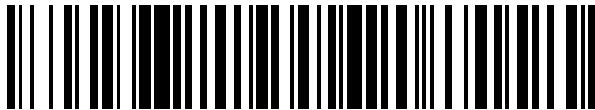


(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 958 262**

(21) Número de solicitud: 202230632

(51) Int. Cl.:

C01B 3/02	(2006.01)	B01J 23/755	(2006.01)
C01B 3/22	(2006.01)	C07F 15/04	(2006.01)
C07C 211/02	(2006.01)	H01M 8/06	(2006.01)
C07C 211/09	(2006.01)		
C07C 211/43	(2006.01)		
C07D 215/02	(2006.01)		
C07D 215/12	(2006.01)		
B01J 31/02	(2006.01)		

(12)

SOLICITUD DE PATENTE

A1

(22) Fecha de presentación:

11.07.2022

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

06.02.2024

(71) Solicitantes:

UNIVERSITAT JAUME I (100.0%)
Av/ De Vicent Sos Baynat, s/n
12071 Castellón de la Plana (Castellón) ES

(72) Inventor/es:

MATA MARTÍNEZ, José Antonio;
MAS MARZÁ, Elena;
FABREGAT SANTIAGO, Francisco;
GUERRERO CASTILLEJO, Antonio;
MEJUTO NIEBLAS, Carmen;
MOLLAR CUNI, Andrés;
EL GUENANI MIR, Nihal y
CARVAJAL GUAYAPERÓ, David Eduardo

(74) Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

(54) Título: **PROCEDIMIENTO REVERSIBLE DE ALMACENAMIENTO-LIBERACIÓN DE HIDRÓGENO EN FORMA LÍQUIDA**

(57) Resumen:

Procedimiento de almacenamiento de hidrógeno en forma líquida. La presente invención se refiere a un procedimiento de almacenamiento de hidrógeno en forma líquida que comprende una primera etapa de deshidrogenación electrocatalítica de un líquido orgánico portador de hidrógeno en su forma hidrogenada seleccionado de entre una amina primaria y una tetrahidroquinoleína, y una segunda etapa de hidrogenación catalítica del líquido orgánico portador de hidrógeno en su forma deshidrogenada seleccionado de entre un nitrilo y una quinoleína, independientes entre sí. Por tanto, la invención se enmarca en el sector químico y tecnologías del hidrógeno, particularmente en el sector energético que se encarga de la utilización de hidrógeno como combustible alternativo sin la emisión de gases tóxicos.

DESCRIPCIÓN**Procedimiento reversible de almacenamiento-liberación de hidrógeno en forma líquida**

5

La presente invención se refiere a un procedimiento reversible de almacenamiento-liberación de hidrógeno en forma líquida que comprende una etapa de deshidrogenación electrocatalítica de un líquido orgánico portador de hidrógeno en su forma hidrogenada seleccionado de entre una amina primaria y una tetrahidroquinoleína, y una etapa de 10 hidrogenación catalítica del líquido orgánico portador de hidrógeno en su forma deshidrogenada seleccionado de entre un nitrilo y una quinoleína, independientes entre sí.

Por tanto, la invención se enmarca en el sector químico y tecnologías del hidrógeno, 15 particularmente en el sector energético que se encarga de la utilización de hidrógeno como combustible alternativo sin la emisión de gases tóxicos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

20 La tecnología de almacenamiento de hidrógeno basada en la utilización de compuestos químicos se denomina líquidos orgánicos transportadores de hidrógeno (LOHCs). [P. Preuster, C. Papp, P. Wasserscheid, *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50, 74–85; D. Teichmann, W. Arlt, P. Wasserscheid, R. Freymann, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 2767–2773; R. H. Crabtree, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, 5, 4491–4498 and R. H. Crabtree, *Energy Environ. Sci.* **2008**, 1, 134–138]. Esta tecnología está basada en la conversión y reconversión de hidrógeno a través de las formas hidrogenada/deshidrogenada de 25 compuestos orgánicos que permiten almacenar hidrógeno en forma de enlaces químicos. Ambas formas están relacionadas por reacciones de hidrogenación y deshidrogenación. Los compuestos orgánicos tienen que ser líquidos por lo menos en 30 un amplio intervalo de temperaturas.

Desde un punto de vista químico, se trata de una reacción reversible de hidrogenación/deshidrogenación. Para que el almacenamiento de hidrógeno sea factible en grandes cantidades se requiere que estas transformaciones se lleven a cabo de 35 forma sencilla. La facilidad de realizar estas transformaciones depende de las características y propiedades de los líquidos utilizados como transportadores. Para que

estos procesos se lleven a cabo de forma eficiente se utilizan de catalizadores. Los procesos de hidrogenación/deshidrogenación requieren de catalizadores que aumenten la eficiencia de los procesos.

