

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 532**

51 Int. Cl.:

C01B 3/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.06.2015 PCT/EP2015/062896**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2015 WO15189247**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2015 E 15729135 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019 EP 3154900**

54 Título: **Material compuesto para la generación hidrolítica de hidrógeno, dispositivo para la generación hidrolítica de hidrógeno, procedimiento para la generación de hidrógeno, dispositivo para la generación de energía eléctrica así como posibilidades de uso**

30 Prioridad:

13.06.2014 DE 102014211422

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

21.06.2019

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. (100.0%)
Hansastraße 27C
80686 München, DE**

72 Inventor/es:

**TEGEL, MARCUS;
RÖNTZSCH, LARS y
KIEBACK, BERND**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 717 532 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

Material compuesto para la generación hidrolítica de hidrógeno, dispositivo para la generación hidrolítica de hidrógeno, procedimiento para la generación de hidrógeno, dispositivo para la generación de energía eléctrica así como posibilidades de uso

Los acumuladores desechables compactos y ligeros para la generación de energía eléctrica con densidades de energía extremadamente altas ($> 1 \text{ kWh/kg}$ y $> 1 \text{ kWh/litro}$) son de inmenso interés para muchos campos de aplicación. Una posibilidad para realizar tales acumuladores de energía consiste en el uso de hidruros de metal en generadores de hidrógeno, en los que mediante una escisión hidrolítica de un protón de agua junto con el hidruro de metal se genera hidrógeno. Entonces, la energía química almacenada en el hidrógeno se puede transformar en una segunda etapa en energía eléctrica en una pila electroquímica. En la reacción de hidrólisis, solo la mitad del hidrógeno generado procede del hidruro de metal, el agua usada para la hidrólisis proporciona la otra mitad.

Ya que el agua de diferente composición está presente en la Tierra prácticamente de forma ubicua, la generación de hidrógeno por hidrólisis se puede realizar también con agua con contenido en iones, presente localmente. De este modo ya solo se tiene que transportar el dispositivo para la generación hidrolítica del hidrógeno con material de acumulador, pero no el agua usada para la hidrólisis hasta el lugar de la generación de la energía, lo que conduce a un espectacular aumento de la densidad de energía útil de tales sistemas de acumulación.

Los materiales de acumulación existentes para la generación hidrolítica de hidrógeno tienen, no obstante, graves desventajas: son tóxicos (por ejemplo, NaBH_4 , siendo tóxicos no solo el propio NaBH_4 , sino también con frecuencia los catalizadores usados), demasiado pesados (por ejemplo CaH_2), demasiado caros ($\text{H-Mg}_3\text{RE}$; $\text{RE} = \text{lantánidos La-Lu}$), demasiado reactivos y, por lo tanto, no exentos de peligros ni fáciles de manejar (por ejemplo, todos los hidruros de metal alcalino), o, en el caso de MgH_2 , que en principio cumple todas las demás exigencias en cuanto a un material acumulador de este tipo, demasiado poco reactivos. El problema principal en el caso del uso de MgH_2 , pero también de otras aleaciones que contienen magnesio hidrogenadas en dispositivos para la generación hidrolítica de hidrógeno, radica en la formación de una capa superficial de pasivación de Mg(OH)_2 en caso del contacto del hidruro con agua, por lo que la reacción de hidrólisis prácticamente se detiene por completo incluso después de una duración muy corta de la reacción.

El estado de la técnica es el uso de hidruros de metal nanocristalinos (documento WO 01/68517) para la generación hidrolítica de hidrógeno, donde por un elevado aporte de energía se ha aumentado la reactividad del hidruro hasta que se ha podido registrar, en comparación con el hidruro de metal policristalino, una cinética de reacción mayor. Para MgH_2 está indicada en el documento WO 01/68517 por ejemplo una conversión de reacción del 80 % después de 20 horas de duración de hidrólisis. Sin embargo, a este respecto es desventajosa la muy larga duración de molienda (20 horas) y el aporte de energía requerido con ello para la molienda para la producción del material acumulador. Además, la cinética de la reacción con una conversión del 80 % después de 20 horas sigue siendo insuficiente para la realización de una hidrólisis controlable por la división en porciones del sólido. Además, en algunas investigaciones se ha constatado que se presenta un envejecimiento de los hidruros nanocristalinos metaestables generados por molienda con almacenamiento a lo largo de varias semanas (incluso a temperatura ambiente en atmósfera de argón con $\text{H}_2\text{O} < 1 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$), lo que conduce a una significativa reducción de la densidad de acumulación útil del hidruro. El documento US2010/150824 desvela un generador de hidrógeno, haciéndose reaccionar un hidruro (por ejemplo MgH_2 , CaH_2) con agua. Además se sabe que determinadas soluciones acuosas de algunos halogenuros favorecen una hidrólisis más rápida de MgH_2 (por ejemplo, el documento CN102491265). A este respecto, no obstante, una grave desventaja es que una solución de este tipo se tendría que generar solo en el lugar y, ya que además estas sales se emplean en una concentración correspondientemente alta (por ejemplo 1 mol/litro) y se deberían transportar junto con el material de acumulación de energía, disminuye considerablemente la densidad de acumulación útil de los correspondientes sistemas globales. La situación en el caso del uso de ácidos de Brønsted o tampones como inhibidores de Mg(OH)_2 (por ejemplo DOI 10.1016/j.ijhydene.2012.06.012) es igual de desfavorable. Para evitar la formación de Mg(OH)_2 de pasivación se deberían añadir a 1 g de MgH_2 calculado por ejemplo $4,9 \text{ g}$ de ácido cítrico, lo que se corresponde con una reducción de la densidad de acumulación gravimétrica del sistema global del 83 %. Esta mala relación general entre material acumulador e inhibidor de hidróxido de magnesio se da en un orden de magnitudes similar también en todos los demás ácidos de Brønsted y también en el caso de tampones y se ha podido confirmar en muchos experimentos. Como posibilidad para la catálisis de la reacción de hidrólisis de acuerdo con el estado de la técnica existe la adición de caros catalizadores que contienen metal noble (por ejemplo Pt-LiCoO_2 , DOI 10.1023/B:JMISC.0000017794.92899.bd), siendo necesarios, aparte de los meros costes de material, también grandes cantidades de catalizador (hasta el 50 % en peso); además se conoce el empleo de determinados compuestos de óxido de metal-hidruro de magnesio nanocristalino (por ejemplo documento CN102060266), existiendo también sustancialmente las problemáticas mencionadas en el documento WO 01 68517 de los materiales nanocristalinos. Una solución para la problemática de inhibición de la hidrólisis por iones presentes en agua real, tales como por ejemplo fosfato o carbonato, para hidruros que contienen magnesio es igual de poco conocida que una solución de la insuficiente capacidad de manipulación de los materiales usados para la hidrólisis en condiciones de aplicación (capacidad de almacenamiento, capacidad de dosificación, retraso del inicio). Partiendo de esto era objetivo de la presente invención indicar un material compuesto para la generación hidrolítica de hidrógeno que presentase la

composición más sencilla posible, que poseyese la mayor capacidad posible de acumulación de hidrógeno y que se pudiese manipular de forma sencilla. Además era objetivo de la presente invención indicar un dispositivo correspondiente para la generación hidrolítica de hidrógeno, un dispositivo para la generación de energía eléctrica, un procedimiento para la generación de hidrógeno así como posibilidades de uso del hidrógeno generado hidrolíticamente. Este objetivo se resuelve con respecto a un material compuesto para la generación hidrolítica de hidrógeno con las características de la reivindicación 1, con respecto a un dispositivo para la generación hidrolítica de hidrógeno con las características de la reivindicación 11, con respecto a un procedimiento para la generación de hidrógeno con las características de la reivindicación 17, de un dispositivo para la generación de energía eléctrica con las características de la reivindicación 19, así como posibilidades de uso con las características de la reivindicación 20. A este respecto, las reivindicaciones respectivamente dependientes representan perfeccionamientos ventajosos.

A continuación se usan las expresiones éster de ácido carboxílico y éster de forma sinónima para sustancias orgánicas apróticas, no polares o poco polares con al menos un grupo éster de ácido carboxílico, el término "agua" incluye mezclas que contienen agua. El término sustancia comprende no solo sustancias puras, sino también sustancias complejas de composición variable a las que se puede asignar un inequívoco número de registro CAS.

La ventaja principal de la invención radica en la adición de un éster en combinación con una sal de metal adecuada al hidruro de metal, de tal manera que se produce por un lado una consistencia adecuada, pero también un sustancial aumento de la velocidad de reacción del material compuesto. Con ello entonces se puede dosificar técnicamente de manera muy ventajosa y en el caso de la adición de agua se produce una velocidad extremadamente alta de hidrólisis. Por ejemplo, se puede producir una conversión cuantitativa de material compuesto y agua en el intervalo de menos de 3 minutos (véase el ejemplo de realización 3), lo que representa, en particular en comparación con una duración de la reacción de acuerdo con el estado de la técnica de 20 h en el documento WO 01/68517, una mejora muy grande. Además se puede realizar una capacidad de control muy buena del proceso de hidrólisis, ya que se pueden dosificar de forma sencilla tanto el material compuesto como el agua.

El material compuesto de acuerdo con la presente invención se caracteriza en particular por que el mismo con adición de agua con cesión de hidrógeno y calor da lugar a una reacción de hidrólisis que se puede regular por la cantidad que se va a añadir de agua y que se mantiene por sí misma en caso de exceso de agua, que presenta una conversión de reacción de más del 90 % después del final de la reacción.

Otra ventaja del material compuesto de acuerdo con la invención es que es resistente en almacenamiento, en particular en caso de almacenamiento a 20 °C y con exclusión de humedad se descompone menos del 5 % en peso del al menos un hidruro de metal que contiene metal alcalinotérreo situado en su interior por mes.

En particular es ventajoso en el material compuesto de acuerdo con la invención que todos los sólidos contenidos en su interior bajo la acción de agua se descomponen a 100 °C, se disuelven o se someten a una transformación de fases.

La acción principal de la adición de una pequeña cantidad de una sal soluble en agua y/o que se puede descomponer bajo la acción de agua con cationes de metales al menos divalentes hasta dar un material que contiene metal alcalinotérreo hidrogenado se supone que es la formación de distribución fina de un precipitado hidroxilo en la mezcla de reacción. Por esta retirada dinámica de iones hidróxido se produce una reducción significativa de la concentración de protones (Figura 1) en la suspensión formada, por lo que se reduce la tendencia a la formación de hidróxido de metal alcalinotérreo superficial, lo que da como resultado a su vez una cinética de reacción claramente aumentada de la hidrólisis. Al igual que en la fase acuosa, el precipitado hidroxídico se puede distribuir también en el éster de ácido carboxílico, lo que aumenta adicionalmente la cinética de reacción.

Otras ventajas del éster de ácido carboxílico en el material compuesto son:

- es posible una capacidad más sencilla de control de la reacción, debido a que por el éster en el material compuesto se posibilita una adición ventajosa del agua al material compuesto (sin el éster con una adición subestequiométrica de agua al sólido se produce la formación de capas de hidróxido de pasivación sobre la superficie del hidruro), véase el ejemplo de realización 2.
- Se necesita claramente menos agua para la reacción de hidrólisis (es suficiente aproximadamente una cantidad estequiométrica de 1,5 veces).
- Se puede producir un aprovechamiento mejor del calor de la reacción (ya que se necesita menos agua que se debe calentar durante la reacción).
- Se produce un potencial de ahorro de aditivo de sal de metal necesario.
- Por el efecto de dispersión del éster con respecto a los hidróxidos que se forman con cantidades subestequiométricas de agua se consigue después de la interrupción de la reacción un comportamiento de reinicio claramente mejorado (véase asimismo el ejemplo de realización 2).
- Se puede emplear un éster de ácido carboxílico con efecto antiespumante y/o se omite la necesidad de la adición de un agente antiespumante adicional.
- En muchos casos, una agitación a pesar de una mezcla bifásica no es necesaria, por tanto, la mezcla de

reacción se homogeneiza también meramente por convección.

- Se puede realizar un desacoplamiento térmico completo (por ejemplo a causa de una mejor transición de calor líquido→sólido frente a gaseoso→sólido).
- El intercambio de calor se puede producir opcionalmente a través del éster líquido al menos en las condiciones de reacción ($> 25\text{ °C}$).
- Se pueden ajustar las relaciones de mezcla de hidruro de metal, aditivo de sal de metal y éster de forma discrecional del estado sólido pasando por el pastoso hasta líquido (suspendido), por ello se pueden realizar posibilidades sencillas de dosificación, por ejemplo mediante una bomba, tornillo sin fin de transporte, globo de elastómero, un tubo o una bolsa de tubo flexible.
- Con los ésteres que no se funden hasta estar bajo la influencia del calor (de reacción) se pueden generar materiales compuestos que son exclusivamente reactivos en caliente y que poseen, por tanto, propiedades de almacenamiento mejoradas (por ejemplo a causa de una sensibilidad reducida frente a humedad ambiental), véase el ejemplo de realización 4.
- Los ésteres de ácido carboxílico tienen muchas ventajas con respecto a otros materiales conocidos potencialmente adecuados para suspensiones de hidruro de metal tales como alcanos o éteres: muchos ésteres no son venenosos, son económicos, no son volátiles y son biológicamente degradables.
- A diferencia de los agentes de suspensión más polares en el material compuesto tales como, por ejemplo, el carbonato orgánico no de acuerdo con la invención (éster de ácido carbónico) carbonato de propileno se pueden conseguir velocidades claramente mayores de reacción y/o una conversión mucho mayor de reacción (véase las Figuras 11 y 12).

