

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 531**

51 Int. Cl.:

**C01B 3/06**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2011 E 11703460 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.12.2014 EP 2536658**

54 Título: **Procedimiento catalizado por un óxido de fosfina para la producción de hidrógeno a partir de derivados sililados como portadores de hidrógeno**

30 Prioridad:

**15.02.2010 US 304595 P**

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

**17.03.2015**

73 Titular/es:

**UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE (50.0%)**

**58, boulevard Charles Livon**

**13007 Marseille, FR y**

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE (CNRS) (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BRUNEL, JEAN-MICHEL**

74 Agente/Representante:

**PONTI SALES, Adelaida**

**ES 2 531 531 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento catalizado por un óxido de fosfina para la producción de hidrógeno a partir de derivados sililados como portadores de hidrógeno

5

**[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento experimental catalizado por un óxido de fosfina para la producción de hidrógeno, en particular a partir de derivados sililados como portadores de hidrógeno.

10

**[0002]** La capacidad para producir y almacenar hidrógeno de manera eficiente, económica y segura, es uno de los retos a superar para hacer que el hidrógeno sea una fuente económica de energía. Se han descrito limitaciones en la comercialización actual de pilas de combustible, y motores de combustión interna alimentados con hidrógeno.

15

**[0003]** Las metodologías de almacenamiento de hidrógeno abarcan muchas estrategias, incluyendo altas presiones y criogenia, pero por lo general se centran en compuestos químicos que liberan de forma reversible  $H_2$  al calentarse. El almacenamiento de hidrógeno es un objetivo actual en el desarrollo de una economía de hidrógeno. La mayor parte de la investigación en el almacenamiento de hidrógeno se centra en el almacenamiento de hidrógeno de una manera ligera y compacta para aplicaciones móviles. Los hidrocarburos se almacenan generalmente en el punto de uso, ya sea en los depósitos de gasolina de los automóviles. El hidrógeno, en comparación, es bastante difícil de almacenar o de transportar con la tecnología actual. El gas hidrógeno tiene una buena densidad de energía por peso, pero una baja densidad de energía por volumen en comparación con los hidrocarburos, por lo que requiere un depósito más grande para el almacenamiento. El aumento de la presión del gas mejoraría la densidad de energía por volumen, consiguiendo depósitos recipientes más pequeños, pero no más ligeros. Por lo tanto, una mayor compresión significará más energía perdida a la etapa de compresión.

20

25

**[0004]** Alternativamente, se pueden utilizar hidruros metálicos, con diferentes grados de eficacia, como medio de almacenamiento de hidrógeno. Algunos son líquidos de fácil combustión a temperatura y presión ambiente, otros son sólidos que podrían convertirse en gránulos. Los hidruros propuestos para el uso en una economía de hidrógeno incluyen hidruros simples de magnesio o metales de transición e hidruros metálicos complejos, que contienen habitualmente sodio, litio o calcio y aluminio o boro. Estos materiales tienen una buena densidad de energía por volumen, aunque su densidad de energía por peso es a menudo peor que los principales combustibles de hidrocarburos. Además, a menudo se requieren altas temperaturas para liberar su contenido de hidrógeno. El almacenamiento de hidruro sólido es uno de los principales candidatos para el almacenamiento en automóviles. Un depósito de hidruro es aproximadamente tres veces mayor y cuatro veces más pesado que un depósito de gasolina con la misma energía. Para un coche estándar, eso es aproximadamente  $0,17 \text{ m}^3$  de espacio y  $270 \text{ kg}$  frente a  $0,057 \text{ m}^3$  y  $70 \text{ kg}$ . El litio, el componente principal en peso de un recipiente de almacenamiento de hidruro, actualmente cuesta más de  $90 \text{ dólares/kg}$ . Cualquier hidruro deberá reciclarse o recargarse con hidrógeno, ya sea a bordo del automóvil o en una planta de reciclaje. Una pila de combustible de óxido de metal, (es decir, pilas de combustible de cinc-aire o pilas de combustible de aire-litio), puede proporcionar un mejor uso para el peso añadido que una pila de combustible de hidrógeno con un depósito de almacenamiento de hidruro de metal. A menudo, los hidruros reaccionan por combustión de manera bastante violenta después de la exposición a aire húmedo, y son bastante tóxicos para los seres humanos en contacto con la piel o los ojos, por lo tanto son engorrosos para manipular (ver borano, hidruro de litio y aluminio). Por esta razón, este tipo de combustibles, a pesar de haberse propuesto e investigado vigorosamente por la industria de lanzamientos espaciales, nunca se han utilizado en ningún vehículo de lanzamiento real. Pocos hidruros proporcionan una baja reactividad (alta seguridad) y densidades de almacenamiento de hidrógeno elevadas (por encima del 10% en peso). Los principales candidatos son borohidruro de sodio, hidruro de litio y aluminio y borano de amoníaco. El borohidruro de sodio y el borano de amoníaco pueden almacenarse como un líquido cuando se mezclan con agua, pero se deben almacenar en concentraciones muy altas para producir densidades de hidrógeno deseables, requiriendo así sistemas de reciclaje de agua complicados en una pila de combustible. Como líquido, el borohidruro de sodio proporciona la ventaja de ser capaz de reaccionar directamente en una celda de combustible, lo que permite la producción de pilas de combustible más baratas, más eficientes y más potentes, que no necesitan catalizadores de platino. El reciclaje de borohidruro de sodio es costoso en energía y requeriría plantas de reciclaje. Los medios más eficientes en energía en el reciclaje de borohidruro de sodio son aún experimentales. El reciclaje de borano de amoníaco por cualquier medio es todavía experimental. El hidrógeno producido para el almacenamiento de hidruro metálico debe ser de alta pureza. Los contaminantes alteran la superficie del hidruro emergente e impiden la absorción. Esto limita los contaminantes a un máximo de  $10 \text{ ppm}$  de oxígeno en la corriente de hidrógeno, con monóxido de carbono, hidrocarburos y agua a niveles muy bajos. Una alternativa a los hidruros es usar combustibles de hidrocarburos regulares como portadores de hidrógeno. Entonces un pequeño reformador de hidrógeno extraería el hidrógeno según fuera necesario por la pila de combustible. Sin embargo, estos reformadores son lentos para reaccionar a los cambios en la demanda y añaden un coste incremental grande para el sistema de propulsión del vehículo. Las pilas de combustible de metanol directo no requieren un reformador, pero proporcionan una menor densidad de energía en comparación con las pilas de combustible convencionales, aunque esto podría contrarrestarse con densidades de energía mucho mejores de etanol y metanol sobre hidrógeno. El combustible de alcohol es un recurso renovable. Las pilas de combustible de óxido sólido pueden funcionar en hidrocarburos ligeros, tales como propano y metano, sin un reformador, o pueden trabajar en hidrocarburos superiores con sólo un reformador parcial, pero la alta temperatura y el tiempo de inicio lento de estas pilas de combustible son problemáticos para aplicaciones en automoción. Se han investigado con resultados moderados algunas otras estrategias para transportar el hidrógeno,

