

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 964 257**

21 Número de solicitud: 202230785

51 Int. Cl.:

C08J 5/22 (2006.01)

C25B 9/23 (2011.01)

C25B 11/055 (2011.01)

H01M 8/00 (2006.01)

B01D 71/00 (2006.01)

B01D 69/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

02.09.2022

43 Fecha de publicación de la solicitud:

04.04.2024

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

08.05.2024

Fecha de concesión:

01.10.2024

45 Fecha de publicación de la concesión:

08.10.2024

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE MURCIA (100.0%)
Avda. Teniente Flomesta nº 5
30003 Murcia (Murcia) ES**

72 Inventor/es:

**HERNÁNDEZ FERNÁNDEZ, Francisco José y
PÉREZ DE LOS RÍOS, Antonia**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

54 Título: **Procedimiento de obtención de una membrana catalítica, membrana catalítica obtenida y usos dados a la misma**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de una membrana catalítica, membrana catalítica obtenida y usos dados a la misma.

Compuestos metálicos calcinados o pirolizados inmovilizados en membranas basados en líquidos iónicos y/o disolventes eutécticos. La invención se relaciona con nuevas membranas catalíticas sintetizadas a partir de líquidos iónicos o disolventes eutécticos profundos y compuestos metálicos inmovilizados oxidados o pirolizados en las membranas. Se describe el uso de estas nuevas membranas catalíticas en reacciones de oxidación/reducción, para su aplicación en pilas de combustible y en electrolizadores de agua para la producción de hidrógeno.

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).

ES 2 964 257 B2

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de una membrana catalítica, membrana catalítica obtenida y usos dados a la misma

5

OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de una membrana catalítica, a la membrana catalítica obtenida por dicho procedimiento y a los posibles usos dados a la membrana. Las membranas de la invención tienen capacidad catalítica en reacciones de oxidación/reducción.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Una pila de combustible de hidrógeno (PCH) o un electrolizador para la producción de hidrógeno (EH) son dispositivos que están formados por dos cámaras, una anódica y otra catódica, y una membrana de intercambio protónico (PEM) separando ambas. En la PCH se combina el oxígeno y el hidrógeno con la consecuente producción de energía eléctrica, energía térmica residual y agua, mientras que en el EH, mediante un aporte externo de energía eléctrica, se consigue el efecto contrario: descomponer la molécula del agua en oxígeno e hidrógeno, generando también cierta energía térmica residual.

20

Una de las barreras existentes en la comercialización de estos dispositivos (PCH y EH) es el elevado coste del catalizador empleado, generalmente platino (Pt), y el de la PEM utilizada que suele ser un polímero orgánico perfluorado, en concreto membranas de ácido perfluorosulfónico (PFSA) basadas en un copolímero de PFSA/politetrafluoroetileno (PTFE).

25

La lentitud de las reacciones catódicas y aniónicas en las PCH y los EH requieren del empleo de catalizadores. El Pt es el metal comúnmente más utilizado. Sin embargo, el elevado coste de este metal limita su aplicación práctica y, por ello, se está investigando en nuevas estrategias para reducir o eliminar su uso mediante el desarrollo de nuevos catalizadores químicos nanoestructurados, basados en metales

30

no nobles, similares al Pt en cuanto a velocidad de reacción, pero con un coste mucho menor, con el objetivo de facilitar el desarrollo de estas tecnologías y su implementación a escala industrial.

5 En este sentido, en el estado de la técnica existen referencias específicas relativas al desarrollo y testeo de los catalizadores basados en compuestos metálicos que se describen a continuación: (i) catalizadores tipo espinela de valencia mixta basados en óxidos de Cu/Co y Ni/Co y tipo perovskita; (ii) catalizadores basados en MnO_2 ; (iii) catalizadores basados en nanotubos amorfos y cristalinos de TiO_2 ; (iv) catalizadores
10 basados en materiales ferroeléctricos tipo LiTaO_3 y $\text{Li}_{0.95}\text{Ta}_{0.57}\text{Nb}_{0.38}\text{Cu}_{0.15}\text{O}_3$; y (iv) catalizadores basados en carbón activo. El estado de la técnica describe el uso de estos materiales catalizadores únicamente en pilas de combustible microbianas (PCM). La pila de combustible microbiana es un dispositivo que utiliza microorganismos para convertir energía química en energía eléctrica. El dispositivo es
15 una pila electroquímica en cuyo ánodo los microorganismos descomponen la materia orgánica produciendo electrones y protones. La generación de corriente eléctrica se hace posible al mantener los microorganismos separados de oxígeno. Los electrones generados se hacen circular por un circuito externo y se produce energía eléctrica. Los protones atraviesan la membrana de intercambio catiónico y se combinan con los
20 electrones y el oxígeno en el cátodo produciendo agua.

