

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 569**

51 Int. Cl.:

C01B 3/06 (2006.01)

C08G 77/12 (2006.01)

C08G 77/50 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

C08L 83/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.02.2010 PCT/EP2010/052165**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.08.2010 WO10094785**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2010 E 10704575 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2017 EP 2398735**

54 Título: **Producción de hidrógeno catalizada por un compuesto amino a partir de derivados sililados como portadores de hidrógeno**

30 Prioridad:

20.02.2009 US 154105 P

15.07.2009 US 225726 P

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

22.12.2017

73 Titular/es:

**UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE (50.0%)
Jardin du Pharo, 58 boulevard Charles Livon
13284 Marseille Cedex 07, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (50.0%)**

72 Inventor/es:

BRUNEL, JEAN-MICHEL

74 Agente/Representante:

SALVA FERRER, Joan

ES 2 647 569 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

Producción de hidrógeno catalizada por un compuesto amino a partir de derivados sililados como portadores de hidrógeno

5 [0001] La presente invención se refiere a la producción de hidrógeno, en particular a partir de derivados sililados como portadores de hidrógeno a través de una reacción catalizada por un compuesto amino.

10 [0002] La solicitud de patente WO 2008/094840 da a conocer un procedimiento para producir 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 inferior a la estequiométrica de una amina orgánica, en particular n-octilamina y n-propilamina. Sin embargo, algunos de los compuestos de organosilano utilizados, tales como siloxeno, son caros y bastante tóxicos. Además, tales compuestos a menudo conducen a la formación de subproductos no favorables para el medio ambiente de los que el reciclaje no se ha previsto completamente y parece bastante difícil y caro.

15 [0003] La solicitud de patente WO2007019172 da a conocer un procedimiento de generación de hidrógeno que comprende poner en contacto agua y silano con un catalizador ácido, de amina o metálico, en el que el silano se convierte en hidrógeno y un silicato. La amina puede ser en particular una alquilamina, tal como octilamina, butilamina o metilamina.

20 [0004] Sigue existiendo la necesidad de mejoras adicionales en la eficiencia, el rendimiento y la rentabilidad de este tipo de fuentes de energía limpia, para una variedad de aplicaciones, tales como pilas de combustible portátiles y estacionarias o sistemas de control de emisiones para vehículos de motor. Sigue habiendo una necesidad de mejoras que presenten una mayor eficiencia, rendimiento y que sean rentables.

25 [0005] Ahora se ha descubierto que usando un compuesto de amina como catalizador, preferiblemente derivados de aminas primarias, en alcohol, podría producirse hidrógeno en grandes cantidades, con altos rendimientos, en un tiempo muy corto y con costes de producción muy bajos. Más en particular, el hidrógeno se puede producir ventajosamente en una sola etapa a partir de productos económicos disponibles comercialmente. Además, este procedimiento puede escalarse fácilmente.

[0006] Por lo tanto, en un aspecto, la presente invención está dirigida a un procedimiento para la producción de hidrógeno que comprende las etapas de:

35 i) poner en contacto un compuesto (C) que comprende uno o más grupos Si-H con un catalizador a base de amina en un disolvente seleccionado de un alcohol o una solución acuosa, formando de esta manera hidrógeno y un subproducto (C1);

en el que dicho catalizador a base de amina es un catalizador soportado por polímero que contiene uno o más grupos NR^aR^b , en los que:

40 R^a , R^b , se seleccionan cada uno de H, alquilo C_1-C_6 , arilo C_6-C_{10} , aralquilo, heteroarilo de 5 a 7 miembros, heterociclilo de 5 a 7 miembros;

en los que dichos grupos alquilo o arilo están opcionalmente sustituidos por uno a tres R^d ;

R^d se selecciona entre Cl, Br, I, F, OH, alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , arilo C_6-C_{10} , aralquilo, NO_2 , NH_2 , CN, COOH;

45 [0007] Preferiblemente, R^a es H.

[0008] Preferiblemente, R^b es H.

50 [0009] Tal como se utiliza en el presente documento, el término "catalizador soportado por polímero" se refiere a un sistema catalizador que comprende un soporte polimérico en el que la especie catalíticamente activa, es decir, NR^aR^b , se inmoviliza a través de enlaces covalentes químicos (L). El polímero puede seleccionarse especialmente entre poliestireno, polietileno, polipropileno. Como ejemplo, el enlace covalente (L) puede seleccionarse de alquileno C_2-C_6 , o grupos fenileno.

55 [0010] Preferiblemente, el catalizador soportado por polímero es el (aminometil)poliestireno que está disponible comercialmente.

[0011] Sin desear estar ligado a ninguna teoría particular, se supone que el orbital libre del átomo de nitrógeno del catalizador activa el enlace Si-H que a continuación puede someterse a una sustitución nucleófila por el disolvente (RO^- o OH^-). Como resultado, el catalizador a base de amina ventajosamente no se consume durante la reacción.

60 [0012] Preferiblemente, el disolvente acuoso es una solución acuosa de una base mineral, en particular hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo.

65 [0013] Preferiblemente, la solución acuosa es una solución de hidróxido de potasio o hidróxido de sodio, más preferiblemente una solución de hidróxido de sodio.

[0014] Preferiblemente, la concentración de la solución de hidróxido varía del 20 al 40% en agua (peso/peso)

[0015] De acuerdo con otra realización particular, la solución acuosa es una solución de un ácido mineral, tal como en particular una solución acuosa de ácido clorhídrico. Preferiblemente, la concentración del ácido mineral varía de 1 a 5 mol.L⁻¹.

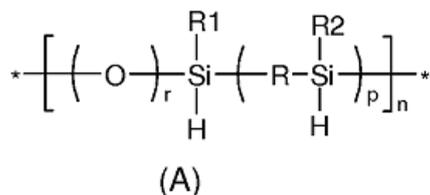
[0016] En una realización preferida, la relación molar del catalizador a base de amina con relación al compuesto (C) varía de 0,01 a 0,5 equivalentes, más preferiblemente de 0,01 a 0,1 equivalentes, entendiéndose que cuando el catalizador a base de amina es un catalizador soportado por polímero, esta relación se refiere a número de moles de funciones amina NR^aR^b que están presentes en el polímero.

[0017] Preferiblemente, el disolvente es un alcohol, más preferiblemente metanol. Ventajosamente, el alcohol puede estar presente en una cantidad estequiométrica con relación a la del compuesto (C).

[0018] Alternativamente, el disolvente puede ser agua, que contiene opcionalmente una sal de metal alcalino o alcalinotérreo. en el que x es 0, 1, 2 o 3 y R^d es como se define anteriormente.

[0019] Preferiblemente, el compuesto (C) comprende al menos dos grupos Si-H.