50

55

60

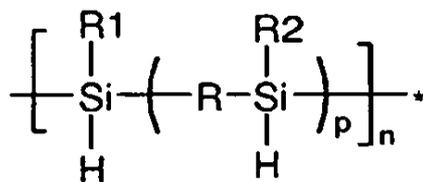
65

- incluyendo nanotubos de carbono, estructuras de metal-orgánico, polímeros dopados, microesferas de vidrio, borato de fosfonio, líquidos iónicos de imidazolio, complejos de borano amina. Por otro lado, se ha investigado el amoníaco como un potente precursor de hidrógeno. Por lo tanto, el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) libera  $\text{H}_2$  en un reformador catalítico apropiado. El amoníaco proporciona altas densidades de almacenamiento de hidrógeno como líquido con una presurización suave y limitaciones criogénicas: También se puede almacenar como un líquido a temperatura ambiente y presión cuando se mezcla con agua. Sin embargo, el amoníaco es un gas tóxico a temperatura y presión normales y tiene un olor potente.
- [0005]** La solicitud de patente WO 2008/094840 describe un método para la producción de hidrógeno a partir de la hidrólisis de compuestos de organosilano en presencia de una solución de hidróxido de sodio y un catalizador que consiste en una cantidad subestequiométrica de una amina orgánica, en particular la n-octilamina y la n-propilamina. Sin embargo, algunos de los compuestos de organosilano utilizados, tales como siloxeno, son caros y bastante tóxicos. Además, dichos compuestos conducen a menudo a la formación de subproductos no ecológicos, cuyo reciclaje no se ha concebido completamente y parece bastante difícil y caro.
- [0006]** Sigue existiendo la necesidad de mejorar aún más la eficiencia, el rendimiento y la rentabilidad de dichas fuentes de energía limpia, para una variedad de aplicaciones, tales como pilas de combustible portátiles y estacionarias o sistema de control de emisiones para vehículos de motor. Sigue existiendo la necesidad de mejoras que presenten una mayor eficiencia, rendimiento y que sean rentables.
- [0007]** Ahora se ha descubierto que mediante el uso de catalizadores de base fósforo en un disolvente acuoso básico, podría producirse hidrógeno en grandes cantidades, con altos rendimientos, en muy poco tiempo y con costes de producción muy bajos. Más particularmente, el hidrógeno se puede producir ventajosamente en una sola etapa a partir de productos baratos disponibles comercialmente. Además, este método se puede escalar fácilmente.
- [0008]** De este modo, en un aspecto, la presente invención se refiere a un método para la producción de hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) que comprende las etapas que consisten en:
- i) poner en contacto un compuesto (C) que comprende uno o más grupos Si-H con un catalizador de base fósforo en presencia de una base en agua como disolvente, formando de este modo hidrógeno y un subproducto (C1); en el que dicho catalizador de base fósforo se selecciona entre:
- un compuesto de fórmula  $\text{X}^1\text{X}^2\text{X}^3\text{P}(=\text{O})$  en el que:  $\text{X}^1$ ,  $\text{X}^2$ ,  $\text{X}^3$  se seleccionan cada uno, independientemente, entre alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , alcoxi  $\text{C}_1\text{-C}_6$ ,  $\text{NR}^a\text{R}^b$ , arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ , aralquilo, heteroarilo de 5 a 7 miembros; en el que dichos grupos alquilo o arilo están opcionalmente sustituidos por uno a tres  $\text{R}^c$ ;
  - o
  - $\text{X}^1$  y  $\text{X}^2$  juntos forman con el átomo de fósforo al que están unidos un heterocicloalquilo de 3 a 10 miembros opcionalmente sustituido por  $\text{R}^d$ ; y  $\text{X}^3$  se define como anteriormente;
  - o
  - $\text{X}^3$  es  $-\text{L}-\text{P}(=\text{O})\text{X}^1\text{X}^2$ , en el que L es alquileno  $\text{C}_1\text{-C}_6$  o arileno  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$  y  $\text{X}^1$ ,  $\text{X}^2$  son como se definen anteriormente;
  - $\text{R}^a$  y  $\text{R}^b$  se seleccionan cada uno, independientemente, entre alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , arilo  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$  o juntos forman con el átomo de fósforo al que están unidos un heterociclilo opcionalmente sustituido por uno a tres  $\text{R}^e$ ;
  - $\text{R}^c$ ,  $\text{R}^d$  y  $\text{R}^e$  se seleccionan cada uno independientemente entre Cl, Br, I, F, OH, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , alcoxi  $\text{C}_1\text{-C}_6$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_2$ , CN, COOH;
  - un catalizador con soporte de polímero que contiene uno o más grupos  $\text{R}^a\text{R}^b(\text{P}=\text{O})-$ , siendo  $\text{R}^a\text{R}^b$  como se define aquí anteriormente;
- ii) recuperar el hidrógeno obtenido.
- [0009]** Preferiblemente, uno de  $\text{X}^1$ ,  $\text{X}^2$ ,  $\text{X}^3$  es  $\text{NR}^a\text{R}^b$ .
- [0010]** Preferiblemente,  $\text{R}^a$  y/o  $\text{R}^b$  es/son alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , o heterocicloalquilo, más preferiblemente alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ .
- [0011]** Preferiblemente, el catalizador de base fósforo es  $(\text{O}=\text{P}(\text{NR}^a\text{R}^b)_3)$ .
- [0012]** En una realización particularmente preferida, el catalizador de base fósforo es hexametilfosforamida (HMPA).
- [0013]** En una variante, el catalizador se injerta en un polímero tal como (aminometil)poliestireno, también conocido como poliestireno AM- $\text{NH}_2$ .
- [0014]** La relación molar del catalizador de base en fósforo con respecto al compuesto (C) varía preferiblemente de 0,01 a 0,5 equivalentes, lo más preferiblemente de 0,01 a 0,1 equivalentes.
- [0015]** Preferiblemente, la base es una base mineral, en particular un hidróxido de metal alcalino o de metal alcalino-térreo, tal como hidróxido de potasio o hidróxido de sodio, siendo el hidróxido de sodio particularmente preferido.
- [0016]** Preferiblemente, la solución acuosa de hidróxido tiene una concentración que varía de 5 a 40% en agua (peso/peso).