La no reactividad de la mayoría de los ésteres de ácido carboxílico con respecto a hidruros de metal que contienen metal alcalinotérreo es notable en el sentido de que en particular en el caso de hidruros de tipo sal en realidad cabría esperar un ataque nucleófilo del hidruro en el átomo de carbono de carbonilo del grupo o los grupos éster. Sin embargo, en investigaciones propias y en muchas pruebas se ha podido confirmar que los materiales compuestos que se componen de hidruros de metal que contienen un metal alcalinotérreo, aditivos de sal de metal y ésteres de ácido carboxílico no se modifican químicamente incluso a lo largo de una duración de almacenamiento de prácticamente un año y, por tanto, al parecer no están sometidos a ningún envejecimiento significativo (a modo de ejemplo está representada la investigación de espectroscopía de resonancia magnética nuclear de un éster antes y después de almacenamiento durante meses entre otras cosas con exclusión de aire en la Figura 13). Evidentemente, la reactividad, en particular de hidruro de magnesio a causa de su carácter de enlace covalente más marcado en comparación por ejemplo con hidruros de metal alcalino con respecto a ésteres está extremadamente limitada y se puede comparar por tanto por ejemplo con la reactividad de algunos hidruros complejos.

El material compuesto de acuerdo con la invención para la generación de hidrógeno se pone en contacto con agua o una mezcla que contiene agua. En este caso se forma de forma automática a partir del hidruro de metal que contiene metal alcalinotérreo hidrógeno mediante hidrólisis.

De acuerdo con una forma de realización preferente, la al menos una sustancia orgánica aprótica con al menos un grupo éster de ácido carboxílico a presión normal presenta un punto de fusión de menos de 100 °C , preferentemente de 25 a 95 °C o de menos de -20 °C y/o un punto de ebullición de más de 100 °C , preferentemente de más de 150 °C y/o una presión de vapor de menos de 1 hPa a 20 °C , preferentemente de menos de 10 Pa a 20 °C , más preferentemente de menos de $0,4\text{ Pa}$ a 20 °C , de forma particularmente preferente de menos de 10^{-2} Pa a 20 °C .

En particular además es ventajoso que la al menos una sustancia orgánica aprótica con al menos un grupo éster de ácido carboxílico no contenga ningún protón ácido, en particular ningún grupo ácido no esterificado, ningún grupo hidroxilo ni ningún grupo amino primario y secundario, ya que los mismos de lo contrario reaccionarían con el hidruro de metal que contiene metal alcalinotérreo.

La al menos una sustancia orgánica aprótica con al menos un grupo éster de ácido carboxílico puede estar estructurada opcionalmente en exclusiva a partir de grupos éster de ácido carboxílico y restos hidrocarburo alifáticos ramificados y/o alifáticos no ramificados.

Además es ventajoso que la al menos una sustancia orgánica aprótica con al menos un grupo éster de ácido carboxílico contenga exactamente uno, dos, tres o cuatro grupos éster de ácido carboxílico.

Preferentemente, la cantidad total de la al menos una sustancia orgánica aprótica, no polar o poco polar con al menos un grupo éster de ácido carboxílico en la preparación del material compuesto asciende a entre el 1 y 80% en peso, más preferentemente a entre el 5 y el 70% en peso, además preferentemente a entre el 10 y el 60% en peso, en particular entre el 21 y el 50% en peso, de forma particularmente preferente a entre el 30 y el 49% en peso.

La al menos una sustancia orgánica aprótica con al menos un grupo éster de ácido carboxílico no es miscible en agua o solo parcialmente y, por tanto, presenta un límite superior de solubilidad de menos del 25% en peso (correspondiente a 250 g de éster/kg de agua) a 25 °C , preferentemente un límite superior de solubilidad de menos del 9% en peso (correspondiente a 90 g de éster/kg de agua), en particular de menos del 4% en peso (correspondiente a 40 g de éster/kg de agua) y más preferentemente menos del $1,5\%$ en peso (correspondiente a

15 g de éster/kg de agua), más preferentemente menos del 0,001 % en peso (correspondiente a 0,01 g de éster/kg de agua). En algunas investigaciones se ha detectado que una miscibilidad completa o elevada de éster o agente de suspensión y agua conlleva una reducción de la velocidad de reacción y/o de la conversión de reacción global. La miscibilidad de éster o de agente de suspensión y agua está caracterizada por la solubilidad de éster/agente de suspensión en agua a 25 °C y una mayor solubilidad se correlaciona con una polaridad mayor. En general, los ésteres de ácido carboxílico se encuentran entre las sustancias orgánicas apróticas-no polares y presentan normalmente solubilidades de menos del 9 % en peso en agua.

El material compuesto de acuerdo con la invención de forma ventajosa está exento de sustancias que contienen o liberan iones hidróxido y/o agua. De este modo se pueden reducir las reacciones secundarias indeseadas en el material compuesto, asimismo por ello es posible aumentar adicionalmente la reactividad del material compuesto.

Asimismo, en la presente invención tampoco es necesario que deban estar contenidos los denominados "*carrier liquids*" (líquidos portadores), preferentemente, por tanto, la composición compuesta de acuerdo con la presente invención está exenta de tales líquidos portadores (sustancias orgánicas sin grupos éster de ácido carboxílico), tales como por ejemplo alcanos.

Preferentemente, el material compuesto está exento de ésteres de glicol. Asimismo se prefiere que no estén contenidos carbonatos orgánicos (ésteres de ácido carbónico), tales como por ejemplo carbonato de propileno en el material compuesto de acuerdo con la invención.

En particular, el éster de ácido carboxílico de la presente invención está seleccionado de ésteres de ácido carboxílico líquidos a temperatura ambiente (condiciones normales), tales como por ejemplo éster de 1,8-dimetilo de ácido octanodioico; éster de 1,5-dipropilo de ácido pentanodioico; éster de 1,7-dietilo de ácido heptanodioico; oxaciotridecan-2-ona; éster de 1,6-dipropilo de ácido hexanodioico; éster de 1,10-dimetilo de ácido decanodioico; éster de 1,4-dibutilo de ácido butanodioico; éster de 1,8-dietilo de ácido octanodioico; éster de 1,9-dietilo de ácido nonanodioico; éster de 1,5-dibutilo de ácido pentanodioico; éster de 1,5-dipentilo de ácido propanodioico; éster de metilo de ácido dodecanoico; éster de etilo de ácido undecanoico; éster de pentilo de ácido octanoico; éster de heptilo de ácido hexanoico; éster de 1,6-dibutilo de ácido hexanodioico; éster de 1,10-dietilo de ácido decanodioico; éster de 1,6-bis(2-metilpropilo) de ácido hexanodioico; éster de 1,4-dipentilo de ácido butanodioico; éster de etilo de ácido dodecanoico; éster de dodecilo de ácido acético; éster de heptilo de ácido heptanoico; éster de hexilo de ácido octanoico; éster de octilo de ácido hexanoico; éster de 1,2,4,5-tetraetilo de ácido 2,2,4,4-pentanotetracarboxílico; 1,4-dioxacicloheptadecan-5,17-diona; éster de 1,2,3-propanotriilo de ácido butanoico; éster de glicerina de ácido tributírico; éster de heptilo de ácido octanoico; éster de octilo de ácido heptanoico; éster de nonilo de ácido hexanoico; éster de etilo de ácido tetradecanoico; éster de octilo de ácido octanoico; éster de 1-metilo de ácido tetradecanoico; éster de undecilo de ácido hexanoico; 1-acetato de 1-hexadecanol; éster de octilo de ácido decanoico; éster de 1-metilo de ácido hexadecanoico; éster de decilo de ácido decanoico; éster de 1,6-dioctilo de ácido hexanodioico; éster de 1-decil-6-octilo de ácido hexanodioico; éster de 1,6-dinonilo de ácido hexanodioico; éster de 1,9-bis(2-etilhexilo) de ácido nonanodioico; 1,2,3-triacetato de 1,2,3-propanotriol [triacetina]; éster de 1,1',1''-(1,2,3-propanotriilo) de ácido octanoico [tricaprilato de glicerina]; éster de 1,10-bis(2-etilhexilo) de ácido decanodioico [sebacato de dioctilo]; éster de 1,6-bis(2-etilhexilo) de ácido hexanodioico; éster de 1,10-dibutilo de ácido decanodioico; éster de 1,1',1''-(1,2,3-propanotriilo) de ácido decanoico [tricaprinato de glicerina]; éster de metilo de ácido tridecanoico; éster de butilo de ácido tetradecanoico; éster de 1,1',1''-(1,2,3-propanotriilo) de ácido hexanoico [tricapronato de glicerina]; éster de (2-etilhexilo) de ácido hexadecanoico; éster de 1,6-dihexilo de ácido hexanodioico; éster de 1,9-dihexilo de ácido nonanodioico; éster de 1,6-diheptilo de ácido hexanodioico; éster de butilo de ácido nonanoico; éster de hexilo de ácido dodecanoico; éster de pentilo de ácido nonanoico; éster de heptilo de ácido nonanoico; éster de 1,9-bis(2-etilbutilo) de ácido nonanoico; éster de 1,6-bis(2-etilbutilo) de ácido hexanodioico; éster de tetradecilo de ácido hexanoico; éster de tridecilo de ácido hexanoico; diéster de ácido ciclohexanodicarboxílico, preferentemente con restos alcoholato de alquilo alifáticos lineales o ramificados en los grupos éster -OR, comprendiendo R de 1 a 20 átomos de carbono, en particular éster de diisononilo de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico (DINCH). En este caso se prefiere en particular triacetina, ya que al mismo tiempo posee efecto antiespumante.

Como alternativa y asimismo de forma preferente se pueden emplear ésteres de ácido carboxílico sólidos a temperatura ambiente (condiciones normales), tales como en particular éster de metilo de ácido tetradecanoico; éster de metilo de ácido hexadecanoico; éster de etilo de ácido dodecanoico; éster de metilo de ácido octadecanoico; éster de metilo de ácido eicosanoico; éster de 1,10-dimetilo de ácido decanodioico; éster de metilo de ácido docosanoico; éster de 1-metiletilo de ácido hexadecanoico; éster de 1,13-dimetilo de ácido tridecanodioico; éster de butilo de ácido octadecanoico; éster de etilo de ácido eicosanoico; éster de etilo de ácido docosanoico; éster de 1,16-dimetilo de ácido hexadecanodioico; 1,12-diacetato de ácido 1,12-dodecanodioico; éster de hexadecilo de ácido hexadecanoico; éster de 1,6-dioctilo de ácido hexanodioico; éster de 1,18-dietilo de ácido octadecanodioico; éster de 1,2,3-propanotriilo de ácido butanoico; éster de 1,1,2,2-tetraetilo de ácido 1,1,2,2-etanotetracarboxílico, oxaciotridecan-2-ona; éster de 1,1',1''-(1,2,3-propanotriilo) de ácido hexadecanoico [tripalmitina]; éster de 1,1',1''-(1,2,3-propanotriilo) de ácido tetradecanoico [trimiristina]; 1,3-propanodiol-dioctadecanoato de 2,2-bis(octadecanoil-oximetilo) [tetraestearato de pentaeritrito]; éster de octadecilo de ácido octadecanoico [estearato de estearilo]; éster de 1,1',1''-(1,2,3-propanotriilo) de ácido docosanoico

[tribehenina]; éster de etilo de ácido nonadecanoico; éster de docosilo de ácido docosanoico [behenato de behenilo]; éster de 1,1',1''-(1,2,3-propanotriilo) de ácido decanoico [tricaprina]; 1,3-diacetato de 2,2-bis[(acetiloxi)metil]-propan-1,3-diol; éster de 1,1',1''-(1,2,3-propanotriilo) de ácido octadecanoico [triestearato de glicerina]; octadecanoato de 2-octadecanoiloxietilo [diestearato de etilenglicol]; éster de 1,1',1''-(1,2,3-propanotriilo) de ácido dodecanoico [trilaurina].

Como representante de los diésteres de ácido ciclohexanodicarboxílico es particularmente adecuado el éster de diisononilo de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico (DINCH), que está presente por norma general como sustancia con restos alcoholato de alquilo variables. En el caso de los restos alcoholato de alquilo de los grupos éster se puede tratar, por ejemplo, de regioisómeros y esteroisómeros de las composiciones $-OC_8H_{17}$, $-OC_9H_{19}$ o $-OC_{10}H_{21}$. La respectiva proporción de los isómeros $-OC_9H_{19}$ se encuentra en particular en aproximadamente el 10 % de alcoholato de nonilo, el 35-40 % de metiloctilo, el 40-45 % de dimetilheptilo y el 5-10 % de metiletilhexilo. Ya que en el caso de DINCH se trata de una sustancia técnica, pueden estar contenidas como impurezas además trazas de éster de dinonilo de ácido 1,2-bencenodicarboxílico (lineal o ramificado), éter de dinonilo (lineal o ramificado), nonanol (lineal o ramificado), éster de nonilo de ácido ciclohexanocarboxílico (lineal o ramificado) y éster de nonilo de ácido 2-metilciclohexanocarboxílico (lineal o ramificado). En la subestructura de ácido ciclohexanodicarboxílico, los dos grupos ácido carboxílico, aparte de en la posición 1,2, también pueden estar enlazados en posición 1,3 o en 1,4 en el anillo de ciclohexano. Se prefieren diésteres de ácido ciclohexanodicarboxílico, que también son fluidos por debajo de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y, por lo tanto, presentan un punto de fusión (o punto de fluidez, *pour point*) de menos de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y presentan al mismo tiempo una presión de vapor de menos de 10^{-2} Pa a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Además, la sustancia con al menos un grupo éster de ácido carboxílico está seleccionada preferentemente del grupo de plastificantes, en particular del grupo de ftalatos, en particular de ftalato de diisododecilo y/o ftalato de diisononilo y sus derivados.

Evidentemente se prefieren asimismo mezclas y combinaciones de dos o más de los ésteres de ácido carboxílico que se han mencionado anteriormente.

La sustancia con al menos un grupo éster de ácido carboxílico puede presentar además una composición variable, en particular restos alcoholato de composición variable y/o poseer diferente isomería en uno o varios grupos éster de ácido carboxílico.