[0020] Preferiblemente, el compuesto (C) comprende una o más unidades de monómeros de fórmula (A):



en la que:

R es un enlace, alquileo C₁-C₆, (alquileo C₁-C₄)_m-Z-(alquileo C₁-C₄)_q;

Z es O, NR¹⁰, S(O)_y, CR¹⁰=CR¹⁰, C=C, arileno C₆-C₁₀, heteroarileno de 5-10 miembros, o cicloalquileo C₃-C₆;

R₁, R₂ se seleccionan cada uno independientemente de H, halógeno, alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, arilo C₆-C₁₂, aralquilo, heteroarilo de 5 a 10 miembros, OR³, NR⁴R⁵, SiR⁶R⁷R⁸, en la que dichos grupos arilo están opcionalmente sustituidos con uno a tres grupos R⁹;

R³ es H, alquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₁₀, aralquilo;

R⁴, R⁵ se seleccionan cada uno independientemente de H, alquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₁₀, aralquilo;

R⁶, R⁷, R⁸ se seleccionan cada uno independientemente de H, OR³, alquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₁₀, aralquilo;

R⁹ se selecciona de halógeno, alquilo C₁-C₁₀, OR¹⁰, NO₂, NR¹¹R¹², CN, C(=O)R¹⁰, C(=O)OR¹⁰, S(=O)CH₃, en el que dicho grupo alquilo está opcionalmente sustituido con uno o más halógenos;

R¹⁰ es H o alquilo C₁-C₃;

R¹¹, R¹² se seleccionan cada uno independientemente de H, o alquilo C₁-C₁₀;

m, q son 0 o 1;

y es 0, 1 o 2;

n, p son números enteros que cada uno representa el número de unidades de repetición,

siendo n superior o igual que 1, y

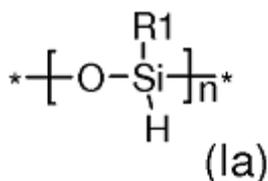
siendo p 0 o 1;

r es 0 o 1 a condición de que p + r sea 0 ó 1, entendiéndose que cuando el disolvente es un alcohol, r es 0.

[0021] En una realización preferida, p es 0.

[0022] En un cierto aspecto, r es 1.

[0023] En un aspecto preferido de la invención, se incluye un procedimiento que comprende hacer reaccionar compuestos (C) que comprenden una o más unidades de monómero de fórmula (Ia):



[0024] Preferiblemente, la unidad de monómero es un compuesto de fórmula (Ia) en la que R¹ es H o alquilo C₁-C₆ y R² es H. Más preferiblemente, R¹ es metilo o H y R² es H.

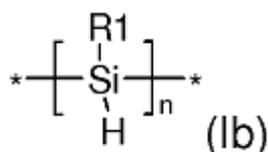
5 **[0025]** Preferiblemente, el compuesto (C) es polimetilhidrosiloxano (PMHS). Este compuesto de hecho ofrece muchas ventajas. Este subproducto de la industria de la silicona es un agente reductor barato, fácil de manejar y ecológico. Además, el PMHS es más estable al aire y la humedad que otros silanos y se puede almacenar durante largos períodos de tiempo sin pérdida de actividad. Finalmente, el PHMS ha revelado ser un portador de hidrógeno con una densidad de almacenamiento alta de hidrógeno.

10 **[0026]** Preferiblemente, el compuesto (C) comprende de 2 a 1000 unidades de monómero de fórmula (Ia), más preferiblemente de 2 a 100. Como ejemplo, se puede utilizar PHMS disponible de la compañía Sigma-Aldrich (referencias 81330 y 176206) que tiene un peso molecular promedio que varía de 240 a 3.200 g mol⁻¹ (que corresponde a 4-53 unidades de monómero).

15 **[0027]** En un aspecto adicional de la presente invención, r es 0.

[0028] En otro aspecto preferido, p es 0.

20 **[0029]** En un aspecto preferido de la invención, el compuesto (C) comprende una o más unidades de monómero de fórmula (Ib):



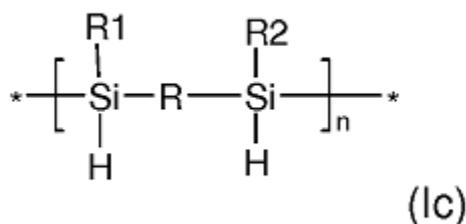
30 **[0030]** Preferiblemente, el compuesto comprende una unidad de monómero de fórmula (Ib) es fenilsilano (PhSiH₃), tetrasililmetano (C(SiH₃)₄), o N,N-dietil-1,1-dimetilsililamina ((Et)₂-N-SiH(CH₃)₂) siendo particularmente preferidos el fenilsilano y el tetrasililmetano.

[0031] En una realización aún más preferida, p es 1.

35 **[0032]** Preferiblemente, r es 0.

[0033] Preferiblemente, R es un enlace o alquileo C₁-C₆, en particular -CH₂-CH₂-. Alternativamente, R es Z, siendo Z un O o NR¹⁰, en particular NH.

40 **[0034]** Preferiblemente, la unidad de monómero es de fórmula (Ic):



50 **[0035]** Preferiblemente, el compuesto (C) que comprende una unidad de monómero de fórmula (Ic) es tetrametildisiloxano ((CH₃)₂HSi-O-SiH(CH₃)₂), 1,1,3,3-tetrametildisilazano ((CH₃)₂HSi-NH-SiH(CH₃)₂), 1,4-disilabutano (H₃Si(CH₂)₂SiH₃), o tetrametil-disilano ((CH₃)₂HSi-SiH(CH₃)₂), siendo particularmente preferido 1,4-disilabutano.

55 **[0036]** El fenilsilano, tetrasililmetano y disilabutano son ventajosamente comercialmente disponible, fácil de manejar, estable al aire y la humedad, y se pueden almacenar durante largos períodos de tiempo sin pérdida de actividad. Finalmente, el fenilsilano, tetrasililmetano y 1,4-disilabutano han revelado ser portadores de hidrógeno con una densidad de almacenamiento alta de hidrógeno.

60 **[0037]** La temperatura de la reacción en la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención puede variar en un amplio intervalo, y puede variar en particular de 0 a 200°C. Más preferiblemente, la temperatura oscila de 15 a 30°C y es lo más preferiblemente de aproximadamente 20°C.

65 **[0038]** El hidrógeno obtenido por el procedimiento de la invención se recupera, ya sea para su almacenamiento o para su uso para producir energía.

[0039] En una realización particular, el procedimiento de la invención comprende además una etapa c) de reciclar el subproducto (C1) obtenido.

5 [0040] Cuando se utiliza agua como disolvente, el procedimiento de la invención puede comprender además dos etapas posteriores, después de la etapa a):

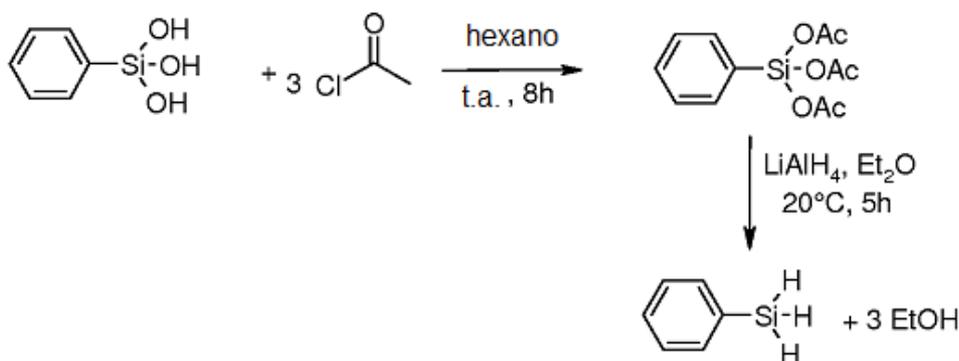
c) poner en contacto el subproducto (C1) con un haluro de acilo;

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

10 [0041] El haluro de acilo puede ser en particular $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$. El hidruro metálico puede ser en particular un hidruro de aluminio tal como LiAlH_4 .

[0042] Como ejemplo, el reciclaje del derivado sililado puede realizarse de acuerdo con el siguiente esquema:

15



20

25

30

[0043] 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 (C1) obtenido de la etapa i).

35 [0044] Las composiciones particularmente preferidas son las que comprenden fenilsilano, 1,4-disilabutano o tetrasilmetano en metanol y en combinación con una cantidad catalítica de amina.

