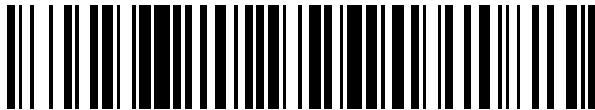


(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 651 161**

(21) Número de solicitud: 201730918

(51) Int. Cl.:

C01B 3/04 (2006.01)
C01B 32/182 (2007.01)
B01J 23/46 (2006.01)
B01J 32/00 (2006.01)
B01J 31/18 (2006.01)

(12)

PATENTE DE INVENCIÓN CON EXAMEN

B2

(22) Fecha de presentación:

11.07.2017

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

24.01.2018

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

18.06.2018

Fecha de concesión:

06.08.2018

(45) Fecha de publicación de la concesión:

13.08.2018

(73) Titular/es:

UNIVERSITAT JAUME I (76.0%)
AVDA. DE VICENT SOS BAYNAT, S/N
12071 CASTELLON DE LA PLANA (Castellón) ES;
UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA (12.0%);
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
(6.0%) y
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (6.0%)

(72) Inventor/es:

MATA MARTÍNEZ, José Antonio ;
VENTURA ESPINOSA, David;
CARRETERO CERDÁN, Alba;
BAYA GARCÍA, Miguel y
GARCÍA GÓMEZ, Hermenegildo

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

(54) Título: **Procedimiento para la producción y almacenamiento de hidrógeno mediante deshidrogenación catalítica, y uso de un catalizador de un metal de transición anclado sobre un soporte de un material de carbono para la obtención de hidrógeno mediante reacciones de deshidrogenación catalítica**

(57) Resumen:

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción y almacenamiento de hidrógeno mediante deshidrogenación catalítica basado en el uso de un catalizador de un metal de transición anclado sobre un soporte de un material de carbono. Adicionalmente, la presente invención también se refiere al uso de un catalizador de un metal de transición anclado sobre un soporte de un material de carbono para la obtención de hidrógeno mediante reacciones de deshidrogenación catalítica, preferiblemente, para el uso de dicho hidrógeno obtenido en una celda de combustible o un motor de combustión.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.

Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

Procedimiento para la producción y almacenamiento de hidrógeno mediante deshidrogenación catalítica, y uso de un catalizador de un metal de transición anclado sobre un soporte de un material de carbono para la obtención de hidrógeno mediante reacciones de deshidrogenación catalítica

5

DESCRIPCIÓN

La presente invención se refiere al uso de un catalizador de un metal de transición anclado sobre un soporte de un material de carbono para la obtención de hidrógeno mediante reacciones de deshidrogenación catalítica, preferiblemente, para el uso de dicho hidrógeno obtenido en una celda de combustible o un motor de combustión. Adicionalmente, la presente invención también se refiere a un procedimiento para la producción y almacenamiento de hidrógeno mediante deshidrogenación catalítica basado en el uso de dicho catalizador de un metal de transición anclado sobre un soporte de un material de carbono.

15

Antecedentes de la invención

Existe una necesidad creciente de conseguir un abastecimiento energético estable a partir de fuentes de energía alternativas, que permita frenar el incremento exponencial de la contaminación, especialmente las emisiones de CO₂, y que a medio plazo pueda representar una solución viable frente al agotamiento de los combustibles fósiles.

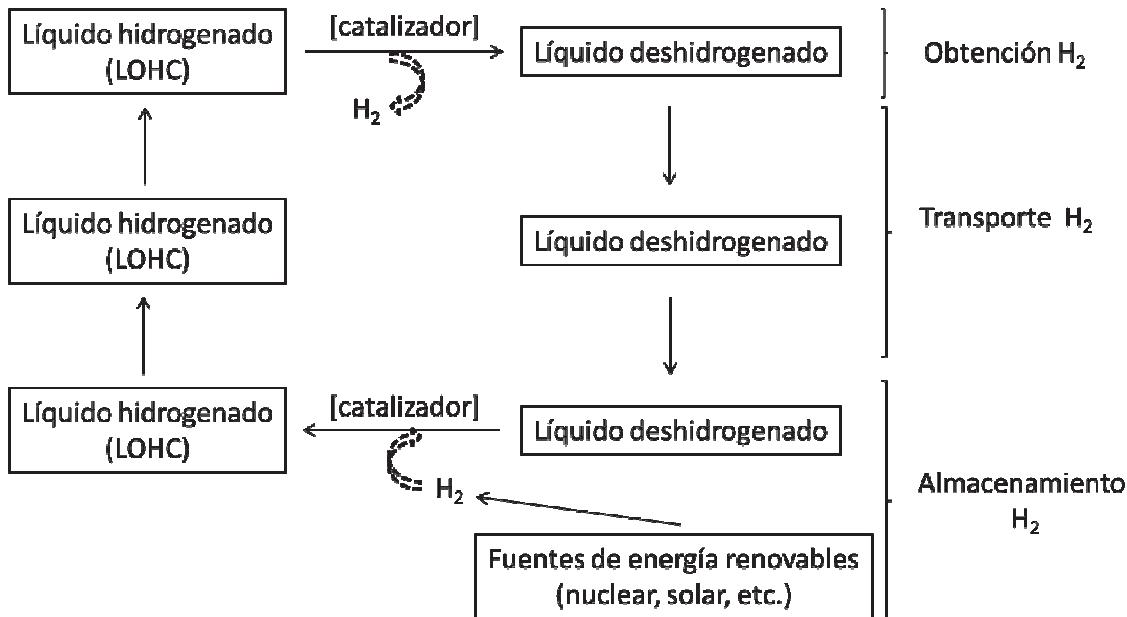
En la actualidad, algunas formas alternativas de producción de energía basadas en la captación de recursos naturales están cobrando un papel destacado, como puede ser la energía eólica o la energía solar (V. Blagojević, D. Minić, J. G. Novaković and D. Minić *Hydrog. Energy – Challenges Perspect.* **2012**, 3-28). Sin embargo, el principal problema que presentan estas fuentes de energía renovable es su carácter intermitente, ligado a su dependencia de factores metereológicos. Por ello, en los últimos años se han dedicado numerosos esfuerzos tanto a la búsqueda de sistemas de generación de energía seguros y sostenibles, como al desarrollo de sistemas de almacenamiento de esta energía para mejorar su aprovechamiento.

