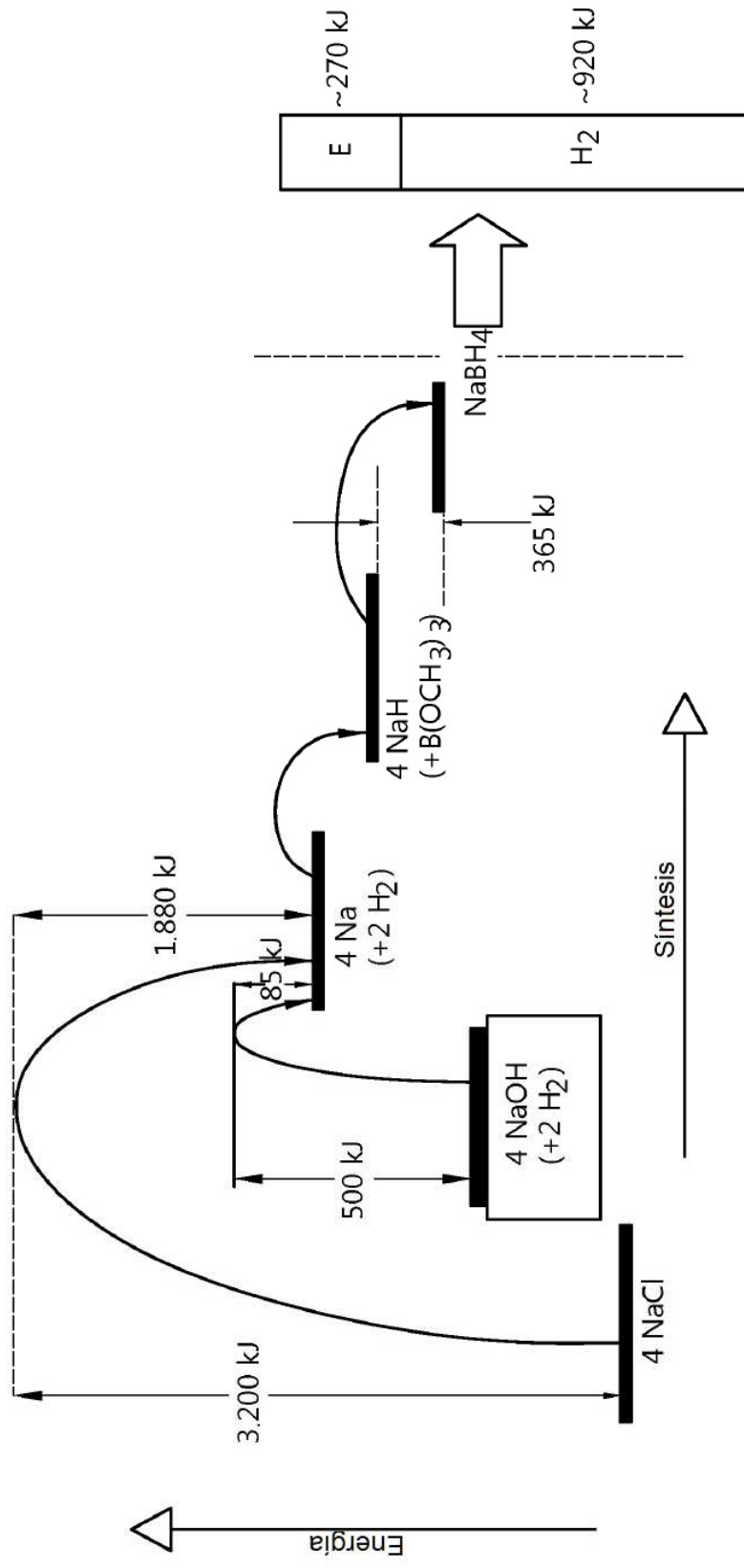
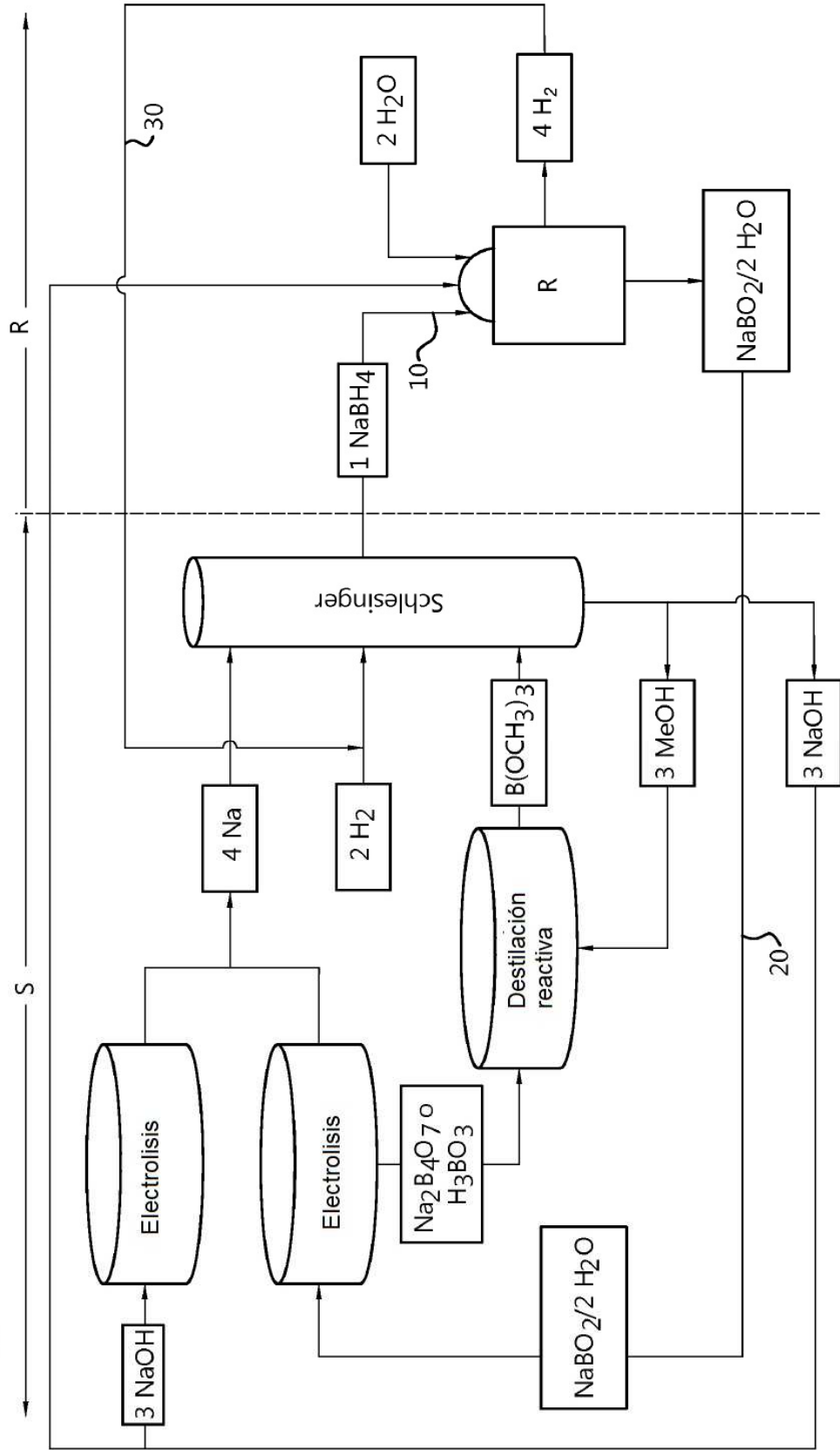