A causa de los ésteres de ácido carboxílico especiales que se aplican en la composición compuesta de acuerdo con la invención se pueden conseguir formulaciones preferentes. En particular en el caso de que se emplee un éster líquido se pueden preparar pastas altamente viscosas y al mismo tiempo fluidas con una proporción muy elevada de sólidos (hidruo de metal que contiene metal alcalinotérreo y aditivo de sal de metal). En el caso de que se emplee un compuesto de éster de ácido carboxílico sólido se pueden preparar formulaciones sólidas que presentan en almacenamiento a temperatura ambiente mayores estabilidades mecánicas y/o químicas y que no funden o se funden hasta durante o justo antes de la reacción, por ejemplo en el intervalo entre $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estas composiciones compuestas se pueden manipular de forma ventajosa, ya que se facilita considerablemente en particular la dosificación. Además se ha constatado sorprendentemente que está claramente aumentada la reactividad de tales formulaciones.

Además, mediante tales formulaciones se puede conseguir una independencia de ubicación de un dispositivo que incluye o que usa el éster para la generación de hidrógeno, es decir, una composición de este tipo se puede dosificar en un reactor correspondiente por ejemplo desde todas las posiciones concebibles, en particular también en contra de la gravedad. Esto se cumple en particular en el caso de formulaciones fluidas que presentan una viscosidad dinámica de más de $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$, preferentemente $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$, más preferentemente de más de $10^3\text{ mPa}\cdot\text{s}$, más preferentemente de más de $10^4\text{ mPa}\cdot\text{s}$, de forma particularmente preferente de más de $10^5\text{ mPa}\cdot\text{s}$, en cada caso en condiciones convencionales o a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y presión normal.

De acuerdo con otra forma de realización preferente, el al menos un aditivo de sal de metal del material compuesto en solución acuosa por encima de $\text{pH} = 8$ forma hidróxidos poco solubles y/o el hidróxido del catión de metal del aditivo presenta una solubilidad en agua y/o en la al menos una sustancia orgánica aprótica con al menos un grupo éster de ácido carboxílico de menos de 10^{-3} mol/l .

Además se prefiere que el al menos un aditivo de sal de metal en el material compuesto no reaccione de forma alcalina con agua.

Preferentemente, el al menos un catión de metal divalente del al menos un aditivo de sal de metal en el material compuesto está seleccionado de los grupos de la IUPAC 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12, 13, 14 del sistema periódico de los elementos, en particular está seleccionado del grupo compuesto por Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+} , Al^{3+} , Y^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , RE^{3+} , RE^{4+} , representando RE los lantánidos La a Lu del sistema periódico.

De acuerdo con la presente invención además se prefiere que el al menos un aditivo en el material compuesto esté presente como cloruro, fluoruro, bromuro, nitrato, amida, sulfato, hidrogenosulfato, acetato, butirato, formiato, lactato,

malonato, piruvato, tartrato o citrato de metal.

5 El al menos un aditivo en el material compuesto está seleccionado además preferentemente del grupo compuesto por cloruro de zirconio (IV), acetato de zirconio (IV), citrato de zirconio (IV), formiato de zirconio (IV), cloruro de titanio (III), cloruro de hierro (III), acetato de hierro (III), citrato de hierro (III), formiato de hierro (III), cloruro de hierro (II), cloruro de magnesio, acetato de magnesio, citrato de magnesio, formiato de magnesio, cloruro de zinc, acetato de zinc, citrato de zinc, formiato de zinc así como mezclas o combinaciones de los mismos. Es particularmente ventajoso que la cantidad total del aditivo en el material compuesto sea pequeña con respecto a la cantidad total de nitruro de metal. En particular, la cantidad total del aditivo asciende a ≤ 15 % en moles, preferentemente a ≤ 5 % en moles, más preferentemente a $\leq 2,5$ % en moles.

15 Los hidruros de metal que contienen metal alcalinotérreo del material compuesto están seleccionados del grupo compuesto por MgH_2 , CaH_2 , Mg_2NiH_4 , Mg_2FeH_6 , Mg_2CoH_5 , $Mg_2(Fe_{1-x}Co_x)H_y$ [aplicándose: $0 \leq x \leq 1$; $5 \leq y \leq 6$], $Mg_xRE_{(1-x)}H_y$ [aplicándose: $0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 3$], $Mg_xTM_{(1-x)}H_y$ [aplicándose: $0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 3$] así como mezclas y/o combinaciones de los mismos, representando *RE* los lantánidos La a Lu del sistema periódico y *TM* los metales de transición del sistema periódico. Asimismo es posible que se haya añadido mediante mezcla al hidruro de metal que contiene metal alcalinotérreo del material compuesto un aditivo para la mejora de la capacidad de hidrogenación y, por tanto, de la producción de material, seleccionado del grupo compuesto por óxidos de *RE*, óxidos de *TM*, nitruros de *RE*, nitruros de *TM*, carburos de *RE*, carburos de *TM*, halogenuros de *RE*, halogenuros de *TM*, grafito, grafeno, nanotubos de carbono, fulerenos así como mezclas y/o combinaciones de los mismos, representando *RE* los lantánidos La a Lu del sistema periódico y *TM* los metales de transición del sistema periódico. Adicionalmente o en lugar de esto, el material compuesto de acuerdo con la presente invención puede comprender al menos un reactivo de captura de fosfato, carbonato o sulfato, un reactivo de captura de aniones al menos divalentes y/o un reactivo de captura para complejantes de quelato, tales como por ejemplo una sal soluble de litio, calcio, magnesio o hierro (III) para la precipitación de iones perjudiciales de fosfato o carbonato o para la unión selectiva de complejantes de quelato tales como EDTA o éteres de corona o una sal soluble de estroncio o bario para la precipitación de iones perjudiciales de sulfato.

30 Como alternativa o adicionalmente a esto también es posible que el material compuesto esté presente en un polímero soluble en agua, en particular por ejemplo poli(alcohol vinílico), almidón y/o celulosa de forma incluida, encapsulada o soldada o que esté revestido o compactado junto con un polímero de este tipo.

35 En particular, el material compuesto de acuerdo con la presente invención está presente como granulado o como polvo, como suspensión, como pasta o en forma compactada, tal como por ejemplo como comprimidos, como piezas prensadas o como granulado compactado.

40 Asimismo es posible que el material compuesto pueda estar presente envuelto con un recipiente elástico y/o plásticamente deformable, en particular un globo de un elastómero de butilo, epiclorhidrina, etileno-propileno, fluorado, cloropreno, cloro-sulfato-poliétileno, caucho natural, nitrilo, perfluorado, poliuretano y/o silicona, un tubo o una bolsa de tubo flexible. A este respecto, el tubo o la bolsa de tubo flexible pueden estar formados asimismo a partir de los materiales que se han mencionado anteriormente.

45 Antes del empleo y/o para la preparación, el al menos un hidruro de metal y/o el al menos un aditivo del material compuesto se puede someter a una activación mecánica, por ejemplo mediante molienda, laminación o conformación.

50 Además se prefiere que el material compuesto contenga o comprenda al menos otro material para facilitar la producción, seleccionado del grupo compuesto por coadyuvantes de molienda, tales como por ejemplo ácido esteárico o iso octano, y/o coadyuvantes para la compactación, tales como por ejemplo estearato de zinc, grafito, magnesio o una cera, y/o mejora de las propiedades de hidrólisis, tales como por ejemplo al menos un polímero soluble en agua, en particular poli(alcoholes vinílicos), almidón o celulosa.

55 También es posible que el material compuesto contenido esté presente compactado junto con al menos un sólido inerte con respecto al hidruro de metal, que haga la función de aglutinante y/o disgregante, tal como por ejemplo celulosa microcristalina o polivinilpirrolidona.

Preferentemente, el material compuesto contiene un indicador de humedad que se decolora por ejemplo de forma característica en caso de la acción de humedad.

60 Las formulaciones particularmente preferentes de los materiales compuestos se basan a este respecto en hidruro de magnesio, cloruro de zirconio y/o cloruro de magnesio así como triacetina como éster de ácido carboxílico líquido a temperatura ambiente (por ejemplo diéster de ácido ciclohexanodicarboxílico) y/o plastificantes basados en éster de ácido carboxílico disponibles en el mercado (ftalatos o sus derivados). Los plastificantes que contienen diéster de ácido ciclohexanodicarboxílico o diéster de ácido ftálico disponibles en el mercado se caracterizan por que presentan un punto de ebullición o descomposición muy alto (normalmente > 250 °C a presión normal) con un punto de fusión (o punto de fluidez) al mismo tiempo muy bajo de normalmente menos de -20 °C y una presión de vapor muy

reducida de normalmente menos de 10^{-3} hPa en condiciones convencionales. En particular, la triacetina así como los diésteres de ácido ftálico y de ácido ciclohexanodicarboxílico son representantes ideales de los ésteres de ácido carboxílico para materiales compuestos de acuerdo con la invención.

5 Además, la invención se refiere a un dispositivo para la generación hidrolítica de hidrógeno que incluye un material compuesto de acuerdo con la invención que se ha descrito anteriormente.

10 El principio funcional del dispositivo de acuerdo con la invención se basa en que en el mismo el material compuesto se pone en contacto con agua o una mezcla que contiene agua. En este caso, el hidruro de metal que contiene metal alcalinotérreo reacciona con formación de hidrógeno y formación de un hidróxido de metal que contiene metal alcalinotérreo.

15 El material compuesto está presente al menos como constituyente integral del dispositivo para la generación de hidrógeno. Un dispositivo correspondiente puede ser, por ejemplo, un generador de gas de hidrógeno que comprende un recipiente de reacción correspondiente para la conversión del material compuesto, por ejemplo con agua o soluciones que contienen agua y se describe en lo sucesivo con más detalle.

20 El dispositivo para la generación hidrolítica de hidrógeno está caracterizado por que en su interior el al menos un material compuesto se pone en contacto con agua o con mezclas que contienen agua y se hidroliza con formación de hidrógeno.

25 El dispositivo para la generación hidrolítica de hidrógeno comprende además ventajosamente un espacio de reacción estanco a gases, al menos un suministro para el material compuesto y/o al menos un suministro para el agua o la mezcla que contiene agua al espacio de reacción así como al menos una conducción de salida para el hidrógeno que se genera.

A este respecto, a causa de una realización más sencilla es particularmente ventajoso que el espacio de reacción del propio dispositivo no presente ni incluya ningún componente eléctrico, en particular ningún electrodo.

30 En una variante de realización del dispositivo para la generación hidrolítica de hidrógeno es posible, no obstante, que tanto la reserva (dado el caso completa) como el suministro para el material compuesto se encuentren en el interior del propio espacio de reacción estanco a gases, adicionalmente o como alternativa a esto se puede encontrar también una reserva y el suministro para el agua o para la mezcla que contiene agua en el interior del espacio de reacción estanco a gases. En especial un dispositivo que está diseñado para un funcionamiento discontinuo y/o único para la generación de hidrógeno por ello se puede diseñar de forma más sencilla, debido a que
35 por ejemplo se puede prescindir de un segundo recipiente estanco a gases para la delimitación del material compuesto de la humedad ambiental como constituyente del dispositivo.

40 Como alternativa o adicionalmente se puede realizar un contacto entre los al menos dos reactantes en un dispositivo de acuerdo con la invención mediante una unidad con efecto capilar, por ejemplo mediante una mecha, una esponja o por fibras. Esta forma de realización puede prever por ejemplo que los constituyentes del material compuesto que están presentes en forma líquida y/o el agua o la mezcla que contiene agua se transporten a través de la unidad con efecto capilar. Por ejemplo, la unidad con efecto capilar puede desembocar en el espacio de reacción estanco a gases preferentemente existente del que ya se ha hablado anteriormente. En particular se transporta el agua o la
45 mezcla que contiene agua mediante la unidad con efecto capilar.

Además se puede producir el contacto entre los al menos dos reactantes mediante un daño o destrucción irreversible de una barrera entre los reactantes, por ejemplo mediante la rotura de una ampolla de vidrio que contiene uno de los reactantes o mediante la perforación de una membrana que separa los dos reactantes. Tanto el
50 material compuesto como el agua o la mezcla que contiene agua pueden estar contenidos a este respecto en un compartimento correspondiente. Asimismo se puede dar que los reactantes estén separados uno de otro por una membrana que entonces se puede perforar.

También es posible que el dispositivo comprenda al menos una tobera de inyección para el material compuesto y/o para el agua o la mezcla que contiene agua y/o que el dispositivo contenga al menos un elemento de condensación y/o refrigeración para el vapor de agua que se produce durante la reacción de hidrólisis. A este respecto, una o
55 varias toberas de inyección facilitan por ejemplo un mejor entremezclado o una distribución más fina de los reactantes, una unidad de condensación puede servir para la recuperación de agua necesaria para la reacción y puede secar asimismo el hidrógeno producido en el dispositivo.

60 Como alternativa o adicionalmente a esto es posible que el dispositivo contenga al menos un conducto de salida para los productos de desecho que se producen durante la reacción de hidrólisis desde el espacio de reacción estanco a gases. Mediante una unidad de este tipo es posible por ejemplo hacer funcionar un dispositivo para la generación hidrolítica de hidrógeno de forma semicontinua o continua.

65 La invención en otra forma de realización se refiere asimismo a un dispositivo en el que el material compuesto se

mantiene como reserva en un recipiente estanco a gases independiente del espacio de reacción. Este recipiente puede estar unido a través de una conducción de unión con el espacio de reacción. A través de esta conducción de unión se puede transportar el material compuesto.

5 En una forma de realización del dispositivo se mantiene en reserva o se facilita el material compuesto contenido y/o el agua o la mezcla que contiene agua en un recipiente elástico y/o plásticamente deformable, por ejemplo un globo de un elastómero de butilo, epiclorhidrina, etileno-propileno, fluorado, cloropreno, cloro-sulfato-polietileno, caucho natural, nitrilo, perfluorado, poliuretano y/o silicona, un tubo o una bolsa de tubo flexible. Por ejemplo, el material compuesto suspendido o en forma de pasta está envuelto por el recipiente elástico y/o plásticamente deformable y al
10 ejercer la presión (de forma mecánica/neumática/hidráulica) sobre el recipiente elástico/plásticamente deformable se puede transportar el material compuesto al espacio de reacción estanco a gases.

Una variante de la invención incluye un dispositivo en el que se dosifica el material compuesto a través de un tornillo sin fin de transporte al espacio de reacción estanco a gases y/o se transporta hacia allí.