[0017] La temperatura de la reacción en la etapa a) del procedimiento según la invención puede variar en un amplio intervalo, y puede variar en particular de 0 a 200°C. Más preferiblemente, la temperatura varía de 15 a 30°C y lo más preferiblemente de aproximadamente 20°C.

5 [0018] Preferiblemente, el compuesto (C) comprende al menos dos grupos Si-H.

[0019] Preferiblemente, el compuesto (C) comprende una o más unidades de monómero de fórmula (A):



(A)

en el que:

R es un enlace, alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, (alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)<sub>m</sub>-Z- (alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)<sub>q</sub>;

20 Z es O, NR<sup>10</sup>, S(O)<sub>y</sub>, CR<sup>10</sup>=CR<sup>10</sup>, C≡C, arileno C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, heteroarileno de 5-10 miembros o cicloalquileo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> se seleccionan cada uno, independientemente, entre H, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, aralquilo, heteroarilo de 5 a 10 miembros, OR<sup>3</sup>, NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>, SiR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>, en el que dichos grupos arilo están opcionalmente sustituidos por uno a tres grupos R<sup>9</sup>;

R<sup>3</sup> es H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, aralquilo;

25 R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> se seleccionan cada uno, independientemente, entre H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, aralquilo;

R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> se seleccionan cada uno, independientemente, entre H, OR<sup>3</sup>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, aralquilo;

R<sup>9</sup> se selecciona entre halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, OR<sup>10</sup>, NO<sub>2</sub>, NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>, CN, C(=O)R<sup>10</sup>, C(=O)OR<sup>10</sup>, S(=O)CH<sub>3</sub>, en el que dicho grupo alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más halógenos;

R<sup>10</sup> es H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>;

30 R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> se seleccionan cada uno, independientemente, entre H, o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>;

m, q son 0 ó 1;

y es 0, 1 ó 2;

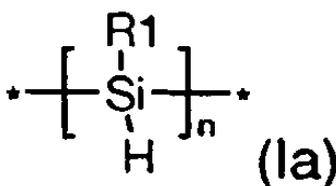
n, p son números enteros cada uno representando el número de unidades de repetición, siendo

n superior o igual a 1, y

35 p 0 ó 1.

[0020] En una realización preferida, p es 0.

40 [0021] En un aspecto preferido de la invención, el compuesto (C) comprende una o más unidades de monómero de fórmula (Ia):



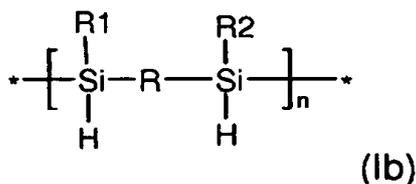
50 [0022] Preferiblemente, el compuesto que comprende una unidad de monómero de fórmula (Ia) es tetrasililmetano ((H<sub>3</sub>Si)<sub>4</sub>C), fenilsilano (PhSiH<sub>3</sub>), o N,N-dietil-1,1-dimetilsililamina ((Et)<sub>2</sub>N-SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), siendo particularmente preferidos tetrasililmetano y fenilsilano.

55 [0023] En una realización aún más preferida, p es 1.

[0024] Preferiblemente, R es un enlace o alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, particularmente -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-. Alternativamente, R es Z, siendo Z O o NR<sup>10</sup>, en particular NH.

60 [0025] Preferiblemente, la unidad de monómero es de fórmula (Ib):

65



5

10 [0026] Preferiblemente, el compuesto (C) que comprende una unidad de monómero de fórmula (Ib) es tetrametildisiloxano ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HSi-O-SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,1,3,3-tetrametildisilazano ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HSi-NH-SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,4-disilabutano (H<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiH<sub>3</sub>), o tetrametil-disilano ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HSi-SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), siendo particularmente preferido 1,4-disilabutano.

15 [0027] El fenilsilano y el disilabutano están ventajosamente comercialmente disponibles, son fáciles de manipular, son estables al aire y la humedad, y se pueden almacenar durante largos períodos de tiempo sin pérdida de actividad. Por último, el tetrasilmetano, el fenilsilano y el 1,4-disilabutano han demostrado ser portadores de hidrógeno con una alta densidad de almacenamiento de hidrógeno.

20 [0028] En una realización particular, el procedimiento de la invención comprende además una etapa c) de reciclar el subproducto obtenido (C1).

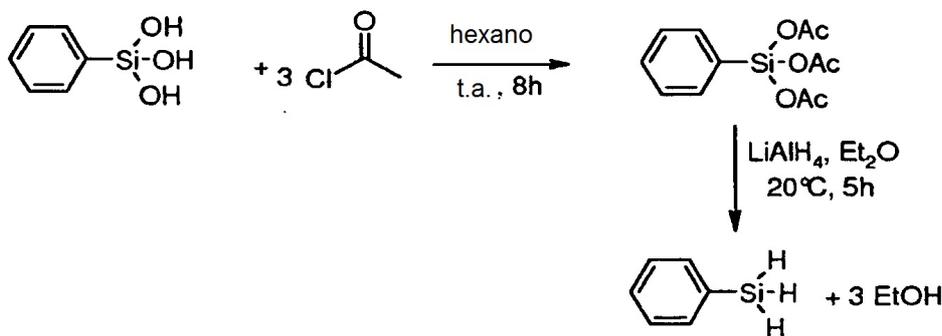
25 [0029] De este modo, el procedimiento de la invención puede comprender además dos etapas posteriores, después de la etapa a):

c) poner en contacto el subproducto (C1) con un haluro de acilo;

d) poner en contacto el producto obtenido con un hidruro metálico, regenerando de este modo el compuesto (C).