40 [0045] En particular, las composiciones, o el compuesto (C) en metanol y en presencia de una cantidad catalítica de amina puede usarse como combustible, un propulsor o un precursor del mismo. Como ejemplo, se pueden usar como combustible en una pila de combustible, en un motor como un agente de reducción de NO_x o como combustible suplementario o para cualquier otro dispositivo de consumo. Como otro ejemplo, pueden usarse en una batería.

45 [0046] En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un dispositivo para producir hidrógeno de acuerdo con el procedimiento aquí anteriormente descrito, comprendiendo dicho dispositivo una cámara de reacción que comprende:

- una entrada de mezcla de compuesto (C)/disolvente;

- una salida de hidrógeno;

- un colector de subproducto; y

50 - una superficie interna destinada a estar en contacto con la mezcla de compuesto (C)/disolvente, estando dicha superficie interna recubierta con un catalizador soportado por polímero, tal como se define anteriormente.

[0047] Preferiblemente, el dispositivo de la presente invención comprende además una cámara de mezcla para mezclar el compuesto (C) con el disolvente, en el que la cámara de mezcla está conectada a la cámara de reacción.

55

[0048] Preferiblemente, el dispositivo de la presente invención comprende además una cámara de recogida de subproducto, en el que la cámara de recogida está conectada a la cámara de reacción.

[0049] En una realización preferida, el dispositivo comprende además una segunda cámara que comprende:

60 - una envoltura externa;

- una pared interna que separa dicha cámara en dos compartimentos distintos, a saber en:

· un primer compartimento que contiene la mezcla de compuesto (C)/disolvente a ser introducida en la cámara de reacción; y

· un segundo compartimento que contiene el subproducto (C1) recogido de la cámara de reacción;

65 · estando el primer y segundo compartimento conectado cada uno a la cámara de reacción;

y

- medios para mover la pared interna con respecto a la envoltura externa con el fin de variar los volúmenes respectivos de cada compartimento.

5 Definiciones

[0050] Los siguientes términos y expresiones contenidos en este documento se definen de la siguiente manera:

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

[0051] Tal como se utiliza en el presente documento, el término "alquilo" se refiere a un grupo alquilo de cadena lineal o 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.

[0052] Tal como se utiliza en el presente documento, el término "alcoxi" se refiere a un grupo alquilo-O-, siendo dicho grupo alquilo tal como se define en el presente documento. Los ejemplos de grupos alcoxi incluyen en particular metoxi, o etoxi.

[0053] Tal como se utiliza en el presente documento, el término "cicloalquilo" se refiere a un sistema de anillo alquílico 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 o 6 átomos de carbono en el anillo. Ejemplos de grupos cicloalquilo incluyen grupos tales como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, pinenilo y adamantanilo.

[0054] Tal como se utiliza en el presente documento, el término "arilo" se refiere a un sistema de anillo aromático de hidrocarburo 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 condensado a un anillo cicloalquilo. Ejemplos de tales sistemas de anillos condensados incluyen, por ejemplo, indano, indeno y tetrahidronaftaleno.

[0055] 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. Ejemplos de grupos arilalquilo incluyen, pero no se limitan a, bencilo, bromobencilo, fenetilo, benzhidrido, difenilmetilo, trifenilmetilo, difeniletilo y naftilmetilo.

[0056] 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 anillo en el que uno o más átomos de carbono del anillo son reemplazados por al menos un heteroátomo, tal como -O-, -N-, o -S-. Ejemplos de grupos heteroarilo incluyen pirrolilo, furanilo, tienilo, pirazolilo, imidazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, isoxazolilo, oxazolilo, oxatolilo, 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 anillo en los que un anillo aromático está condensado con un anillo heterocicloalquilo. Ejemplos de tales sistemas de anillos condensados incluyen, por ejemplo, ftalamida, anhídrido ftálico, indolina, isoindolina, tetrahidroisoquinolina, cromano, isocromano, cromeno e isocromeno.

[0057] Tal como se utiliza en el presente documento, el término "heterociclilo" se refiere a un grupo carbocíclico sustituido o no sustituido en el que la porción 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 estar opcionalmente sustituido en anillos no aromáticos. Los anillos de heterociclilo monocíclicos de ejemplo incluyen piperidilo, pirrolidinilo, piperazinilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, tiazolidinilo, 1,3-dioxolanilo, 1,4-dioxanilo, tetrahidrofuranilo, tetrahidrotiofenilo, tetrahidropirranilo, y similares.

[0058] Tal como se usa en el presente documento, la expresión "según sea necesario" se refiere a la capacidad de controlar las condiciones de reacción en el que se controla la cantidad de hidrógeno.

60 Sección experimental

[0059] Todos los disolventes fueron purificados de acuerdo con procedimientos publicados, y los reactivos como catalizadores a base de amina, PHMS, fenilsilano o 1,4-disilabutano se utilizaron según estaban disponibles comercialmente.

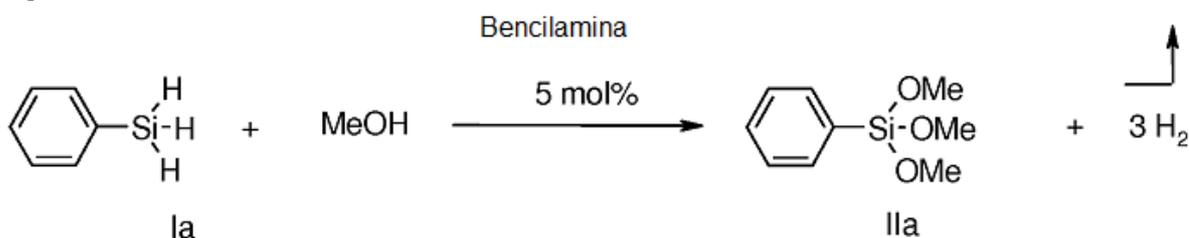
65

[0060] En particular, PHMS se adquirió de la empresa Sigma-Aldrich (referencias 81330 y 176206). Tiene un peso molecular promedio que varía de 240-3200 g mol⁻¹ (que corresponde a 4-53 unidades de monómero).

[0061] El fenilsilano o 1,4-disilabutano se adquirieron de la empresa Sigma-Aldrich y la empresa ABCR.

Ejemplo 1: Producción de hidrógeno utilizando fenilsilano la en presencia de una cantidad catalítica de bencilamina (no según la invención)

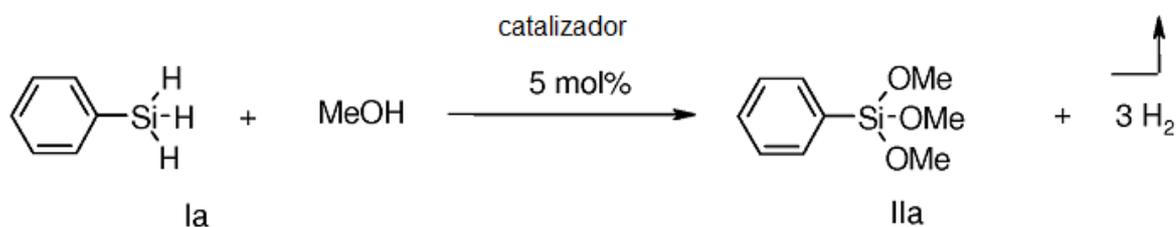
[0062]



[0063] En un matraz redondo de dos bocas conectado a un equipo isobárico que consistía en un tubo graduado conectado a un embudo separador lleno de una solución de sulfato de cobre, se colocaron a 20°C bajo aire 17 mg (1,6 10⁻⁴ moles) de bencilamina (5% mol). Posteriormente, se introdujeron lentamente 359 mg (400 μL) de fenilsilano la (3,3 10⁻³ moles) disuelto en 316 μL de metanol (9,9 10⁻³ moles). Inmediatamente, se produjo una reacción exotérmica con una producción de gas hidrógeno que representaba un volumen total de 260 ml (98% de rendimiento) en menos de 30 segundos. El subproducto IIa derivado de siloxano se obtuvo como un aceite claro con un rendimiento cuantitativo.