15 Otra variante de la invención está caracterizada por que el dispositivo contiene como alternativa o adicionalmente una unidad que induce y/o mejora el entremezclado de los reactantes en el espacio de reacción estanco a gases, por ejemplo un mecanismo de agitación o un generador de ultrasonidos.

20 Una variante de acuerdo con la invención del dispositivo comprende asimismo como alternativa o adicionalmente al menos una unidad para la reducción de las presiones parciales de sustancias volátiles y/o de vapor de agua y/o para la retención de aerosoles en o detrás de la conducción de salida para el hidrógeno que se genera, por ejemplo un adsorbedor a base de zeolita o gel de sílice, una membrana permeable a hidrógeno, un filtro de fibra, de membrana o de sinterización. Tal unidad puede resolver de acuerdo con la invención diversas tareas, por ejemplo puede liberar
25 el hidrógeno generado de partículas y/o vapor de agua, servir de barrera de líquido o posibilitar por ejemplo también una permeación de hidrógeno completamente selectiva en cuanto a gases.

Otro dispositivo de acuerdo con la invención está caracterizado por que el mismo comprende una unidad para evitar el reflujó de agua o vapor de agua desde el espacio de reacción al material compuesto, tal como por ejemplo una
30 válvula de retención o una esclusa. En particular con una reserva mayor de material compuesto esto ofrece la ventaja de que se puede interrumpir la reacción mediante detención de la adición de material compuesto sin que el material compuesto se hidrolice de forma indeseada en el recipiente de reserva.

También es posible un dispositivo que comprende un intercambiador de calor, por lo que por ejemplo a través de un
35 termofluido se puede transferir calor al espacio de reacción o desde el espacio de reacción; una forma de configuración de esta posibilidad está caracterizada por que el termofluido se encuentra en contacto directo con el material compuesto y/o es parte del mismo. En este caso, el termofluido debería estar configurado de tal manera que no fuese reactivo con respecto al material compuesto, en particular el hidruro de metal que contiene metal alcalinotérreo. En particular, el termofluido debería presentar asimismo un punto de ebullición que se encontrase por
40 encima de 100 °C.

De acuerdo con una forma de configuración de la invención, en el dispositivo está contenida una unidad para la detección de la hidrólisis indeseada del material compuesto, realizada por ejemplo por un indicador de humedad en
45 el material compuesto y/o un sensor de hidrógeno y/o presión en el recipiente de reserva para el material compuesto. Otra variante de una unidad de este tipo puede representar un equipo de medición de la conductividad eléctrica del material compuesto.

Una forma de configuración de la invención está caracterizada por que la mezcla que contiene agua, que se pone en contacto en el dispositivo con el material compuesto, contiene al menos una sustancia para la reducción del punto
50 de congelación, por ejemplo etilenglicol, etanol, glicerina, cloruro de magnesio, cloruro de calcio, cloruro de potasio o cloruro de sodio.

De acuerdo con la invención es posible asimismo que el material compuesto se produzca y/o prepare y/o genere *in situ* en el dispositivo. Esto se puede realizar por ejemplo mediante una unidad contenida en el dispositivo que
55 mezcla entre sí, hace reaccionar y/o compacta las sustancias de partida necesarias para la producción del material compuesto.

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la generación de hidrógeno, en el que se pone en contacto un material compuesto de acuerdo con la invención con agua o una mezcla que contiene agua y se
60 hidroliza con formación de hidrógeno.

Para esto se puede usar agua en prácticamente todos los estados de agregación posibles, por ejemplo como hielo, como líquido o como vapor. Lo mismo se aplica a mezclas que contienen agua. Preferentemente se emplea agua o una mezcla que contiene agua en un estado de agregación líquido.

65 En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se atempera la mezcla de

material compuesto y agua o mezcla que contiene agua en el dispositivo durante la hidrólisis, preferentemente a temperaturas entre 10 y 100 °C, más preferentemente entre 20 y 80 °C.

5 En particular se realiza el atemperado al producirse un intercambio de calor entre el calor de escape de una pila electroquímica y/o una máquina motriz de combustión y/o el calor de reacción de un acumulador de energía termoquímica y/o una reacción química y/o calor/frío generado eléctricamente y el material compuesto o la mezcla de reacción del material compuesto y agua.

10 Además, en el procedimiento de acuerdo con la invención se prefiere que para el control de la reacción de hidrólisis o para la determinación de la velocidad de hidrólisis se supervise y/o regule y/o controle una o varias de las siguientes magnitudes en función del tiempo y/o de manera independiente del tiempo: presión, temperatura, nivel de llenado, volumen de hidrógeno, pH, conductividad eléctrica, velocidad de agitación, cantidad añadida o que se va a añadir del material compuesto y/o cantidad añadida o que se va a añadir del agua o de la mezcla que contiene agua.

15 Además, la invención se refiere a un dispositivo para la generación de energía eléctrica que comprende un dispositivo para la generación de hidrógeno así como pospuesto un dispositivo para la generación de energía eléctrica a partir del hidrógeno generado, en particular una pila electroquímica o una máquina motriz térmica con generador.

20 La invención se refiere asimismo a usos del material compuesto, del dispositivo para la generación de hidrógeno o del dispositivo para la generación de energía eléctrica o del procedimiento para la generación de hidrógeno para la alimentación de suministro eléctrico de respaldo o de emergencia, aparatos electrónicos portátiles, cargadores, iluminación, aplicaciones marítimas, en particular boyas y signos de señalización, sensores y sondas, estaciones radioemisoras autónomas, baterías de campo, generadores de sustentación y/o unidades de demostración por ejemplo para escuelas o ferias con energía eléctrica y/o hidrógeno.

La presente invención se explica con más detalle mediante las siguientes realizaciones sin limitar la invención a parámetros representados en especial.

30 La Figura 1 muestra la concentración de protones (pH) de la suspensión que se genera durante la reacción de hidrólisis dependiendo de la duración de la hidrólisis para hidruro de magnesio activado mecánicamente sin aditivos y para materiales compuestos con aditivos de sal de metal seleccionados.

35 La Figura 2 muestra la conversión de reacción de la reacción de hidrólisis dependiendo de la duración de la hidrólisis para hidruro de magnesio activado mecánicamente sin aditivos y para materiales compuestos con aditivos de sal de metal seleccionados.

40 La Figura 3 muestra la conversión de reacción de la reacción de hidrólisis dependiendo de la duración de la hidrólisis de material compuesto compactado y no compactado.

La Figura 4 muestra una forma de configuración para un material compuesto (1) de acuerdo con la invención, que está soldado en una lámina de polímero (2) soluble en agua con cordones de soldadura (3).

45 La Figura 5 muestra otra forma de configuración para un material compuesto (1) compactado de acuerdo con la invención que está presente revestido con polímero (4) soluble en agua.

La Figura 6 muestra otra forma de configuración para un material compuesto (1) de acuerdo con la invención que está encapsulado en polímero (5) soluble en agua.

50 La Figura 7 muestra una primera forma de realización de un dispositivo de acuerdo con la invención para la generación de hidrógeno.

La Figura 8 muestra un segundo dispositivo de acuerdo con la invención para la generación de hidrógeno.

55 La Figura 9 muestra un tercer dispositivo de acuerdo con la invención para la generación de hidrógeno.

La Figura 10 muestra un cuarto dispositivo de acuerdo con la invención para la generación de hidrógeno.

60 La Figura 11 muestra la conversión de reacción de la reacción de hidrólisis de hidruro de magnesio activado mecánicamente con aditivo de sal de metal en distintos ésteres de ácido carboxílico polares o poco polares de acuerdo con la invención o mezclas de varios ésteres de ácido carboxílico.

65 La Figura 12 muestra la conversión de reacción de la reacción de hidrólisis de hidruro de magnesio activado mecánicamente con aditivo de sal de metal en un agente de suspensión aprótico polar no de acuerdo con la invención del grupo de los carbonatos orgánicos (carbonato de propileno).

La Figura 13 muestra recortes de espectros de resonancia magnética nuclear del éster de ácido carboxílico triacetato de 1,2,3-propanotriol recién tomado así como el espectro del mismo éster tomado después de almacenamiento durante varios meses como compuesto con hidruro de magnesio y un aditivo de sal de metal en distintas condiciones de almacenamiento.

5 La solución del problema de una cinética de reacción insuficiente y/o de una conversión global en la hidrólisis de materiales de acumulación de hidrógeno que contienen metal alcalinotérreo hidrogenados en dispositivos para la generación hidrolítica de hidrógeno consiste, entre otras cosas, también en la mezcla del material que se va a hidrolizar (dado el caso activado brevemente de forma mecánica) con al menos un aditivo compuesto por una sal
10 sólida, soluble en agua y/o hidrolizable con formación de ácido con cationes al menos divalentes (por ejemplo Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+} , Al^{3+} , Y^{3+} , RE^{3+} , RE^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} ; $RE=La - Lu$). Sorprendentemente, cantidades mínimas de muchas de estas sales (por ejemplo, 2,4 % en moles de $TiCl_3$, 2,4 % en moles de $ZrCl_4$, 2,4 % en moles de $FeCl_3$ o 2,4 % en moles de $ZnCl_2$) están en disposición de acelerar de forma
15 extremadamente eficaz la reacción de hidrólisis, de tal manera que se puede conseguir una conversión de reacción de en parte más del 90 % en menos de 70 minutos, habiéndose medido la conversión en estos casos para la separación de la contribución del aditivo de sal de metal a la aceleración de la cinética de reacción sin éster (véase la Figura 2).

20 Varios ensayos han mostrado que también la hidrólisis de hidruros que contienen metal alcalinotérreo con aditivos tales como $ZrCl_4$ presentan una cinética más lenta de reacción y también una menor conversión de reacción global cuando está disponible para la hidrólisis solo agua que contiene por ejemplo iones fosfato. Para remediar esto son adecuados reactivos de captura especiales, tales como por ejemplo citrato de magnesio o cloruro de litio, que añadidos en cantidad estequiométrica o un ligero exceso (con respecto a la variedad iónica que se debe captar) al hidruro de metal evitan de forma eficaz la formación de sales poco solubles (por ejemplo fosfato de magnesio) sobre
25 la superficie del hidruro. En lugar de esto, las sales poco solubles precipitan en la solución de reacción finamente distribuidas.

Una solución al problema de una capacidad de manipulación y capacidad de almacenamiento insuficientes del polvo de hidruro de metal en el dispositivo se ha podido conseguir mediante una compactación del material (por ejemplo
30 mediante compresión uniaxial hasta dar comprimidos o mediante granulación) y una inclusión del material en polímeros solubles en agua tales como poli(alcohol vinílico). Sorprendentemente, una compactación en el marco de las tolerancias de medición de la determinación de la generación de hidrógeno en el caso de muchos aditivos no tenía ninguna influencia mensurable o solo una muy pequeña en la cinética de reacción de la hidrólisis así como en la conversión global de la reacción (Figura 3). Por el contrario, la inclusión del material en un polímero soluble en agua (Figura 4 a 6) causó una mejora significativa de la capacidad de almacenamiento del hidruro de metal al aire
35 así como el retraso del inicio realizado por parte del material deseado para la hidrólisis. (Ejemplo de realización 1).

La Figura 7 muestra una primera forma de realización de un dispositivo de acuerdo con la invención para la generación de hidrógeno. El mismo comprende un material compuesto (1) suspendido y/o pastoso, que está
40 presente en un recipiente de reserva (6) independiente, que se puede suministrar a través de un suministro (7) junto con agua o una mezcla (8) que contiene agua mediante una tobera de inyección (18) en un espacio de reacción (12) estanco a gases, generándose una mezcla de reacción o productos de desecho (9), que se pueden retirar del espacio de reacción a través de una conducción de salida (10) así como el hidrógeno (11) generado. A través de un elemento de refrigeración para vapor de agua (13) que se produce así como un ventilador (14) se puede
45 recondensar el vapor de agua producido durante la reacción. El suministro del material compuesto (1) se puede regular a través de un suministro de gas y/o líquido (16) en el recipiente de reserva (6), que actúa mediante generación de presión en el espacio libre (17) del recipiente de reserva en un globo interior de elastómero (15) que se encuentra en su interior. El vapor de agua que refluye eventualmente al recipiente de reserva (6) del espacio de reacción estanco a gases se puede evitar mediante una válvula de reflujo (19).
50

La Figura 8 muestra un segundo dispositivo de acuerdo con la invención para la generación de hidrógeno. El mismo comprende un material compuesto (1) en forma de polvo, compactado, pastoso, suspendido, encapsulado, soldado o revestido, que está presente en un recipiente de reserva (6) independiente, que se puede suministrar a través de
55 un suministro (7) junto con agua o una mezcla (8) que contiene agua al espacio de reacción (12) estanco a gases, generándose una mezcla de reacción o productos de desecho (9), que se pueden retirar del espacio de reacción a través de una conducción de salida (10) al igual que el hidrógeno (11) generado. A través de un intercambiador de calor (20) se puede retirar o suministrar calor del o al espacio de reacción, un mecanismo de agitación (21) con accionamiento (22) puede servir para el entremezclado de la mezcla de reacción. El suministro del material compuesto se puede realizar a través de un tornillo sin fin de transporte (23) con accionamiento (24) y se puede regular, a través de unidades de medición/regulación para el nivel de llenado, la temperatura (25) o la presión, la temperatura (26). Una unidad para la reducción de las presiones parciales de sustancias volátiles o retención de partículas (27) puede depurar el hidrógeno generado.
60

La Figura 9 muestra un tercer dispositivo de acuerdo con la invención para la generación de hidrógeno. El mismo comprende un material compuesto (1) en forma de polvo, compactado, pastoso, suspendido, encapsulado, soldado o revestido, que se encuentra directamente en el espacio de reacción (12) estanco a gases. El suministro de agua
65

(8) se realiza en este caso a través de un daño irreversible de una barrera (29), por ejemplo una membrana. Una unidad para la reducción de las presiones parciales de sustancias volátiles o la retención de agua o partículas (27) puede depurar el hidrógeno (11) generado. Un cierre (28) retirable estanco a gases puede servir para evitar la penetración de aire en el dispositivo antes del uso.