[0030] El haluro de acilo puede ser particularmente CH<sub>3</sub>C(=O)Cl. El hidruro metálico puede ser particularmente un hidruro de aluminio, tal como LiAlH<sub>4</sub>.

30 [0031] Como ejemplo, el reciclaje del derivado sililado puede realizarse de acuerdo con el siguiente esquema:



35

40

45 [0032] Más generalmente, la presente invención se refiere a un procedimiento que comprende:

i) producir hidrógeno a partir de un compuesto (C); y

ii) reciclar el subproducto obtenido (C1) de la etapa i).

50 [0033] El hidrógeno obtenido mediante el procedimiento de la invención se recupera, ya sea para su almacenamiento o para su uso para producir energía.

[0034] En otro aspecto, la presente invención se refiere a una composición que comprende un compuesto (C), un catalizador de base fósforo, una base y agua como disolvente, tal como se describe aquí anteriormente.

55 [0035] Las composiciones particularmente preferidas son las que comprenden tetrasilmetano, fenilsilano o 1,4-disilabutano en combinación con una cantidad catalítica de un catalizador de fósforo y una solución de hidróxido de potasio al 10%.

60 [0036] Como aspecto adicional, la presente invención se refiere al uso de una composición según la presente invención para la producción de hidrógeno.

[0037] En particular, las composiciones, o compuesto (C) en presencia de una cantidad catalítica de un catalizador de fósforo y una solución de hidróxido de potasio al 10%, se pueden utilizar como combustible, un propelente o un precursor del mismo. Como ejemplo, se pueden usar como combustible en una pila de combustible, en un motor como un agente reductor de NO<sub>x</sub> o como combustible complementario o para cualquier otro dispositivo de consumo. Como otro ejemplo, pueden usarse en una batería.

65

[0038] En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un dispositivo para la producción de hidrógeno de acuerdo con el procedimiento descrito aquí anteriormente, comprendiendo dicho dispositivo una cámara de reacción que comprende:

- 5 i. una entrada de la mezcla de reacción, comprendiendo dicha mezcla un compuesto (C), una base en agua como disolvente;  
ii. una salida de hidrógeno;  
iii. un colector de subproducto; y  
10 iv. una superficie destinada a estar en contacto con dicha mezcla, recubierta con un catalizador con soporte de polímero como se describe aquí anteriormente.

[0039] Preferiblemente, el dispositivo de la presente invención comprende además una cámara de mezcla para mezclar el compuesto (C) con la base en agua como disolvente, en el que la cámara de mezcla está conectada a la cámara de reacción.

15 [0040] Preferiblemente, el dispositivo de la presente invención comprende además una cámara de recogida de subproductos, en el que la cámara de recogida está conectada a la cámara de reacción.

[0041] Preferiblemente, el dispositivo de la presente invención comprende además una segunda cámara que comprende:

- 20 v. un recubrimiento exterior.;  
vi. una pared interna que separa dicha cámara en dos compartimentos distintos, en particular:  
1. un primer compartimento que contiene la mezcla de reacción a introducir en la cámara de reacción; y  
2. un segundo compartimento que contiene el subproducto (C1) recogido de la cámara de reacción;  
25 3. estando el primer y el segundo compartimento cada uno conectado a la cámara de reacción;  
y  
vii. medios para mover la pared interna en relación con el recubrimiento exterior, a fin de que varíen los volúmenes respectivos de cada compartimento.

### 30 Definiciones

[0042] Los siguientes términos y expresiones contenidos en este documento se definen de la siguiente manera:

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "aproximadamente" se refiere a un intervalo de valores de  $\pm 10\%$  de un valor especificado.

35 [0043] Tal como se utiliza en el presente documento, el término "alquilo" se refiere a una cadena lineal, o un grupo alquilo ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, isoamilo, neopentilo, 1-etilpropilo, 3-metilpentilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, hexilo, octilo.

40 [0044] Tal como se utiliza en el presente documento, el término "alcoxi" se refiere a un grupo alquil-O-, siendo dicho grupo alquilo tal como se define en el presente documento. Los ejemplos de grupos alcoxi incluyen, en particular, metoxi o etoxi.

45 [0045] Tal como se utiliza en el presente documento, el término "cicloalquilo" se refiere a un sistema de anillo de alquilo monocíclico o bicíclico saturado o parcialmente saturado que contiene de 3 a 10 átomos de carbono. Los grupos cicloalquilo preferidos incluyen los que contienen 5 ó 6 átomos de carbono en el anillo. Los ejemplos de grupos cicloalquilo incluyen grupos, tales como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, pinenilo, y adamantilo.

50 [0046] Tal como se utiliza en el presente documento, el término "arilo" se refiere a un sistema de anillo de hidrocarburo aromático monocíclico o bicíclico sustituido o no sustituido, que tiene de 6 a 12 átomos de carbono en el anillo. Los ejemplos incluyen fenilo y naftilo. Los grupos arilo preferidos incluyen grupos fenilo y naftilo no sustituidos o sustituidos. Se incluyen dentro de la definición de "arilo" sistemas de anillos condensados, incluyendo, por ejemplo, sistemas de anillos en los que un anillo aromático está fusionado a un anillo cicloalquilo. Los ejemplos de dichos sistemas de anillos condensados incluyen, por ejemplo, indano, indeno y tetrahidronaftaleno.