El almacenamiento de energía en forma de enlaces químicos resulta especialmente prometedor, y en este contexto, destaca especialmente la llamada “Economía de Hidrógeno”, basada en el uso de hidrógeno como vector energético. Mediante su combinación con oxígeno, el hidrógeno permite obtener energía de forma rápida y

sostenible, generando únicamente agua como subproducto. Sin embargo, el hidrógeno no se encuentra en la corteza terrestre, y por lo tanto es necesaria su producción. No obstante, se conoce que dicha producción no resulta sostenible, salvo que esta se lleve a cabo mediante la utilización de energía eólica o solar, en cuyo caso sería además especialmente 5 ventajoso poder almacenar el exceso de hidrógeno para su posterior utilización. Existen diferentes procesos de almacenamiento de hidrógeno, aunque muchos de ellos no son eficientes o bien suponen un riesgo elevado para los usuarios. Adicionalmente, el almacenamiento de hidrógeno implica una serie de requisitos desde el punto de vista de la infraestructura, especialmente a nivel industrial, dada la necesidad de evitar posibles 10 sobrepresiones durante su almacenamiento y su carácter extremadamente inflamable y reactivo.

La tecnología basada en la utilización de líquidos orgánicos como portadores de hidrógeno (i.e. *Liquid Organic Hydrogen Carriers* o LOHC) para su almacenamiento y transporte está 15 adquiriendo especial relevancia en los últimos años, ya que además hace posible el almacenamiento del exceso de energía producida por métodos sostenibles, mejorando así su aprovechamiento. Por ello, esta estrategia basada en LOHCs empieza a despuntar como una posible vía, altamente versátil, hacia un sistema energético sostenible y libre de emisiones de dióxido de carbono, que además permite un proceso cíclico de hidrogenación 20 y deshidrogenación, lo que se traduce en la posibilidad de producir y almacenar cantidades significativas de hidrógeno en función de las necesidades (P. Preuster, C. Papp *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50(1), 74-85).

Esta tecnología se basa en una reacción catalítica de deshidrogenación (R. H. Crabtree 25 *Energy Environ. Sci.* **2008**, 1, 134-138), por medio de la cual se puede producir hidrógeno de forma rápida en función de las necesidades. Al mismo tiempo, los sistemas LOHC permiten un almacenamiento seguro de hidrógeno, facilitando incluso su transporte hasta el lugar en el que se necesita dicha energía, tal como se resume en la siguiente figura:



Existen diferentes parámetros que determinan la eficiencia de estos sistemas de almacenamiento de hidrógeno LOHC, siendo uno de los más utilizados la capacidad de almacenaje de hidrógeno (*i.e. Hydrogen storage capacity* o HSC), que se basa en determinar la relación molar de hidrógeno contenida. Así, cuanto mayor sea el valor de este parámetro, mayor será la eficacia del sistema LOHC debido a que este es capaz de almacenar una mayor cantidad de hidrógeno en un volumen menor. Un segundo parámetro de interés es la capacidad de almacenamiento de hidrógeno efectiva, que hace referencia a la cantidad de hidrógeno molecular obtenida en un determinado proceso, sin considerar los átomos de hidrógeno que no participan activamente en la generación de hidrógeno.

Los cicloalcanos fueron los primeros compuestos orgánicos aplicados en estos sistemas LOHC debido a su elevado contenido de hidrógeno. Sin embargo, estos compuestos requerían elevadas temperaturas para la generación de hidrógeno. Posteriormente, la introducción de heteroátomos en estos cicloalcanos permitió trabajar a temperaturas menores, facilitando la deshidrogenación; dentro de estos heterocicloalcanos, destacan especialmente los compuestos *N*-heterocíclicos como portadores de hidrógeno, que proporcionan numerosas ventajas, entre ellas la posibilidad de trabajar a temperaturas menores sin que disminuya su capacidad de almacenamiento de hidrógeno. Sin embargo, la deshidrogenación de este tipo de compuestos también es endotérmica, por lo que se requieren temperaturas de reacción elevadas, o bien el uso de catalizadores.

Posteriormente, se han desarrollado otros sistemas LOHC, como por ejemplo el basado en

ácido fórmico. Este sistema presenta la ventaja de su fácil obtención a nivel industrial y un coste relativamente bajo, pero su uso conduce a la formación de cantidades estequiométricas de dióxido de carbono.

- 5 El sistema LOHC amino-borano, que presenta un valor elevado de HSC debido a su composición de átomos ligeros, y requiere temperaturas de reacción relativamente bajas, constituye en la actualidad una de las opciones más utilizadas para el almacenamiento de hidrógeno. Además, los sistemas amino-borano presentan otra propiedad atractiva, que consiste en la diferencia de electronegatividad entre boro (2,04) y nitrógeno (3,04), que favorece la reacción entre B-H y N-H, y por lo tanto, la formación de hidrógeno molecular. Sin embargo, los sistemas amino-borano conducen a la formación de boratos extremadamente estables, a partir de los cuales es complicado regenerar los productos de partida, y por lo tanto, conseguir un sistema reversible que permita almacenar-generar hidrógeno en función de la demanda.
- 10

15

- La alcohólisis o reacción de deshidrogenación de hidrosilanos en sistemas LOHC silano-alcohol (D. Wechsler, Y. Cui, D. Dean, B. Davis, P. G. Jessop *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 17195-17203) es un proceso catalítico termodinámicamente favorecido por la formación de enlaces Si-O en el compuesto silil-éter resultante, y entrópicamente favorecido por la liberación del gas. Por ello, el uso de este sistema silano-alcohol como LOHC permite trabajar con bajas temperaturas para la obtención de hidrógeno, y presenta además una gran versatilidad debido a los diferentes silanos y alcoholes disponibles en la actualidad. Además, el silil-éter obtenido como consecuencia de esta reacción se puede transformar permitiendo la recuperación del silano inicial o, alternativamente, puede ser utilizado en la industria de siliconas.
- 20
- 25

- 30 Esta última vía de obtención de hidrógeno, sin embargo, aunque resulta especialmente prometedora, presenta todavía ciertas limitaciones en cuanto a la posibilidad de regenerar los productos de partida, especialmente el catalizador, que a menudo se desactiva, o bien se pierde en el propio medio de reacción, dando lugar a un fenómeno conocido como “leaching”, que acaba con la pérdida de parte del catalizador.