Como alternativa a las membranas PEM convencionales, se han desarrollado dos generaciones de membranas basadas en líquidos iónicos, también con una aplicación descrita únicamente en PCM: (i) membranas líquidas soportadas basadas en líquidos
25 iónicos y (ii) membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos. La ventaja de estas últimas sobre las primeras es que permiten inmovilizar mucha más cantidad de fase activa (líquido iónico) y se aumenta su estabilidad debido a que el líquido orgánico está ocluido en el polímero orgánico. En las primeras la inmovilización es por adsorción sobre el soporte. A este tipo de materiales se los conoce también
30 como ionogel, ya que son materiales compuestos por un líquido iónico (IL) y una matriz polimérica orgánica o inorgánica.

Durante los últimos años se ha descrito el uso de catalizadores soportados en Líquidos

- iónicos (IL) como nuevos materiales catalíticos, como es el caso nanopartículas de TiO_2 para determinadas aplicaciones. También se han inmovilizado metales en ionogel (mezcla de IL y polímeros orgánicos) como catalizadores químicos. Por ejemplo, se inmovilizaron nanopartículas de Pt (0) o Rh (0) en un ionogel basado en el IL 1-butil-3-metiliimidazolio bis(trifluorometilsulfonil) amida y el polímero orgánico acetato de celulosa. El derivado catalítico se empleó en la hidrogenación de ciclohexeno. En estos casos se sintetiza el catalizador y posteriormente se inmoviliza en el líquido iónico.
- 5
- 10 Respecto a los IL, debido a sus propiedades intrínsecas tales como su alta conductividad, su no inflamabilidad, su buen rendimiento electroquímico y estabilidad térmica, se han empleado como electrolitos en dispositivos electroquímicos tales como baterías, pilas de combustible, células solares y sensores.
- 15 También se ha descrito el uso de nanopartículas de naturaleza orgánica e inorgánica en mezclas con IL como electrolitos, con el objeto de aumentar la estabilidad química, mecánica y la conductividad iónica de estos materiales. Un ejemplo es la patente WO2013009731 donde se describe, un método para preparar un líquido iónico con nanopartículas metálicas que incluye la formación de una nanopartícula de óxido metálico in situ en solución mediante la reacción de un material precursor de óxido metálico y, posteriormente, la reacción in situ de la nanopartícula de óxido metálico en solución con un agente de acoplamiento del líquido iónico, de forma que el líquido iónico está unido a una única nanopartícula de óxido de metal, de manera que se evita la aglomeración de la nanopartículas de óxido metálico.
- 20
- 25 En el documento, "*Metal nanoparticle/ionic liquid/cellulose: New catalytically active membrane materials for hydrogenation reactions*"; Gelesky, Scheeren; Foppa et al. (13/07/2009)" describe la combinación de nanopartículas metálicas dispersas en un líquido iónico con una membrana orgánica polimérica. Las nanopartículas de los metales utilizados son metales nobles de alto precio, estos son el Pt y el Rh. Las nanopartículas que actúan como catalizadores se dispersan en el líquido iónico y se mezclan con el polímero orgánico. Sería interesante la utilización de metales de menor precio, pero igualmente eficaces.
- 30

Por lo visto en el estado de la técnica aún es necesario desarrollar nuevas membranas catalíticas más económicas, pero de al menos la misma eficiencia.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

5

En la presente invención se describe el procedimiento de obtención de membranas catalíticas con capacidad para catalizar las reacciones de síntesis de H₂O a partir de oxígeno e hidrogeno y de ruptura de H₂O para generar hidrógeno y oxígeno. Por ello estas membranas son adecuadas en los dispositivos EH y PCH, pudiendo actuar a la vez como transportadores de protones entre sus cámaras anódicas y catódicas. Las membranas catalíticas de la invención son al menos igual de eficaces respecto a otras membranas catalíticas del estado de la técnica, pero más económicas.