Fig. 4



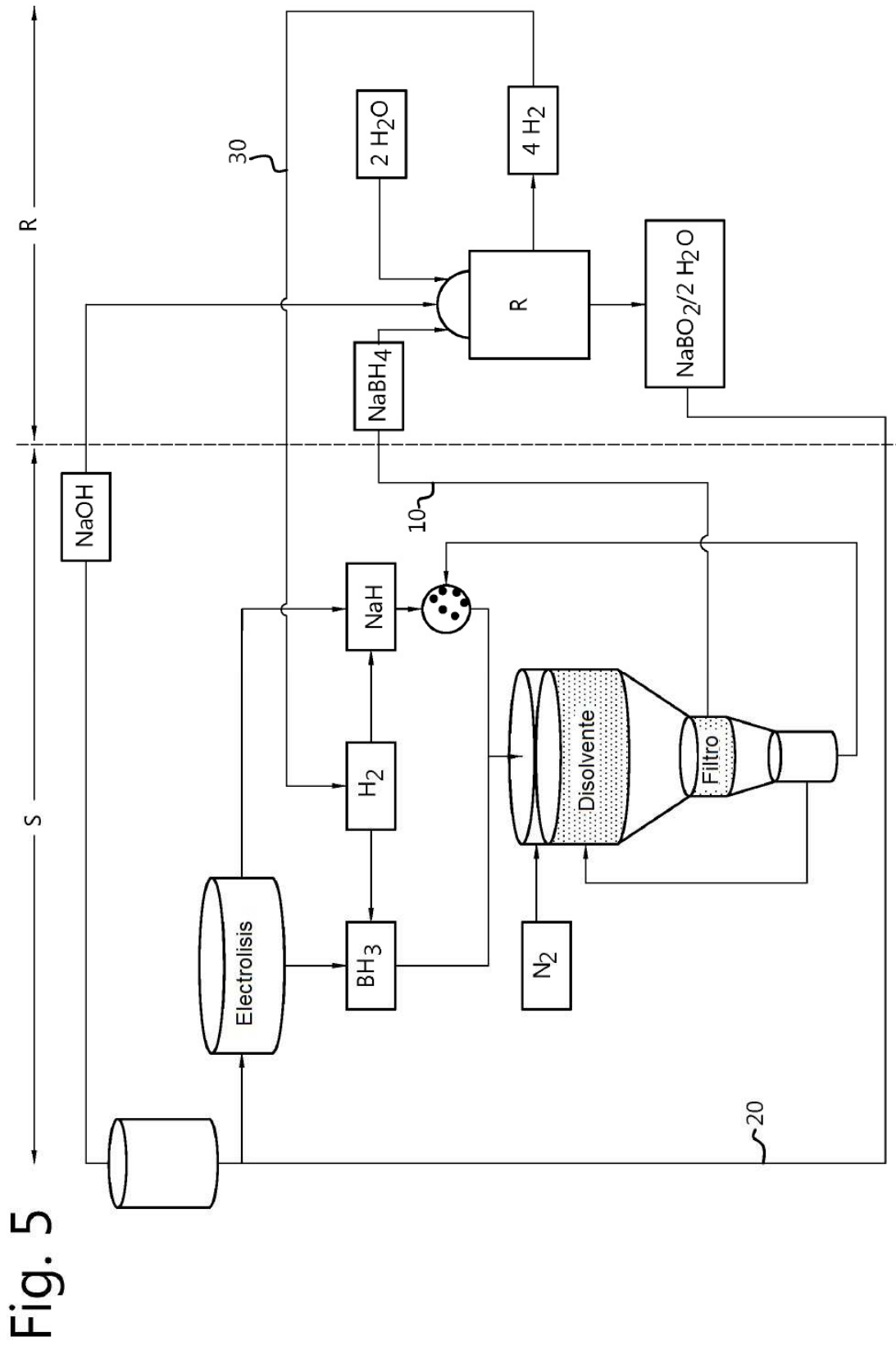


Fig. 5

Fig. 6

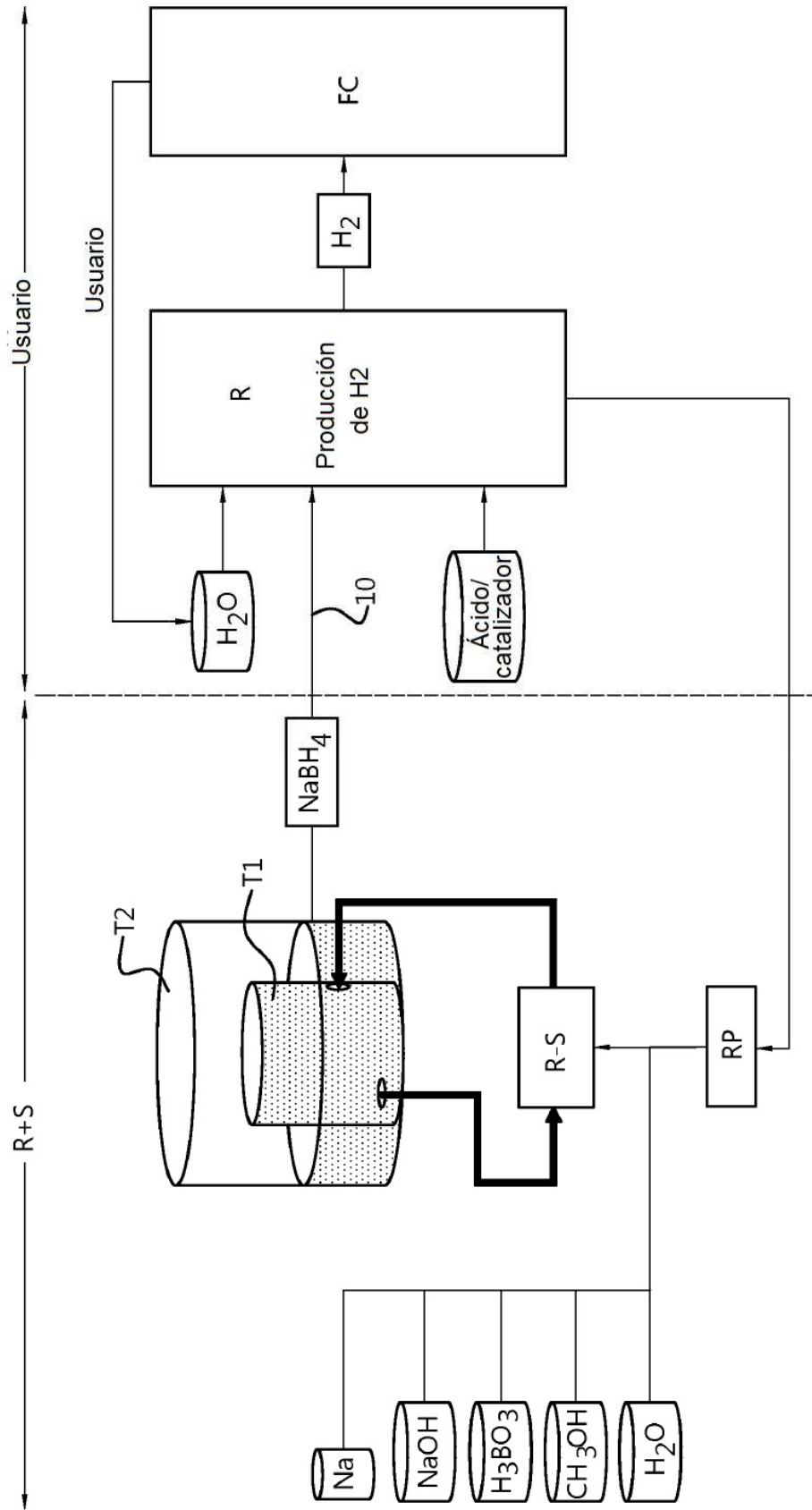