- 35 Por ello, existe una necesidad en el sector de encontrar nuevas soluciones que permitan llevar a cabo el proceso de alcohólisis o deshidrogenación catalítica para la obtención de hidrógeno de forma altamente eficiente, con una buena estabilización del catalizador, y

preferiblemente, con una buena capacidad de recuperación de este, lo que permitirá su reciclaje.

Descripción detallada de la invención

- 5 Un objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento para la producción y almacenamiento de hidrógeno mediante deshidrogenación catalítica basado en el uso de un catalizador de un metal de transición anclado sobre un soporte de un material de carbono.
- 10 La producción y el almacenamiento de hidrógeno esta favorecida por el uso de un catalizador heterogéneo formado por un metal de transición anclado sobre un soporte de carbono. La principal ventaja de este tipo de catalizadores es que permite estabilizar las especies catalíticamente activas, y al mismo tiempo, facilitar la recuperación del catalizador,
- 15 lo que permite su reciclaje y reutilización en posteriores reacciones de deshidrogenación.
- En la presente invención, se entiende por “agregado de carbono” cualquier clúster de carbono de la familia de los fullerenos (e.g. molécula C₆₀, molécula C₇₀), o partículas de tipo fullereno tales como agregados de partículas de carbono ultrafinas.
- 20 Por “fibras de carbono” se entiende el conjunto de filamentos de aproximadamente 5-10 micrómetros de diámetro, principalmente compuestos por átomos de carbono enlazados entre sí.
- 25 Por “nanotubos de carbono” se entiende en la presente invención una agrupación de átomos de carbono vinculados entre sí de forma hexagonal, donde cada átomo se enlaza de forma covalente a otros tres átomos de carbono, formando una lámina que se dobla sobre sí misma dando lugar a tubos de tamaño nanométrico.
- 30 En la presente invención, se entiende por “grafeno” una lámina única de átomos de carbono empaquetados entre sí siguiendo un patrón hexagonal.
- Por “derivados de grafeno” se entiende cualquier estructura de grafeno que ha sido funcionalizada mediante la adición de átomos distintos al carbono, como por ejemplo hidrógeno, oxígeno o halógeno, que se pueden unir a dichos átomos de carbono mediante diferentes tipos de enlaces o interacciones, modificando su estructura local y/o propiedades

electrónicas. Ejemplos de derivados de grafeno incluyen, pero no se limitan a, grafeno hidrogenado (*i.e.* grafano), grafeno totalmente fluorado (*i.e.* fluorografeno o C1F1), grafeno oxidado (*i.e.* GO) u óxido de grafeno, y óxido de grafeno reducido (*i.e.* rGO).

- 5 El término “aproximadamente”, tal como se utiliza en la presente invención cuando precede a un valor de temperatura y se refiere al mismo, pretende designar cualquier valor de temperatura comprendido en un rango correspondiente al ±10% de su valor numérico, preferiblemente un rango correspondiente al ±5% de su valor numérico, más preferiblemente un rango correspondiente al ±2% de su valor numérico, y todavía más preferiblemente un rango correspondiente al ±1% de su valor numérico. Por ejemplo, “aproximadamente 100°C” debe interpretarse como un rango de 90°C a 110°C, preferiblemente un rango de 95°C a 105°C, más preferiblemente un rango de 98°C a 102°C, y todavía más preferiblemente un rango de 99°C a 101°C.
- 10
- 15 En un primer aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para la producción y almacenamiento de hidrógeno mediante deshidrogenación catalítica que comprende poner en contacto una cantidad de un catalizador de un metal de transición anclado sobre un soporte de un material de carbono seleccionado entre el grupo que consiste en agregados de carbono, fibras de carbono, nanotubos de carbono, grafeno y derivados de grafeno, con una cantidad de al menos un alcohol y una cantidad de al menos un silano, en donde dicho al menos un silano se convierte en hidrógeno y al menos un silil-éter.
- 20

Resultará evidente para el experto en la materia que la puesta en contacto de los diferentes elementos que participan en la reacción de deshidrogenación catalítica, es decir, dicho catalizador de un metal de transición anclado sobre un material de carbono, dichos al menos un silano, y dicho al menos un alcohol, se puede producir de forma simultánea o secuencial, en donde la secuencia y el ritmo de adición puede venir determinada, por ejemplo, por las diferentes propiedades de los silanos y alcoholes que se pueden utilizar como sistema LOHC.

- 25
- 30 En una realización preferida, dicho procedimiento para la producción y almacenamiento de hidrógeno mediante deshidrogenación catalítica comprende:
- 35 a) disponer una cantidad de un catalizador de un metal de transición anclado sobre un soporte de un material de carbono seleccionado entre el grupo que consiste en

agregados de carbono, fibras de carbono, nanotubos de carbono, grafeno y derivados de grafeno, con una cantidad de al menos un alcohol, y

b) añadir una cantidad de al menos un silano sobre la mezcla de la etapa a),

5 en donde como resultado de dicha etapa b) dicho al menos un silano se convierte en hidrógeno y al menos un silil-éter.

Este procedimiento resulta aplicable a una gran variedad de silanos y alcoholes, que forman diferentes sistemas LOHC con un amplio rango de capacidades de almacenamiento de hidrógeno. De hecho, la versatilidad de los silanos puede servir para incrementar considerablemente la capacidad de almacenamiento de hidrógeno, y así, mientras que el uso de un silano primario resulta en la liberación de tres moles de hidrógeno por cada mol de este silano, se puede incrementar la generación de hidrógeno mediante la utilización de, por ejemplo, disilanos, que pueden generar tres moles de hidrógeno por cada mol de silano.

15

En una realización preferida, el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre aproximadamente -25°C y aproximadamente 40°C. Más preferiblemente, el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre aproximadamente -15°C y aproximadamente 30°C, y todavía más preferiblemente, el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 30°C.

Respecto a dicho catalizador de un metal de transición anclado sobre un soporte de un material de carbono, en una realización preferida del presente procedimiento de la invención este está presente en una relación molar respecto a dicho al menos un silano igual o inferior a 1,5 mmol : 100 mmol, respectivamente, en donde los moles de catalizador no incluyen el soporte de un material de carbono. De forma todavía más preferida, dicho catalizador de un metal de transición anclado sobre un soporte de un material de carbono está presente en una relación molar respecto a dicho al menos un silano igual o inferior a 0,5 mmol : 100 mmol, respectivamente, en donde los moles de catalizador no incluyen el soporte de un material de carbono. De manera incluso más preferida, dicho catalizador de un metal de transición anclado sobre un soporte de un material de carbono está presente en una relación molar respecto a dicho al menos un silano igual o inferior a 0,1 mmol : 100 mmol, respectivamente, en donde los moles de catalizador no incluyen el soporte de un material de carbono. Todavía más preferiblemente, dicho catalizador de un metal de transición anclado sobre un soporte de un material de carbono está presente en una relación molar respecto a

dicho al menos un silano igual o inferior a 0,05 mmol : 100 mmol, respectivamente, en donde los moles de catalizador no incluyen el soporte de un material de carbono.