Para mejorar la actividad del catalizador y mejorar la dispersión del catalizador en la membrana, en la presente invención, éste se activa in situ a partir de un precursor del catalizador, mediante una etapa de pirólisis y/o calcinación. Esto es una mejora respecto a las conocidas en donde, por un lado, se obtiene el catalizador y luego se inmoviliza éste en la membrana. Además, al mejorar la actividad de la membrana, mejorando la actividad del catalizador, es posible evitar el uso de metales nobles que son muy eficaces, pero de alto precio como Au, Pt, Rh, Ru, Ir, Os, Pd obteniéndose igualmente buenos resultados y disminuyendo el coste de la membrana catalítica.

La membrana se basa en un líquido iónico (IL) y/o un disolvente eutéctico profundo (DES) combinado con un polímero orgánico no perfluorado que soporta el IL y/o DES. En la presente invención se puede utilizar cualquier IL y/o DES debido a la estabilidad térmica de estos componentes que es la característica necesaria para la presente invención y que es común a todos ellos. Se busca en estos componentes que sean estables en algún punto del rango entre 100°C y 500°C, de manera que se puede llevar a cabo la activación in situ del catalizador sin deteriorar la membrana. Además, en la presente membrana es el IL y/o DES el compuesto que transporta protones, por lo tanto, se puede evitar polímeros perfluorados que son más caros que el polímero orgánico no perfluorado que se utiliza en la membrana de la presente invención.

Los líquidos iónicos (IL) son sales que se presentan en estado líquido a temperatura ambiente o próxima a ella. El término Disolventes Eutécticos Profundos (DES) se refiere a aquellos líquidos cercanos a la composición eutéctica de sus mezclas, es decir, a la relación molar de los componentes que dan la temperatura del punto de fusión más baja. Los DES se caracterizan por tener un punto de fusión por debajo de los 150°C, aunque la mayoría tienen un punto de fusión entre la temperatura ambiente y los 70°C. Los DES, a diferencia de los IL, pueden estar compuestos por especies no iónicas. Los IL y los DES presentan propiedades físicas y químicas muy interesantes entre las que destacan su baja presión de vapor y su excelente estabilidad térmica y química.

El IL y/o DES permite la obtención de materiales estables y a la vez cierta movilidad de los elementos constituyentes, lo que facilita los fenómenos de transporte de protones y con ello las cinéticas de los procesos. Las membranas preparadas con IL y/o DES permiten: (i) aumentar la estabilidad del material en relación con otras formas de inmovilización del catalizador en la membrana; (ii) aumentar la cantidad de catalizador inmovilizado ya que no solo se inmoviliza en la superficie sino en todo el volumen de la membrana; y (iii) aumentar la actividad y estabilidad del catalizador por sus interacciones con el IL y/o DES. Además, estos materiales no presentan problemas de ensuciamiento y por lo tanto se pueden considerar como “antifouling”.

El catalizador de las reacciones de síntesis de H₂O a partir de oxígeno e hidrógeno y de ruptura de H₂O para generar hidrógeno y oxígeno se activan a partir de un precursor del catalizador que son compuestos metálicos de un metal que no sea Au, Pt, Rh, Ru, Ir, Os y Pd. Esta activación se realiza mediante una etapa de pirólisis y/o calcinación en un rango de temperatura comprendido entre los 100°C y los 500°C. Lo sorprendente es que, en el rango de temperaturas definido en el procedimiento, menores a las habituales en las reacciones de pirólisis y/o calcinación, se obtiene un catalizador muy eficaz, manteniéndose sin degradarse el líquido iónico (IL) y/o un disolvente eutéctico profundo (DES). El precursor del catalizador es un compuesto metálico que, tras su activación, queda inmovilizado en la membrana mediante oclusión. En la presente invención se ha desarrollado una membrana que gracias a que el catalizador se activa in situ, se mejora la eficacia de la misma, pudiéndose

evitar los metales nobles más caros como Au, Pt, Rh, Ru, Ir, Os y Pd que hasta el momento eran los que mejores resultados ofrecían.