5 En la mayor parte de los LOHCs, el proceso de reconversión del hidrógeno (deshidrogenación) no está favorecido por las leyes de la termodinámica siendo un proceso no espontaneo. Por este motivo, se requieren altas temperaturas que favorezcan la producción del hidrógeno. Son habituales temperaturas de deshidrogenación entorno a los 300 °C. Las elevadas temperaturas requeridas para la
10 reconversión (extracción) del hidrógeno del líquido orgánico representan la principal limitación de esta tecnología en el desarrollo de aplicaciones industriales. El desarrollo de procedimientos que permitan la reconversión de hidrógeno a bajas temperaturas representa el principal reto en las tecnologías de almacenamiento de hidrógeno basadas en líquidos orgánicos portadores de hidrógeno (LOHCs).

15

La conversión de hidrógeno es otro proceso fundamental en el almacenamiento de hidrógeno utilizando la tecnología de LOHCs. Esta transformación es un proceso de hidrogenación y está favorecido por la termodinámica. En principio son procesos más fáciles de realizar, pero aun así necesitan de unas condiciones y catalizadores para que
20 el proceso sea eficiente.

La cantidad de almacenamiento de hidrógeno de los diferentes LOHCs viene definida por la capacidad de almacenamiento de hidrógeno, en inglés Hydrogen Storage Capacity (HSC) expresado en porcentaje en peso del hidrógeno respecto al peso de la
25 molécula portadora. Según el Departamento de Energía de los EEUU la cantidad mínima para realizar el transporte de hidrógeno de forma viable en un LOHCs es del 5,5% de hidrógeno en peso. Este parámetro es de especial relevancia si se desea utilizar la tecnología de LOHCs para realizar el transporte de hidrógeno.

30 La tecnología de almacenamiento de hidrógeno se encuentra en fase de desarrollo a nivel mundial. Actualmente, existen sólo dos empresas que disponen de esta tecnología en el mercado. Por un lado, está la empresa Hydrogenious que emplea catalizadores comerciales (platino y rutenio) y dibencíltolueno como líquido orgánico transportador. En el sistema diseñado por Hydrogenious, el proceso de conversión de hidrógeno
35 (hidrogenación) se realiza a 150°C, y la reconversión de hidrógeno (deshidrogenación)

tiene lugar a temperaturas en torno a 300°C.

En segundo lugar, está la empresa Chiyoda Corporation que utiliza esta tecnología para producir hidrógeno en lugares con elevados índices de radiación solar (Australia, 5 Indonesia, ...) y transporta el hidrógeno en forma de LOHCs hasta Japón. La principal novedad de la tecnología desarrollada es una planta piloto capaz de producir hidrógeno a partir de LOHCs en cantidades de 50 Nm³/h. Esta empresa utiliza como transportador el compuesto orgánico metilciclohexano. La utilización de este líquido orgánico requiere de temperaturas elevadas para la reconversión del hidrógeno El principal inconveniente 10 superiores a 300 °C.

El documento Boosting Hydrogen Production by Anodic Oxidation of Primary Amines over a NiSe Nanorod Electrode, es la referencia [Huang Y; Chong X; Liu C; Liang Y; Zhang B, Angew Chem Int Ed Engl. 2018 Oct 1;57(40):13163-13166] hace referencia a 15 un procedimiento de deshidrogenación de aminas primarias utilizando medio básico 1,0 M de NaOH en el que se recurre a un catalizador de Ni comercial que se ha modificado mediante una seleniurización superficial y que se utiliza como electrocatalizador. El procedimiento descrito en dicho documento no es reversible y no cierra el ciclo del almacenamiento de H₂ con la hidrogenación de los nitrilos. Además, utiliza un 20 electrocatalizador de níquel que requiere un proceso complejo de seleniurización que dificulta su escalado.

Por tanto, es necesario desarrollar nuevos procedimientos de almacenamiento-liberación de hidrógeno en forma líquida.

25

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a un procedimiento reversible de almacenamiento-liberación de hidrógeno en forma líquida que comprende una etapa de deshidrogenación 30 electrocatalítica de un líquido orgánico portador de hidrógeno en su forma hidrogenada y una etapa de hidrogenación catalítica del líquido orgánico portador de hidrógeno en su forma deshidrogenada, independientes entre sí. Ambas etapas del procedimiento de la presente invención, la hidrogenación y la deshidrogenación se llevan a cabo a temperaturas moderadas, de entre 25 °C y 80 °C. Hay que destacar que se recupera el 35 hidrógeno a temperatura ambiente lo que representa la mayor ventaja de esta invención

en términos de aplicaciones industriales.

El líquido orgánico transportador de hidrógeno (LOHC) del procedimiento de la presente invención es un líquido en un amplio intervalo de temperaturas lo que favorece su manejo y posibilidad de empleo como LOHC ya que se pueden utilizar las infraestructuras actuales de transporte y distribución de líquidos. El líquido orgánico portador de hidrógeno en su forma hidrogenada se selecciona de entre una amina primaria y una tetrahidroquinoleína en la presente invención. El líquido orgánico transportador de hidrógeno (LOHC) del procedimiento de la presente invención está compuesto por sustancias no tóxicas, abundantes en la naturaleza y de gran aplicación industrial.

El procedimiento de la presente invención resulta una capacidad de almacenamiento de hidrógeno muy elevada, de hasta un 6,9 % en peso, superiores a los desarrollados por las empresas Chiyoda y Hydrogenious.