Fig. 7

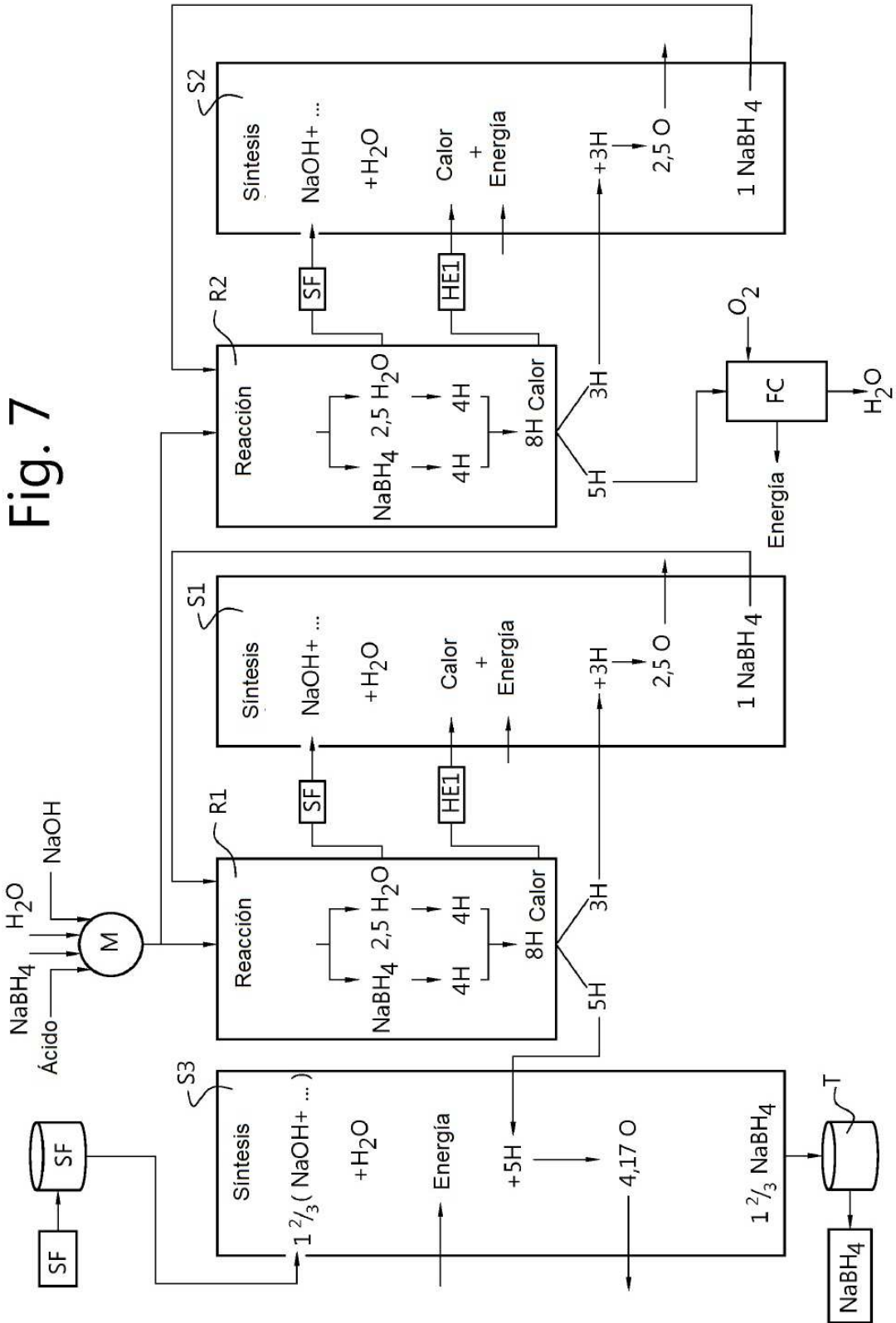


Fig. 8