5 La Figura 10 muestra un cuarto dispositivo de acuerdo con la invención para la generación de hidrógeno. El mismo comprende un material compuesto (1) en forma de polvo, compactado, pastoso, suspendido, encapsulado, soldado o revestido que se encuentra directamente en el espacio de reacción (12) estanco a gases. En este caso, el suministro de agua (8) de los reactantes separados por una barrera (30) permanente se produce a través de una
10 unidad con efecto capilar (31), indicada mediante una mecha en la figura. Una unidad para la reducción de las presiones parciales de sustancias volátiles o retención de agua o partículas (27) puede depurar el hidrógeno (11) generado. Un cierre (28) retirable estanco a gases puede servir para evitar la penetración de aire en el dispositivo antes del uso, otro cierre (32) puede servir para el llenado del dispositivo con agua o mezclas que contienen agua.

15 La Figura 11 muestra la conversión de reacción de la reacción de hidrólisis de hidruro de magnesio activado mecánicamente con aditivo de sal de metal, suspendido en los ésteres de ácido carboxílico líquidos a temperatura ambiente, no polares o poco polares de acuerdo con la invención o mezclas de éster de ácido carboxílico éster de diisononilo de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico y triacetato de 1,2,3-propanotriol en las relaciones de mezcla
20 gravimétricas 7:0:5 (33); 200:66:1 (34); 10:9:1 (35) y 5:4:1 (36), estando indicada la relación de mezcla en el orden sólidos: éster 1:éster 2. La adición de ácido (37) sirve para la normalización del progreso de la reacción.

La Figura 12 muestra la conversión de reacción de la reacción de hidrólisis de hidruro de magnesio activado mecánicamente con aditivo de sal de metal, suspendido en el éster de ácido carbónico polar no de acuerdo con la invención carbonato de propileno (38) para la comparación. La mayor parte del material no reacciona hasta después
25 de la adición del ácido (37).

La Figura 13 muestra recortes de espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H del éster de ácido carboxílico triacetato de 1,2,3-propanotriol recién tomado (39) así como el espectro del mismo éster tomado en cada caso después de un almacenamiento de varios meses como compuesto con hidruro de metal y un aditivo de sal de metal
30 en atmósfera de argón (40), en aire seco (41) y en aire húmedo (42). Se pueden constatar trazas de impurezas (43) orgánicas solo en el caso del almacenamiento durante varios meses bajo la influencia de humedad ambiental. Por tanto, los materiales compuestos de acuerdo con la invención son extremadamente estables en almacenamiento.

Los posibles campos de aplicación comprenden, entre otros:

- 35
- suministros eléctricos de respaldo o emergencia de pequeños a medios
 - cargadores y aparatos electrónicos portátiles
 - ámbito de camping y exteriores
 - iluminación

40

 - aplicaciones marítimas (boyas y signos de señalización)
 - sensores y sondas
 - estaciones radioemisoras autárquicas
 - ámbito militar (por ejemplo, baterías de campo)
 - generadores de sustentación (para la generación de hidrógeno como gas de sustentación)

45

 - demostradores (por ejemplo, para escuelas o ferias).

Ejemplos de realización

Las conversiones de reacción de todos los ejemplos de realización se establecieron mediante mediciones del volumen de hidrógeno generado en el respectivo momento en un dispositivo para la generación hidrolítica de hidrógeno. Para la normalización sirvió el volumen de hidrógeno total establecido en cada caso en su totalidad (después de la adición de un ácido de Brønsted en exceso) después de la reacción finalizada. Todos los volúmenes medidos se transformaron mediante la presión de aire establecida, la temperatura medida *in situ* así como la presión parcial de vapor de agua en las condiciones dadas en condiciones normalizadas.
50

55 Ejemplo 1 (ejemplo comparativo)

Se soldaron en cada caso aproximadamente 2 g de materiales compuestos activados brevemente de forma mecánica (≤ 1 h) compuestos por MgH_2 y distintos aditivos en láminas de PVA presecadas (en argón y al vacío). No se observó ninguna hidrólisis visible del hidruro de metal o de uno de los aditivos (hinchamiento de la lámina) ni siquiera después de una duración de almacenamiento de más de un mes (al aire seco). Las hidrólisis realizadas a continuación en un dispositivo para la generación hidrolítica de hidrógeno dieron un retraso inicial de las reacciones de al menos 15 segundos.
60

65 Ejemplo 2

Un dispositivo para la generación hidrolítica de hidrógeno compuesto por un espacio de reacción estanco a gases, una conducción de salida de hidrógeno con filtro de metal sinterizado integrado, un condensador de vapor refrigerado con agua, un suministro de agua así como un suministro de material compuesto con 13 g de una mezcla pastosa activada brevemente de forma mecánica (≤ 1 h) de 4 g de triacetato de 1,2,3-propanotriol seco así como 9 g de MgH_2 con el 2,4 % en moles de $MgCl_2$ se enjuagó en primer lugar con argón. A continuación se dosificaron sucesivamente 6, 12, 25 y 40 ml de agua desionizada al espacio de reacción. En la salida de gas se registraron después de la respectiva dosis de agua volúmenes normalizados de hidrógeno total de 3200 ml, 7800 ml, 11600 ml y 13400 ml correspondientes al 24 %, 58 %, 86 %, 99 % de conversión total después de, en cada caso, menos de 5 minutos de duración de reacción después de la adición de agua. A este respecto se constató un comportamiento de reinicio muy bueno (duración menos de 1 minuto) tras las dosificaciones de agua individuales.

Ejemplo 3

Un dispositivo para la generación hidrolítica de hidrógeno compuesto por un espacio de reacción estanco a gases, una conducción de salida de hidrógeno con filtro de metal sinterizado integrado, un condensador de vapor refrigerado con agua, un suministro de agua así como un suministro de material compuesto con 2 g de una mezcla pastosa activada brevemente de forma mecánica (≤ 1 h) de 1 g de triacetato de 1,2,3-propanotriol seco así como 1 g de MgH_2 con el 1,1 % en moles de $ZrCl_4$ se lavó en primer lugar con argón. A continuación se dosificaron 6,2 ml de agua desionizada al espacio de reacción. La conversión total de la hidrólisis ascendió al 97 % después de solo 160 segundos de duración de reacción.

Ejemplo 4

Un dispositivo para la generación hidrolítica de hidrógeno compuesto por un espacio de reacción estanco a gases, una conducción de salida de hidrógeno con filtro de metal sinterizado integrado, un condensador de vapor refrigerado por agua, un suministro de agua, un intercambiador de calor así como un suministro de material compuesto con 1,5 g de una mezcla activada de forma breve mecánicamente (≤ 1 h), después compactada a 150 MPa de presión de compresión hasta dar un comprimido de 0,5 g de tetraestearato de pentaeritritol así como 1 g de MgH_2 con el 1,1 % en moles de $ZrCl_4$ se lavó en primer lugar con argón. A continuación se dosificaron 6,2 ml de agua desionizada con la temperatura 25 °C al espacio de reacción. Incluso después de prácticamente una hora, la conversión total de la hidrólisis ascendió a menos del 2 %. Después se calentó el espacio de reacción estanco a gases a través del intercambiador de calor a 70 °C. Directamente después de la fusión realizada de tetraestearato de pentaeritritol tuvo lugar una conversión de reacción del 100 % en el intervalo de 340 segundos.

Ejemplo 5

Un dispositivo para la generación hidrolítica de hidrógeno compuesto por un espacio de reacción estanco a gases, una conducción de salida de hidrógeno con filtro de membrana integrado así como un contador de volumen de gas para la medición de la progresión de la reacción, un condensador de vapor refrigerado por agua, un suministro de agua así como un suministro de material compuesto con en cada caso en total 1 g de una mezcla pastosa activada de forma breve mecánicamente (aproximadamente 5 minutos) de MgH_2 con el 2 % en moles de $MgCl_2$ así como éster de diisononilo de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico y triacetato de 1,2,3-propanotriol en las relaciones de mezcla gravimétricas 7:0:5, 200:66:1, 10:9:1 y 5:4:1 se lavó en primer lugar con argón. A continuación se dosificaron aproximadamente 2,8 ml de agua desionizada a una temperatura de 25 °C al espacio de reacción. Después de aproximadamente 20 minutos, se dosificó un exceso de ácido amidosulfónico como ácido de Brønsted para la normalización de la progresión de la reacción. En la Figura 11 están representadas las progresiones de reacción calculadas a partir de los volúmenes de gas medidos.

Ejemplo 6

Un dispositivo para la generación hidrolítica de hidrógeno compuesto por un espacio de reacción estanco a gases, una conducción de salida de hidrógeno con filtro de metal sinterizado integrado así como un contador de volumen de gas para la medición de la progresión de la reacción, un condensador de vapor refrigerado con agua, un suministro de agua así como un suministro de material compuesto con en total 2 g de una mezcla pastosa activada de forma breve mecánicamente (≤ 1 h minutos) de acuerdo con la invención de 1 g de MgH_2 con el 1,1 % en moles de $ZrCl_4$ así como 1 g del éster de ácido carbónico carbonato de propileno se lavó en primer lugar con argón. Después se dosificaron aproximadamente 6,2 ml de agua desionizada con la temperatura 25 °C al espacio de reacción. Después de aproximadamente 7 minutos se dosificó un exceso de ácido amidosulfónico como ácido de Brønsted para la normalización de la progresión de la reacción. En la Figura 12 están representadas las progresiones de reacción calculadas a partir de los volúmenes de gas medidos.

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto para la generación hidrolítica de hidrógeno, que contiene o está compuesto por

- 5 a) al menos un hidruro de metal que contiene metal alcalinotérreo, seleccionado del grupo compuesto por MgH_2 , CaH_2 , Mg_2NiH_4 , Mg_2FeH_6 , Mg_2CoH_5 , $Mg_2(Fe_{1-x}Co_x)H_y$ con $0 \leq x \leq 1$; $5 \leq y \leq 6$, $Mg_xRE_{(1-x)}H_y$ con $0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 3$, $Mg_xTM_{(1-x)}H_y$ con $0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 3$ así como mezclas y/o combinaciones de los mismos, representando *RE* los lantánidos La a Lu del sistema periódico y *TM* los metales de transición del sistema periódico
- 10 b) al menos un aditivo seleccionado del grupo compuesto por sales de metal solubles en agua y/o que se pueden descomponer por la acción de agua con cationes de metales al menos divalentes así como
- c) al menos una sustancia orgánica aprótica con al menos un grupo éster de ácido carboxílico que no es miscible con agua o solo parcialmente y que presenta un límite superior de solubilidad de menos del 25 % en peso (correspondiente a 250 g de éster/kg de agua) a 25 °C.

15 2. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la al menos una sustancia orgánica aprótica con al menos un grupo éster de ácido carboxílico a presión normal presenta

- a) un punto de fusión de menos de 100 °C, preferentemente de 25 a 95 °C o de menos de -20 °C y/o
- 20 b) un punto de ebullición de más de 100 °C, preferentemente de más de 150 °C y/o
- c) una presión de vapor de menos de 1 hPa a 20 °C, preferentemente de menos de 10 Pa a 20 °C, más preferentemente de menos de 0,4 Pa a 20 °C, de forma particularmente preferente de menos de 10^{-2} Pa a 20 °C,

preferentemente contiene exactamente uno, dos, tres o cuatro grupos éster de ácido carboxílico, además preferentemente presenta un límite superior de solubilidad en agua de menos del 9 % en peso (correspondiente a 90 g de éster/kg de agua),

25 está seleccionado de forma particularmente preferente del grupo compuesto por

- a) ésteres de ácido carboxílico líquidos a temperatura ambiente, en particular éster de 1,8-dimetilo de ácido octanodioico; éster de 1,5-dipropilo de ácido pentanodioico; éster de 1,7-dietilo de ácido heptanodioico; oxaciclotridecan-2-ona; éster de 1,6-dipropilo de ácido hexanodioico; éster de 1,10-dimetilo de ácido decanodioico; éster de 1,4-dibutilo de ácido butanodioico; éster de 1,8-dietilo de ácido octanodioico; éster de 1,9-dietilo de ácido nonanodioico; éster de 1,5-dibutilo de ácido pentanodioico; éster de 1,5-dipentilo de ácido propanodioico; éster de metilo de ácido dodecanoico; éster de etilo de ácido undecanoico; éster de pentilo de ácido octanoico; éster de heptilo de ácido hexanoico; éster de 1,6-dibutilo de ácido hexanodioico; éster de 1,10-dietilo de ácido decanodioico; éster de 1,6-bis(2-metilpropilo) de ácido hexanodioico; éster de 1,4-dipentilo de ácido butanodioico; éster de etilo de ácido dodecanoico; éster de dodecilo de ácido acético; éster de heptilo de ácido heptanoico; éster de hexilo de ácido octanoico; éster de octilo de ácido hexanoico; éster de 1,2,4,5-tetraetilo de ácido 2,2,4,4-pentanotetracarboxílico; 1,4-dioxacicloheptadecan-5,17-diona; éster de 1,2,3-propanotriilo de ácido butanoico; éster de glicerina de ácido tributírico; éster de heptilo de ácido octanoico; éster de octilo de ácido heptanoico; éster de nonilo de ácido hexanoico; éster de etilo de ácido tetradecanoico; éster de octilo de ácido octanoico; éster de 1-metilo de ácido tetradecanoico; éster de undecilo de ácido hexanoico; 1-acetato de 1-hexadecanol; éster de octilo de ácido decanoico; éster de 1-metilo de ácido hexadecanoico; éster de decilo de ácido decanoico; éster de 1,6-dioctilo de ácido hexanodioico; éster de 1-decil-6-octilo de ácido hexanodioico; éster de 1,6-dinonilo de ácido hexanodioico; éster de 1,9-bis(2-etilhexilo) de ácido nonanodioico; 1,2,3-triacetato de 1,2,3-propanotriol [triacetina]; éster de 1,1',1''-(1,2,3-propanotriilo) de ácido octanoico [tricaprilato de glicerina]; éster de 1,10-bis(2-etilhexilo) de ácido decanodioico [sebacato de dioctilo]; éster de 1,6-bis(2-etilhexilo) de ácido hexanodioico; éster de 1,10-dibutilo de ácido decanodioico; éster de 1,1',1''-(1,2,3-propanotriilo) de ácido decanoico [tricaprinato de glicerina]; éster de metilo de ácido tridecanoico; éster de butilo de ácido tetradecanoico; éster de 1,1',1''-(1,2,3-propanotriilo) de ácido hexanoico [tricapronato de glicerina]; éster de (2-etilhexilo) de ácido hexadecanoico; éster de 1,6-dihexilo de ácido hexanodioico; éster de 1,9-dihexilo de ácido nonanodioico; éster de 1,6-diheptilo de ácido hexanodioico; éster de butilo de ácido nonanoico; éster de hexilo de ácido dodecanoico; éster de pentilo de ácido nonanoico; éster de heptilo de ácido nonanoico; éster de 1,9-bis(2-etilbutilo) de ácido nonanoico; éster de 1,6-bis(2-etilbutilo) de ácido hexanodioico; éster de tetradecilo de ácido hexanoico; éster de tridecilo de ácido hexanoico; diéster de ácido ciclohexanodicarboxílico, preferentemente con restos alcoholato de alquilo alifáticos lineales o ramificados en los grupos éster -OR, comprendiendo R de 1 a 20 átomos de carbono, en particular éster de diisononilo de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico (DINCH).
- 30 b) ésteres de ácido carboxílico sólidos a temperatura ambiente, en particular éster de metilo de ácido tetradecanoico; éster de metilo de ácido hexadecanoico; éster de etilo de ácido dodecanoico; éster de metilo de ácido octadecanoico; éster de metilo de ácido eicosanoico; éster de 1,10-dimetilo de ácido decanodioico; éster de metilo de ácido docosanoico; éster de 1-metiletilo de ácido hexadecanoico; éster de 1,13-dimetilo de ácido tridecanodioico; éster de butilo de ácido octadecanoico; éster de etilo de ácido eicosanoico; éster de etilo de ácido docosanoico; éster de 1,16-dimetilo de ácido hexadecanodioico; 1,12-diacetato de ácido 1,12-dodecanodioico; éster de hexadecilo de ácido hexadecanoico; éster de 1,6-dioctilo de ácido hexanodioico; éster de 1,18-dietilo de ácido octadecanodioico; éster de 1,2,3-propanotriilo de ácido butanoico; éster de 1,1,2,2-tetraetilo de ácido 1,1,2,2-etanotetracarboxílico, oxaciclotridecan-2-ona; éster de 1,1',1''-(1,2,3-propanotriilo) de
- 35 40 45 50 55 60 65

