

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
10 de junio de 2010 (10.06.2010)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2010/063858 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C01B 3/08 (2006.01) **B01J 23/745** (2006.01)
B01J 27/00 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2009/000555

(22) Fecha de presentación internacional:
2 de diciembre de 2009 (02.12.2009)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P00803470
3 de diciembre de 2008 (03.12.2008) ES

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US): **UNIVERSITAT AUTONOMA DE BARCELONA** [ES/ES]; Edifici A- Campus universitari s/n, E-08193 Bellaterra, Barcelona (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **SOLER I TURU, Lluís** [ES/ES]; Edifici A- Campus universitari s/n, E-08193 Bellaterra, Barcelona (ES). **CANDELA SOTO, Angélica María** [ES/ES]; Edifici A- Campus universitari s/n, E-08193 Bellaterra, Barcelona (ES). **MACANÁS DE BENITO, Jorge** [ES/ES]; Edifici A- Campus universitari s/n, E-08193 Bellaterra, Barcelona (ES). **MUÑOZ TAPIA, María** [ES/ES]; Edifici A- Campus universitari s/n, E-08193 Bellaterra, Barcelona (ES). **CASADO GIMÉNEZ, Juan** [ES/ES]; Edifici A- Campus universitari s/n, E-08193 Bellaterra, Barcelona (ES).

(74) Mandatario: **UNIVERSITAT AUTONOMA DE BARCELONA**; Edifici A- Campus universitari s/n, E-08193 Bellaterra, Barcelona (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

- con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))
- antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))

(54) Title: METHOD FOR OBTAINING HYDROGEN

(54) Título : PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO

(57) Abstract: Method for producing hydrogen. The present invention provides a method for obtaining hydrogen gas (H₂) from the reaction of metallic aluminium (Al) in a basic aqueous medium at pH > 12. The aqueous medium comprises at least one metal salt that acts as reaction catalyst. Therefore, the present invention may be encompassed within the field of chemistry.

(57) Resumen: Procedimiento para producir hidrógeno. La presente invención proporciona un procedimiento para la obtención de hidrógeno gas (H₂) a partir de la reacción de aluminio metálico (Al) en un medio acuoso básico a pH > 12. El medio acuoso comprende al menos una sal metálica que actúa como catalizador de la reacción. Por lo tanto, la presente invención puede ser englobada dentro del campo de la química.



WO 2010/063858 A1

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO

CAMPO DE LA INVENCION

5

La presente invención proporciona un procedimiento (en adelante procedimiento de la invención) para la obtención de hidrógeno gas (H_2) a partir de la reacción de aluminio metálico (Al) en un medio acuoso básico, a $pH \geq 12$, que comprende al menos una sal metálica que actúa como catalizador de la reacción. Por lo tanto, la presente invención
10 puede ser englobada dentro del campo de la química.

ESTADO DE LA TÉCNICA

El documento WO2006072115 se refiere a un método de obtención de H_2 mediante la
15 reacción de Al con agua en presencia de un catalizador y un iniciador. El catalizador utilizado es una sal inorgánica soluble en agua seleccionada del grupo de haluros, sulfuros, sulfatos o nitratos de metales de los grupos I (alcalinos) o II (alcalinotérreos) de la tabla periódica. El catalizador utilizado se selecciona entre: cloruro sódico, cloruro potásico, nitrato potásico, nitrato de sodio o combinaciones de los mismos,
20 siendo el cloruro sódico el preferido en una proporción 1:1. Además, otros catalizadores que pueden ser empleados son alúmina, hidróxido de aluminio u óxido de aluminio, preferentemente en combinación con las sales arriba mencionadas. El pH utilizado en este documento tiene un valor cercano a neutro. Concretamente en la página 6, líneas 24-26, de este documento se comenta que el pH inicial varía entre 4 y
25 8, preferentemente en el rango 5-7. Dicho pH se mantiene cercano a neutro (4-10) durante el resto de la reacción.

El documento WO2007016779 describe un método para la preparación de un metal (entre los que se incluye el Al) microporoso para la obtención de H_2 en su reacción
30 con agua; para ello se introducen microporos combinando las partículas de metal con un agente que las deforma para producir una composición intermedia. Dicho agente se selecciona entre ácido cítrico, hielo, hielo seco, PVA, residuos orgánicos, polímeros

orgánicos de cadena corta o una sal inorgánica soluble en agua, siendo las preferidas NaCl o KCl. El valor de pH utilizado en el procedimiento descrito en este documento varía entre 4 y 10 (ver página 25: "*pH and temperature*"). Opcionalmente se pueden emplear aditivos para mejorar la reacción con agua. El aditivo utilizado optativamente es una sal de metales del grupo I (alcalinos) o II (alcalinotérreos) de la tabla periódica, 5 siendo los preferidos K, Li, Na, Ca, Mg (ver página 26: "*additives*").

El documento US2007020174 divulga la obtención de H₂ poniendo en contacto Al metálico y agua, utilizando promotores de la reacción y/o precursores de promotores 10 de la reacción. Los promotores de la reacción son compuestos químicos que incluyen uno o más hidróxidos de metales seleccionados de los grupos I (alcalinos) o II (alcalinotérreos) de la tabla periódica: hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio o mezclas de los mismos. Asimismo los precursores de promotores de la reacción son compuestos de metales seleccionados de los grupos I 15 (alcalinos) o II (alcalinotérreos) de la tabla periódica que al reaccionar con agua generan los promotores de la reacción arriba indicados. Así, los precursores de promotores de la reacción pueden ser, por ejemplo: óxido de sodio, óxido de calcio, hidruro de calcio, hidruro de sodio, hidruro de litio o mezclas de los mismos. El valor de pH seleccionado para esta reacción es menor de 12, explicando en el párrafo [0021] 20 el motivo por el cual un valor de pH superior a este no sería positivo para llevar a cabo el proceso.

El documento JP2006321701 describe la obtención de H₂ poniendo en contacto Al con agua a temperatura ambiente. La reacción es promovida por el uso de catalizadores y 25 aditivos. Los aditivos promueven la reacción de Al con el catalizador. El catalizador preferentemente es mercurio y el aditivo: ácido cítrico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico u otro agente ácido.