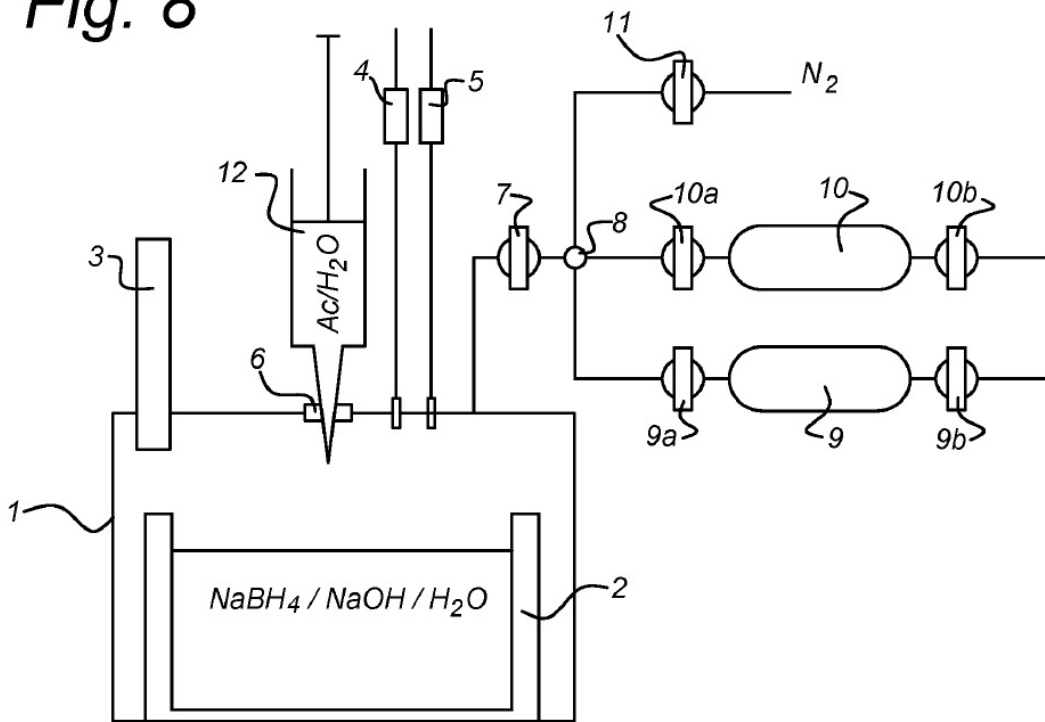


Fig. 9

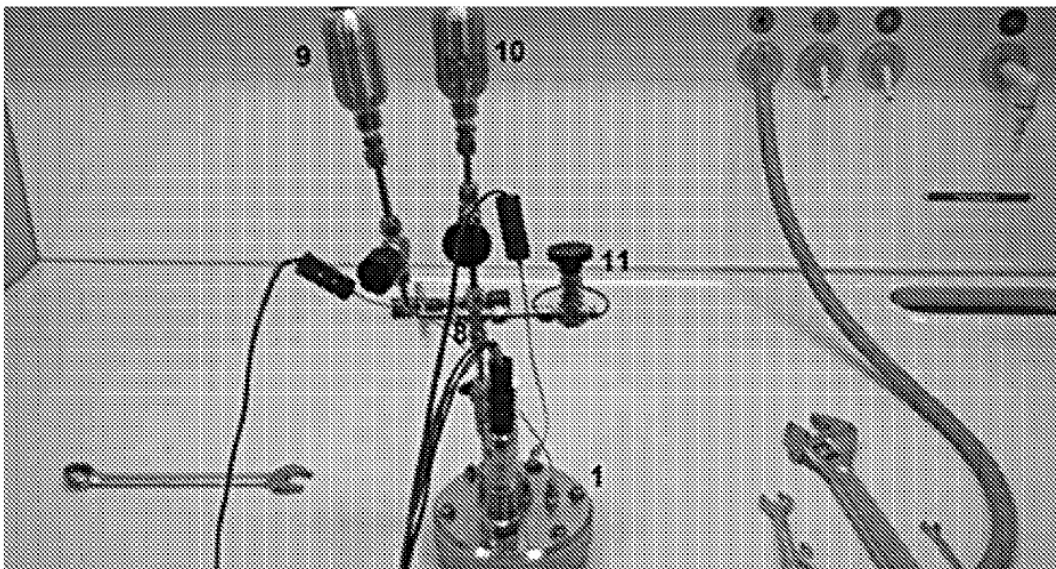


Fig. 10