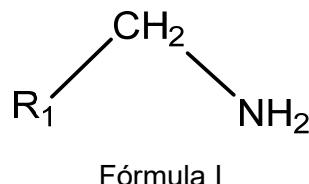
El catalizador A se utiliza en la etapa de deshidrogenación electrocatalítica y el catalizador B se utiliza en la etapa de hidrogenación catalítica. Dichos catalizadores A y B se pueden reutilizar y reciclar; están basados en materiales abundantes en la naturaleza, por lo que el procedimiento de la presente invención es globalmente sostenible para el almacenamiento de energía en forma de hidrógeno en forma líquida.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento reversible de almacenamiento-liberación de hidrógeno en forma líquida (a partir de aquí el procedimiento de la presente invención) caracterizado por que comprende las siguientes etapas independientes entre sí:

a) deshidrogenación electrocatalítica de un líquido orgánico portador de hidrógeno en su forma hidrogenada seleccionado de entre

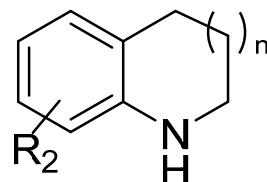
- una amina primaria de Fórmula I

30



donde R₁ se selecciona de entre un grupo alquilo C1-C12 lineal o ramificado y un grupo fenilo sin sustituir o sustituido al menos por un grupo seleccionado de entre un grupo alquilo C1-C4, un nitrilo y un halógeno seleccionado de entre flúor, cloro, bromo y yodo,

- 5 • o una tetrahidroquinolína de Fórmula II



Fórmula II

- 10 donde R₂ se selecciona de entre un grupo alquilo C1-C5 lineal o ramificado y un halógeno seleccionado de entre flúor, cloro, bromo y yodo,
y donde n se selecciona de entre 0 y 1,

en una celda compartimentada separada por una membrana de intercambio de protones que comprende

- 15 • un electrodo de trabajo/catalizador de níquel A en un porcentaje en peso de entre 0,5 % y 5 % con respecto al líquido orgánico portador de hidrógeno en su forma hidrogenada de Fórmula I ó II, preferiblemente en un porcentaje en peso de entre 0,5 % y 3 % con respecto al líquido orgánico portador de hidrógeno en su forma hidrogenada de Fórmula I ó II,

- 20 • un electrodo de referencia de Ag/AgCl en una disolución de KCl,
• un contraelectrodo de Pt,
• un electrolito que comprende KOH en una concentración de entre 0,25 M y 1,0 M y NaNO₃ en una concentración de entre 0,1 M y 1,0 M,

donde la reacción de deshidrogenación se lleva a cabo a temperatura ambiente de entre

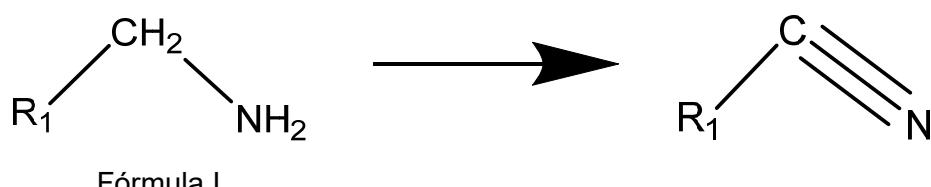
- 25 25 °C y 30 °C, presión atmosférica de entre 0,09 MPa y 0,11 MPa, y durante un periodo de tiempo de entre 2 h y 6 h aplicando una diferencia de potencial de entre 1,3 V y 1,5 V,

y b) hidrogenación catalítica de una mezcla que comprende

- 30 • el líquido orgánico portador de hidrógeno en su forma deshidrogenada obtenido en la etapa (a),
• un catalizador B en un porcentaje en peso de entre 0,5 % y 5 % con respecto al

líquido orgánico portador de hidrógeno en su forma deshidrogenada obtenido en la etapa (a),
 en un reactor que se encuentra a una presión de hidrógeno de entre 0,5 MPa y 1,5 MPa y una temperatura de entre 40 °C y 80 °C durante un periodo de tiempo de entre 4 h y 6
 5 h.

- La etapa (a) del procedimiento de la presente invención se refiere a la deshidrogenación electrocatalítica del líquido orgánico portador de hidrógeno en su forma hidrogenada.
- 10 En la etapa (a) del procedimiento de la presente invención, la amina primaria de Fórmula I se transforma en un nitrilo (líquido orgánico portador de hidrógeno en su forma deshidrogenada) como se muestra a continuación:

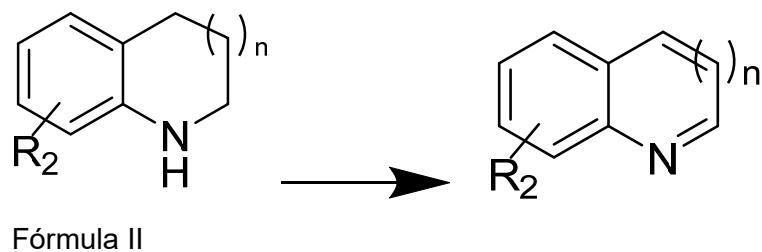


donde R₁ se selecciona de entre un grupo alquilo C1-C12 lineal o ramificado y un grupo fenilo sin sustituir o sustituido al menos por un grupo seleccionado de entre un grupo alquilo C1-C4, un nitrilo y un halógeno seleccionado de entre flúor, cloro, bromo y yodo.