El documento US2003091503 describe un vehículo, cuyo motor funciona con H₂ 30 como combustible, que comprende al menos un sistema de locomoción impulsado por H₂ y un operativo generador de H₂ que sirva como suministro para el sistema de locomoción. El generador de H₂ incluye un reactor electroquímico útil para generar H₂

combustible a partir del agua, electrolitos y material que contenga metales, y un sistema que suministra dicho combustible. Según se dispone, por ejemplo, en el párrafo [0034], el catalizador utilizado está basado, al menos, en uno de los metales u óxidos de metales pertenecientes al grupo del platino y al grupo de metales de transición. Por otro lado, tal y como puede comprobarse por ejemplo en el párrafo [0051], el hidróxido sódico es utilizado en este documento como electrolito.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de H_2 a partir de la reacción de Al metálico y agua en medio básico, a $pH \geq 12$, estando dicha reacción catalizada por una sal (o mezcla de sales) de un metal (o metales).

Por lo tanto la presente invención se diferencia del documento WO2006072115 en los siguientes aspectos:

- La presente invención no utiliza iniciador.
- En el procedimiento de la presente invención se ajusta el pH a un valor ≥ 12 . En cambio el rango más amplio de valores de pH citado en WO2006072115 es 4-10.
- Las sales utilizadas como catalizador en la presente invención han sido formuladas por la combinación de los cationes y aniones más eficaces que han sido seleccionados en la presente invención de forma particularizada.

La presente invención se diferencia del documento WO2007016779 en los siguientes aspectos:

- En la presente invención no es necesario que el Al sea microporoso..
- En el procedimiento de la presente invención el pH se ajusta a un valor ≥ 12 . En cambio el rango más amplio de valores de pH citado en WO2006072115 es 4-10.

La presente invención se diferencia del documento US2007020174 en los siguientes aspectos:

- En el procedimiento de la presente invención se ajusta el pH a un valor ≥ 12 . El valor de pH seleccionado en US2007020174 es menor de 12.
- Los compuestos utilizados en la presente invención como catalizadores no son ni hidróxidos ni óxidos de metales.

La presente invención se diferencia del documento JP2006321701 en los siguientes aspectos:

- La presente invención no emplea ácidos.
- Ninguna de las sales que actúan como catalizadores en la presente invención es una sal de mercurio.

La presente invención se diferencia del documento US2003091503 en los siguientes aspectos:

- La presente invención no contempla el uso de electrolitos. El uso que se hace en la presente invención del NaOH es para conferir basicidad ($\text{pH} \geq 12$), y el experimento con NaOH sólo actúa como blanco respecto al cual se comparan los resultados de los diferentes catalizadores empleados.
- No se ha localizado en US2003091503 ninguna referencia a la influencia del valor del pH en el procedimiento descrito, siendo el pH alcalino un factor esencial en la presente invención.

El procedimiento de la invención además de diferenciarse de los documentos localizados en el estado de la técnica, por los aspectos arriba mencionados, es más efectivo, tal y como puede verse en las sucesivas tablas mostradas en la descripción de la presente invención donde se exponen los datos de velocidad máxima y rendimiento en la producción de H_2 para cada una de las sales utilizadas en la presente invención.

Por otro lado, la presente invención demuestra que la aseveración realizada en varios documentos del estado de la técnica (como por ejemplo en WO2006072115 y

WO2007016779) relativa a la posibilidad de utilizar como catalizador de la reacción de obtención de H_2 cualquier sal o compuesto de metales alcalinos o alcalinotérreos podría ser demasiado amplia y lejana de la realidad. En la presente invención queda evidenciado que cada una de las sales ensayadas tiene un comportamiento diferente, independiente y no ligado al grupo de la tabla periódica al que pertenece el metal. Cada sal tiene características físico-químicas particulares que determinan finalmente su eficacia como catalizadores. Por lo tanto ha de hacerse hincapié en que los documentos localizados en el estado de la técnica, a pesar de definir la sal preferentemente empleada (en todos los casos diferentes a las empleadas en la presente invención), aseveran y siembran el prejuicio relativo a que cualquier sal de metales alcalinos o alcalinotérreos puede ser eficazmente utilizada como catalizador de la reacción de obtención de H_2 a partir de Al metálico y agua. Dicho prejuicio queda disipado en la presente invención ya que, algunas de las sales ensayadas, como por ejemplo el $CaCl_2$, presentaron efectos inhibitorios sobre la reacción de producción de H_2 .

Estos hechos demuestran que la elección particularizada de las sales que trabajan como catalizadores de forma eficaz no es un proceso trivial y requiere un exhaustivo proceso de cribado, tal y como se ha realizado en la presente invención. Mediante este proceso de selección, se identificaron los cationes y los aniones que forman las sales de metales más efectivas para el procedimiento de la invención y que son diferentes a las utilizadas en el estado de la técnica previo.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

25

Breve descripción de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para la obtención de H_2 a partir de la reacción de Al metálico en un medio acuoso básico ($pH \geq 12$) y de al menos una sal metálica que actúa como catalizador de la reacción. Así, el problema técnico resuelto por la presente invención se refiere a un método alternativo, y más efectivo,

30

que los localizados en el estado de la técnica de obtener H₂ gas a partir de Al metálico y agua.

La efectividad del procedimiento de la invención está basada por un lado en el valor de pH utilizado, igual o mayor que 12 (compárense a tal efecto los resultados obtenidos en los ejemplos a pH 13 y a pH 12, descritos más adelante) y, por otro lado, en el tipo de sales específicamente seleccionadas en la presente invención tras el cribado de los aniones y cationes que actúan como catalizadores de la presente reacción de producción de H₂.

10

Por lo tanto, en la presente invención se llevó a cabo la obtención de H₂ a partir de la reacción de Al metálico y agua en medio básico (pH ≥ 12), estando dicha reacción catalizada por sales formadas a partir de cationes seleccionados entre: Fe²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Ag²⁺, Na⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ o NH₄⁺ con aniones seleccionados entre: F⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, ClO₄⁻, Cl⁻ o CO₃²⁻. Ejemplos de estas sales pueden verse en las Tablas 1, 2, 3 y 5 de la presente invención.

Es conveniente aclarar que el uso que se lleva a cabo en la presente invención del NaOH no es como catalizador, sino que se emplea para conferir basicidad al medio de la reacción. Este hecho queda demostrado en las Figuras 2-5 de la presente invención donde puede verse que el blanco, respecto al cual se comparan los resultados de los diferentes catalizadores empleados, comprende hidróxido de sodio. En relación a este hecho es importante destacar que ninguno de los compuestos utilizados como catalizadores en la presente invención son hidróxidos u óxidos de metales.