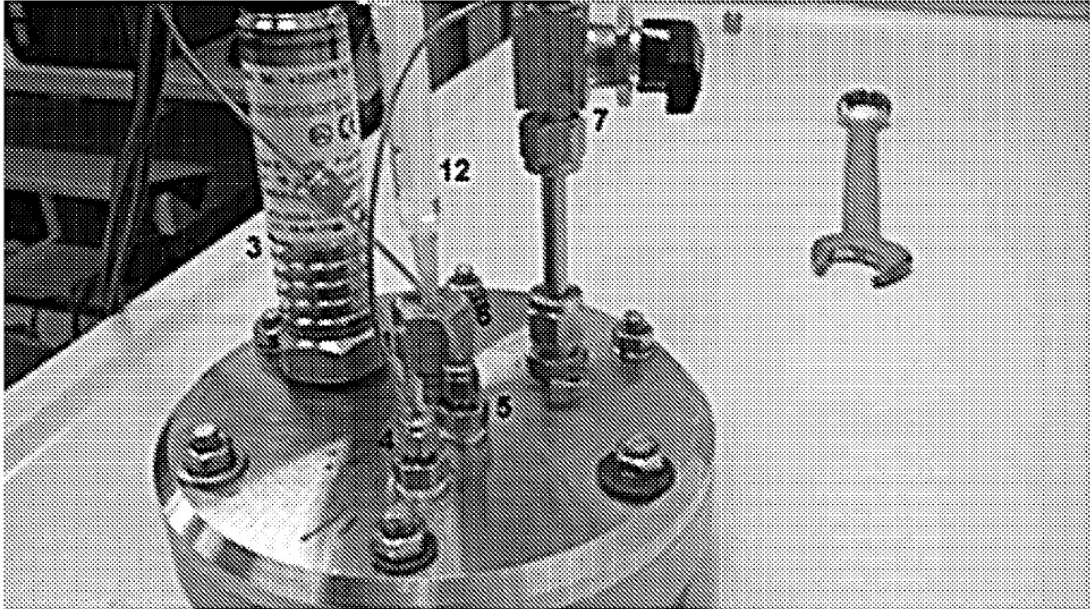


Fig. 11

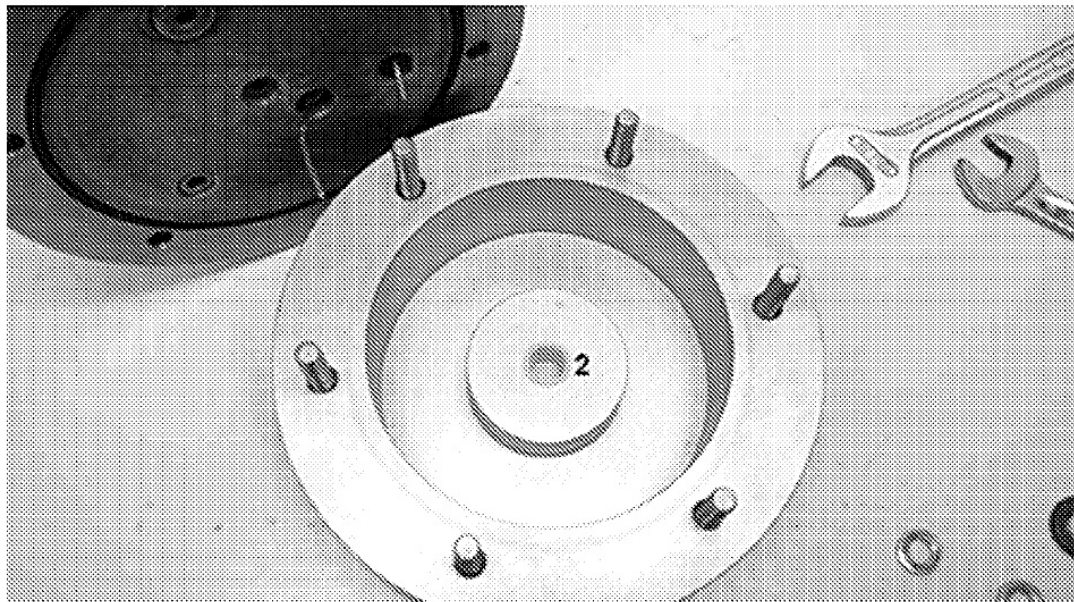