20 En la presente invención el término “grupo alquilo C1-C12” se refiere a cadenas alifáticas, lineales o ramificadas, que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *terc*-butilo, sec-butilo, *n*-pentilo, *n*-hexilo, etc. Preferiblemente el grupo alquilo tiene entre 3 y 9 átomos de carbono. Más
 25 preferiblemente el grupo alquilo tiene 6 átomos de carbono.

En la presente invención el término “grupo alquilo C1-C4” se refiere a cadenas alifáticas, lineales o ramificadas, que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *terc*-butilo o sec-butilo.

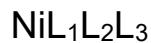
30 En la etapa (a) del procedimiento de la presente invención, la tetrahidroquinoleína de Fórmula II se deshidrogena de la manera que se muestra a continuación:



donde R_2 se selecciona de entre un grupo alquilo C1–C5 lineal o ramificado y un
5 halógeno seleccionado de entre flúor, cloro, bromo y yodo,
y donde n se selecciona de entre 0 y 1.

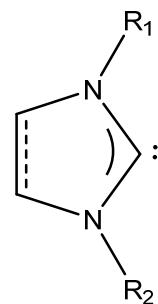
En la presente invención el término “grupo alquilo grupo alquilo C1–C5” se refiere a
cadenas alifáticas, lineales o ramificadas, que tienen de 1 a 5 átomos de carbono, por
10 ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *terc*-butilo, *sec*-butilo o *n*-pentilo.

En una realización preferida del procedimiento de la presente invención, el electrodo de
trabajo/catalizador de níquel A de la etapa (a) se selecciona de entre Ni, Ni/grafito, Ni/Ti,
Ni electrodepositado sobre espuma de Ni y un compuesto de Ni de Fórmula III
15 electrodepositado sobre espuma de Ni



Fórmula III

20 donde L_1 es un carbeno N-heterocíclico de Fórmula IV



Fórmula IV

25

donde R_1 , R_2 se seleccionan independientemente de entre un grupo alquilo (C1–

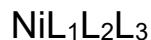
C5) lineal o ramificado y un grupo fenilo sin sustituir o sustituido al menos por un grupo seleccionado de entre un grupo alquilo (C1–C3),

L₂ se selecciona de entre ciclopentadienilo y pentametilciclopentadienilo y

L₃ es un halógeno seleccionado de entre flúor, cloro, bromo y yodo.

5

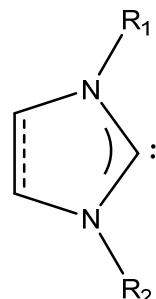
Más preferiblemente el electrodo de trabajo/catalizador de níquel A de la etapa (a) del procedimiento de la presente invención es Ni electrodepositado sobre espuma de Ni de Fórmula III



10

Fórmula III

donde L₁ es un carbeno N-heterocíclico de Fórmula IV



15

Fórmula IV

donde R₁, R₂ se seleccionan independientemente de entre un grupo alquilo (C1–C5) lineal o ramificado y un grupo fenilo sin sustituir o sustituido al menos por un grupo seleccionado de entre un grupo alquilo (C1–C3),

L₂ se selecciona de entre ciclopentadienilo y pentametilciclopentadienilo y

L₃ es un halógeno seleccionado de entre flúor, cloro, bromo y yodo.

En otra realización preferida la etapa (a) del procedimiento de la presente invención se repite de entre 3 y 7 veces. Esta repetición de la etapa (a) es posible gracias a la estabilidad del catalizador de níquel A y su posibilidad de ser reutilizado.

La etapa (b) del procedimiento de la presente invención se refiere a la hidrogenación catalítica de una mezcla que comprende

30 • el líquido orgánico portador de hidrógeno en su forma deshidrogenada obtenido

- en la etapa (a),
- un catalizador B en un porcentaje en peso de entre 0,5 % y 5 % con respecto al líquido orgánico portador de hidrógeno en su forma deshidrogenada obtenido en la etapa (a),
- 5 en un reactor que se encuentra a una presión de hidrógeno de entre 0,5 MPa y 1,5 MPa y una temperatura de entre 40 °C y 80 °C durante un periodo de tiempo de entre 4 h y 6 h.

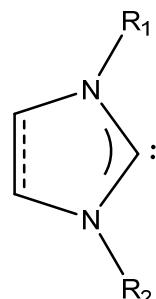
En una realización preferida del procedimiento de la presente invención el catalizador B
10 de la etapa (b) se selecciona de entre Pd/C, Ru/C, Ni/raney, Ru/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃, Pt/C, Pt/Al₂O₃, Pd/grafeno y un complejo de iridio de Fórmula IV



Fórmula IV

15

donde L₁ es un carbeno N-heterocíclico de Fórmula IV



Fórmula IV

20

donde R₁, R₂ se seleccionan independientemente de entre un grupo alquilo (C1–C5) lineal o ramificado y un grupo fenilo sin sustituir o sustituido al menos por un grupo seleccionado de entre un grupo alquilo (C1–C3),

L₂ se selecciona de entre ciclopentadienilo y pentametilciclopentadienilo y

25 L₃, L₄ se selecciona independientemente de entre un halógeno seleccionado de entre flúor, cloro, bromo y yodo.

Más preferentemente el catalizador B de la etapa (b) del procedimiento de la presente invención es un catalizador Ni/raney.