La actividad de dicho catalizador de un metal de transición anclado sobre un soporte de un material de carbono resulta importante para una gestión óptima de la producción de hidrógeno por medio del procedimiento arriba descrito. El parámetro TOF o “*turnover frequency*”, ampliamente conocido en el sector de la catálisis, cuantifica la actividad específica de un centro catalítico para una reacción determinada mediante el número de reacciones moleculares o de ciclos catalíticos que suceden en dicho centro catalítico por unidad de tiempo. Así, los catalizadores utilizados en el procedimiento de la presente invención presentan un valor de TOF para la reacción de deshidrogenación catalítica de silanos comprendido entre 1,90 s⁻¹ y 18,00 s⁻¹, lo cual demuestra que se trata de unos catalizadores que presentan una excelente actividad para esta reacción de deshidrogenación catalítica, que se traduce en una vida útil de dichos catalizadores de varios meses, lo que sin duda supone una gran ventaja económica para su aplicación a nivel industrial.

Además, diversos ensayos catalíticos comparativos realizados con algunos de los catalizadores heterogéneos (*i.e.* catalizadores de un metal de transición anclado sobre un soporte de un material de carbono) utilizados en el procedimiento de la presente invención, y sus análogos homogéneos (*i.e.* complejos moleculares del mismo metal de transición, con ligandos de coordinación similares, sin anclaje en un soporte sólido), pusieron de manifiesto la superioridad de los catalizadores del primer tipo en cuanto a actividad catalítica.

Se postula, de manera no limitativa, que el uso de un catalizador soportado sobre un material de carbono contribuye a una estabilización adicional de las especies catalíticamente activas formadas durante el procedimiento de la presente invención, mejorando así la actividad del catalizador.

Preferiblemente, el catalizador de un metal de transición anclado sobre un soporte de un material de carbono utilizado en el presente procedimiento comprende un compuesto de fórmula general (I):



35

en donde:

- A es un hidrocarburo aromático policíclico,
- X es un fragmento espaciador que se selecciona entre el grupo que consiste en $[-\text{CH}_2]_m$, $[-\text{CH}_2-\text{O}-]_m$, $[-\text{arilo}-\text{CH}_2]_m$ y $[-\text{CH}_2-\text{NH}-]_m$, en donde m tiene un valor comprendido entre 1 y 4,
- B es un grupo *N*-heterocíclico con un tamaño de anillo comprendido entre 5 y 8 miembros, que consisten en átomos de carbono y al menos un átomo de nitrógeno,
- $[\text{ML}_n]$ es un compuesto de coordinación, en donde M es un metal de transición, L es un ligando de coordinación, y n tiene un valor comprendido entre 1 y 6, y

10

en donde dicho soporte de un material de carbono y dicho compuesto de fórmula general (I) están unidos mediante enlaces no covalentes.

Respecto al grupo A del compuesto de fórmula general (I), se entiende por “hidrocarburo aromático policíclico” cualquier compuesto orgánico aromático que contenga dos o más anillos de benceno fusionados de forma linear, angular o en clúster. Preferiblemente, dicho grupo A se selecciona entre el grupo que consiste en antraceno, benzopireno, criseno, coroneno, naftaceno, pentaceno, naftaleno, fenantreno, pireno y trifénileno. Más preferiblemente, dicho grupo A es benzopireno.

20

Dicho grupo A permite ventajosamente la inmovilización del compuesto de coordinación $[\text{ML}_n]$, al que está vinculado a través del fragmento espaciador X y el fragmento *N*-heterocíclico, sobre el soporte hecho de un material de carbono, a través de interacciones π - π , también conocidas en el sector como apilamientos π - π o “ π - π stacking”. Dichas interacciones son de naturaleza no covalente y se producen entre los fragmentos aromáticos de dicho grupo A y el soporte, a través de sus enlaces de tipo π .

La función del fragmento espaciador X es actuar como puente de unión covalente entre el hidrocarburo aromático policíclico A y el fragmento *N*-heterocíclico B. De acuerdo con esto, dicho puente puede ser cualquier grupo orgánico que aporte estabilidad a la unión entre A y B, tal como un grupo alquílico $[-\text{CH}_2]_m$, un grupo éter $[-\text{CH}_2-\text{O}-]_m$, un grupo arilalquílico $[-\text{arilo}-\text{CH}_2]_m$ o una amina $[-\text{CH}_2-\text{NH}-]_m$.

En una realización preferida, el fragmento espaciador X es $[-\text{CH}_2]_m$, en donde m tiene un valor comprendido entre 1 y 4. Todavía más preferiblemente, el fragmento espaciador X es $[-\text{CH}_2-]$, es decir, X es $[-\text{CH}_2]_m$ en donde m tiene un valor igual a 1.

Respecto al grupo B del compuesto de fórmula general (I), en la presente invención se entiende por “grupo *N*-heterocíclico” un heterociclo con un tamaño de anillo comprendido entre 3 y 15 miembros, que consiste en átomos de carbono y al menos un átomo de nitrógeno; más preferiblemente, dicho grupo heterocíclico tiene un tamaño de anillo comprendido entre 5 y 8 miembros, que consisten en átomos de carbono y al menos un átomo de nitrógeno. En función del número de anillos, dicho grupo heterocíclico puede ser, por ejemplo, monocíclico, bicíclico o tricíclico, y adicionalmente puede incluir sistemas de anillos condensados. Además, tanto los átomos de carbono como dicho al menos un átomo de nitrógeno pueden estar opcionalmente sustituidos por un grupo alquilo C₁-C₁₀, o por un grupo arilo. Ejemplos de tales grupos *N*-heterocíclicos incluyen, pero no se limitan a, azepinas, benzimidazol, benzotiazol, isotiazol, imidazol, indol, purina, piridina, pirimidina, quinolina, isoquinolina, tiadiazol, pirrol, pirazol, pirazolina, oxazol, isoxazol, triazol e imidazol.