25

El catalizador de la reacción entre el Al metálico y el agua puede estar formado por una única sal metálica o por una mezcla de sales metálicas que llevan a cabo un efecto sinérgico haciendo que la reacción de producción de H₂ sea más efectiva que cuando las sales actúan como catalizadores de forma independiente. Sorprendentemente, en la presente invención se evidenció que mediante la utilización como catalizador de mezclas de sales comprendidas en las Tablas 1, 2, 3 y 5 se conseguía un efecto sinérgico que desemboca en un valor de velocidad máxima (ml/min) de producción de

30

H₂ por encima (incluso en ocasiones el doble) del valor de velocidad máxima de producción de H₂ conseguido cuando las sales se utilizaban como catalizadores de forma independiente. Ejemplos de estas sales pueden verse en la Tabla 4.

- 5 Cuando el catalizador está formado por una única sal metálica, ésta es una sal formada a partir de cationes seleccionados entre: Fe²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Ag²⁺, Na⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ o NH₄⁺ con aniones seleccionados entre: F⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, ClO₄⁻, Cl⁻ o CO₃²⁻. Ejemplos de estas sales pueden verse en las Tablas 1, 2, 3 y 5.
- 10 Cuando el catalizador está formado por una mezcla de sales, dicha mezcla está formada por al menos dos sales de las presentes en las Tablas 1, 2, 3 y 5. Ejemplos de estas mezclas de sales pueden verse en la Tabla 4.

Descripción de las figuras

15

- En el procedimiento de la invención ilustrado en las figuras 2-5, el NaOH actúa como blanco frente al que se compara el resultado obtenido tras la utilización como catalizador de las sales citadas en cada figura. En cada una de las figuras 3-5 se procedió a la realización de varios experimentos consecutivos, donde se añadieron de
- 20 forma secuencial cantidades fijas de 1,0g de Al sobre el mismo medio acuoso básico con catalizador objeto de estudio.

Figura 1. Esquema del montaje experimental.

25

1. Reactor.
2. Baño termostático.
3. Termómetro.
4. Entrada de reactivos.
5. Tubo de silicona.
- 30 6. Vaso lleno de agua a temperatura ambiente.
7. Bureta invertida llena de agua.

Figura 2. Se muestran varias curvas típicas (volumen H_2 vs tiempo) de producción de H_2 a partir de 0,2 g de Al en medio acuoso con NaOH 0,1 M y distintas sales metálicas que actúan como catalizadores de la reacción. La producción de H_2 tuvo lugar rápidamente al inicio de la reacción pero se desacelera a medida que el Al se consume, siendo la curva del blanco la que muestra la menor producción de hidrógeno. Las velocidades máximas se calcularon a partir de la pendiente obtenida en la recta de regresión de los puntos iniciales de las distintas curvas de producción de hidrógeno.

Figura 3. Curvas de producción de hidrógeno para experimentos consecutivos empleando $Fe_2(SO_4)_3$ como catalizador en el medio acuoso.

Figura 4. Curvas de producción de hidrógeno para experimentos consecutivos empleando $MgCl_2$ como catalizador en el medio acuoso.

Figura 5. Curvas de producción de hidrógeno para experimentos consecutivos empleando NaF como catalizador en el medio acuoso.

Figura 6. La figura muestra la autosuficiencia térmica del proceso de la invención. Se puede observar como a partir del minuto 40 la temperatura aumenta hasta $75^\circ C$, obteniendo una velocidad de producción de hidrógeno de 100ml/min hasta alcanzar el 100% sin necesidad de calentar externamente el reactor.

Descripción detallada de la invención

Descripción del procedimiento de la invención

Tal y como se ha comentado anteriormente, la presente invención proporciona un procedimiento alternativo, rentable y eficiente para la obtención de H_2 gas. Para ello se combinó Al metálico en medio acuoso (el Al y el agua son los reactivos de la reacción de producción de H_2). El medio acuoso comprende NaOH en una concentración adecuada para ajustar el pH de la reacción a un valor ≥ 12 y una sal

metálica, o una mezcla de dichas sales, que actúa como catalizador de la reacción entre el Al metálico y el agua.

En los ejemplos se demuestra la efectividad de las sales utilizadas en la invención como catalizadores de la producción de H_2 provocando aumentos significativos de la velocidad y/o el rendimiento de producción de hidrógeno. Estos efectos se puede observar comparando las velocidades máximas respecto la velocidad máxima del experimento sin catalizadores (blanco) y también se puede observar comparando los tiempos a los cuales se alcanza el 50% de rendimiento de la reacción.

10

La combinación de todos éstos reactivos permitió la obtención de H_2 con elevadas velocidades de producción y rendimientos del 100% en la mayoría de los experimentos realizados. Paralelamente, también se obtuvo hidróxido de aluminio como subproducto de la reacción.

15

Cuantificación de la velocidad y rendimiento de la reacción

Para cuantificar la velocidad y el rendimiento de producción de H_2 se utilizó el montaje experimental representado esquemáticamente en la Figura 1. Los reactivos se añadieron a un reactor de vidrio Pyrex de 100 ml que contenía 75 ml del medio acuoso de trabajo. El reactor se calentaba en un baño de agua termostatzado para mantener una temperatura constante de 75°C. Las reacciones de producción de H_2 empezaban en el momento que el Al sólido entró en contacto con el medio acuoso que comprendía NaOH y una sal metálica, o una mezcla de dichas sales, que actuó como catalizador de la reacción. Las sales podían encontrarse en disolución o formando una suspensión en el medio acuoso. Dicho medio acuoso se ajustó a $pH \geq 12$ antes de empezar los experimentos, para favorecer la corrosión del Al. Una vez iniciada la corrosión del Al, el hidrógeno producido salió del reactor a través de un tubo de silicona de 40 cm de longitud y 8 mm de diámetro interno, pasó a través de un baño de agua a temperatura ambiente para condensar el vapor de agua presente en el gas emanado, y finalmente se recogió en una bureta invertida para medir el volumen de H_2 resultante.

Según el tipo de experimento, se emplearon distintas cantidades de Al en polvo. En los experimentos realizados con el fin de evaluar el efecto sobre la producción de H_2 de los distintos aditivos químicos considerados, se emplearon 0.2g de aluminio en polvo ($<44 \mu m$ diámetro, pureza 99.7%). Por otro lado, se realizaron adiciones sucesivas de 1.0g del mismo aluminio en polvo en todos los experimentos consecutivos realizados para estudiar la eficiencia del proceso.

Efecto de los cationes

A partir de los resultados mostrados en las Tabla 1 y 2 se puede concluir que la presencia de cationes como Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ag^{2+} , Na^+ , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} o NH_4^+ puede provocar aumentos significativos de la velocidad de corrosión del aluminio y, consiguientemente, de la velocidad de producción de H_2 . Estos efectos se pueden observar comparando los valores de las velocidades máximas en presencia de las diferentes sales metálicas respecto la velocidad máxima del experimento sin sales (blanco). Además, dicho efecto se puede observar comparando los tiempos a los cuales se alcanza el 50% de rendimiento de la reacción.