Fig. 12

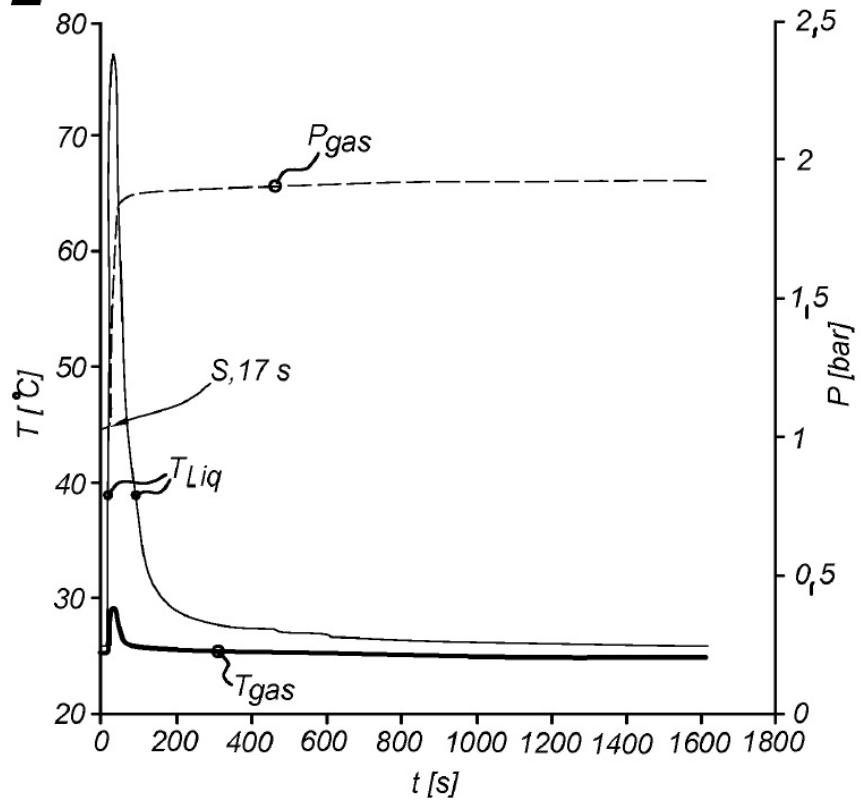


Fig. 13

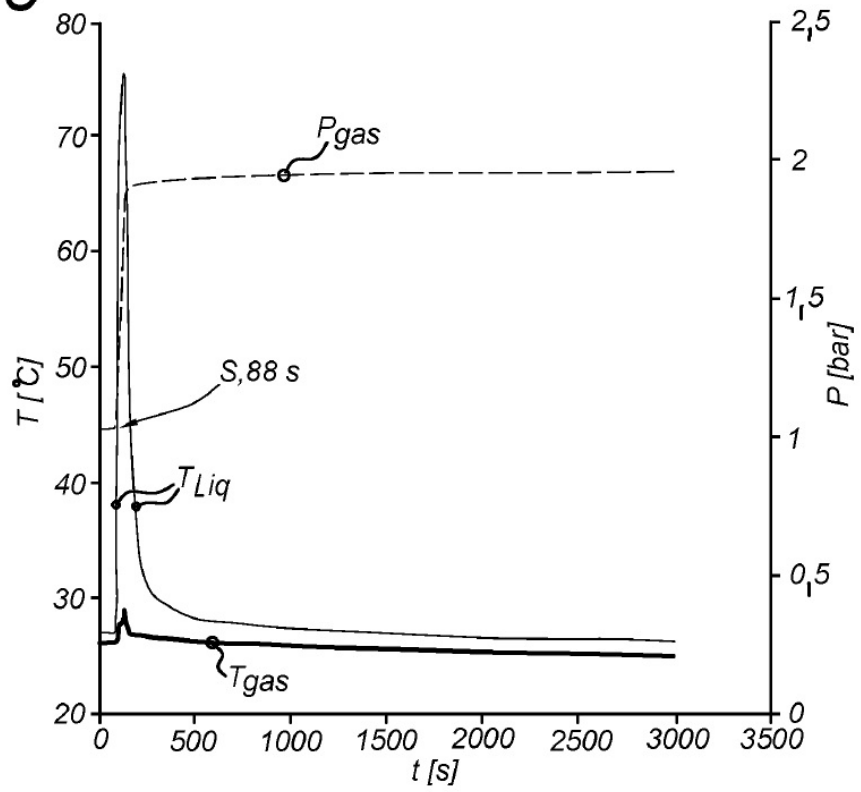