55 [0047] Tal como se utiliza en el presente documento, el término "arilalquilo" o "aralquilo" se refiere a un grupo alquilo que está sustituido con un grupo arilo, en el que los grupos alquilo y arilo son como se definen anteriormente. Los ejemplos de grupos arilalquilo incluyen, pero no se limitan a, bencilo, bromobencilo, fenetilo, benzhidrilo, difenilmetilo, trifenilmetilo, difeniletilo, y naftilmetilo.

60 [0048] Tal como se utiliza en el presente documento, los términos "heterociclo", "heterocíclico" o "heterocicliilo" se refieren a un grupo carbocíclico sustituido o no sustituido en el que la parte del anillo incluye al menos un heteroátomo tal como O, N, o S. Los heteroátomos de nitrógeno y azufre pueden estar opcionalmente oxidados, y el nitrógeno puede

65

estar opcionalmente sustituido en anillos no aromáticos. Los heterociclos pretenden incluir grupos heteroarilo y heterocicloalquilo.

5 [0049] Tal como se utiliza en el presente documento, el término "heterocicloalquilo" se refiere a un grupo cicloalquilo en el que uno o más átomos de carbono del anillo están reemplazados por al menos un heteroátomo, tal como -O-, -N-, o -S-. Los ejemplos de grupos heterocicloalquilo incluyen pirrolidinilo, pirrolinilo, imidazolidinilo, imidazolinilo, pirazolidinilo, pirazolinilo, pirazalinilo, piperidilo, piperazinilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, tetrahidrofuranilo, ditiolilo, oxatiolilo, dioxazolilo, oxatiazolilo, piranilo, oxazinilo, oxatiazinilo, y oxadiazinilo.

10 [0050] Tal como se utiliza en el presente documento, el término "heteroarilo" se refiere a un grupo aromático que contiene de 5 a 10 átomos de carbono en el que uno o más átomos de carbono del anillo están reemplazados por al menos un heteroátomo, tal como -O-, -N-, o -S-. Los ejemplos de grupos heteroarilo incluyen pirrolilo, furanilo, tienilo, pirazolilo, imidazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, isoxazolilo, oxazolilo, oxatiolilo, oxadiazolilo, triazolilo, oxatriazolilo, furazanilo, tetrazolilo, piridilo, pirazinilo, pirimidinilo, piridazinilo, triazinilo, indolilo, isoindolilo, indazolilo, benzofuranilo, isobenzofuranilo, purinilo, quinazolinilo, quinolilo, isoquinolilo, benzoimidazolilo, benzotiazolilo, benzotiofenilo, tianaftenilo, benzoxazolilo, bencisoxazolilo, cinolinilo, ftalazinilo, naftiridinilo, y quinoxalinilo. Se incluyen dentro de la definición de "heteroarilo" sistemas de anillos condensados, incluyendo, por ejemplo, sistemas de anillos en los que un anillo aromático está condensado con un anillo heterocicloalquilo. Los ejemplos de dichos sistemas de anillos condensados incluyen, por ejemplo, ftalamida, anhídrido ftálico, indolina, isoindolina, tetrahidroisoquinolina, cromano, isocromano, cromeno, e isocromeno.

[0051] Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "según sea necesario" se refiere a la capacidad de controlar las condiciones de reacción en las que se controla la cantidad de hidrógeno.

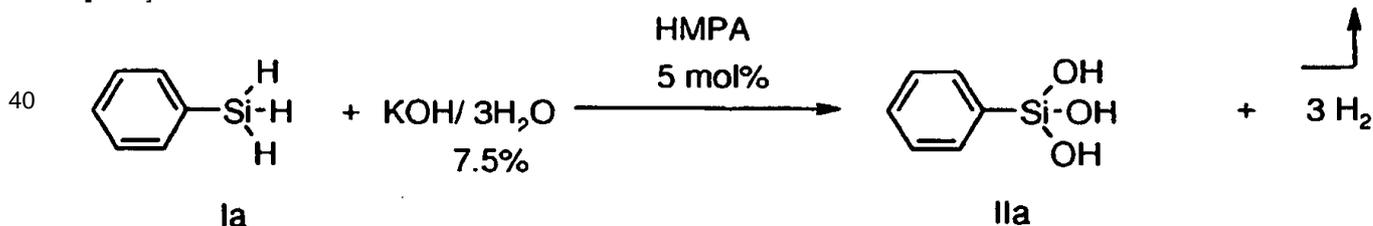
## 25 Sección experimental

[0052] Todos los disolventes se purificaron de acuerdo con procedimientos descritos, y se utilizaron reactivos, tales como una fuente de sal de fluoruro, fenilsilano o 1, 4-disilabutano, al estar disponibles comercialmente.

30 [0053] El fenilsilano o 1,4-disilabutano se adquirieron de la compañía Sigma-Aldrich y la compañía ABCR. El tetrasilmetano se preparó de acuerdo con el procedimiento de la literatura.

### Ejemplo 1: Producción de hidrógeno utilizando fenilsilano la en presencia de una cantidad catalítica de hexametilfosforamida (HMPA)

35 [0054]



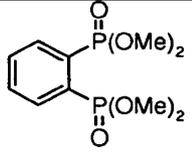
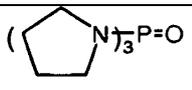
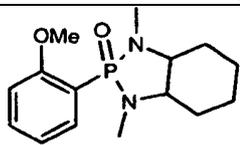
[0055] En un matraz de fondo redondo de dos bocas conectado a un equipo isobárico que consiste en un tubo graduado conectado a un embudo separador relleno de una solución de sulfato de cobre, se colocó en 20°C bajo aire, 28 mg ( $1,6 \cdot 10^{-4}$  moles) de HMPA (5% molar) y 359 mg (400  $\mu$ l) de fenilsilano la ( $3,3 \cdot 10^{-3}$  moles). Se introdujeron posteriormente lentamente 179  $\mu$ l de KOH (7,5% en agua) ( $9,9 \cdot 10^{-3}$  moles). Inmediatamente, se produjo una reacción exotérmica con desprendimiento de gas hidrógeno que representaba un volumen total de 260 ml (rendimiento del 98%) en menos de 10 segundos. El subproducto derivado de siloxano IIa se obtuvo como un sólido blanco con un rendimiento cuantitativo.