Para el caso concreto del Fe^{3+} , se demuestra el efecto de dicho catión mediante la comparación de los experimentos donde se añade $FeCl_3$ o $NaCl$, obteniendo velocidades máximas de 284 ml H_2 /min y 226ml H_2 /min respectivamente (ver tablas 1 y 2). Comparando los experimentos Na_2SO_4 respecto $Fe_2(SO_4)_3$ también se puede observar que la presencia del catión Fe^{3+} y/o del anión sulfato provocan un aumento significativo de la velocidad de corrosión del aluminio y, consiguientemente, de la velocidad de producción de H_2 . Este efecto positivo sobre la producción de H_2 se puede observar comparando las velocidades máximas de ambos experimentos respecto al blanco y también se puede observar comparando los tiempos a los cuales se alcanza el 50% de rendimiento de la reacción. En todos los casos donde se emplea Fe^{3+} como promotor de la reacción, el rendimiento alcanzado es del 100%. En cambio, en los casos del Fe^{2+} o Ag^+ , no se puede descartar un efecto sinérgico del anión SO_4^{2-} , puesto que en la mayoría de los experimentos donde se emplean sales con sulfato

(exceptuando CuSO_4 y ZnSO_4) las velocidades máximas de producción de H_2 mejoran los resultados obtenidos empleando NaOH 0,1M sin añadir ninguna sal.

- Sin embargo, a partir de los resultados experimentales que se muestran en la Tabla 1
- 5 también se observa que los cationes como Ni^{2+} , Pb^{2+} o Ca^{2+} pueden actuar como inhibidores del proceso de producción de H_2 . Este hecho confirma la importancia de la elección particularizada del anión y el catión que finalmente formará la sal que actúa como catalizador.
- 10 Comparando los resultados experimentales obtenidos para MgCl_2 y CaCl_2 , y ambos con el blanco, (ver Tabla 1), se puede afirmar que la presencia del catión Mg^{2+} provoca un aumento significativo de la velocidad de corrosión del aluminio y, consiguientemente, de la velocidad de producción de H_2 . La comparación de las velocidades máximas de producción de H_2 entre estos tres experimentos muestra
- 15 claramente que el uso del catión Ca^{2+} inhibe la producción de H_2 , obteniendo una velocidad máxima incluso inferior a la del blanco.

Efecto de los aniones

- 20 A partir de los datos experimentales expuestos en la Tabla 2 se puede enunciar que la presencia de aniones como F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ClO_4^- , Cl^- o CO_3^{2-} provoca incrementos significativos de la velocidad de producción de H_2 . Igual que en el caso anterior, estos efectos se pueden observar comparando la velocidad máxima del experimento sin aditivos (blanco) respecto las velocidades máximas obtenidas utilizando aniones en el
- 25 medio acuoso y también se puede observar comparando los tiempos a los cuales se alcanza el 50% de rendimiento de la reacción de producción de H_2 .

- Para el caso concreto del anión F^- , una comparación de los experimentos empleando NaCl y NaF , y ambos con el blanco, (ver Tabla 2) demuestra que la presencia del
- 30 anión F^- en la solución de trabajo provoca un aumento significativo de la velocidad de corrosión del aluminio y su efecto positivo sobre la producción de H_2 es muy superior al experimento en presencia de Cl^- . Sin embargo, una comparación de los resultados

obtenidos con NaBr y con el blanco (ver Tabla 2) demuestra que el uso del anión Br⁻ inhibe la producción de H₂. Así pues, se puede concluir que cada haluro presenta un efecto diferente sobre la producción de H₂ debido a sus diferentes propiedades físico-químicas.

5

Eficiencia del proceso en experimentos consecutivos

En la presente invención además se demuestra la eficiencia del procedimiento de la invención en etapas consecutivas de producción de H₂. En la Tabla 3 se muestran los resultados experimentales obtenidos en una serie de experimentos realizada con el objetivo de evaluar la eficiencia del proceso empleando catalizadores durante experimentos consecutivos de producción de H₂.

Tal como se puede apreciar en la Tabla 3, y en las Figuras 3, 4 y 5, la eficiencia del proceso en presencia de catalizadores se mantiene durante las etapas consecutivas de producción de H₂, mejorando en todos los casos la velocidad de producción de H₂ alcanzada en el experimento en ausencia de catalizadores (blanco NaOH 0,1M). También cabe destacar los bajos tiempos a los que se alcanza el 100% del rendimiento de la reacción de producción de H₂, si se comparan con el tiempo final que requirió el blanco para alcanzar un rendimiento del 100%, de más de 8 horas y media.

Eficiencia autotérmica del proceso

Por otro lado el proceso de la presente invención se demostró autotérmico, lo que permite prescindir del calentamiento exterior del reactor donde se lleva a cabo la reacción de producción de H₂, obteniendo rendimientos del 100%. Concretamente, se añadieron al reactor 1,000g Al, 0,457g NaOH y 0577g Fe₂(SO₄)₃·9H₂O y a continuación se añadió agua a 25°C a una velocidad de 3ml/min (1gota/segundo aproximadamente), durante 1,5 min, utilizando un embudo de presión compensada acoplado al reactor. Este procedimiento experimental permitió obtener una solución inicial de NaOH de concentración muy elevada que en contacto con el aluminio provoca el inicio de la reacción exotérmica de producción de hidrógeno, calentando la

25

30

solución contenida en el reactor. Mediante la variación del flujo de agua añadida al reactor es posible regular la temperatura de reacción, evitando que la solución de trabajo supere los 100°C. En la figura 6 se puede observar como a partir del minuto 40 la temperatura aumenta hasta 75°C, obteniendo una velocidad de producción de hidrógeno de 100ml/min hasta alcanzar el 100% sin necesidad de calentar externamente el reactor.

Efecto sinérgico de la combinación de sales iónicas

- Además, en la presente invención se evidenció que la combinación de sales de metales de las Tablas 1 y 2 daba lugar a un efecto catalítico sinérgico, mayor al efecto conseguido cuando las sales se utilizaban como catalizadores pero de forma independiente.
- A partir de los resultados mostrados en la Tabla 4 se puede concluir que la presencia combinada del catión Fe^{3+} y de los aniones sulfato y fosfato provocan un aumento muy importante de la velocidad de corrosión del aluminio y, consiguientemente, de la velocidad de producción de hidrógeno. Este efecto positivo inesperado consigue duplicar las velocidades máximas obtenidas en los experimentos realizados con las sales de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y Na_3PO_4 por separado (ver Tablas 1 y 2).