Ejemplo 2: Producción general de hidrógeno en diversas condiciones experimentales utilizando fenilsilano la (según condiciones experimentales del ejemplo 1) (no según la invención).

[0064]



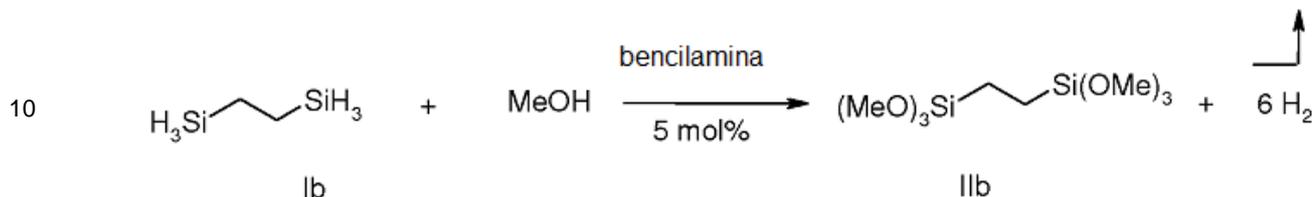
[0065] En un matraz redondo de dos bocas conectado a un equipo isobárico que consistía en un tubo graduado conectado a un embudo separador lleno de una solución de sulfato de cobre, se colocaron a 20°C bajo aire 3,2 10⁻⁴ moles de catalizador de amina (10% en moles). Se introdujeron posteriormente lentamente 359 mg (400 μl) de fenilsilano la (3,3 10⁻³ moles) disuelto en 316 μl de metanol (9,9 10⁻³ moles). Inmediatamente, se produjo una reacción exotérmica con una producción de gas hidrógeno.

Entrada	Catalizador	Volumen H ₂ (ml) (% de rendimiento)	Tiempo (s)
1	Bencilamina (5% en moles)	260 (98%)	30
2	Bencilamina (10% en moles)	260 (98%)	5
3	4-fluorobencilamina (10% en moles)	260 (98%)	5
4	4-metilbencilamina (10% en moles)	250 (94%)	5
5	isopropilamina (10% en moles)	260 (98%)	5
6	isopropilamina (2% en moles)	260 (98%)	40
7	diisopropilamina (10% en moles)	260 (98%)	180
8	aminopropil morfolina (10% en moles)	260 (98%)	5
9	1,3-diaminopropano (10% en moles)	260 (98%)	5
10	N-metil morfolina (10% en moles)	130 (49%)	360
11	Anilina (10% en moles)	50 (18%)	300
12	Dimetilaminopiridina (10% en moles)	50 (18%)	300
13	Trietilamina (10% en moles)	260 (98%)	60

14	3-aminopropanol (10% en moles)	260 (98%)	5
----	--------------------------------	-----------	---

Ejemplo 3: Producción de hidrógeno utilizando 1,4-disilabutano Ib en presencia de una cantidad catalítica de bencilamina (no según la invención)

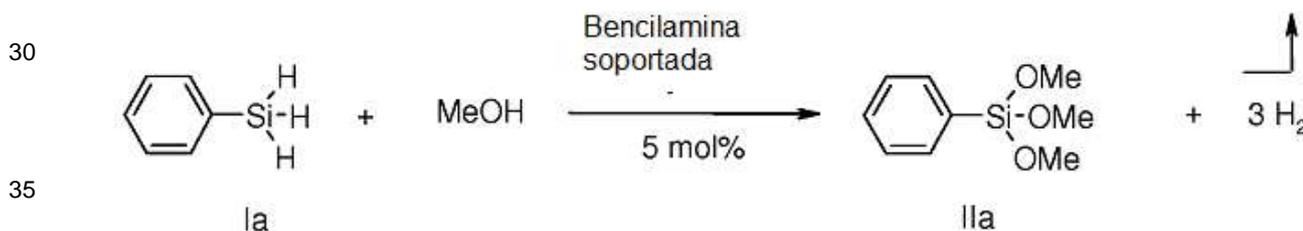
5 [0066]



15 [0067] En un matraz redondo de dos bocas conectado a un equipo isobárico que consistía en un tubo graduado conectado a un embudo separador lleno de una solución de sulfato de cobre, se colocaron a 20°C bajo aire 11 mg ($9 \cdot 10^5$ moles) de bencilamina (5% en moles). Se añadieron posteriormente con una jeringa 175 mg (250 μl) de 1,4-disilabutano Ib ($1,94 \cdot 10^{-3}$ moles) disueltos en 373 μL de MeOH ($1,16 \cdot 10^{-2}$ moles). Inmediatamente, se produjo una reacción exotérmica con producción de gas hidrógeno que representaba un volumen total de 265 ml (95%) en menos de 30 segundos. El subproducto IIb derivado de siloxano se obtuvo como un aceite claro con un rendimiento cuantitativo.

25 **Ejemplo 4: Producción de hidrógeno utilizando fenilsilano Ia en presencia de una cantidad catalítica de catalizador de bencilamina con poliestireno injertado**

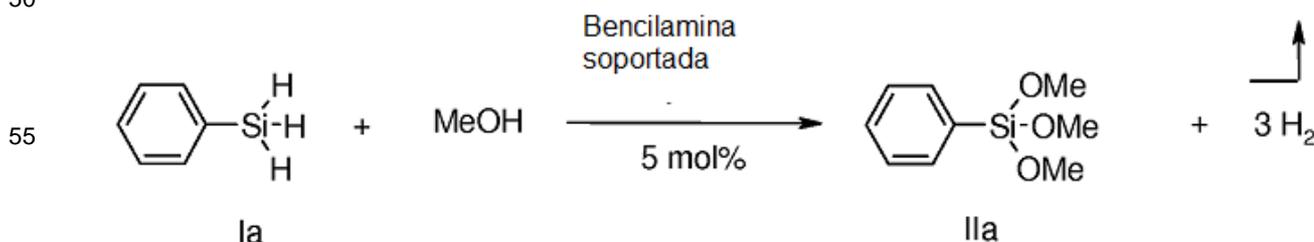
[0068]



35 [0069] En un matraz redondo de dos bocas conectado a un equipo isobárico que consistía en un tubo graduado conectado a un embudo separador lleno de una solución de sulfato de cobre, se colocaron a 20°C bajo aire 250 mg ($0,4 \cdot 1,2 \cdot 10^{-3}$ moles) de catalizador de bencilamina polimérico (poliestireno AM-NH₂ Ref 81553-10G, Aldrich) (5% en moles). Posteriormente, se introdujeron lentamente 250 mg (290 μL) de fenilsilano Ia ($2,3 \cdot 10^{-3}$ moles) disuelto en 221 μL de metanol ($6,9 \cdot 10^{-3}$ moles). Inmediatamente, se produjo una reacción exotérmica con producción de gas hidrógeno que representaba un volumen total de 165 ml (100% de rendimiento) en menos de 30 segundos. El subproducto IIa derivado de siloxano se obtuvo como un aceite claro con un rendimiento cuantitativo.