ácido hexadecanoico [tripalmitina]; éster de 1,1',1''-(1,2,3-propanotriilo) de ácido tetradecanoico [trimiristina]; 1,3-propanodiildioctadecanoato de 2,2-bis(octadecanoiloximetilo) [tetraestearato de pentaeritritol]; éster de octadecilo de ácido octadecanoico [estearato de estearilo]; éster de 1,1',1''-(1,2,3-propanotriilo) de ácido docosanoico [tribehenina]; éster de etilo de ácido nonadecanoico; éster de docosilo de ácido docosanoico [behenato de behenilo]; éster de 1,1',1''-(1,2,3-propanotriilo) de ácido decanoico [tricaprina]; 1,3-diacetato de 2,2-bis[(acetiloxi)metil]-propan-1,3-diol; éster de 1,1',1''-(1,2,3-propanotriilo) de ácido octadecanoico [triestearato de glicerina]; octadecanoato de 2-octadecanoiloxietilo [diestearato de etilenglicol]; éster de 1,1',1''-(1,2,3-propanotriilo) de ácido dodecanoico [trilaurina],

c) plastificantes, en particular plastificantes seleccionados del grupo de los ftalatos, tales como por ejemplo ftalato de diisodocilo y/o ftalato de diisononilo y de los derivados de ftalato así como

d) mezclas y combinaciones de al menos dos de los ésteres de ácido carboxílico mencionados en a) a c).

3. Material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la al menos una sustancia orgánica aprótica con al menos un grupo éster de ácido carboxílico presenta una composición variable, en particular posee restos alcoholato de composición variable y/o diferente isomería en uno o varios grupos éster de ácido carboxílico.

4. Material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la cantidad total de la al menos una sustancia orgánica aprótica con al menos un grupo éster de ácido carboxílico en la preparación asciende a entre el 1 y el 80 % en peso, preferentemente a entre el 5 y el 70 % en peso, más preferentemente a entre el 10 y el 60 % en peso, más preferentemente a entre el 21 y el 50 % en peso, de forma particularmente preferente a entre el 30 y el 49 % en peso y/o la cantidad total del al menos un aditivo contenido en su interior con respecto a la cantidad total del hidruro de metal asciende a ≤ 15 % en moles, preferentemente ≤ 5 % en moles, más preferentemente $\leq 2,5$ % en moles.

5. Material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el catión de metal al menos divalente del al menos un aditivo está seleccionado del grupo compuesto por los grupos de la IUPAC 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12, 13, 14 del sistema periódico de los elementos, en particular está seleccionado del grupo compuesto por Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+} , Al^{3+} , Y^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , RE^{3+} , RE^{4+} , representando *RE* los lantánidos La a Lu del sistema periódico.

6. Material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el al menos un aditivo contenido en el material compuesto en solución acuosa por encima de pH = 8 forma hidróxidos poco solubles y/o por que el hidróxido del catión de metal del aditivo presenta una solubilidad en agua y/o en la al menos una sustancia orgánica aprótica con al menos un grupo éster de ácido carboxílico de, en cada caso, menos de 10^{-3} mol/l, preferentemente no reacciona de forma alcalina con agua, más preferentemente está presente como cloruro, fluoruro, bromuro, nitrato, amida, sulfato, hidrogenosulfato, acetato, butirato, formiato, lactato, malonato, piruvato, tartrato o citrato de metal y está seleccionado en particular del grupo compuesto por cloruro de zirconio (IV), acetato de zirconio (IV), citrato de zirconio (IV), formiato de zirconio (IV), cloruro de titanio (III), cloruro de hierro (III), acetato de hierro (III), citrato de hierro (III), formiato de hierro (III), cloruro de hierro (II), cloruro de magnesio, acetato de magnesio, citrato de magnesio, formiato de magnesio, cloruro de zinc, acetato de zinc, citrato de zinc, formiato de zinc así como mezclas o combinaciones de los mismos.

7. Material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que**

a) no contiene ninguna sustancia que contenga o libere iones hidróxido y/o agua y/o

b) está exento de líquidos portadores químicamente inertes con respecto al hidruro de metal sin grupos éster de ácido carboxílico, en particular alcanos y

dado el caso contiene

- uno o varios reactivos de captura de fosfato, carbonato o sulfato, un reactivo de captura de aniones al menos divalentes y/o un reactivo de captura para quelantes, tales como por ejemplo una sal soluble en agua de litio, calcio, magnesio o hierro (III) para la precipitación de iones perjudiciales de fosfato o carbonato o para la unión específica de quelantes tales como EDTA o éteres de corona o una sal soluble de estroncio o bario para la precipitación de iones perjudiciales de sulfato,

- uno o varios materiales para facilitar la preparación, seleccionados del grupo compuesto por coadyuvantes de molienda, tales como por ejemplo ácido estearico o isooctano, y/o un coadyuvante para la compactación, tal como por ejemplo estearato de zinc, grafito o una cera, y/o un material para la mejora de las propiedades de hidrólisis, tales como por ejemplo al menos un polímero soluble en agua, en particular un poli(alcohol vinílico), almidón o celulosa,

- uno o varios sólidos inertes con respecto al hidruro de metal, que actúan de aglutinante y/o disgregante, tal como por ejemplo celulosa microcristalina o polivinilpirrolidona,

- un indicador de humedad que se decolora por ejemplo de forma característica bajo la acción de humedad.

8. Material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** está presente

en un polímero soluble en agua, en particular por ejemplo un poli(alcohol vinílico), almidón y/o celulosa, incluido, encapsulado o soldado, o está revestido o compactado junto con un polímero de este tipo.

9. Material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** está presente

- a) en forma de un granulado o un polvo, una suspensión, una pasta o en forma compactada, tal como por ejemplo comprimidos, piezas prensadas o granulados compactados y/o
- b) está envuelto de un recipiente elástico, por ejemplo un globo de un elastómero de butilo, epiclorhidrina, etileno-propileno, fluorado, cloropreno, cloro-sulfato-polietileno, caucho natural, nitrilo, perfluorado, poliuretano y/o silicona y/o
- c) está envuelto de un recipiente plásticamente deformable, por ejemplo un tubo o una bolsa de tubo flexible.

10. Material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** al menos un componente, en particular el al menos un hidruro de metal y/o el al menos un aditivo, se ha sometido a una activación mecánica, por ejemplo por molienda, laminación o conformación.

11. Dispositivo para la generación hidrolítica de hidrógeno, que comprende al menos un material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores.

12. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado por que** comprende

- al menos un espacio de reacción estanco a gases, al menos un suministro para el material compuesto y/o al menos un suministro para agua o una mezcla que contiene agua así como al menos una conducción de salida para el hidrógeno generado,

encontrándose la reserva así como el suministro del material compuesto y/o la reserva así como el suministro del agua o la mezcla que contiene agua preferentemente en el interior del espacio de reacción estanco a gases, así como además dado el caso comprende

- una o varias toberas de inyección para el material compuesto y/o para agua o mezcla que contiene agua y/o
- una o varias conducciones de salida del espacio de reacción estanco a gases para los productos de desecho que se producen durante la reacción de hidrólisis y/o
- una o varias unidades que inducen y/o mejoran el entremezclado de los reactantes en el espacio de reacción estanco a gases, por ejemplo un mecanismo de agitación o un generador de ultrasonidos y/o
- una o varias unidades para la reducción de las presiones parciales de sustancias volátiles y/o de vapor de agua y/o para la retención de aerosoles en o detrás de la conducción de salida para el hidrógeno generado, por ejemplo un adsorbedor a base de zeolita o gel de sílice, una membrana permeable a hidrógeno, un filtro de fibra, de membrana o sinterizado y/o
- una unidad para evitar el reflujo de agua o vapor de agua del espacio de reacción al material compuesto, por ejemplo una válvula de retorno o una esclusa y/o
- un intercambiador de calor, con lo que se puede transferir por ejemplo a través de un termofluido calor al espacio de reacción o desde el espacio de reacción, estando el termofluido preferentemente en contacto directo con el material compuesto y/o siendo parte del mismo y/o
- una unidad para la detección de hidrólisis indeseada en el material compuesto, por ejemplo un indicador de humedad en el material compuesto y/o un sensor de hidrógeno en el recipiente de reserva para el material compuesto y/o
- una unidad con efecto capilar, mediante la cual se puede establecer un contacto entre el material compuesto y el agua usada para la hidrólisis o la mezcla que contiene agua, por ejemplo una mecha, una esponja o fibras.

13. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado por que** el material compuesto o el agua usada para la hidrólisis y la mezcla que contiene agua están separados uno de otro mediante una barrera que se puede destruir y el contacto entre el material compuesto y el agua usada para la hidrólisis o la mezcla que contiene agua se establece mediante un daño o una destrucción irreversibles de la barrera, realizándose el contacto preferentemente

- a) mediante rotura de un compartimento que se puede destruir, por ejemplo una ampolla de vidrio, en el que se mantiene como reserva el material compuesto o el agua usada para la hidrólisis o la mezcla que contiene agua,
- b) mediante destrucción, por ejemplo mediante perforación, de una membrana que separa uno del otro el material compuesto y/o el agua usada para la hidrólisis o la mezcla que contiene agua.

14. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 13, **caracterizado por que** el material compuesto contenido en su interior se mantiene como reserva o se facilita en un recipiente estanco a gases independiente, preferentemente en un recipiente elástico y/o plásticamente deformable, por ejemplo un globo de un elastómero de butilo, epiclorhidrina, etileno, propileno, fluorado, cloropreno, cloro-sulfato-polietileno, caucho natural, nitrilo, perfluorado, poliuretano y/o silicona, un tubo o una bolsa de tubo flexible, o el material compuesto se dosifica a través de un tornillo sin fin de transporte al espacio de reacción estanco a gases y/o se transporta hacia allí.

15. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 14, **caracterizado por que** la mezcla que contiene agua contiene agua así como al menos una sustancia para la reducción del punto de congelación, por ejemplo etilenglicol, etanol, glicerina, cloruro de magnesio, cloruro de calcio, cloruro de potasio o cloruro de sodio.
- 5 16. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 15, **caracterizado por que** el material compuesto se produce y/o se prepara y/o se genera en su interior *in situ*, por ejemplo mediante una unidad contenida en su interior que mezcla y/o compacta entre sí las sustancias de partida necesarias para la producción del material compuesto.
- 10 17. Procedimiento para la generación de hidrógeno en el que se pone en contacto un material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 y/o en un dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 16 con agua o mezclas que contienen agua y se hidroliza con formación de hidrógeno.
- 15 18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado por que** para la determinación y/o el control de la reacción de hidrólisis se supervisa y/o regula y/o controla una o varias de las siguientes magnitudes dependientes del tiempo y/o independientes del tiempo: presión, temperatura, nivel de llenado, volumen de hidrógeno, pH, conductividad eléctrica, velocidad de agitación, cantidad añadida o que se va a añadir del material compuesto y/o cantidad añadida o que se va a añadir del agua o de la mezcla que contiene agua.
- 20 19. Dispositivo para la generación de energía eléctrica, que comprende un dispositivo para la generación de hidrógeno de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 16 así como al menos un aparato para la generación de energía eléctrica a partir de hidrógeno, en particular al menos una pila electroquímica o una máquina motriz de combustión con generador.
- 25 20. Uso de un material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, un dispositivo para la generación de hidrógeno de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 16, un procedimiento para la generación de hidrógeno de acuerdo con una de las reivindicaciones 17 a 18 y/o un dispositivo para la generación de energía eléctrica de acuerdo con la reivindicación 19 para la alimentación con energía eléctrica y/o hidrógeno de suministros eléctricos de respaldo o de emergencia, aparatos electrónicos portátiles, cargadores, iluminación, aplicaciones marítimas, en particular boyas y signos de señalización, sensores y sondas, estaciones radioemisoras autárquicas,
- 30 baterías de campo, generadores de sustentación y/o demostradores por ejemplo para escuelas o ferias.