30

En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención la etapa (b) se repite de entre 2 y 5 veces. Esta repetición de la etapa (b) es posible gracias a la estabilidad del catalizador B y su posibilidad de ser reutilizado.

- 5 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende
10 que sean limitativos de la presente invención.

EJEMPLOS

- A continuación, se ilustrará el procedimiento de la invención mediante unos ensayos
15 realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del procedimiento de la invención.

- Para la determinación del avance de la reacción, la caracterización de los productos obtenidos y la selectividad de los procesos catalíticos se emplearon las siguientes
20 técnicas analíticas:

RMN (Resonancia Magnética Nuclear) Bruker de 300 y 400 MHz para los experimentos de protón y carbono utilizando CDCl_3 como disolvente.

- 25 GC/FID (Cromatógrafo de gases) Shimadzu GC-2010 equipado con un detector FID y una columna Teknokroma (TRB5MS, 30m x 0,25 mm x 0,25 μm). Rampa de calentamiento: Temperatura del inyector 250 °C, horno a 10 °C/min hasta alcanzar los 300 °C y se mantiene a esta temperatura durante 5 minutos.

30 **Etapa de deshidrogenación electrocatalítica.**

- La deshidrogenación electrocatalítica de un líquido orgánico portador de hidrógeno en su forma hidrogenada se realiza en una celda de vidrio con dos compartimentos separados a través de una membrana de Nafión 112 utilizando una configuración de
35 tres electrodos.

Todos los experimentos se realizan a temperatura ambiente (25 °C) y a presión atmosférica (0,1 MPa).

- 5 La densidad de carga y el voltaje se miden utilizando un potenciómetro-galvanómetro de la marca AUTOLAB PFSTAT302.

Se utiliza como electrolito una disolución acuosa (20 mL) 0,5 M de KOH y 1,0 M NaNO₃.

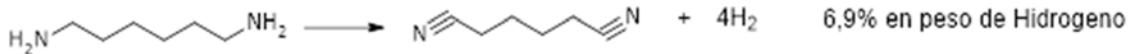
- 10 Como contraelectrodo se utiliza un cable de platino que está separado del electrodo de trabajo utilizando una membrana de Nafión 112.

Como electrodo de referencia se utiliza el sistema formado por Ag/AgCl en una disolución 3 M de KCl.

15

Los potenciales obtenidos se corrijen en referencia al electrodo reversible de hidrógeno.

Ejemplo 1: Deshidrogenación de 1,6-hexanodiamina a adiponitrilo



20

En uno de los dos compartimentos de la celda electroquímica se colocaron los electrodos de trabajo de Ni electrodepositado sobre espuma de Ni (Nie/NF) y el electrodo de referencia de Ag/AgCl con un electrolito de una disolución acuosa 0,5 M de KOH y 1,0 M NaNO₃ (20 mL) y una concentración 25 mM de 1,6-hexanodiamina.

25

En el otro compartimento se colocó un contraelectrodo de platino con 20 mL del mismo electrolito una disolución acuosa 0,5 M de KOH y 1,0 M NaNO₃.

- 30 Se aplicó una diferencia de potencial de 0,55 V sobre el electrodo de referencia de Ag/AgCl por un tiempo de 200 min haciendo pasar una carga de 392 C. La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente (25 °C) y presión atmosférica (0,1 MPa).

Durante el proceso electrocatalítico se observa la formación de burbujas de hidrógeno en el electrodo de platino.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se transvaza las disoluciones de los dos compartimentos y se realiza una extracción utilizando diclorometano. La fase orgánica se seca utilizando MgSO₄, se concentra y se analiza por cromatografía de gases (GC/FID) y resonancia magnética nuclear (RMN).

Caracterización por GC/FID. El cromatograma muestra la ausencia de la señal correspondiente a la 1,6-hexanodiamina (5,3 min) y la aparición de la correspondiente señal del adiponitrilo como único producto de reacción a un tiempo de retención de 6,5 min.

Caracterización por RMN: ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 2,42 (m, 4H), 1,82 (m, 4H).

El rendimiento aislado de formación de adiponitrilo es del 96 %, determinado por comparación de las señales de ¹H RMN en relación a un patrón interno (anisol).

Ejemplo 2: Deshidrogenación de bencilamina a benzonitrilo

En uno de los dos compartimentos de la celda electroquímica se colocaron los electrodos de trabajo de Ni electrodepositado sobre espuma de Ni (Nie/NF) y el electrodo de referencia de Ag/AgCl con un electrolito de una disolución acuosa 0,5 M de KOH y 1,0 M NaNO₃ (20 mL) y una concentración 25 mM de bencilamina.