45 **Ejemplo 5: Producción de hidrógeno utilizando fenilsilano Ia en presencia de una cantidad catalítica de catalizador de bencilamina con poliestireno injertado reciclado**

[0070]

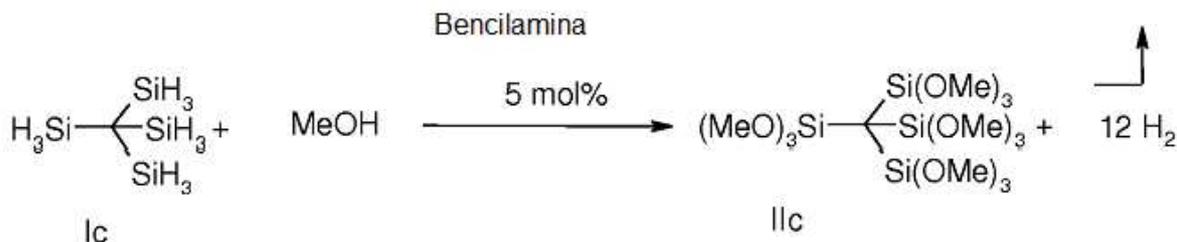


55 [0071] El catalizador usado en el ejemplo 4 se filtró, se lavó con metanol y se secó antes de ser reutilizado. En un matraz redondo de dos bocas conectado a un equipo isobárico que consistía en un tubo graduado conectado a un embudo separador lleno de una solución de sulfato de cobre, se colocaron a 20°C bajo aire 250 mg ($0,4 \cdot 1,2 \cdot 10^{-3}$

moles) de catalizador de bencilamina polimérico reciclado (poliestireno AM-NH₂ Ref 81553-10G, Aldrich) (5% en moles). Posteriormente, se introdujeron lentamente 250 mg (290 μ L) de fenilsilano la (2,3 10^{-3} moles) disuelto en 221 μ L de metanol (6,9 10^{-3} moles). Inmediatamente, se produjo una reacción exotérmica con producción de gas hidrógeno que representaba un volumen total de 160 ml (97% de rendimiento) en menos de 30 segundos. El subproducto IIa derivado de siloxano se obtuvo como un aceite claro con un rendimiento cuantitativo.

Ejemplo 6: Producción de hidrógeno utilizando tetrasililmetano en presencia de una cantidad catalítica de bencilamina (no según la invención)

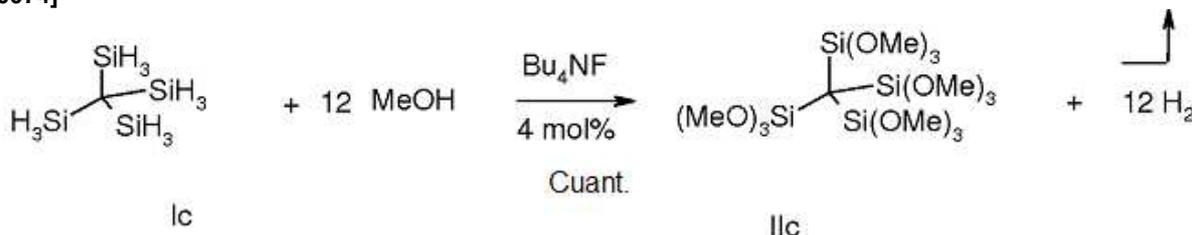
[0072] Las condiciones del ejemplo 3 se aplicaron a la producción de hidrógeno a partir de tetrasililmetano en presencia de bencilamina:



[0073] El hidrógeno se recuperó con un rendimiento del 98% en 20 segundos.

Ejemplo 7: Producción de hidrógeno utilizando tetrasililmetano I en presencia de metanol y de una cantidad catalítica de fluoruro de tetrabutilamonio (no según la invención)

[0074]

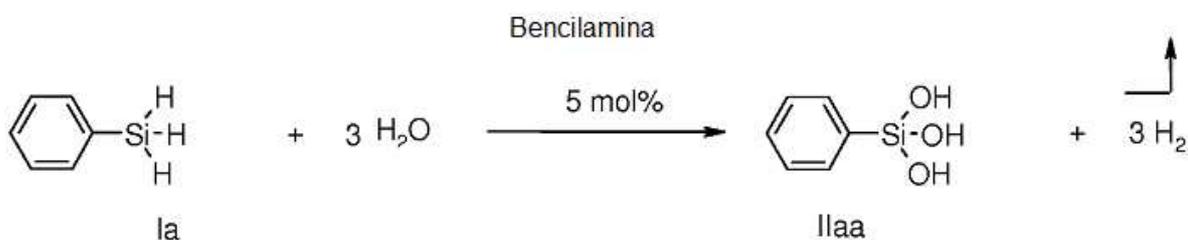


[0075] En un matraz redondo de dos bocas conectado a un equipo isobárico que consistía en un tubo graduado conectado a un embudo separador lleno de una solución de sulfato de cobre, se colocaron a 20°C bajo aire 263 mg de tetrasililmetano Ic (1,94 10^{-3} moles). Se añadió con una jeringa una solución de 20 mg (7,7 10^{-5} moles) de fluoruro de tetrabutilamonio en metanol anhidro (744 μ L, 2,32 10^{-2} moles). Inmediatamente, se produjo una reacción exotérmica con producción de gas hidrógeno que representaba un volumen total de 555 ml en menos de 10 segundos. El subproducto IIc derivado de siloxano se obtuvo como un aceite claro con un rendimiento cuantitativo.

[0076] El hidrógeno se recuperó con un rendimiento de más del 98%.

Ejemplo 8: Producción de hidrógeno utilizando fenilsilano en presencia de agua y una cantidad catalítica de bencilamina (no según la invención)

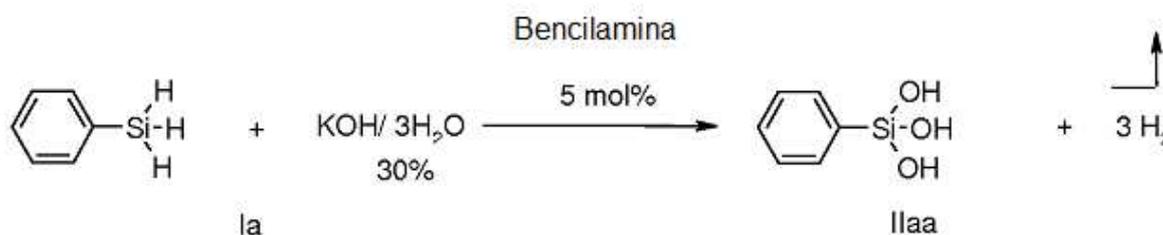
[0077]



[0078] En un matraz redondo de dos bocas conectado a un equipo isobárico que consistía en un tubo graduado conectado a un embudo separador lleno de una solución de sulfato de cobre, se colocaron a 20°C bajo aire 359 mg (400 μ L) de fenilsilano la (3,3 10^{-3} moles). Se introdujeron 17 mg (1,6 10^{-4} moles) de bencilamina (5% en moles), a continuación, se añadió posteriormente 1 ml de agua con una jeringa. Inmediatamente, se produjo una reacción exotérmica con producción de gas hidrógeno que representaba un volumen total de 230 ml (90% de rendimiento) en menos de 15 segundos. El subproducto Ilaa derivado de siloxano se obtuvo como un aceite claro con un rendimiento cuantitativo.