Aunque en una cuantía menor, los resultados obtenidos mediante la combinación de Fe^{3+} y de los aniones sulfato y perclorato también mejora los resultados obtenidos en experimentos empleando las distintas sales por separado.

Los ejemplos que se exponen a continuación tienen el objetivo de ilustrar la invención sin limitar el alcance de la misma.

EJEMPLOS

Ejemplo 1. Efecto catalizador de sales no sódicas. El pH de la reacción fue ajustado a un valor de 13,0 mediante la adición de NaOH, las concentraciones de las sales fueron

de 10^{-2} M (excepto el ZnSO_4 , que fue 0,1 M), la temperatura fue de 75°C y se añadieron 0.2 g Al en polvo en el reactor. Los resultados obtenidos se observan en la Tabla 1. Los efectos catalíticos de MgCl_2 y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ se muestran en la Figura 2.

5

Tabla 1

Sal	Velocidad máxima (ml/min)	Rendimiento (%)	Tiempo final (min)	pH final	Tiempo R=50% (min)
Blanco (NaOH 0,1M)	204	100	2,63	12,4	0,72
MgCl_2	312	100	1,52	12,8	0,50
$\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$	309	100	1,40	12,9	0,48
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	300	100	1,63	12,6	0,49
FeCl_3	284	100	1,48	12,8	1,02
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$	253	100	1,81	12,9	0,60
Ag_2SO_4	248	100	2,36	12,8	0,62
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	248	88	5,38	12,6	0,63
K_2CO_3	224	100	2,43	12,8	0,68
CuSO_4	220	100	3,18	12,8	0,66
ZnSO_4	233	100	9,91	12,8	0,70
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	189	88	35,3	12,5	0,80
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	187	88	3,60	12,8	1,03
CaCl_2	146	100	3,30	12,7	0,96

Ejemplo 2. Efecto catalizador de las sales sódicas. El pH de la reacción fue ajustado a un valor de 13,0 mediante la adición de NaOH, las concentraciones de las sales fueron de 10^{-2} M, la temperatura fue de 75°C y se añadieron 0,2 g Al en polvo en el reactor. Los resultados obtenidos se observan en la Tabla 2. El efecto catalítico de NaF se muestra en la Figura 2.

Tabla 2

Sal	Velocidad máxima (ml/min)	Rendimiento (%)	Tiempo final (min)	pH final	Tiempo R=50% (min)
Blanco (NaOH 0,1M)	204	100	2,63	12,4	0,72
NaF	390	100	1,22	13,1	0,38
Na ₂ SO ₄	289	100	1,65	12,8	0,55
Na ₃ PO ₄	258	100	2,25	12,8	0,55
NaClO ₄	252	100	2,08	12,8	0,60
NaCl	226	100	2,60	13,0	0,63
NaBr	150	97	30	12,3	1,03

Ejemplo 3. Eficiencia del proceso en etapas consecutivas. La primera etapa de todos los experimentos se realizó ajustando el pH a un valor de 13,0 mediante NaOH. Todas las concentraciones de sales fueron 10^{-2} M. La temperatura fue de 75°C y se añadió 1.0 g Al en polvo en el reactor para cada una de las etapas realizadas. Los resultados se observan en la Tabla 3 y en las figuras 3, 4 y 5.

Tabla 3

Sal	Etapas	Velocidad máxima (ml/min)	Rendimiento (%)	Tiempo final (min)	pH final	Tiempo R=50% (min)
Blanco NaOH 0.1M	1ª	592	99	524	12.9	34.2
NaF	1ª	2549	100	6.9	13.0	0.28
NaF	2ª	1290	100	14.1	13.1	1.00
MgCl ₂	1ª	2285	100	2.0	13.1	0.30
MgCl ₂	2ª	806	100	2.0	12.3	0.81
Fe ₂ (SO ₄) ₃	1ª	2871	100	4.2	13.1	0.25
Fe ₂ (SO ₄) ₃	2ª	1187	100	4.2	13.2	1.26
Fe ₂ (SO ₄) ₃	3ª	872	100	3.0	13.1	1.30
Fe ₂ (SO ₄) ₃	4ª	836	100	3.6	13.2	1.65

Ejemplo 4. Efecto catalizador sinérgico llevado a cabo por mezclas de sales. Todos los experimentos se realizaron ajustando el pH a un valor de 13,0 mediante NaOH. Todas las concentraciones de sales fueron 10^{-2} M. La temperatura fue de 75°C y se añadieron 0,2 g de Al en polvo en el reactor. Los resultados se observan en la Tabla 4.

Tabla 4

Sal	Velocidad máxima (ml/min)	Rendimiento (%)	Tiempo final (min)	pH final	Tiempo R=50% (min)
$\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 + \text{NaClO}_4$	322	100	1,58	12,8	0,45
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_3\text{PO}_4$	666	100	1,11	13,0	0,26

Ejemplo 5. Efecto de las sales a pH=12. En este ejemplo los experimentos se realizaron,ajustando el pH a 12,0 mediante NaOH. Todas las concentraciones de sales fueron 10^{-2} M. La temperatura fue de 75°C y se añadieron 0,2 g Al en polvo en el reactor. Los resultados se observan en la Tabla 5.

5

Tabla 5

Sal	Velocidad máxima (ml/min)	Rendimiento (%)	Tiempo final (min)	pH final	Tiempo R=50% (min)
Blanco (NaOH 0,01M)	22	26	70	11,2	--
MgCl ₂	37	77	60	11,5	8
Fe ₂ (SO ₄) ₃	30	81	160	11,6	79
NaClO ₄	27	22	30	10,9	--
K ₂ CO ₃	22	40	70	10,8	--

REIVINDICACIONES

1. Método para la obtención de hidrógeno gas poniendo en contacto aluminio metálico, agua y al menos una sal catalítica, caracterizado porque el medio de la reacción es ajustado a $\text{pH} \geq 12$.
2. Método, según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador utilizado es una sal metálica formada a partir de cationes seleccionados entre: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ag^{2+} , Na^{+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} o NH_4^{+} .
3. Método, según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador utilizado es una sal metálica formada a partir de aniones seleccionados entre: F^{-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ClO_4^{-} , Cl^{-} o CO_3^{2-} .
4. Método, según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador utilizado es una sal seleccionada entre: MgCl_2 , $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, Ag_2SO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, K_2CO_3 , CuSO_4 , ZnSO_4 , NaF , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 o NaClO_4 .
5. Método, según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador utilizado está formado por una mezcla de al menos dos sales formadas a partir de la combinación de cationes seleccionados entre: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ag^{2+} , Na^{+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} o NH_4^{+} con aniones seleccionados entre: F^{-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ClO_4^{-} , Cl^{-} o CO_3^{2-} .
6. Método, según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador está formado por una mezcla de sales seleccionadas entre: $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 + \text{NaClO}_4$ o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_3\text{PO}_4$.