En una realización preferida, dicho grupo B es un grupo *N*-heterocíclico seleccionado entre piridina, pirimidina, pirazolina, quinolina, isoquinolina, pirrol, indol, purina, imidazol, pirazol y tiazol. Más preferiblemente, dicho grupo B es un grupo imidazol opcionalmente sustituido por un grupo alquilo C₁-C₁₀ o por un grupo arilo. Todavía más preferiblemente, dicho grupo B es *N*-metilimidazol.

Se entiende por “grupo alquilo”, en el contexto de la presente invención, cualquier hidrocarburo saturado monovalente de cadena lineal o ramificado con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10, que opcionalmente puede ser cíclico o bien incluir grupos cíclicos, que puede incluir opcionalmente en su esqueleto uno o más heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno o azufre, y que puede estar opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados entre halógeno, hidroxilo, alcoxilo, carboxilo, carbonilo, ciano, acilo, alcoxicarbonilo, amino, nitro, mercapto y alquistio. Ejemplos de grupos alquilo incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, isobutilo, *tert*-butilo, *n*-pentilo, ciclopentilo, ciclohexilo o cicloheptilo.

En la presente invención, se entiende por “grupo arilo” un hidrocarburo aromático que preferiblemente contiene un número de átomos de carbono comprendido entre 3 y 12 átomos de carbono, más preferiblemente entre 6 y 12 átomos de carbono, tal como por ejemplo ciclopropenilo, fenilo, tropilo, indenilo, naftilo, azulenilo, bifenilo, fluorenilo o antracenilo. Este grupo arilo puede estar opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes que se seleccionan entre alquilo, haloalquilo, aminoalquilo, dialquilamino, hidroxilo, alcóxido, fenilo, mercapto, halógeno, nitro, ciano y alcoxicarbonilo. Opcionalmente,

dicho grupo arilo puede incluir en su esqueleto uno o más heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno o azufre.

En la presente invención, el grupo $[ML_n]$ es un compuesto de coordinación, en donde M es un metal de transición y L son ligandos de coordinación, enlazados entre sí mediante enlaces de coordinación, más débiles que los enlaces covalentes. El compuesto de coordinación puede tener uno o más centros metálicos, es decir, metales de transición.

Se entiende por “metal de transición” cualquier elemento del bloque d (*i.e.* grupos III-XII) de la tabla periódica de los elementos químicos. Preferiblemente, el metal de transición M se selecciona entre el grupo que consiste en rutenio (Ru), osmio (Os), rodio (Rh), iridio (Ir), paladio (Pd), platino (Pt), plata (Ag) y oro (Au). Más preferiblemente, el metal de transición M es rutenio.

Dichos ligandos L pueden ser neutros, catiónicos o aniónicos, y pueden presentar un carácter σ dador o π acceptor en función del metal al que se coordinan y el estado de oxidación de este, además de por su propia naturaleza electrónica. Adicionalmente, dichos ligandos pueden presentar diferentes hapticidades (*i.e.* número de átomos de un ligando enlazados a un centro metálico), pudiendo comportarse, por ejemplo, como ligandos monohapto (*e.g.* η^1 -alilo), dihapto (*e.g.* η^2 -butadieno), trihapto (*e.g.* η^3 -alilo) o tetrahapto (*e.g.* η^4 -butadieno).

El valor n correspondiente al número de ligandos enlazados al metal de transición central depende tanto de la hapticidad de estos, como del estado de oxidación del metal. Preferiblemente, n tiene un valor comprendido entre 1 y 4. De manera particular, cuando n es superior a 1, dichos n ligandos de coordinación L pueden ser iguales o diferentes.

Ejemplos de grupos $[ML_n]$ incluyen, pero no se limitan a, $[RuCl_2(p\text{-cimeno})]_2$, $[RhCl(COD)]_2$, $[IrCl(COD)]_2$, $[PdCl(\eta^3\text{-alilo})]_2$ o $[AuCl(SMe_2)]$. La abreviatura “COD” corresponde al ligando 1,5-ciclooctadieno.

En una realización preferida, el soporte de un material de carbono sobre el que se ancla el catalizador de un metal de transición es un derivado de grafeno que se selecciona entre óxido de grafeno reducido (rGO) u óxido de grafeno oxidado. Más preferiblemente, dicho soporte de un material de carbono es óxido de grafeno reducido (rGO).

De forma particular, el catalizador de un metal de transición anclado sobre un soporte de un material de carbono utilizado en el presente procedimiento comprende un compuesto de fórmula general (I):

5 A-X-B-[ML_n] (I)

en donde:

- A es benzopireno,
- X es [-CH₂-]_m en donde m es igual a 1,
- B es N-metilimidazol, y
- [ML_n] es un compuesto de coordinación, en donde M es rutenio, n es igual a 3, y dichos 3 ligandos de coordinación L se seleccionan entre el grupo que consiste en Cl, Br, I, p-cimeno, piridina, ciclopentadienilo, 1,5-ciclooctadieno, η³-alilo, dimetilsulfuro y dimetilsulfóxido y cualquiera de sus combinaciones,

en donde dicho soporte de un material de carbono es óxido de grafeno reducido y dicho compuesto de fórmula general (I) están unidos mediante enlaces no covalentes.

- 20 Respecto a dicho al menos un alcohol utilizado en la etapa a) del procedimiento de la invención para la producción y almacenamiento de hidrógeno mediante deshidrogenación catalítica, este es preferiblemente un alcohol con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10; preferiblemente, dicho al menos un alcohol tiene un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 8. Más preferiblemente, dicho alcohol se
- 25 selecciona entre metanol, etanol, propanol, isopropanol y alcohol bencílico, y todavía más preferiblemente, dicho alcohol es metanol.

El término “silano”, en el contexto de la presente invención, hace referencia a cualquier organosilano, polisilano o silano lineal o ramificado, que puede presentar uno o más sustituyentes. Así mismo, el término “silih” hace referencia a un radical correspondiente a un silano, y por lo tanto, se considera que está incluido dentro del grupo de los silanos.

Preferiblemente, dicho al menos un silano es un compuesto de fórmula SiR¹R²R³H, en donde R¹, R² y R³ son iguales o diferentes y se seleccionan entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo opcionalmente sustituido, alquenilo opcionalmente sustituido, alquinilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente

sustituido, cicloalquilo opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido, sililo opcionalmente sustituido y polisililo opcionalmente sustituido. Dichos uno o más substituyentes se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroarilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, acilo, carboxilo, haluro, hidroxilo, éter, nitro, ciano, amido, amino, acilamido, acilóxido, tiol, tioéter, sulfóxido, sulfonilo, tioamido, sulfonamido y sililo.