En el otro compartimento se colocó un contraelectrodo de platino con 20 mL del mismo electrolito una disolución acuosa 0,5 M de KOH y 1,0 M NaNO₃.

Se aplicó una diferencia de potencial de 0,55 V sobre el electrodo de referencia de Ag/AgCl por un tiempo de 90 min haciendo pasar una carga de 196 C. La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente (25 °C) y presión atmosférica (0,1 MPa).

Durante el proceso electrocatalítico se observa la formación de burbujas de hidrógeno en el electrodo de platino.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se transvaza las disoluciones de los dos

compartimentos y se realiza una extracción utilizando diclorometano. La fase orgánica se seca utilizando MgSO₄, se concentra y se analiza por cromatografía de gases (GC/FID) y resonancia magnética nuclear (RMN).

- 5 Caracterización por GC/FID. El chromatograma muestra la ausencia de la señal correspondiente a la benzilamina (4,5 min) y la aparición de la correspondiente señal del benzonitrilo como único producto de reacción a un tiempo de retención de 4,2 min.

Caracterización por RMN: ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,65 (m, 2H), 7,60 (tt, 1
10 H), 7,47 (tt, 2H)

El rendimiento aislado de formación de benzonitrilo es del 85 %, determinado por comparación de las señales de ¹H RMN en relación a un patrón interno (anisol).

15 **Etapa de hidrogenación catalítica:**

La hidrogenación catalítica del líquido orgánico portador de hidrógeno en su forma deshidrogenada se llevó a cabo en un Mini reactor Hastelloy Autoclave equipado con un cilindro de 50 ml.

20 La cantidad de catalizador correspondiente se suspende, junto con el sustrato y el estándar en el disolvente de reacción

En un vial de 2 mililitros provisto de una entrada de gas (H₂) se incorporan el catalizador
25 suspendido y el líquido orgánico portador de hidrógeno en su forma deshidrogenada.

El reactor se presuriza a 1 – 1,5 MPa de hidrógeno, repitiendo varias veces la entrada y salida del gas para asegurarnos que la atmósfera de la reacción es de hidrógeno al 100 %, y se calienta a 40 - 80 °C durante 4 – 6 horas. Una vez concluida la reacción de
30 hidrogenación se enfriá el reactor a temperatura ambiente y se procede a la lenta despresurización del mismo. Para finalizar, se procede a la extracción de alícuota representativa del total para su análisis por cromatografía de gases y resonancia magnética nuclear.

35 Ejemplo 3: Hidrogenación de adiponitrilo.

En un vial de 2 mL se introduce un agitador magnético y el catalizador comercial en suspensión Ni-Raney (100 μ L). Seguidamente se añade adiponitrilo (0,2 mmol, 22,9 μ L), anisol utilizado como patrón interno (0,2 mmol, 21,7 μ L) y se utiliza i PrOH como disolvente (1 mL).

La mezcla se homogeneiza y se saca una pequeña alícuota (30 μ L) para tener el punto a tiempo 0 min y analizar la cinética aparente de la reacción.

10 El reactor se cierra herméticamente y se purga con H_2 tres veces. Finalmente, el reactor se presuriza con H_2 (2 MPa) y se calienta situándolo sobre una placa calefactora a 50 °C durante 6 horas.

15 Una vez concluida la reacción de hidrogenación se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se despresuriza lentamente.

Se coge una muestra de 50 μ L, la cual es filtrada a través de un microfiltro sobre un vial de cromatografía de gases. Se enrasa la muestra con 1,5 mL de tolueno y se procede a su análisis por cromatografía de gases y por resonancia magnética nuclear.

20 Caracterización por GC/FID. El cromatograma muestra la desaparición de la señal característica del adiponitrilo a (6,5 min) y la aparición del correspondiente producto (1,6-hexanodiamina) como único producto de reacción a un tiempo de retención de 5,3 min. La señal a 3,6 min corresponde al patrón interno (anisol) que se conserva inalterada en 25 el transcurso de la reacción catalítica.

Caracterización por RMN: 1H RMN (400 MHz, MeOD): δ (ppm) 2,62 (t, 4H), 1,47 (m, 4H), 1,35 (m, 4H).

30 El rendimiento aislado de formación de 1,6-hexanodiamina es del 79 % determinado por comparación de las señales de 1H RMN en relación a un patrón interno (anisol).

Ejemplo 4: Hidrogenación de benzonitrilo

35 En un vial de 2 mL se introduce un agitador magnético y el catalizador comercial en suspensión Ni-Raney (100 μ L). Seguidamente se añade benzonitrilo (0,2 mmol, 20,8

μL), anisol utilizado como patrón interno (0,2 mmol, 21,7 μL) y se utiliza iPrOH como disolvente (1 mL).

La mezcla se homogeneiza y se saca una pequeña alícuota (30 μL) para tener el punto
5 a tiempo 0 min y analizar la cinética aparente de la reacción.

El reactor se cierra herméticamente y se purga con H₂ tres veces. Finalmente, el reactor se presuriza con H₂ (2 MPa) y se calienta situándolo sobre una placa calefactora a 50 °C durante 6 horas.