7. Método, según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de obtención de hidrógeno es autotérmica y puede iniciarse sin un aporte externo de calor.
- 5 8. Catalizador que comprende una mezcla de al menos dos sales seleccionadas entre: MgCl_2 , $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, Ag_2SO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, K_2CO_3 , CuSO_4 , ZnSO_4 , NaF , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 o NaClO_4 .
- 10 9. Catalizador, según la reivindicación 8, caracterizado porque la mezcla de sales se selecciona entre: $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 + \text{NaClO}_4$ o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_3\text{PO}_4$.
10. Uso del catalizador de las reivindicaciones 4, 8 y/o 9 para la obtención de hidrógeno gas a partir de aluminio metálico y agua en un medio de reacción a $\text{pH} \geq 12$.

1/3

FIG. 1

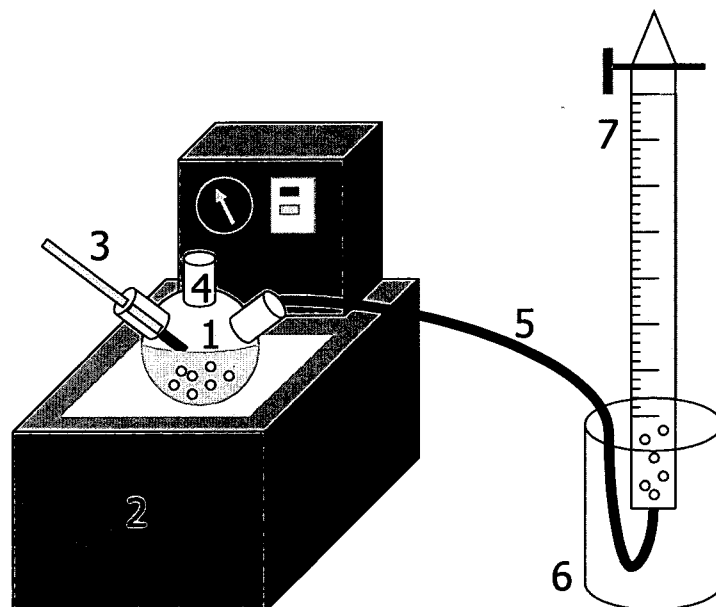
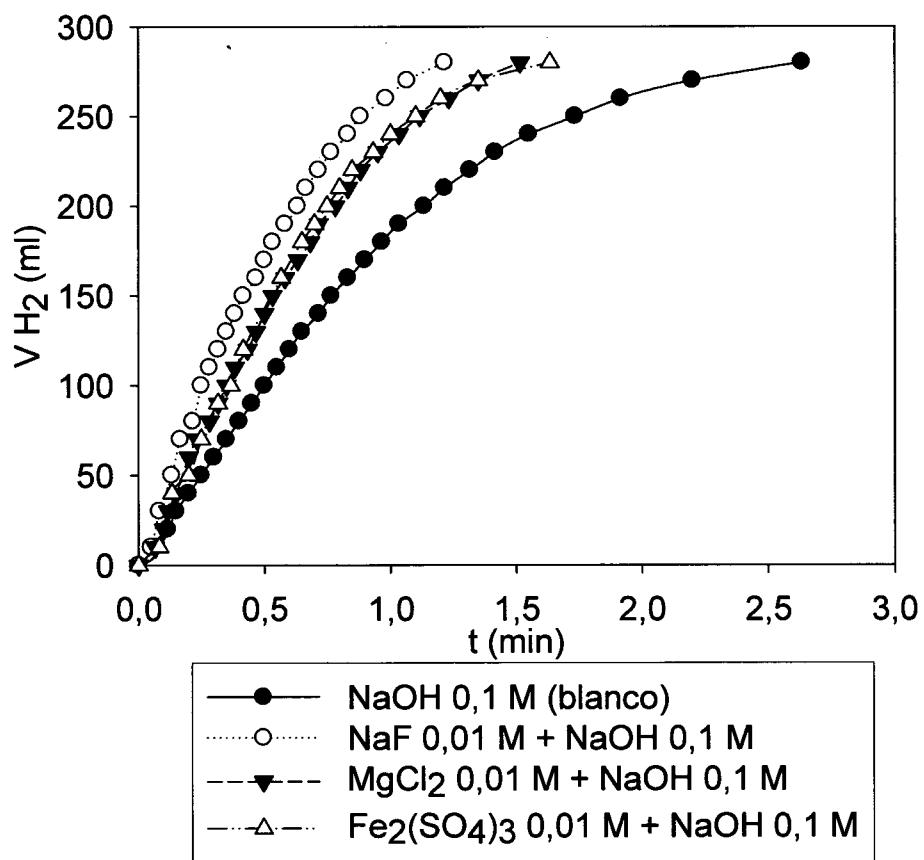