Más preferiblemente, dicho al menos un silano es un compuesto de fórmula $\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{H}$, en donde R^1 y R^2 son grupos alquilo iguales o diferentes, opcionalmente sustituidos, y R^3 es un grupo arilo, opcionalmente sustituido, en donde dichos uno o más substituyentes se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en alquillo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroarilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, acilo, carboxilo, haluro, hidroxilo, éter, nitro, ciano, amido, amino, acilamido, acilóxido, tiol, tioéter, sulfóxido, sulfonilo, tioamido, sulfonamido y sililo.

15 El procedimiento para la producción y almacenamiento de hidrógeno mediante deshidrogenación catalítica puede contener una etapa adicional posterior, destinada a recuperar el catalizador, y regenerar el hidrosilano inicial a partir del silil-éter obtenido como resultado del procedimiento de la invención mediante una reacción de reducción con un agente reductor. Esta regeneración del hidrosilano inicial supone también el almacenamiento de una nueva cantidad de hidrógeno en forma de nuevos enlaces químicos, que se podrá liberar posteriormente cuando sea necesario, por medio del presente procedimiento de deshidrogenación catalítica.

20 25 Preferiblemente, dicho procedimiento de la presente invención comprende una etapa adicional posterior (*i.e.* tras la finalización de la reacción de deshidrogenación catalítica), que comprende las siguientes sub-etapas:

- 30 i) separar el catalizador de un metal de transición anclado sobre un soporte de un material de carbono del crudo resultante de la etapa b), y
- ii) someter la fracción líquida del crudo separada en la etapa i) a una reacción de reducción con al menos un agente reductor.

35 La separación del catalizador de la subetapa i) puede llevarse a cabo mediante filtración, decantación, o cualquier otro método de separación conocido en este sector de la técnica adecuado para este fin. Se ha observado que, sorprendentemente, los catalizadores de un

metal de transición anclado sobre un soporte de un material de carbono recuperados a través de la etapa (i) se pueden reciclar y reutilizar posteriormente en al menos 9 reacciones de deshidrogenación catalítica adicionales, sin sufrir ninguna pérdida de actividad catalítica. Se considera que este efecto beneficioso se ve influido por el hecho de que, al tratarse de 5 catalizadores heterogéneos soportados, se minimizan sus procesos de desactivación, un aspecto también favorecido por el hecho de que dichas reacciones de hidrogenación catalítica se llevan a cabo a temperaturas bajas.

Además, se ha confirmado que las condiciones experimentales suaves de la 10 deshidrogenación catalítica tampoco afectan a las propiedades del soporte de material de carbono al que se encuentra anclado el catalizador de un metal de transición. A modo ilustrativo, en la Fig. 1 se muestran imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de un soporte de óxido de grafeno reducido (rGO) utilizado en el anclaje de uno de los catalizadores de rutenio utilizados en el presente procedimiento. 15 Concretamente, la Fig. 1a muestra la morfología de dicho óxido de grafeno reducido antes del uso del catalizador anclado en un proceso de deshidrogenación catalítica, mientras que la Fig. 1b muestra la morfología del mismo óxido de grafeno reducido, tras su uso en 10 ciclos catalíticos. Estas imágenes de microscopía confirman que no existe ningún cambio en la morfología de dicho óxido de grafeno reducido.

20

Por otro lado, dicho al menos un agente reductor de la subetapa ii) se selecciona, preferiblemente, entre el grupo que consiste en LiAlH₄, LiH, NaBH₄, DIBAL-H y cualquiera de sus mezclas. Más preferiblemente, dicho agente reductor es LiAlH₄.

25 Un segundo aspecto de la invención se refiere al uso de un catalizador de un metal de transición anclado sobre un soporte de un material de carbono para la obtención de hidrógeno mediante reacciones de deshidrogenación catalítica.

30 Preferiblemente, en dicho uso, dicho catalizador de un metal de transición anclado sobre un soporte de un material de carbono comprende un compuesto de fórmula general (I):



en donde:

- A es un hidrocarburo aromático policíclico,

- X es un fragmento espaciador que se selecciona entre el grupo que consiste en $[-\text{CH}_2]_m$, $[-\text{CH}_2-\text{O}-]_m$, $[-\text{arilo}-\text{CH}_2]_m$ y $[-\text{CH}_2-\text{NH}-]_m$, en donde m tiene un valor comprendido entre 1 y 4,
- B es un grupo N-heterocíclico con un tamaño de anillo comprendido entre 5 y 8 miembros, que consisten en átomos de carbono y al menos un átomo de nitrógeno,
- $[\text{ML}_n]$ es un compuesto de coordinación, en donde M es un metal de transición, L es un ligando de coordinación, y n tiene un valor comprendido entre 1 y 6, y

en donde dicho soporte de un material de carbono y dicho compuesto de fórmula general (I) están unidos mediante enlaces no covalentes.

De forma todavía más preferida, el hidrógeno obtenido por medio del uso de la invención aquí descrito se puede utilizar en una celda de combustible o un motor de combustión. Resultará evidente para el experto en la materia que existen numerosas alternativas para suministrar el hidrógeno producido mediante la reacción de deshidrogenación catalítica de la presente invención a dicha celda de combustible o dicho motor de combustión, como por ejemplo la conexión mediante conductos y/o tubos, que preferiblemente pueden contener válvulas para regular el flujo de hidrógeno que entra en dicha celda o motor.

A lo largo de la descripción y de las reivindicaciones, la palabra "comprende" y las variaciones de la palabra no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o etapas. Los objetos, ventajas y características adicionales de la invención serán evidentes para los expertos en la materia tras el análisis de la descripción, o se pueden aprender a partir de los ejemplos de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan de modo ilustrativo y no pretenden en ningún caso ser limitantes de la presente invención. Adicionalmente, la invención cubre todas las posibles combinaciones de las formas de realización particulares y preferidas del presente documento.

Breve descripción de los dibujos

Fig. 1 - Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de un soporte de óxido de grafeno reducido (rGO) utilizado para el anclaje de uno de los catalizadores de rutenio de la presente invención. La Fig. 1a muestra la morfología de dicho óxido de grafeno reducido antes del uso del catalizador anclado en un proceso de deshidrogenación catalítica, mientras que la Fig. 1b muestra la morfología del mismo óxido de grafeno reducido, tras su uso en 10 ciclos catalíticos.