Ejemplo 9: Producción de hidrógeno a utilizando fenilsilano en presencia de hidróxido de potasio (30%) y una cantidad catalítica de bencilamina (no según la invención)

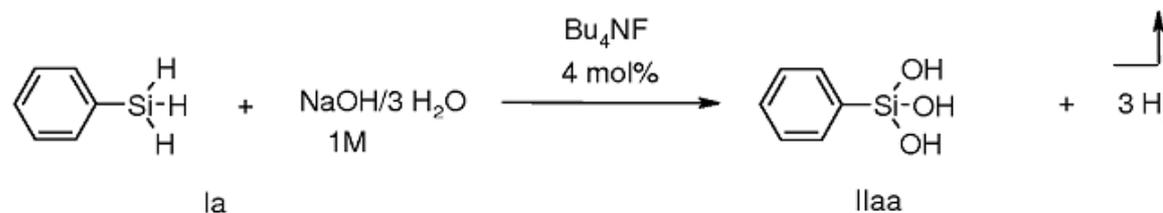
[0079]



[0080] En un matraz redondo de dos bocas conectado a un equipo isobárico que consistía en un tubo graduado conectado a un embudo separador lleno de una solución de sulfato de cobre, se colocaron a 20°C bajo aire 359 mg (400 μ L) de fenilsilano la (3,3 10^{-3} moles). Se introdujeron 17 mg (1,6 10^{-4} moles) de bencilamina (5% en moles), a continuación, se añadió posteriormente 1 ml de solución de hidróxido de potasio (30%) con una jeringa. Inmediatamente, se produjo una reacción exotérmica con producción de gas hidrógeno que representaba un volumen total de 240 ml (92% de rendimiento) en menos de 15 segundos. El subproducto Ilaa derivado de siloxano se obtuvo como un aceite claro con un rendimiento cuantitativo.

Ejemplo 10: Producción de hidrógeno utilizando fenilsilano en presencia de hidróxido de sodio (1M) y una cantidad catalítica de fluoruro de tetrabutilamonio (no según la invención)

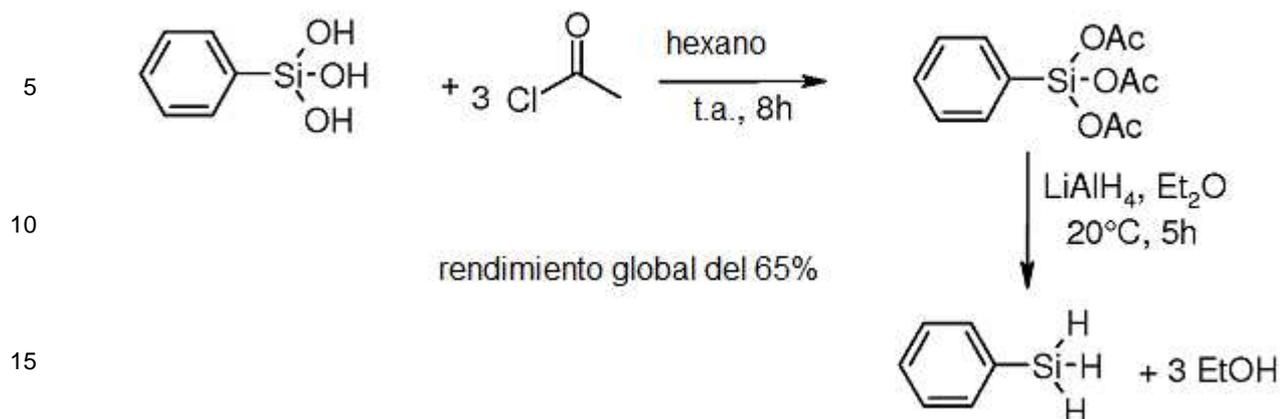
[0081]



[0082] En un matraz redondo de dos bocas conectado a un equipo isobárico que consistía en un tubo graduado conectado a un embudo separador lleno de una solución de sulfato de cobre, se colocaron a 20°C bajo aire 175 mg (200 μ L) de fenilsilano la (1,65 10^{-3} moles). Se introdujo fluoruro de tetrabutilamonio (4% en moles), a continuación, se añadieron posteriormente 200 μ L de una solución de hidróxido de sodio (1 M) con una jeringa. Inmediatamente, se produjo una reacción exotérmica con producción de gas hidrógeno (52% de rendimiento) en menos de 15 segundos. El subproducto Ilaa derivado de siloxano se obtuvo como un aceite claro con un rendimiento cuantitativo.

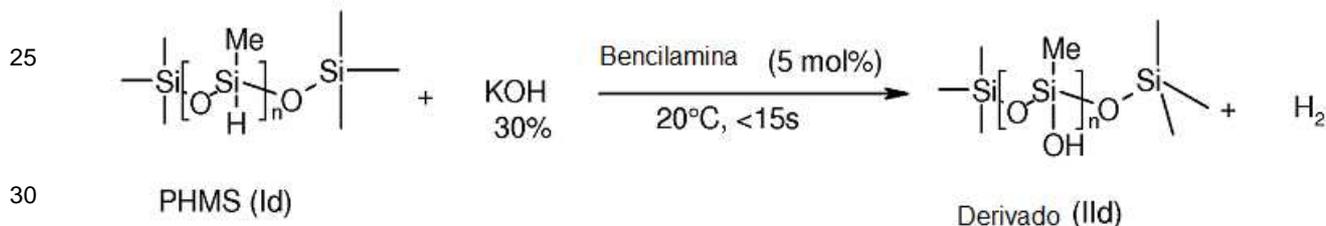
Ejemplo 11: Reciclaje del derivado de silanol (Ilaa)

[0083] El reciclaje del derivado de silanol (Ilaa) se realizó mediante la aplicación y adaptación de los procedimientos descritos en las referencias [1] y [2] al reciclaje de silanol (IIc) obtenido en los Ejemplos 8 a 10, según el siguiente esquema:



20 **Ejemplo 12: Producción de hidrógeno utilizando PHMS (no según la invención)**

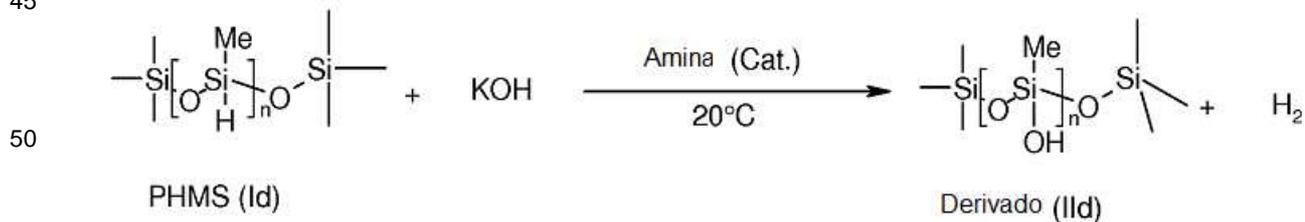
[0084]



35 [0085] En un matraz de dos bocas redondo conectado a un equipo isobárico que consistía en un tubo graduado conectado a un embudo separador lleno de una solución de sulfato de cobre, se colocó a 20°C bajo aire 1 ml de PHMS (Id) (alrededor de $1,6 \cdot 10^{-2}$ moles de unidades de silano). Se introdujeron 90 mg ($8,3 \cdot 10^{-4}$ moles) de bencilamina (5% en moles con respecto a la unidad de siloxano), a continuación, se añadió posteriormente 1 ml de una solución de hidróxido de potasio (30%) con una jeringa. Inmediatamente, se produjo una reacción exotérmica con producción de gas hidrógeno que representaba un volumen total de 280 ml (95% de rendimiento) en menos de 20 segundos. El subproducto (IId) derivado de siloxano se obtuvo como un sólido blanco.