### 55 Ejemplo 2: Producción general de hidrógeno en diversas condiciones experimentales utilizando fenilsilano la (según las condiciones experimentales del ejemplo 1)

[0056]

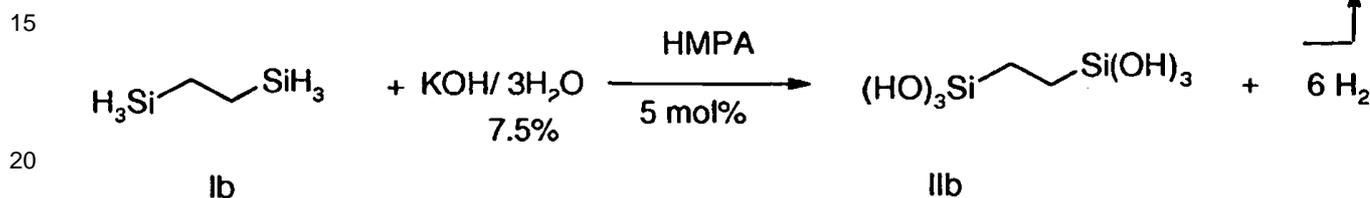


5 **[0057]** En un matraz de fondo redondo de dos bocas conectado a un equipo isobárico que consiste en un tubo graduado conectado a un embudo separador relleno de una solución de sulfato de cobre, se colocó a 20°C bajo aire,  $1,6 \cdot 10^{-4}$  moles de catalizador (5% molar) y 359 mg (400  $\mu$ l) de fenilsilano la ( $3,3 \cdot 10^{-3}$  moles). Se introdujeron posteriormente lentamente 179  $\mu$ l de KOH (7,5% en agua) ( $9,9 \cdot 10^{-3}$  moles). Inmediatamente, se produjo una reacción exotérmica con desprendimiento de gas hidrógeno.

Entrada	Catalizador	Volumen H <sub>2</sub> (ml)	Tiempo (s)
1	Ph <sub>3</sub> P=O (5% molar)	30	120
2	(MeO) <sub>3</sub> P=O (10% molar)	10	120
3	 (5 mol%)	250 (94%)	60
4	 (5 mol%)	260 (98%)	5
5	 (5 mol%)	260 (98%)	30

10 **Ejemplo 3: Producción de hidrógeno utilizando 1,4-disilabutano Ib en presencia de una cantidad catalítica de HMPA**

**[0058]**



25 **[0059]** En un matraz de fondo redondo de dos bocas conectado a un equipo isobárico que consiste en un tubo graduado conectado a un embudo separador relleno de una solución de sulfato de cobre, se colocó a 20°C bajo aire, 28 mg ( $1,6 \cdot 10^{-4}$  moles) de HMPA (5% molar) y 297 mg (435  $\mu$ l) de 1,4-disilabutano Ib ( $3,3 \cdot 10^{-3}$  moles). Se introdujeron posteriormente lentamente 358  $\mu$ l de KOH (7,5% en agua) ( $1,98 \cdot 10^{-2}$  moles). Inmediatamente, se produjo una reacción exotérmica con desprendimiento de gas hidrógeno que representaba un volumen total de 520 ml (rendimiento del 98%) en menos de 10 segundos. El subproducto derivado de siloxano IIb se obtuvo como un sólido blanco con un rendimiento cuantitativo.

30

**Ejemplo 4: Síntesis de poliestireno injertado con catalizador de HMPA**

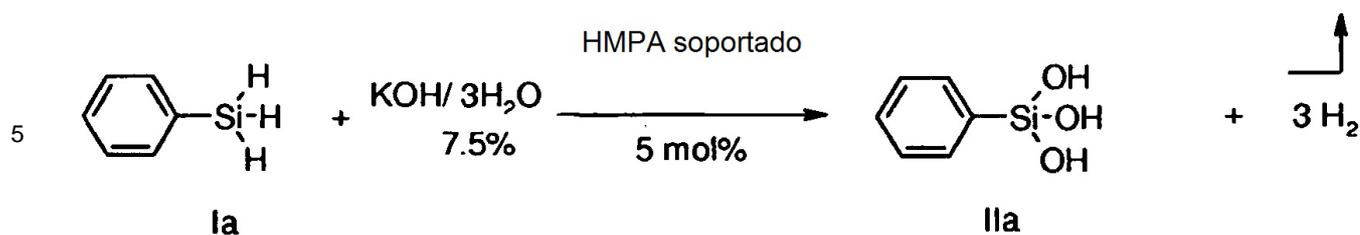
35 **[0060]** Se añadieron en un vial seco 250 mg ( $0,4 \cdot 10^{-3}$  moles) de un catalizador de bencilamina polimérica (poliestireno AM-NH<sub>2</sub> Ref 81553-10G, Aldrich) y CDCl<sub>3</sub> fresco (5 ml). La mezcla se agitó lentamente a temperatura ambiente, y a continuación se añadieron K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (310 mg), DMAP (15 mg), Et<sub>3</sub>N (0,6 ml). Finalmente, se añadió a la mezcla anterior cloruro de tetrametilfosfordiamídico ( $1,85 \text{ mmol}$ , 316 mg  $10\text{-}11$  equiv.). La mezcla de reacción se agitó durante cinco días. La resina de polímero finalmente se filtró, se lavó cinco veces con CHCl<sub>3</sub>, se secó al vacío y se almacenó a temperatura ambiente como un sólido marrón.