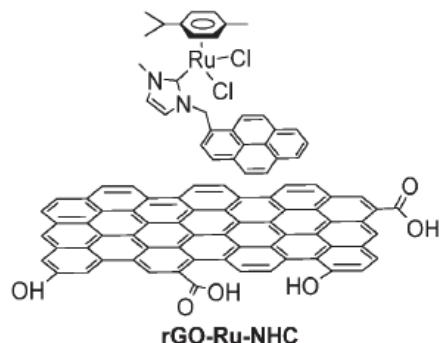
Ejemplos

Evaluación de deshidrogenación catalítica de silanos y alcoholes utilizando un catalizador de rutenio soportado sobre óxido de grafeno reducido (sistema Ru-rGO)

5

Condiciones de reacción:

- 1,0 mmol de silano (PhMe₂SiH, PhSiH₃ o Ph₂SiH₂)
- 0,05% molar de catalizador de rutenio soportado sobre óxido de grafeno reducido (rGO) con la siguiente estructura:



en donde los moles de catalizador considerados no incluyen el soporte de óxido de grafeno reducido.

- 1 ml de alcohol ROH (MeOH, EtOH o *n*-BuOH)
- T = 30°C
- t = 10 minutos

El procedimiento consiste en añadir la cantidad correspondiente de silano sobre una disolución del catalizador de rutenio en el alcohol ROH correspondiente a 30°C, y mantener la reacción durante 10 minutos.

En la Tabla 1 se indican a continuación los resultados obtenidos con los silanos y alcoholes arriba descritos, en donde se observó una conversión prácticamente cuantitativa del silano al correspondiente sili-éter en todos los casos:

25

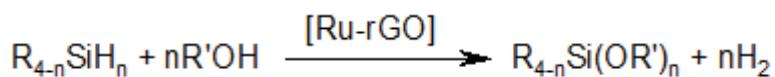


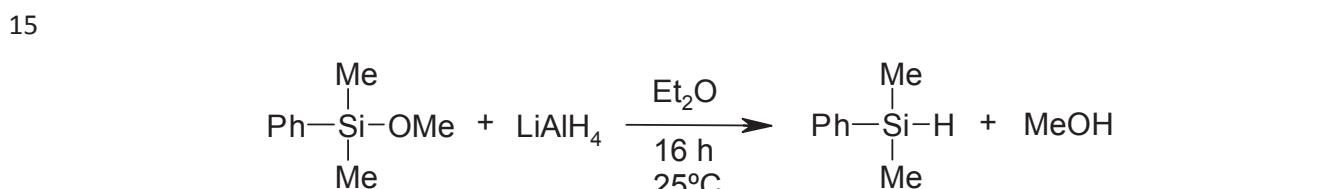
Tabla 1

Ru-rGO (% molar)	Silano	Alcohol	Rendimiento (%) ^[a]
0,05	PhMe ₂ SiH	MeOH	100
0,05	PhMe ₂ SiH	EtOH	100 (93)
0,05	PhMe ₂ SiH	nBuOH	95 (90)
0,05	PhSiH ₃	MeOH	90
0,05	Ph ₂ SiH ₂	nBuOH	100 (94)

5 [a] El rendimiento del producto indicado en paréntesis se determinó mediante resonancia magnética nuclear de protón (RMN-¹H), utilizando 1,3,5-trimetoxibenceno como estándar externo.

Procedimiento de recuperación del silano PhMe₂SiH mediante hidrogenación/reducción

10 A continuación se ilustra un ejemplo de reacción de hidrogenación/reducción para la regeneración del silano utilizado como producto de partida (*i.e.* LOHC silano-alcohol) en el procedimiento de la presente invención. Dicha reacción se basa en la reducción del silil-éter formado durante la deshidrogenación catalítica.



Se añade LiAlH₄ (79,9 mg, 2 mmol) sobre una disolución de PhMe₂SiOMe (200 µl, 1 mmol) en dietiléter, y se agita la suspensión durante 16 horas a temperatura ambiente. A 20 continuación, se neutraliza el exceso de LiAlH₄ mediante la adición de HCl 1M (10 ml), y se lleva a cabo una extracción con diclorometano. Posteriormente, el conjunto de fases orgánicas se lleva a sequedad, aislando así el silano PhMe₂SiH (90% rendimiento).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción y almacenamiento de hidrógeno mediante deshidrogenación catalítica que comprende:

5

a) poner en contacto una cantidad de un catalizador de un metal de transición anclado sobre un soporte de un material de carbono seleccionado entre el grupo que consiste en agregados de carbono, fibras de carbono, nanotubos de carbono, grafeno y derivados de grafeno, con una cantidad de al menos un alcohol, y

10

b) añadir una cantidad de al menos un silano sobre la mezcla de la etapa a),

en donde como resultado de dicha etapa b) dicho al menos un silano se convierte en hidrógeno y al menos un silil-éter,

15

caracterizado por que el catalizador de un metal de transición anclado sobre un soporte de un material de carbono comprende un compuesto de fórmula general (I):



20

en donde:

- A es un hidrocarburo aromático policíclico,
- X es un fragmento espaciador que se selecciona entre el grupo que consiste en $[-CH_2]_m$, $[-CH_2-O-]_m$, $[-arilo-CH_2-]_m$ y $[-CH_2-NH-]_m$, en donde m tiene un valor comprendido entre 1 y 4,
- B es un grupo *N*-heterocíclico con un tamaño de anillo comprendido entre 5 y 8 miembros, que consisten en átomos de carbono y al menos un átomo de nitrógeno,
- $[ML_n]$ es un compuesto de coordinación, en donde M es un metal de transición, L es un ligando de coordinación, y n tiene un valor comprendido entre 1 y 6, y

25

en donde dicho soporte de un material de carbono y dicho compuesto de fórmula general (I) están unidos mediante enlaces no covalentes.