FIG. 2



2/3

FIG. 3

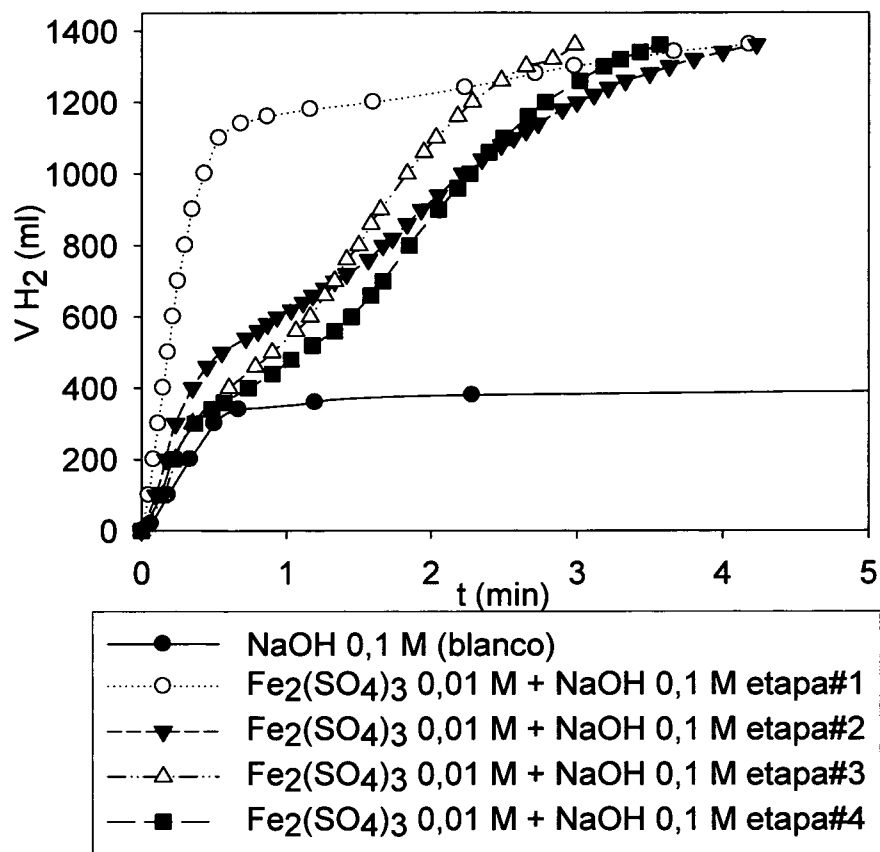
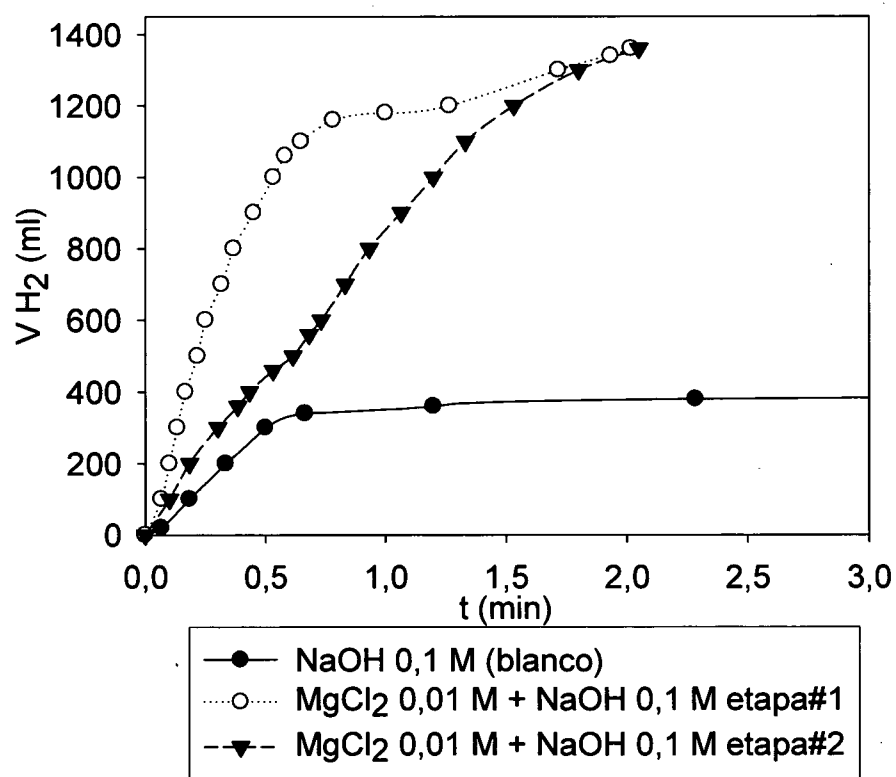


FIG. 4



3/3

FIG.5

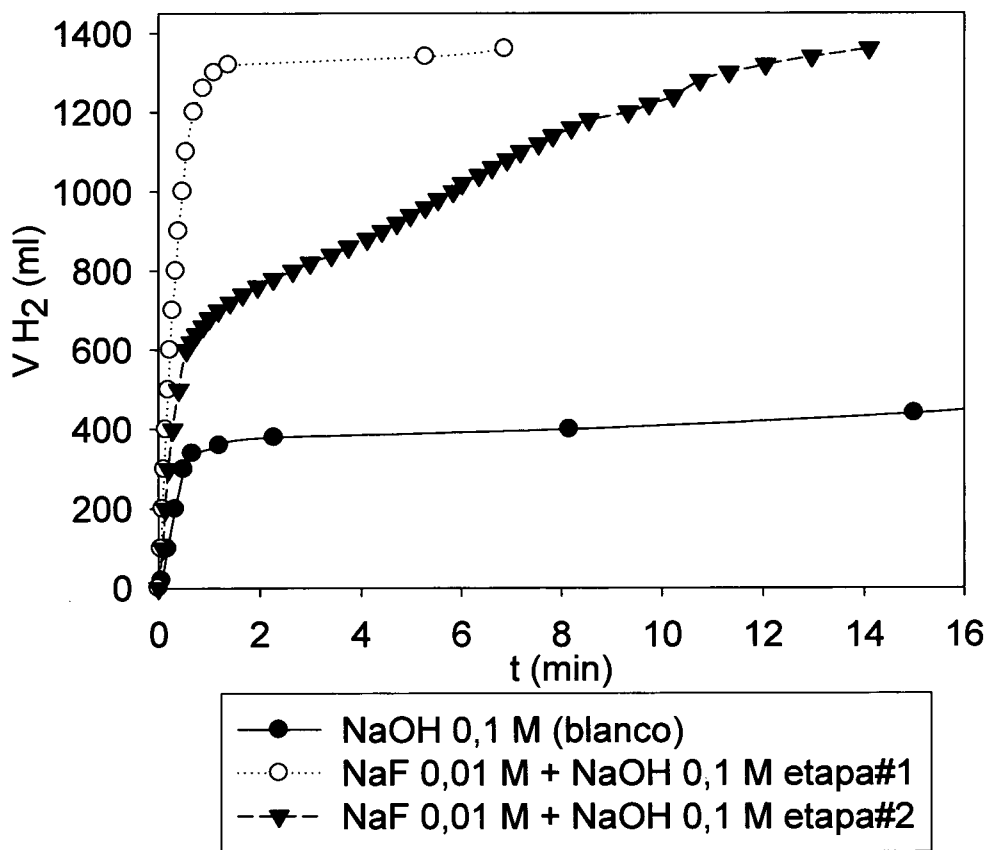
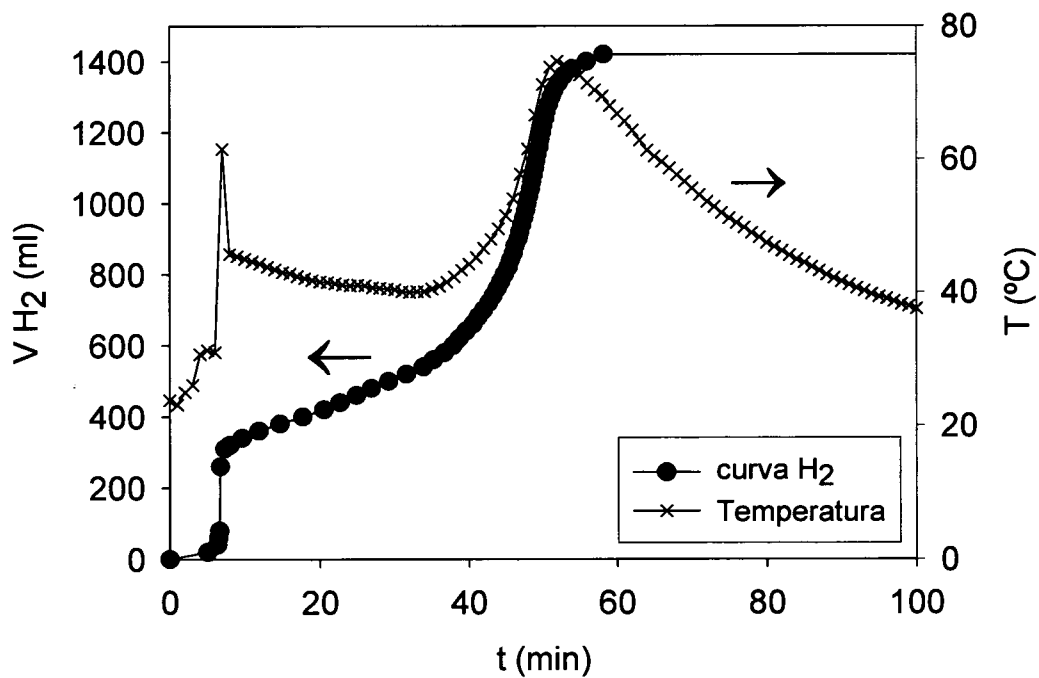