40

**Ejemplo 5: Producción de hidrógeno utilizando fenilsilano la en presencia de una cantidad catalítica de poliestireno injertado con catalizador de HMPA**

**[0061]**

45



10

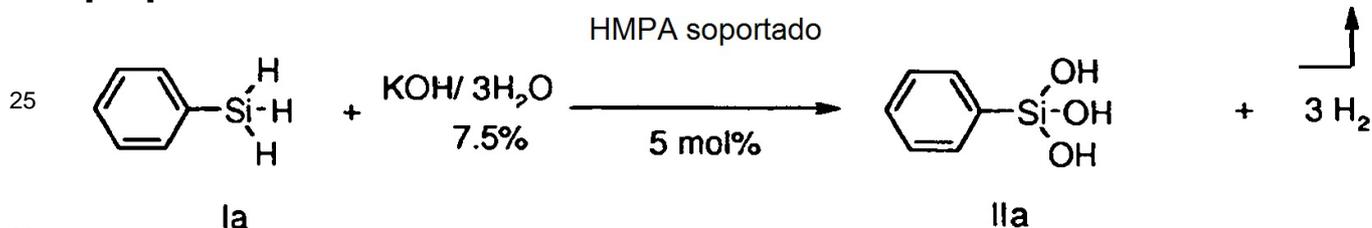
[0062] En un matraz de fondo redondo de dos bocas conectado a un equipo isobárico que consiste en un tubo graduado conectado a un embudo separador relleno de una solución de sulfato de cobre, se colocó a 20°C bajo aire, catalizador de HMPA polimérico (5% molar) y 359 mg (400  $\mu\text{l}$ ) de fenilsilano Ia ( $3,3 \cdot 10^{-3}$  moles). Se introdujeron posteriormente lentamente 179  $\mu\text{l}$  de KOH (7,5% en agua) ( $9,9 \cdot 10^{-3}$  moles). Inmediatamente, se produjo una reacción exotérmica con desprendimiento de gas hidrógeno que representaba un volumen total de 260 ml (rendimiento del 98%) en menos de 10 segundos. El subproducto derivado de siloxano IIa se obtuvo como un sólido blanco con un rendimiento cuantitativo.

15

**Ejemplo 6: Producción de hidrógeno utilizando fenilsilano Ia en presencia de una cantidad catalítica de poliestireno reciclado injertado con catalizador de HMPA**

20

[0063]



30

[0064] El catalizador utilizado en el ejemplo 4 se filtró, se lavó con acetona y se secó antes de ser reutilizado. En un matraz de fondo redondo de dos bocas conectado a un equipo isobárico que consiste en un tubo graduado conectado a un embudo separador relleno de una solución de sulfato de cobre, se colocó a 20°C bajo aire, catalizador de HMPA polimérico (5% molar) y 359 mg (400  $\mu\text{l}$ ) de fenilsilano Ia ( $3,3 \cdot 10^{-3}$  moles). Se introdujeron posteriormente lentamente 179  $\mu\text{l}$  de KOH (7,5% en agua) ( $9,9 \cdot 10^{-3}$  moles). Inmediatamente, se produjo una reacción exotérmica con desprendimiento de gas hidrógeno que representaba un volumen total de 260 ml (rendimiento del 98%) en menos de 10 segundos. El subproducto derivado de siloxano IIa se obtuvo como un sólido blanco con un rendimiento cuantitativo.

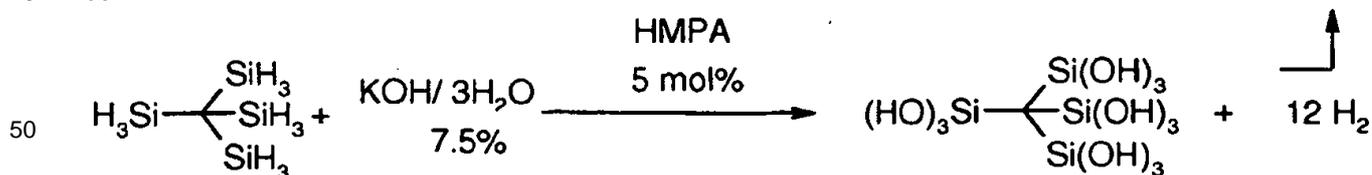
35

40

**Ejemplo 7: Producción de hidrógeno utilizando tetrasilmetano en presencia de una cantidad catalítica de HMPA**

[0065] Las condiciones del ejemplo 1 se aplicaron a la producción de hidrógeno a partir de tetrasilmetano en presencia de HMPA:

45



55

[0066] El hidrógeno se recuperó con un rendimiento del 98% en 10 segundos.

55

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de hidrógeno, que comprende las etapas de:

i) poner en contacto un compuesto (C) que comprende uno o más grupos Si-H con un catalizador de base fósforo en presencia de una base en agua como disolvente, formando de este modo hidrógeno y un subproducto (C1);

en el que dicho catalizador de base fósforo se selecciona entre:

- un compuesto de fórmula  $X^1X^2X^3P(=O)$  en el que:

$X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$  se seleccionan cada uno, independientemente, entre alquilo  $C_1-C_6$ , alcoxi  $C_1-C_6$ ,  $NR^aR^b$ , arilo  $C_6-C_{10}$ , aralquilo, heteroarilo de 5 a 7 miembros;

en el que dichos grupos alquilo o arilo están opcionalmente sustituidos por uno a tres  $R^c$ ;

o

$X^1$  y  $X^2$  juntos forman con el átomo de fósforo al que están unidos un heterocicloalquilo de 3 a 10 miembros opcionalmente sustituido por  $R^d$ ; y  $X^3$  se define como anteriormente;

o

$X^3$  es  $-L-P(=O)X^1X^2$ , en el que L es alquileno  $C_1-C_6$  o arileno  $C_6-C_{10}$  y  $X^1$ ,  $X^2$  son como se definen anteriormente;

$R^a$  y  $R^b$  se seleccionan cada uno, independientemente, entre alquilo  $C_1-C_6$ , arilo  $C_6-C_{10}$  o juntos forman con el átomo de fósforo al que están unidos un heterociclilo opcionalmente sustituido por uno a tres  $R^e$ ;

$R^c$ ,  $R^d$  y  $R^e$  se seleccionan cada uno, independientemente, entre Cl, Br, I, F, OH, alquilo  $C_1-C_6$ , alcoxi  $C_1-C_6$ ,  $NO_2$ ,  $NH_2$ , CN, COOH;

- un catalizador con soporte de polímero que contiene uno o más grupos  $R^aR^b(P=O)-$ , siendo  $R^aR^b$  como se define aquí anteriormente;

ii) recuperar el hidrógeno obtenido.