10

Una vez concluida la reacción de hidrogenación se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se despresuriza lentamente.

15

Se coge una muestra de 50 μL, la cual es filtrada a través de un microfiltro sobre un vial de cromatografía de gases. Se enrasa la muestra con 1,5 mL de tolueno y se procede a su análisis por cromatografía de gases y por resonancia magnética nuclear.

20

Caracterización por GC/FID. El cromatograma muestra la desaparición de la señal característica del benzonitrilo a (4,2 min) y la aparición del correspondiente producto (bencilamina) como único producto de reacción a un tiempo de retención de 4,5 min. La señal a 3,6 min corresponde al patrón interno (anisol) que se conserva inalterada en el transcurso de la reacción catalítica.

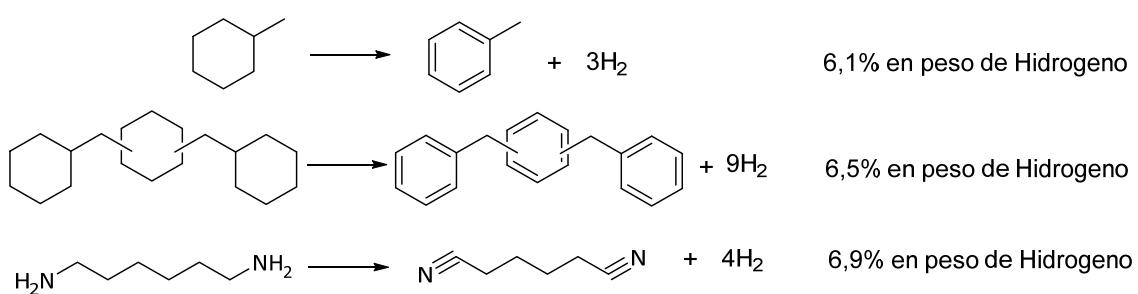
25

Caracterización por RMN: ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7,32 (m, 4H), 7,24 (m, 1H), 3,86 (s, 2H),

El rendimiento aislado de formación de bencilamina es del 94 % determinado por comparación de las señales de ¹H RMN en relación a un patrón interno (anisol).

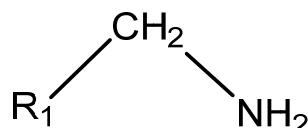
30

Comparación de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno para diferentes portadores con o sin grupo amino:



REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento reversible de almacenamiento-liberación de hidrógeno en forma líquida caracterizado por que comprende las siguientes etapas independientes entre sí:
- 5 a) deshidrogenación electrocatalítica de un líquido orgánico portador de hidrógeno en su forma hidrogenada seleccionado de entre
- una amina primaria de Fórmula I

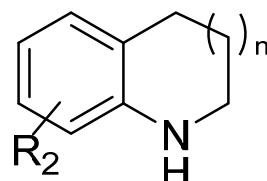


10

Fórmula I

15

- donde R_1 se selecciona de entre un grupo alquilo C1-C12 lineal o ramificado y un grupo fenilo sin sustituir o sustituido al menos por un grupo seleccionado de entre un grupo alquilo C1-C4, un nitrilo y un halógeno seleccionado de entre flúor, cloro, bromo y yodo,
- o una tetrahidroquinoléina de Fórmula II



Fórmula II

20

- donde R_2 se selecciona de entre un grupo alquilo C1-C5 lineal o ramificado y un halógeno seleccionado de entre flúor, cloro, bromo y yodo,
- y donde n se selecciona de entre 0 y 1,
- en una celda compartimentada separada por una membrana de intercambio de protones, que comprende

- un electrodo de trabajo/catalizador de níquel A en un porcentaje en peso de entre 0,5 % y 5 % con respecto al líquido orgánico portador de hidrógeno en su forma hidrogenada de Fórmula I o II,
- un electrodo de referencia de Ag/AgCl en una disolución de KCl,
- un contraelectrodo de Pt,

- un electrolito que comprende KOH en una concentración de entre 0,25 M y 1,0 M y NaNO₃ en una concentración de entre 0,1 M y 1,0 M.

donde la reacción de hidrogenación se lleva a cabo a temperatura ambiente de entre 25 °C y 30 °C, presión atmosférica de entre 0,09 MPa y 0,11 MPa, y durante un periodo de

5 tiempo de entre 2 h y 6 h aplicando una diferencia de potencial de entre 1,3 V y 1,5 V,
y b) hidrogenación catalítica de una mezcla que comprende

- el líquido orgánico portador de hidrógeno en su forma deshidrogenada obtenido en la etapa (a),
- un catalizador B en un porcentaje en peso de entre 0,5 % y 5 % con respecto al líquido orgánico portador de hidrógeno en su forma deshidrogenada obtenido a la etapa (a),

en un reactor que se encuentra a una presión de hidrogeno de entre 0,5 MPa y 1,5 MPa y una temperatura de entre 40 °C y 80 °C durante un periodo de tiempo de entre 4 h y 6 h.