FIG.6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2009/000555

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

see extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C02B, B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INVENES,EPODOC,WPI,XPESP,NPL,ISI-WEB

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2005232837 A1 (TROCZYNSKI ET AL.) 20.10.2005, paragraphs [20],[62],[107-111].	1-3,5,7
Y	WO 0214213 A2 (THE UNIVERSITY OF BRITISH COLUMBIA) 21.02.2002, page 18, line 10 - page 20, line 14; figure 3.	1-3,5,7
A	US 2008260632 A1 (ANAND) 23.10.2008, paragraphs [14-24].	1-10
A	US 2007217972 A1 (GREENBERG et al.) 20.09.2007, paragraphs [17],[32],[36].	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 March 2010 (30.03.2010)

Date of mailing of the international search report

(14/04/2010)

Name and mailing address of the ISA/
O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.

Facsimile No. 34 91 3495304

Authorized officer

V. Balmaseda Valencia

Telephone No. +34 91 349 30 48

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 2009/000555

C (continuation).

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1829820 A1 (SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CARBUROS METÁLICOS, S.A.) 05.09.2007, paragraphs [30-49]; example 5.	1-10
A	WANG, H.Z. ET AL. "A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys" Renewable and Sustainable Energy Reviews 11-03-2008[online] Vol.13 pages 845-853; paragraph 4.1	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/ ES 2009/000555

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005232837 A	20.10.2005	WO 2005097670 A EP 1758815 A US 2008317665 A	20.10.2005 07.03.2007 25.12.2008
WO 0214213 A	21.02.2002	CA 2418823 A AU 7952301 A US 2002048548 A US 6582676 B US 6440385 B EP 1311456 A CN 1469841 A CN 1272236 C JP 2004505879 T HK 1062288 A	21.02.2002 25.02.2002 25.04.2002 24.06.2003 27.08.2002 21.05.2003 21.01.2004 30.08.2006 26.02.2004 27.04.2007
US 2008260632 A	23.10.2008	WO 2008027524 A	06.03.2008
US 2007217972 A	20.09.2007	WO 2007089549 A	09.08.2007
EP 1829820 A	05.09.2007	US 2007202037 A	30.08.2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2009/000555

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 3/08 (2006.01)

B01J 27/00 (2006.01)

B01J 23/745 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ ES 2009/000555

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver hoja adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C02B, B01J

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, ISI-WEB

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
Y	US 2005232837 A1 (TROCZYNSKI ET AL.) 20.10.2005, párrafos [20],[62],[107-111].	1-3,5,7
Y	WO 0214213 A2 (THE UNIVERSITY OF BRITISH COLUMBIA) 21.02.2002, página 18, línea 10 - página 20, línea 14; figura 3.	1-3,5,7
A	US 2008260632 A1 (ANAND) 23.10.2008, párrafos [14-24].	1-10
A	US 2007217972 A1 (GREENBERG et al.) 20.09.2007, párrafos [17],[32],[36].	1-10

☒ En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

30 Marzo 2010 (30.03.2010)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

14-ABRIL-2010 (14/04/2010)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.
N° de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado

V. Balmaseda Valencia

N° de teléfono +34 91 349 30 48

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ES 2009/000555

C (continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
A	EP 1829820 A1 (SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CARBUROS METÁLICOS, S.A.) 05.09.2007, párrafos [30-49]; ejemplo 5.	1-10
A	WANG, H.Z. ET AL. "A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys" Renewable and Sustainable Energy Reviews 11-03-2008[online] Vol.13 páginas 845-853; apartado 4.1	1-10

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/ES 2009/000555

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
US 2005232837 A	20.10.2005	WO 2005097670 A EP 1758815 A US 2008317665 A	20.10.2005 07.03.2007 25.12.2008
WO 0214213 A	21.02.2002	CA 2418823 A AU 7952301 A US 2002048548 A US 6582676 B US 6440385 B EP 1311456 A CN 1469841 A CN 1272236 C JP 2004505879 T HK 1062288 A	21.02.2002 25.02.2002 25.04.2002 24.06.2003 27.08.2002 21.05.2003 21.01.2004 30.08.2006 26.02.2004 27.04.2007
US 2008260632 A	23.10.2008	WO 2008027524 A	06.03.2008
US 2007217972 A	20.09.2007	WO 2007089549 A	09.08.2007
EP 1829820 A	05.09.2007	US 2007202037 A	30.08.2007

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B 3/08 (2006.01)

B01J 27/00 (2006.01)

B01J 23/745 (2006.01)