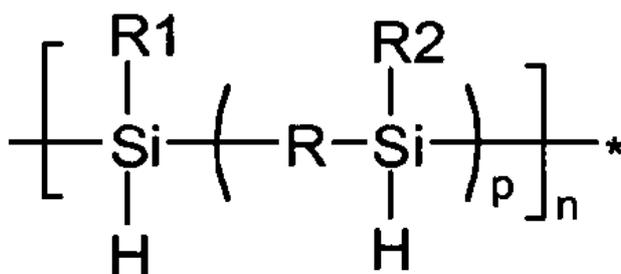
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que uno de  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$  es  $NR^aR^b$ .

3. Procedimiento, según la reivindicación 1 ó 2, en el que  $R^a$  y/o  $R^b$  es/son alquilo  $C_1-C_6$ .

4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el catalizador de base fósforo es hexametilfosforamida (HMPA).

5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el polímero que soporta el catalizador es (aminometil)poliestireno.

6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el compuesto (C) comprende uno o más unidades de monómero de fórmula:



en el que:

R es un enlace, alquileno  $C_1-C_6$ , (alquileno  $C_1-C_4$ ) $_m$ -Z-(alquileno  $C_1-C_4$ ) $_q$ ;

Z es O,  $NR^{10}$ ,  $S(O)_y$ ,  $CR^{10}=CR^{10}$ ,  $C\equiv C$ , arileno  $C_6-C_{10}$ , heteroarileno de 5-10 miembros o cicloalquileno  $C_3-C_6$ ;

$R^1$ ,  $R^2$  se seleccionan cada uno, independientemente, entre H, halógeno, alquilo  $C_1-C_{10}$ , cicloalquilo  $C_3-C_{10}$ , arilo  $C_6-C_{12}$ , aralquilo, heteroarilo de 5 a 10 miembros,  $OR^3$ ,  $NR^4R^5$ ,  $SiR^6R^7R^8$ , en el que dichos grupos arilo están opcionalmente sustituidos por uno a tres grupos  $R^9$ ;

$R^3$  es H, alquilo  $C_1-C_6$ , arilo  $C_6-C_{10}$ , aralquilo;

$R^4$ ,  $R^5$  se seleccionan cada uno, independientemente, entre H, alquilo  $C_1-C_6$ , arilo  $C_6-C_{10}$ , aralquilo;

$R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  se seleccionan cada uno, independientemente, entre H,  $OR^3$ , alquilo  $C_1-C_6$ , arilo  $C_6-C_{10}$ , aralquilo;

$R^9$  se selecciona entre halógeno, alquilo  $C_1-C_{10}$ ,  $OR^{10}$ ,  $NO_2$ ,  $NR^{11}R^{12}$ , CN,  $C(=O)R^{10}$ ,  $C(=O)OR^{10}$ ,  $S(=O)CH_3$ , en el que dicho grupo alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más halógenos;

$R^{10}$  es H o alquilo  $C_1-C_3$ ;

$R^{11}$ ,  $R^{12}$  se seleccionan cada uno, independientemente, entre H, o alquilo  $C_1-C_{10}$ ;

m, q son 0 ó 1;

y es 0, 1 ó 2;

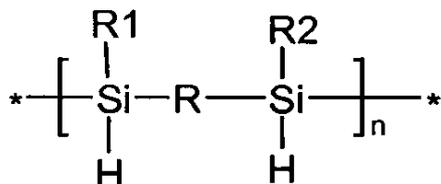
n, p son números enteros cada uno representando el número de unidades de repetición, siendo

n superior o igual a 1, y

p 0 ó 1.

7. Procedimiento, según la reivindicación 6, en el que la unidad de monómero es de fórmula

5

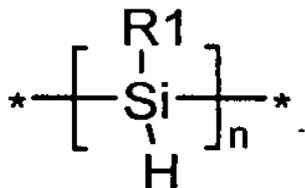


10

en la que R es alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

8. Procedimiento, según la reivindicación 6, en el que la unidad de monómero es de fórmula

15



20

9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que el compuesto (C) es H<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiH<sub>3</sub> o PhSiH<sub>3</sub>.

25

10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el compuesto (C) es C(SiH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

11. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la base es un hidróxido de metal alcalino o metal alcalinotérreo, o bencilamina.

30

12. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende además las siguientes etapas de reciclaje posteriores:

- a) poner en contacto el subproducto (C1) con un haluro de acilo;
- b) poner en contacto el producto obtenido con un hidruro metálico, regenerando de este modo el compuesto (C).

35

13. Composición que comprende un compuesto (C), un catalizador de base fósforo, una base y agua como disolvente tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

14. Utilización de una composición, según la reivindicación 13, para producir hidrógeno.

40

15. Dispositivo para producir hidrógeno, según el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, comprendiendo dicho dispositivo una cámara de reacción que comprende:

- i. una entrada de la mezcla de reacción, comprendiendo dicha mezcla un compuesto (C), una base en agua como disolvente;
- ii. una salida de hidrógeno;
- iii. un colector de subproducto; y
- iv. una superficie destinada a estar en contacto con dicha mezcla, recubierta con un catalizador con soporte de polímero tal como se define en la reivindicación 1.

45

16. Dispositivo, según la reivindicación 15, que comprende además una cámara de mezcla para mezclar el compuesto (C) con la base en agua como disolvente, en el que la cámara de mezcla está conectada a la cámara de reacción.

50

17. Dispositivo, según cualquiera de las reivindicaciones 15 ó 16, que comprende además una cámara de recogida de subproductos, en el que la cámara de recogida está conectada a la cámara de reacción.

55

18. Dispositivo, según la reivindicación 15, que comprende además una segunda cámara que comprende:

- v. un recubrimiento exterior.;
- vi. una pared interna que separa dicha cámara en dos compartimentos distintos, en particular:
  1. un primer compartimento que contiene la mezcla de reacción a introducir en la cámara de reacción; y
  2. un segundo compartimento que contiene el subproducto (C1) recogido de la cámara de reacción;
3. estando el primer y el segundo compartimento cada uno conectado a la cámara de reacción;

60

y

- vii. medios para mover la pared interna en relación con el recubrimiento exterior, a fin de que varíen los volúmenes respectivos de cada compartimento.

65