15

2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el electrodo de trabajo/catalizador de níquel A de la etapa (a) se selecciona de entre Ni, Ni/grafito, Ni/Ti, Ni electrodepositado sobre espuma de Ni y un compuesto de Ni de Fórmula III electrodepositado sobre espuma de Ni

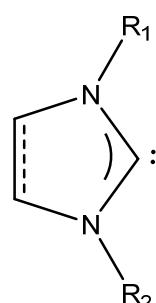
20



Fórmula III

donde L₁ es un carbeno N-heterocíclico de Fórmula IV

25



Fórmula IV

donde R₁, R₂ se seleccionan independientemente de entre un grupo alquilo (C1–

C5) lineal o ramificado y un grupo fenilo sin sustituir o sustituido al menos por un grupo seleccionado de entre un grupo alquilo (C1–C3),

L_2 se selecciona de entre ciclopentadienilo y pentametilciclopentadienilo y

L_3 es un halógeno seleccionado de entre flúor, cloro, bromo y yodo.

5

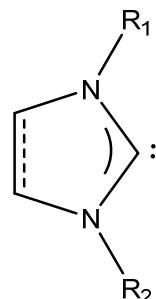
3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde el electrodo de trabajo/catalizador de níquel A de la etapa (a) es Ni electrodepositado sobre espuma de Ni de Fórmula III



10

Fórmula III

donde L_1 es un carbeno N-heterocíclico de Fórmula IV



15

Fórmula IV

donde R_1, R_2 se seleccionan independientemente de entre un grupo alquilo (C1–C5) lineal o ramificado y un grupo fenilo sin sustituir o sustituido al menos por un grupo seleccionado de entre un grupo alquilo (C1–C3),

20

L_2 se selecciona de entre ciclopentadienilo y pentametilciclopentadienilo, y L_3 es un halógeno seleccionado de entre flúor, cloro, bromo y yodo.

4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la etapa (a) se repite de entre 3 y 7 veces.

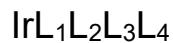
25

5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el catalizador de níquel A de la etapa (a) está en una proporción en peso de entre 0,5 % y 3 % con respecto con respecto al líquido orgánico portador de hidrógeno en su forma hidrogenada de Fórmula I ó II.

30

6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el catalizador B de la etapa (b) se selecciona de entre Pd/C, Ru/C, Ni/raney, Ru/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃, Pt/C, Pt/Al₂O₃, Pd/grafeno y un complejo de iridio de Fórmula V

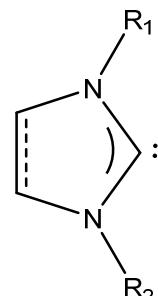
5



Fórmula V

donde L₁ es un carbeno N-heterocíclico de Fórmula IV

10



Fórmula IV

15

donde R₁, R₂ se seleccionan independientemente de entre un grupo alquilo (C1–C5) lineal o ramificado y un grupo fenilo sin sustituir o sustituido al menos por un grupo seleccionado de entre un grupo alquilo (C1–C3),

L₂ se selecciona de entre ciclopentadienilo y pentametilciclopentadienilo y

L₃, L₄ se selecciona independientemente de entre un halógeno seleccionado de entre flúor, cloro, bromo y yodo.

20

7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el catalizador B de la etapa (b) es un catalizador Ni/raney.

8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la etapa (b) se repite de entre 2 y 5 veces.

25



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 202230632

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 11.07.2022

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56) Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 2008248339 A1 (SOLOVEICHIK GRIGORII LEV et al.) 09/10/2008 Párrafos [0011 - 0017]; párrafos [0023 - 0025].	1, 2, 4-8
A	US 2009246575 A1 (ZHAO JI-CHENG et al.) 01/10/2009 Párrafos [0003 - 0004]; párrafos [0007 - 0008]; párrafo [0014]; párrafo [0021].	1-8
A	US 2021261406 A1 (SONG TAEK YONG et al.) 26/08/2021 Párrafos [0020 - 0021]; párrafo [0033]; párrafo [0038]; reivindicación 14.	1-8
A	US 2014134100 A1 (NAEEMI ESMAEEL et al.) 15/05/2014 Párrafo [0002]; párrafo [0019]; párrafos [0021 - 0024].	1-8
A	WO 2012112758 A2 (UNIV YALE et al.) 23/08/2012 Páginas 9 - 14; página 24; tabla S1; reivindicaciones 1-46.	1-8
A	US 2008260630 A1 (PEZ GUIDO PETER et al.) 23/10/2008 Párrafos [0010 - 0011]; párrafo [0031]; párrafos [0037 - 0038]; párrafo [0044]; párrafos [0063 - 0065].	1-8

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 16.05.2023	Examinador M. d. Taboada Rivas	Página 1/2
--	-----------------------------------	---------------

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B3/02 (2006.01)
C01B3/22 (2006.01)
C07C211/02 (2006.01)
C07C211/09 (2006.01)
C07C211/43 (2006.01)
C07D215/02 (2006.01)
C07D215/12 (2006.01)
B01J31/02 (2006.01)
B01J23/755 (2006.01)
C07F15/04 (2006.01)
H01M8/06 (2016.01)

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

C01B, C07C, C07D, B01J, C07F, H01M

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

INVENES, EPODOC, WPI