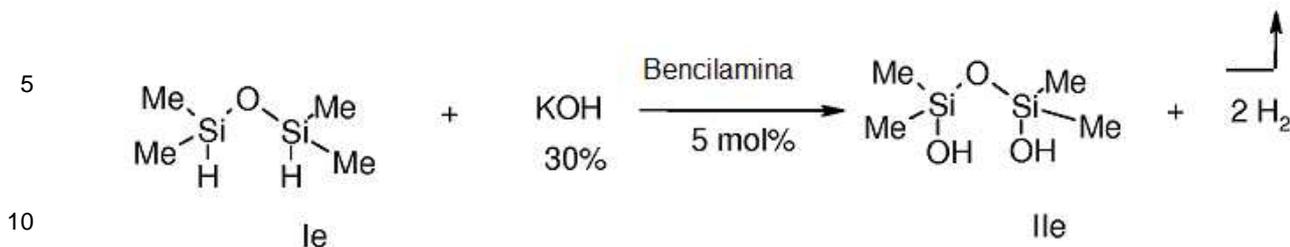
40 **Ejemplo 13: Producción general de hidrógeno bajo diversas condiciones experimentales utilizando PHMS. (no según la invención)**

[0086]



55

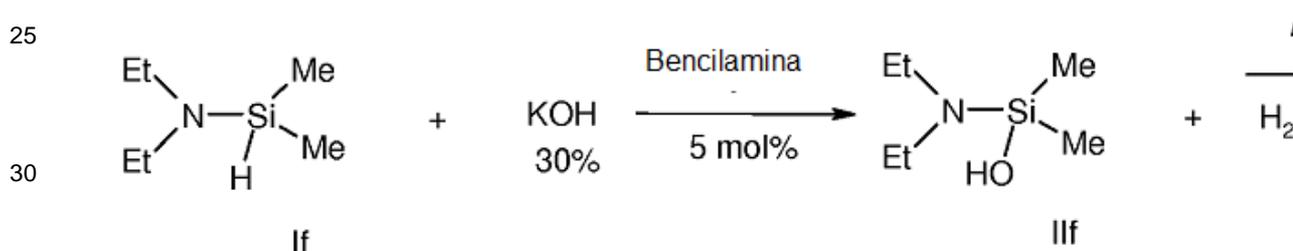
Entrada	PHMS	Amina	Disolvente	Volumen H ₂ (ml) (% de rendimiento)	Tiempo (s)
1	1 ml	Bencilamina (90 mg) (5% en moles)	KOH (30%) 1 ml	280 (95%)	15
2	1 ml	Bencilamina (180 mg) (10% en moles)	KOH (30%) 1 ml	280 (95%)	15
3	1 ml	Bencilamina (45 mg) (1% en moles)	KOH (30%) 1 ml	270 (92%)	120
4	1 ml	Bencilamina (90 mg) (5% en	KOH (30%) 0,5	250 (85%)	60



[0092] En un matraz redondo de dos bocas conectado a un equipo isobárico que consistía en un tubo graduado conectado a un embudo separador lleno de una solución de sulfato de cobre, se colocaron a 20°C bajo aire 877 mg (1,15 ml) de tetrametildisiloxano Ie ($4,46 \cdot 10^{-3}$ moles). Se introdujeron 23 mg ($2,2 \cdot 10^{-4}$ moles) de bencilamina (5% en moles), a continuación, se añadió posteriormente 1 ml de una solución de hidróxido de potasio (30%) con una jeringa. Inmediatamente, se produjo una reacción exotérmica con producción de gas hidrógeno que representaba un volumen total de 200 ml (93%) en alrededor de 5 minutos.

20 **Ejemplo 17: Producción de hidrógeno utilizando N,N-dietil-1,1-dimetilsililamina If en presencia de hidróxido de potasio (30%) y una cantidad catalítica de bencilamina (no según la invención)**

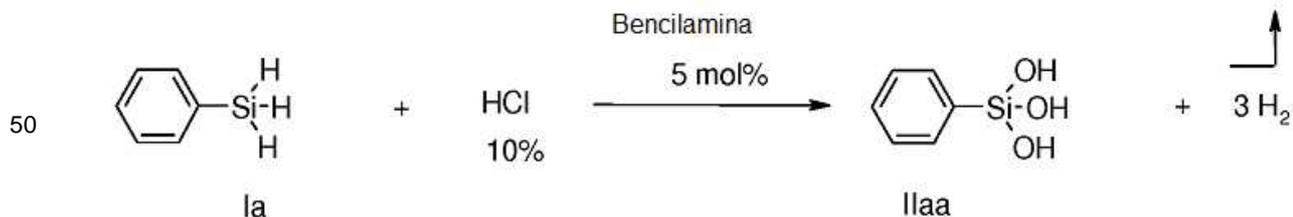
[0093]



35 [0094] En un matraz redondo de dos bocas conectado a un equipo isobárico que consistía en un tubo graduado conectado a un embudo separador lleno de una solución de sulfato de cobre, se colocaron a 20°C bajo aire 195 mg (250 μ L) de N,N-dietil-1,1-dimetilsililamina If ($1,48 \cdot 10^{-3}$ moles). Se introdujeron 9 mg ($7 \cdot 10^{-5}$ moles) de bencilamina (5% en moles), a continuación, se añadió posteriormente 1 ml de una solución de hidróxido de potasio (30%) con una jeringa. Inmediatamente, se produjo una reacción exotérmica con producción de gas hidrógeno que representaba un volumen total de 35 ml (> 98%) en menos de 10 segundos.

40 **Ejemplo 18: Producción de hidrógeno utilizando fenilsilano Ib en presencia de HCl (10%) y una cantidad catalítica de bencilamina (no según la invención)**

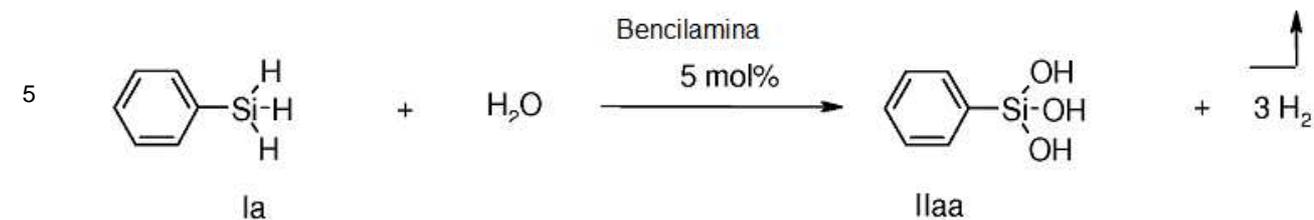
[0095]



55 [0096] En un matraz redondo de dos bocas conectado a un equipo isobárico que consistía en un tubo graduado conectado a un embudo separador lleno de una solución de sulfato de cobre, se colocaron a 20°C bajo aire 359 mg (400 μ L) de fenilsilano Ia ($3,3 \cdot 10^{-3}$ moles). Se introdujeron 17 mg ($1,6 \cdot 10^{-4}$ moles) de bencilamina (5% en moles), a continuación, se añadió posteriormente 1 ml de una solución de ácido clorhídrico (10%) con una jeringa. Inmediatamente, se produjo una reacción exotérmica con producción de gas hidrógeno que representaba un volumen total de 240 ml (92% de rendimiento) en menos de 15 segundos. El subproducto IIaa derivado de siloxano se obtuvo como un aceite claro con un rendimiento cuantitativo.