Fig. 14

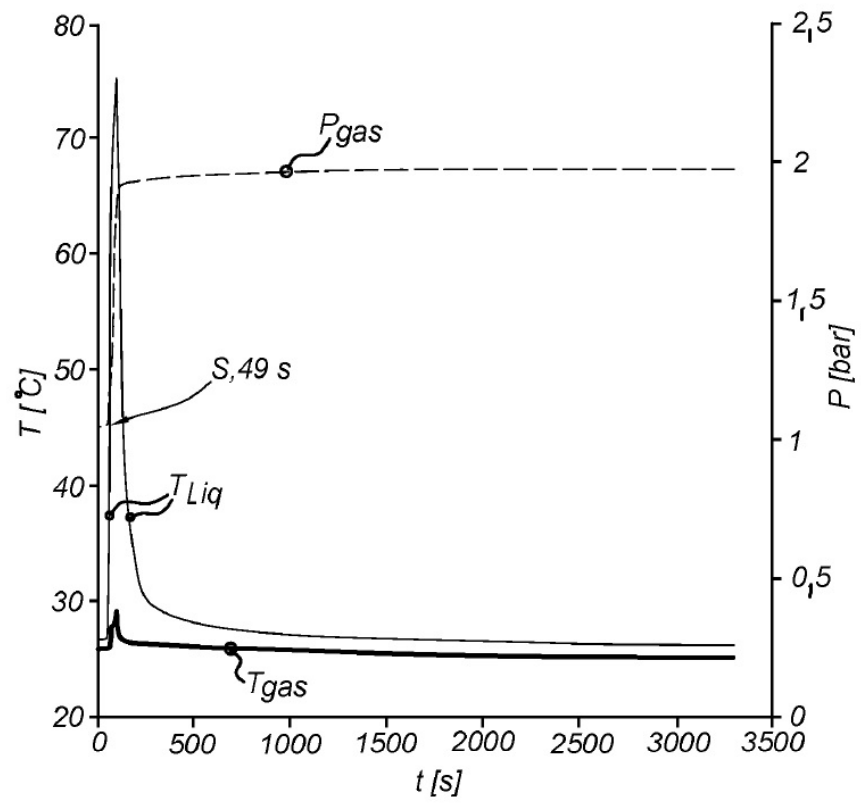


Fig. 15