Fig. 1

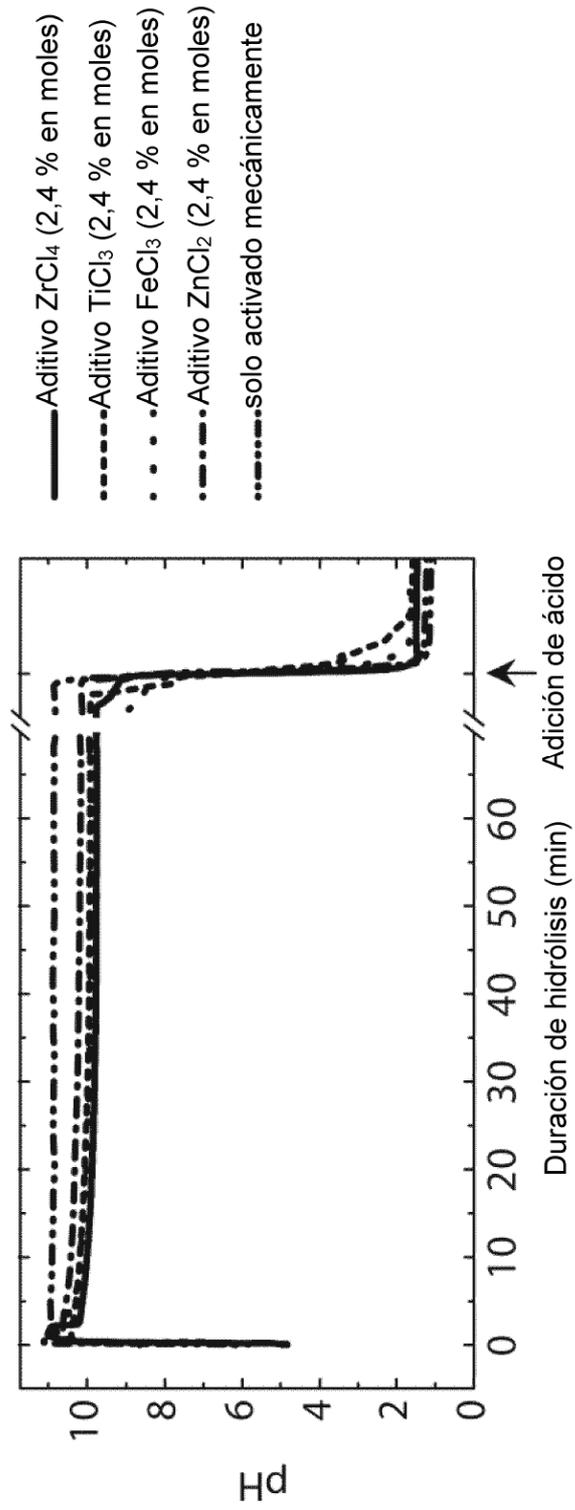


Fig. 2

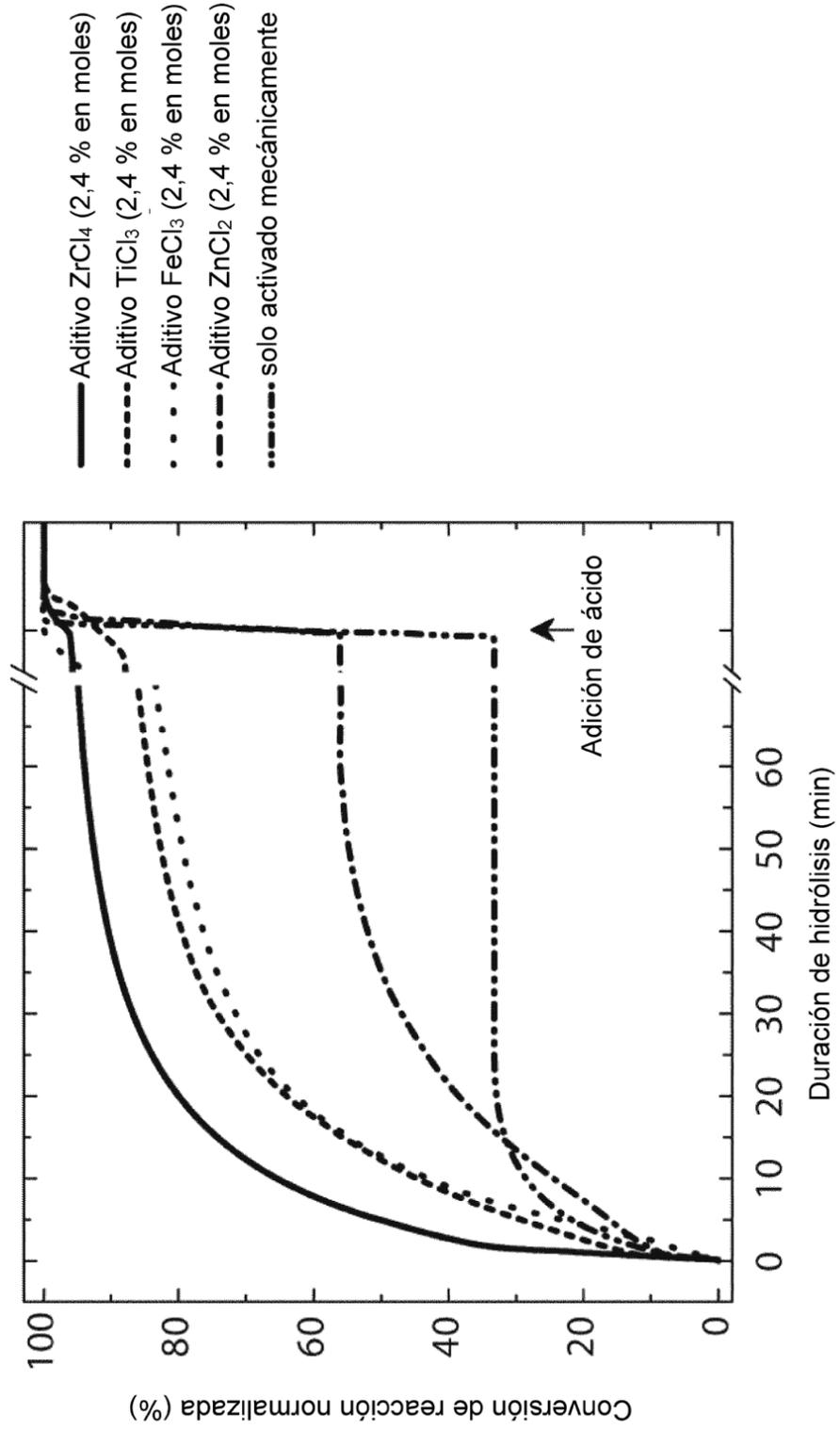


Fig. 3

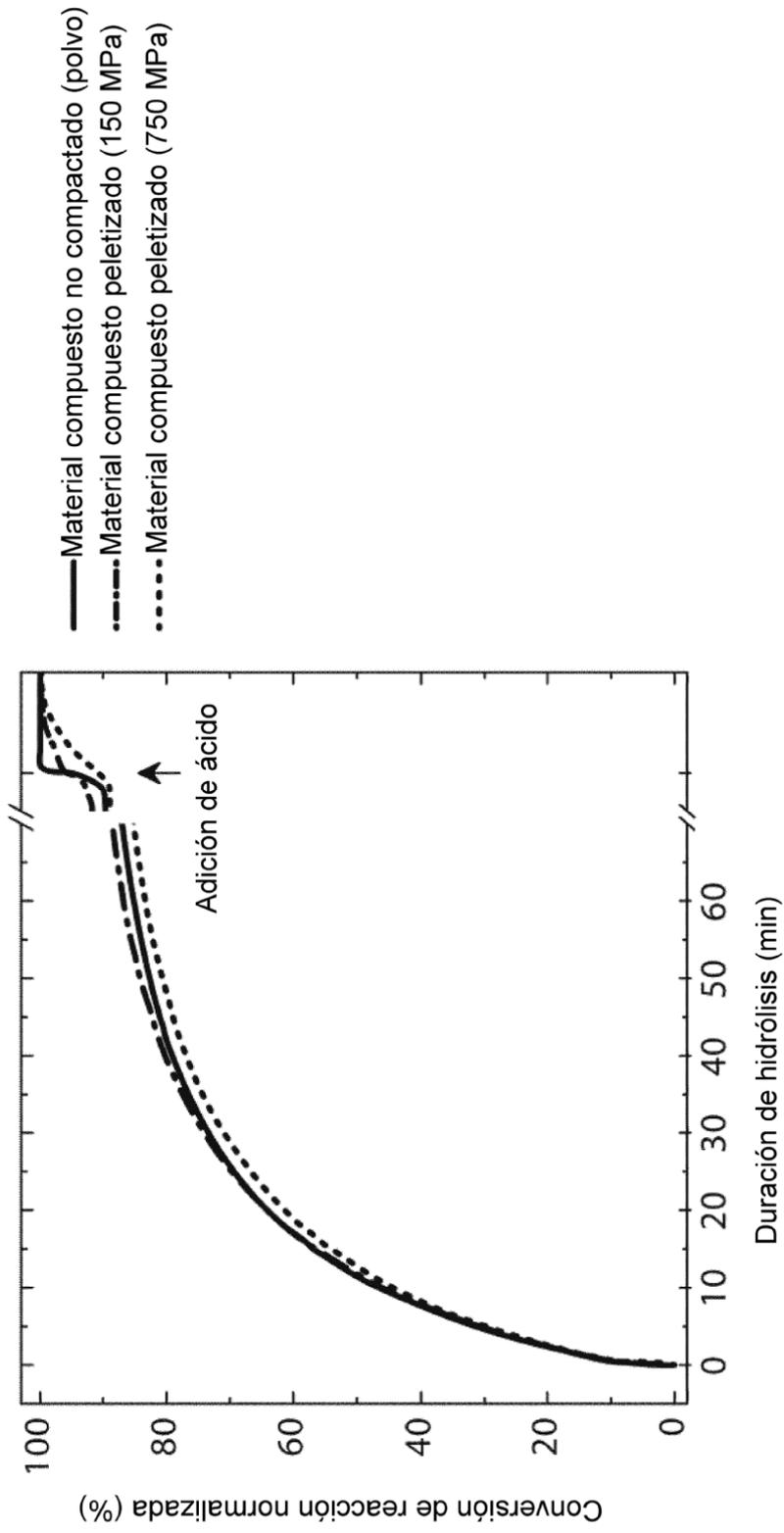


Fig. 4

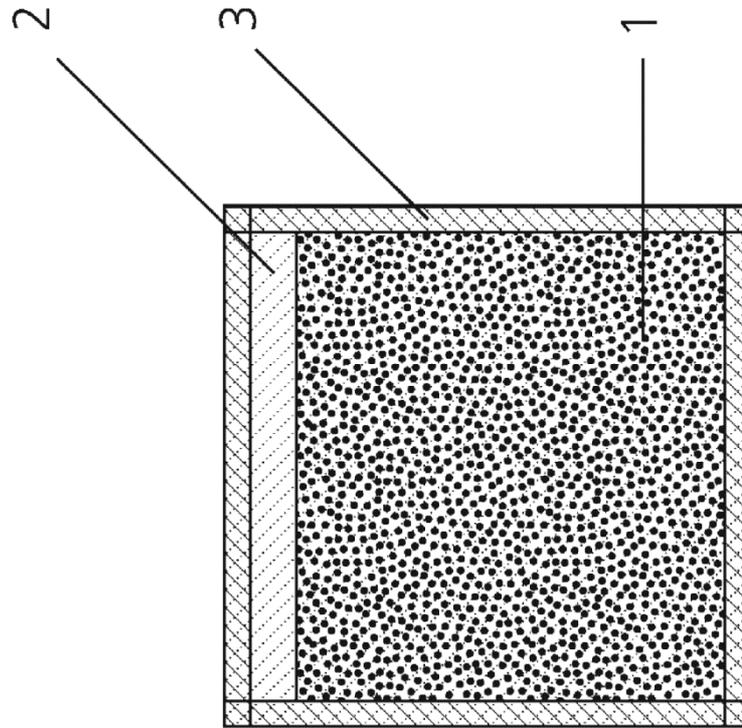


Fig. 5

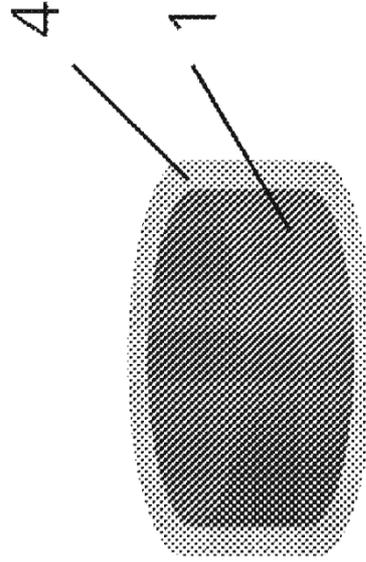


Fig. 6