65 **Ejemplo 19: Producción de hidrógeno utilizando fenilsilano Ib en presencia de agua y una cantidad catalítica de bencilamina (no según la invención)**

[0097]



[0098] En un matraz redondo de dos bocas conectado a un equipo isobárico que consistía en un tubo graduado conectado a un embudo separador lleno de una solución de sulfato de cobre, se colocaron a 20°C bajo aire 359 mg (400 μ L) de fenilsilano Ia (3,3 10^{-3} moles). Se introdujeron 17 mg (1,6 10^{-4} moles) de bencilamina (5% en moles), a continuación, se añadió posteriormente 1 ml de agua con una jeringa. Inmediatamente, se produjo una reacción exotérmica con producción de gas hidrógeno que representaba un volumen total de 230 ml (90% de rendimiento) en menos de 15 segundos. El subproducto IIa derivado de siloxano se obtuvo como un aceite claro con un rendimiento cuantitativo.

REFERENCIAS

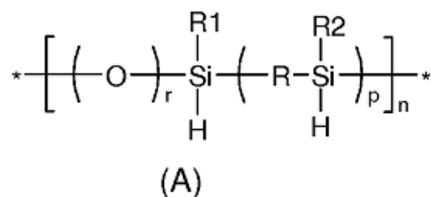
[0099]

[1] Khimia i tehnolelementoorgan. I Polimenov (7), 55-57, 1978.

[2] Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie 552, 195-200, 1987.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir hidrógeno que comprende las etapas de:
 i) poner en contacto un compuesto (C) que comprende uno o más grupos Si-H con un catalizador a base de amina en un disolvente seleccionado de un alcohol o una solución acuosa, formando de esta manera hidrógeno y un subproducto (C1);
 en el que dicho catalizador a base de amina es un catalizador soportado por polímero que contiene uno o más grupos NR^aR^b, en los que:
 R^a, R^b, se seleccionan cada uno independientemente de H, alquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₁₀, aralquilo, heteroarilo de 5 a 7 miembros, heterociclilo de 5 a 7 miembros;
 en los que dichos grupos alquilo o arilo están opcionalmente sustituidos por uno a tres R^d;
 R^d se selecciona de Cl, Br, I, F, OH, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, arilo C₆-C₁₀, aralquilo, NO₂, NH₂, CN, COOH;
 ii) recuperar el hidrógeno obtenido.
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que R^a es H.
3. Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que R^b es H.
4. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el catalizador soportado por polímero es (aminometil)poliestireno.
5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la relación molar del catalizador a base de amina con relación al compuesto (C) varía de 0,01 a 0,1 equivalentes, en el que la relación se refiere al número de moles de funciones amina NR^aR^b que están presentes en el polímero.
6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el alcohol es metanol.
7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la solución acuosa se elige entre:
 - una solución de hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo,
 - una solución de ácido mineral, y
 - agua.
8. Procedimiento, según la reivindicación 6, en el que la solución acuosa es una solución de hidróxido de potasio.
9. Procedimiento, según la reivindicación 6, en el que el ácido mineral es HCl.
10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el compuesto (C) comprende una o más unidades de monómeros de fórmula (A):



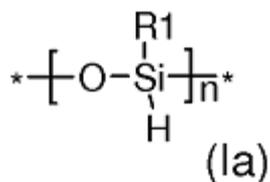
- en la que:
- R es un enlace, alquileo C₁-C₆, (alquileo C₁-C₄)_m-Z-(alquileo C₁-C₄)_q;
 Z es O, NR¹⁰, S(O)_y, CR¹⁰=CR¹⁰, C=C, arileno C₆-C₁₀, heteroarileno de 5-10 miembros, o cicloalquileo C₃-C₆;
 R₁, R₂ se seleccionan cada uno independientemente de H, halógeno, alquilo C₁-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₁₀, arilo C₆-C₁₂, aralquilo, heteroarilo de 5 a 10 miembros, OR³, NR⁴R⁵, SiR⁶R⁷R⁸, en la que dichos grupos arilo están opcionalmente sustituidos con uno a tres grupos R⁹;
 R³ es H, alquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₁₀, aralquilo;
 R⁴, R⁵ se seleccionan cada uno independientemente de H, alquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₁₀, aralquilo;
 R⁶, R⁷, R⁸ se seleccionan cada uno independientemente de H, OR³, alquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₁₀, aralquilo;
 R⁹ se selecciona de halógeno, alquilo C₁-C₁₀, OR¹⁰, NO₂, NR¹¹R¹², CN, C(=O)R¹⁰, C(=O)OR¹⁰, S(=O)CH₃, en el que dicho grupo alquilo está opcionalmente sustituido con uno o más halógenos;
 R¹⁰ es H o alquilo C₁-C₃;
 R¹¹, R¹² se seleccionan cada uno independientemente de H, o alquilo C₁-C₁₀;
 m, q son 0 o 1;
 y es 0, 1 o 2;
 n, p son números enteros que cada uno representa el número de unidades de repetición, siendo n superior o igual que 1, y

siendo p 0 o 1;

r es 0 o 1 a condición de que p + r sea 0 ó 1, entendiéndose que cuando el disolvente es un alcohol, r es 0.

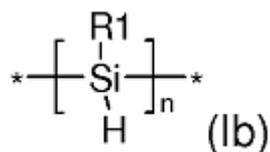
11. Procedimiento, según la reivindicación 9, en el que p es 0.

12. Procedimiento, según la reivindicación 10, en el que la unidad de monómero es de fórmula (Ia):



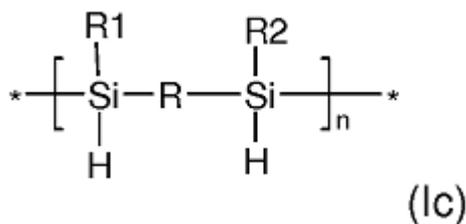
13. Procedimiento, según la reivindicación 10, en el que el compuesto (C) es polimetilhidrosiloxano (PHMS).

14. Procedimiento, según la reivindicación 11, en el que la unidad de monómero es de fórmula (Ib):



15. Procedimiento, según la reivindicación 14, en el que el compuesto (C) que comprende una unidad de monómero de fórmula (Ib) es PhSiH₃ o C(SiH₃)₄.

16. Procedimiento, según la reivindicación 10, en el que la unidad de monómero es de fórmula (Ic):



en la que R es alquileo C₁-C₆.

17. Procedimiento, según la reivindicación 16, en el que el compuesto (C) que comprende una unidad de monómero de fórmula (Ic) es H₃Si(CH₂)₂SiH₃.

18. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 7 y 11 a 17, que comprende además las siguientes etapas de reciclaje posteriores:

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

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

19. Dispositivo para producir hidrógeno, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, comprendiendo dicho dispositivo una cámara de reacción, que comprende:

- una entrada de la mezcla de compuesto (C)/disolvente;

- una salida de hidrógeno;

- un colector de subproducto; y

- una superficie configurada para estar en contacto con la mezcla de compuesto (C)/disolvente, recubierta con un catalizador soportado por polímero, según la reivindicación 1.

20. Dispositivo, según la reivindicación 20, que comprende además una cámara de mezcla para mezclar el compuesto (C) con el disolvente, en el que la cámara de mezcla está conectada a la cámara de reacción.

21. Dispositivo, según la reivindicación 20, que comprende además una cámara de recogida de subproducto, en el que la cámara de recogida está conectada a la cámara de reacción.

22. Dispositivo, según la reivindicación 20, que comprende además una segunda cámara que comprende:

- una envoltura externa;

- una pared interna que separa dicha cámara en dos compartimentos distintos, a saber en:

- 5 · un primer compartimento que contiene la mezcla de compuesto (C)/disolvente a ser introducida en la cámara de reacción; y
- un segundo compartimento que contiene el subproducto (C1) recogido de la cámara de reacción;
- estando el primer y segundo compartimento conectados cada uno a la cámara de reacción;

y

- 10 - medios para mover la pared interna con respecto a la envoltura externa con el fin de variar los volúmenes respectivos de cada compartimento.

15