30

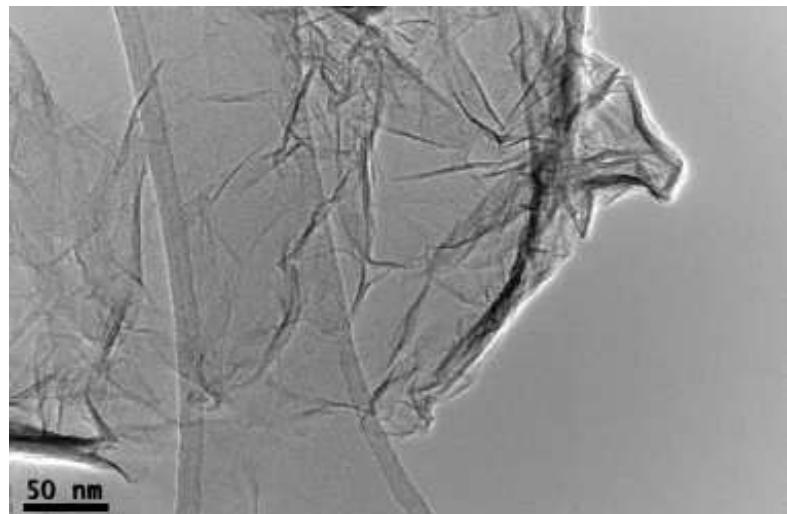
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho grupo A se selecciona entre el grupo que consiste en antraceno, benzopireno, criseno, coroneno, naftaceno, pentaceno, naftaleno, fenantreno, pireno y trifenileno.

3. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde X es $[-\text{CH}_2-]^m$, en donde m tiene un valor comprendido entre 1 y 4.
4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el grupo B es un grupo *N*-heterocíclico seleccionado entre piridina, pirimidina, pirazolina, quinolina, isoquinolina, pirrol, indol, purina, imidazol, pirazol y tiazol.
5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el grupo B es un grupo imidazol opcionalmente sustituido por un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$, o por un grupo arilo.
10. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde M es un metal de transición seleccionado entre el grupo que consiste en rutenio, osmio, rodio, iridio, paladio, platino, plata y oro.
15. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde M es rutenio.
20. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde cuando n es superior a 1, dichos n ligandos de coordinación L son iguales o diferentes.
25. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde:
 - A es benzopireno,
 - X es $[-\text{CH}_2-]^m$, en donde m es igual a 1,
 - B es *N*-metilimidazol, y
 - $[\text{ML}_n]$ es un compuesto de coordinación en donde M es rutenio, n es igual a 3, y dichos 3 ligandos de coordinación L se seleccionan entre el grupo que consiste en Cl, Br, I, *p*-cimeno, piridina, ciclopentadienilo, 1,5-ciclooctadieno, η^3 -alilo, dimetilsulfuro, dimetilsulfóxido y cualquiera de sus combinaciones,
30. Procedimiento de acuerdo cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho soporte de un material de carbono es un derivado de grafeno seleccionado entre óxido de grafeno reducido u óxido de grafeno oxidado.

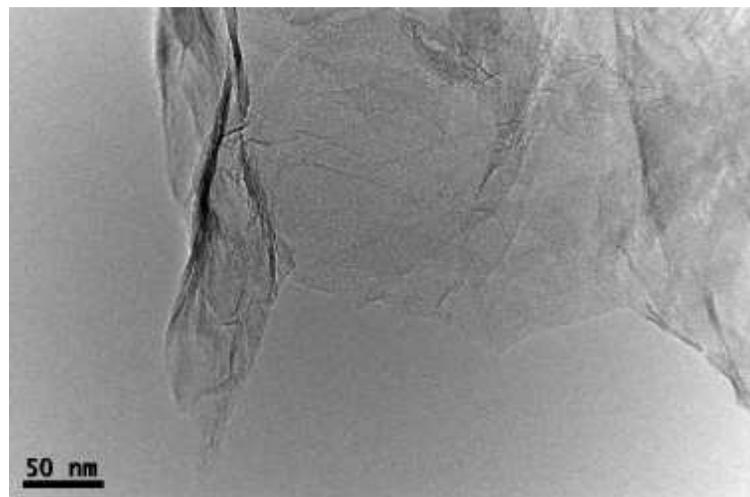
11. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho soporte de un material de carbono es óxido de grafeno reducido.
12. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde
5 dicho al menos un silano es un compuesto de fórmula $\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{H}$, en donde R^1 , R^2 y R^3 son iguales o diferentes y se seleccionan entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo opcionalmente sustituido, alquenilo opcionalmente sustituido, alquinilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, cicloalquilo opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido, sililo opcionalmente sustituido y polisililo opcionalmente sustituido, en donde dichos uno o más sustituyentes se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroarilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, acilo, carboxilo, haluro, hidroxilo, éter, nitro, ciano, amido, amino, acilamido, acilóxido, tiol, tioéster, sulfóxido, sulfonilo, tioamido, sulfonamido y sililo.
10
13. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, en donde dicho al menos un silano es un compuesto de fórmula $\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{H}$, en donde R^1 y R^2 son grupos alquilo iguales o diferentes, opcionalmente sustituidos, y R^3 es un grupo arilo, opcionalmente sustituido, en donde dichos uno o más sustituyentes se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en alquillo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroarilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, acilo, carboxilo, haluro, hidroxilo, éter, nitro, ciano, amido, amino, acilamido, acilóxido, tiol, tioéster, sulfóxido, sulfonilo, tioamido, sulfonamido y sililo.
15
14. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde
20 dicho al menos un alcohol es metanol.
15. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una etapa adicional posterior, que comprende:
25
 - i) separar el catalizador de un metal de transición anclado sobre un soporte de un material de carbono del crudo resultante de la etapa b), y
 - ii) someter la fracción líquida del crudo separada en la etapa i) a una reacción de reducción con al menos un agente reductor.

16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en donde dicho al menos un agente reductor se selecciona entre el grupo que consiste en LiAlH₄, LiH, NaBH₄, DIBAL-H y cualquiera de sus mezclas.
- 5 17. Procedimiento de acuerdo con reivindicaciones anteriores, que se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre aproximadamente -25°C y aproximadamente 40°C.
- 10 18. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho catalizador de un metal de transición anclado sobre un soporte de un material de carbono está presente en una relación molar respecto a dicho al menos un silano igual o inferior a 1,5 mmol : 100 mmol, respectivamente, en donde los moles de catalizador no incluyen el soporte de un material de carbono.
- 15 19. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho catalizador de un metal de transición anclado sobre un soporte de un material de carbono tiene un valor de TOF para la reacción de deshidrogenación catalítica de silanos comprendido entre 1,90 s⁻¹ y 18,00 s⁻¹.

Fig. 1



(1a)



(1b)