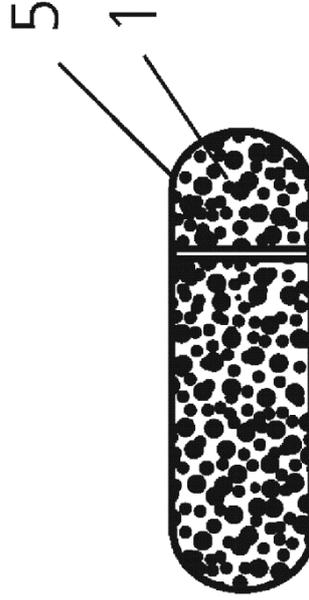


Fig. 7

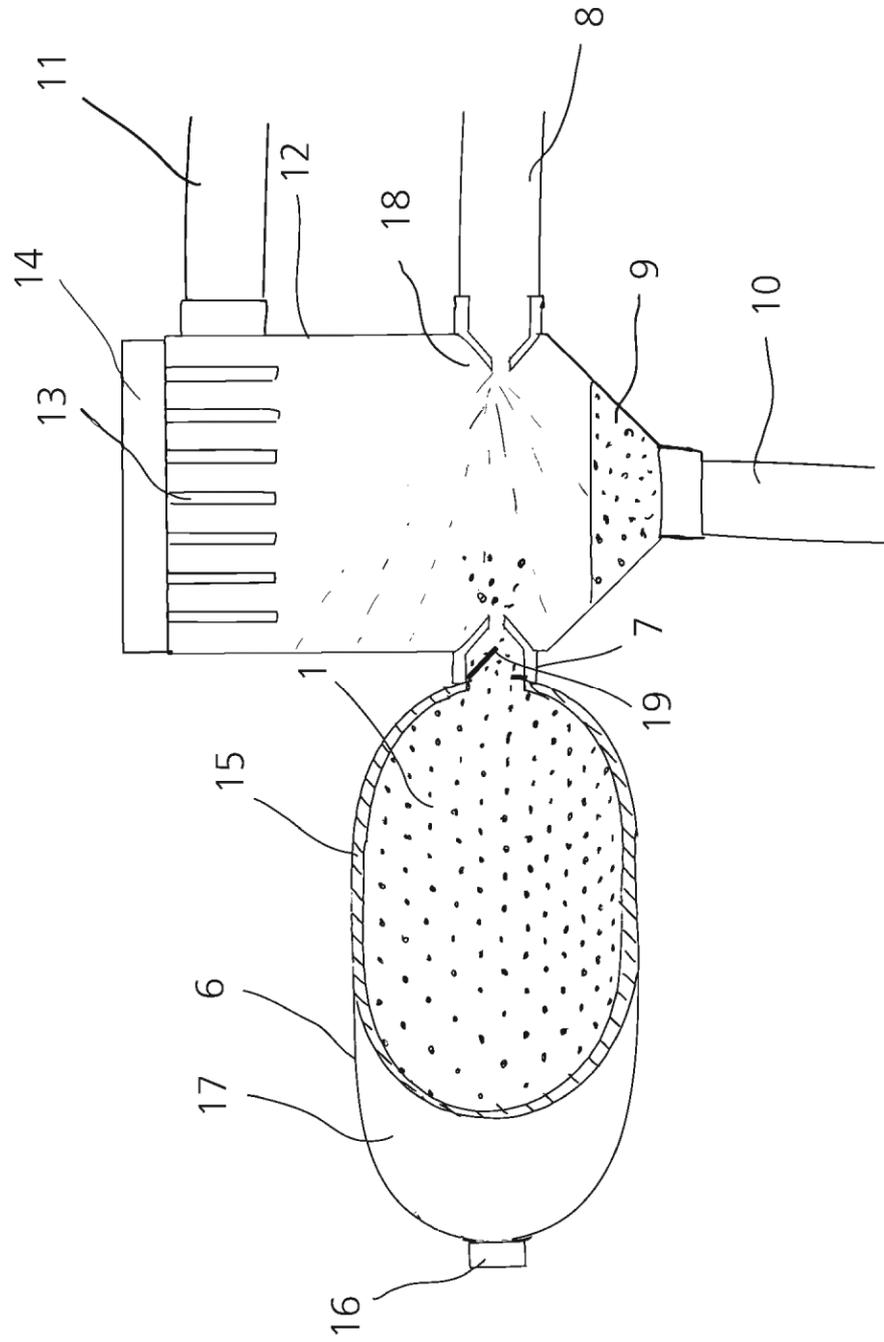
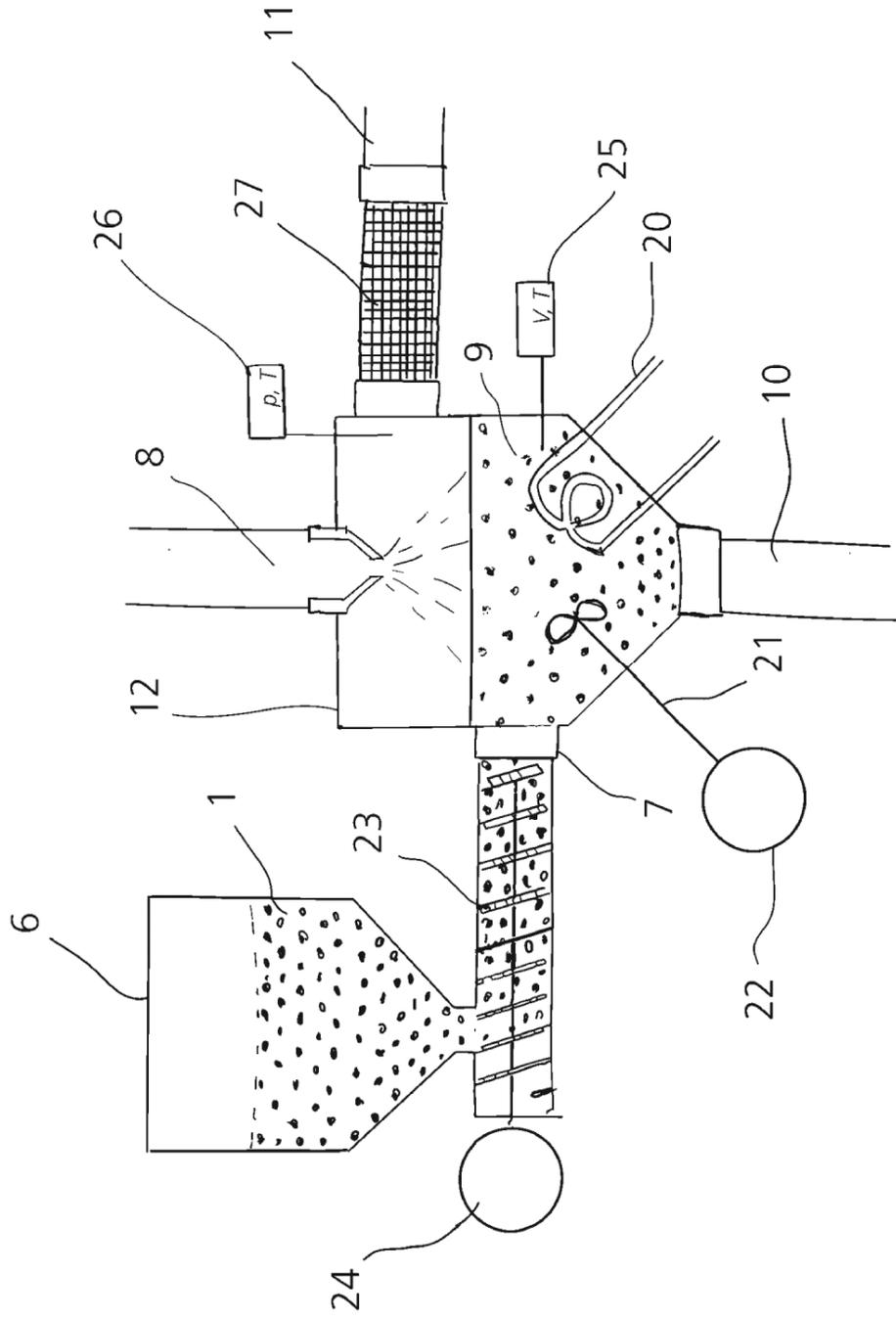


Fig. 8



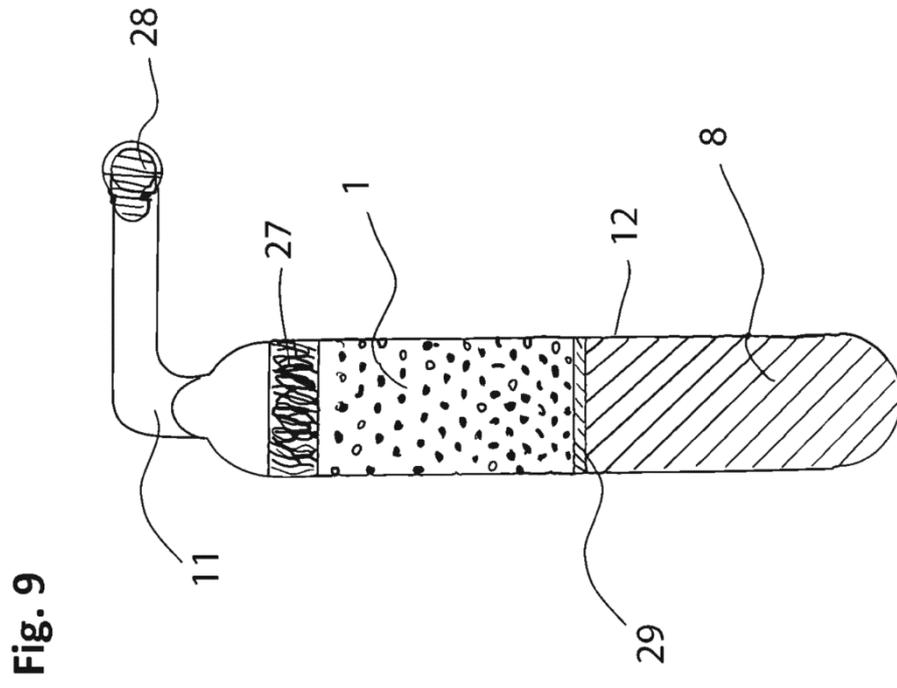


Fig. 10

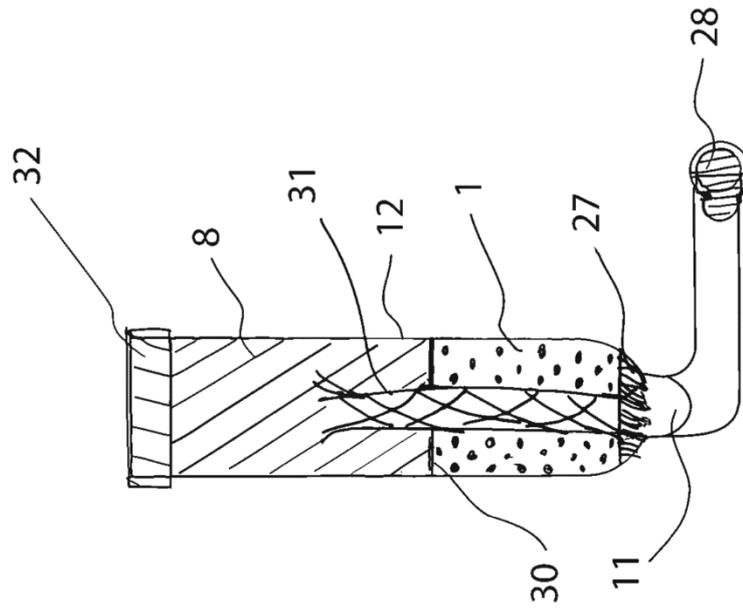


Fig. 11

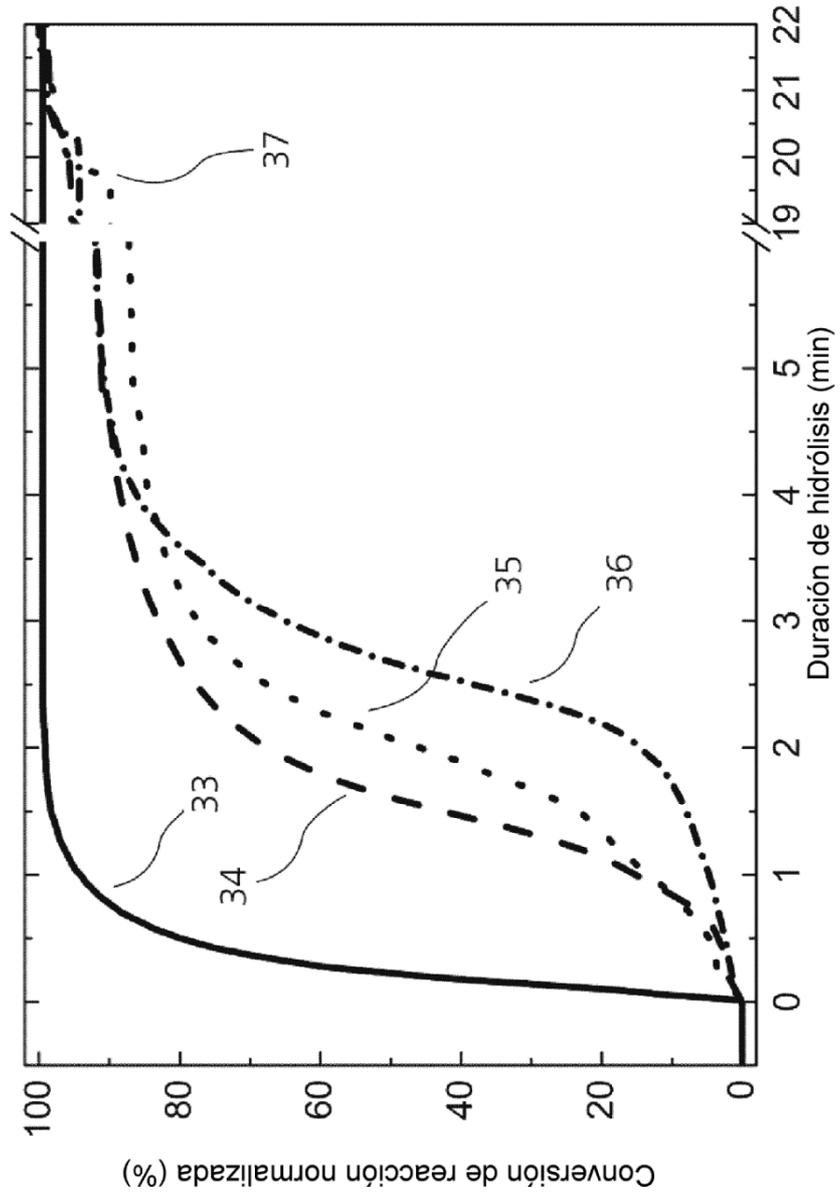


Fig. 12