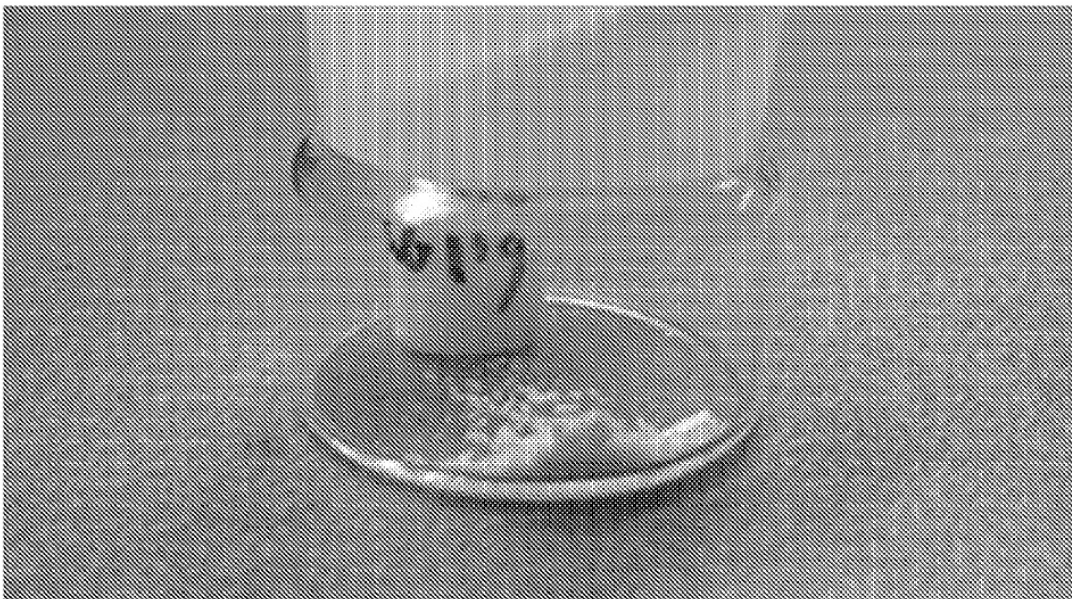


Fig. 16

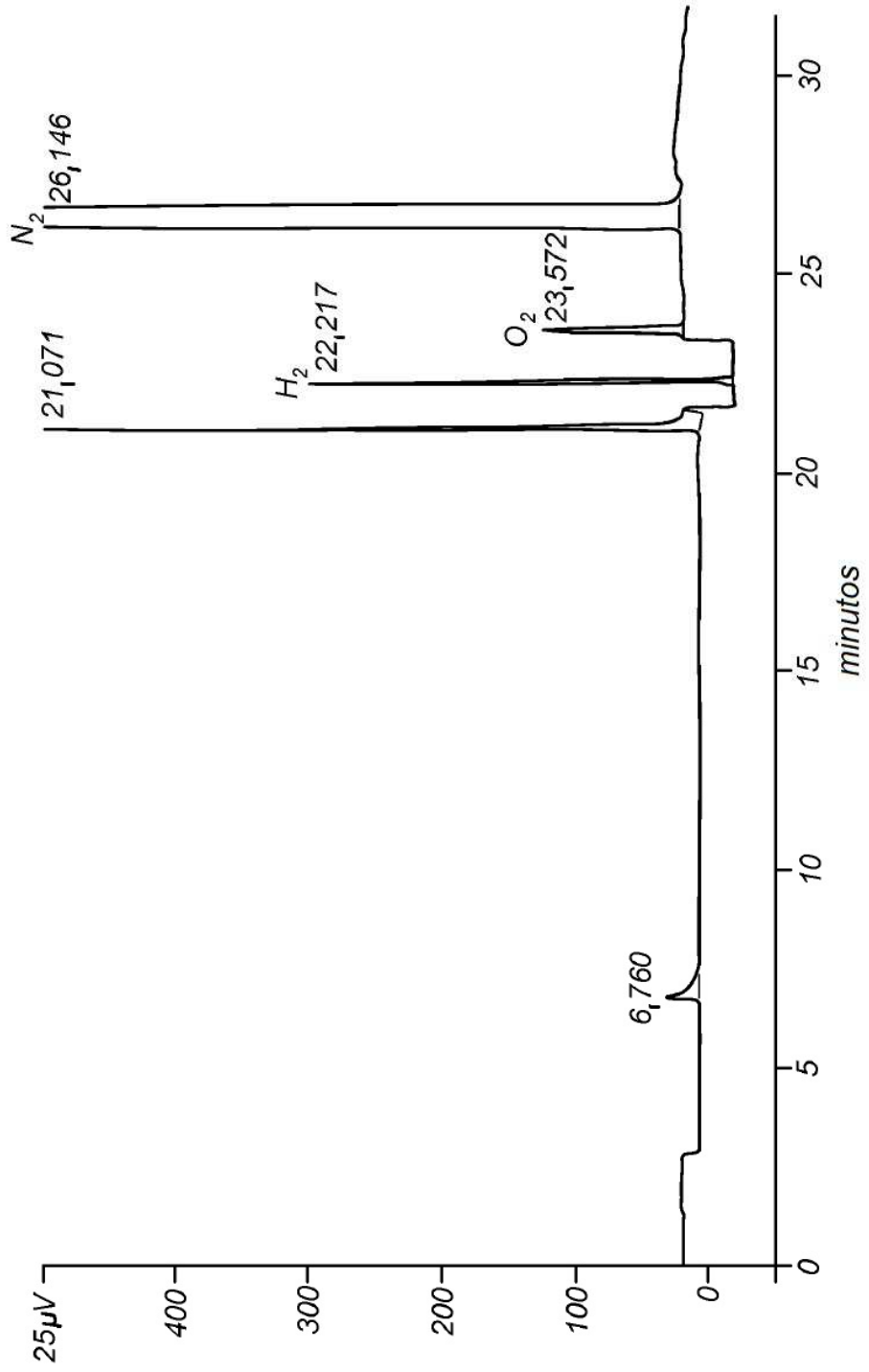


Fig. 17