5 El polímero orgánico que se utiliza en el procedimiento de obtención de la membrana con el que se mezcla el catalizador ya activado es un polímero orgánico no perfluorado; esto también abarata la membrana final, ya que en el estado de la técnica se utiliza preferentemente los perfluorados. Además, en el caso de utilizar polímeros perfluorados como es habitual en el estado de la técnica, es necesario una etapa de hidratación que en la presente invención no lo es. En la presente invención el polímero
10 orgánico es un soporte de IL y/o DES.

Por lo tanto, un primer aspecto de la invención es un procedimiento para la obtención de membranas catalíticas de intercambio protónico que comprende las siguientes etapas:

- 15 a) mezclar al menos un compuesto metálico, precursor de un catalizador de reacciones de síntesis de H₂O a partir de oxígeno e hidrogeno y de ruptura de H₂O para generar hidrógeno y oxígeno, con al menos un líquido iónico y/o un disolvente eutéctico profundo, donde el metal del compuesto metálico no es ni Au, ni Pt, ni Rh, ni Ru, ni Ir, ni Os, ni Pd;
- 20 b) activar el precursor del catalizador mediante una etapa de calcinación y/o pirólisis a una temperatura entre 100°C a 500°C de la mezcla obtenida en la etapa a) para obtener el catalizador en dicha mezcla;
- c) mezclar el producto obtenido en la etapa anterior con un polímero orgánico no perfluorado añadiendo un codisolvente para facilitar la disolución;
- 25 d) verter la mezcla anterior sobre una superficie para permitir la evaporación del codisolvente y la formación de la membrana con el catalizador ocluido en ella.

Como se usa aquí, el término "precursor del catalizador" se refiere a un compuesto metálico que se puede convertir en un catalizador activo.

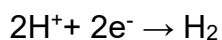
30 Como se usa aquí, el término "catalizador" se refiere a un componente que provoca o acelera las reacciones de síntesis de H₂O a partir de oxígeno e hidrogeno y de ruptura de H₂O para generar hidrógeno y oxígeno.

Son también aspectos de la invención la membrana catalítica obtenible de acuerdo con el procedimiento de la invención y el uso de la membrana catalítica de la invención en dispositivos que emplean membranas de intercambio protónico, esto es, en pilas de combustible y en electrolizadores de agua para la producción de hidrógeno.

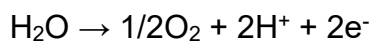
5 Igualmente son aspectos de la invención las pilas de combustible de hidrógeno y los electrolizadores para la producción de hidrógeno que comprendan la membrana de la invención.

10 Las reacciones de síntesis de H₂O a partir de oxígeno e hidrogeno y de ruptura de H₂O para generar hidrógeno y oxígeno, son preferentemente las reacciones que se dan en una pila de combustible de hidrógeno (PCH) o en un electrolizador para la producción de hidrógeno (EH).

15 Las reacciones que ocurren en el electrolizador para la producción de hidrógeno son:
en el cátodo

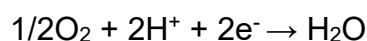


en el ánodo

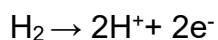


Las reacciones en la pila de combustible de hidrógeno son:

20 en el cátodo



en el ánodo



25 Ejemplos no limitativos del compuesto metálico precursor de un catalizador de reacciones de síntesis de H₂O a partir de oxígeno e hidrogeno y de ruptura de H₂O para generar hidrógeno y oxígeno, son: compuestos nitrogenados coordinados a metales, metales coordinados a polímeros conductores y sales metálicas.

30 Los ligandos preferidos en los compuestos nitrogenados coordinados a metales comprenden porfirinas o derivados de porfirina tales como tetrafenil porfirina; otros ejemplos de ligandos comprenden anillos heterocíclicos de cinco o seis miembros que comprenden nitrógeno; los ligandos preferidos son: poliacrilonitrilo, ftalocianinas,

pirrol, pirroles sustituidos, polipirroles, piridina, piridinas sustituidas, biperidilos, imidazol, imadazoles sustituidos, pirimidina, pirimidinas sustituidas, acetonitrilo, o-fenilendiaminas, biperidinas, p -fenilendiaminas y ciclomas. De manera particular complejos de cobalto porfirina.

5

Preferentemente los polímeros conductores de los metales coordinados a polímeros conductores se seleccionan entre: polipirroles polianilinas, politiofenos.

En cuanto a las sales metálicas, los ejemplos de precursores de catalizadores incluyen, pero no se limitan a, sales como: nitrato, acetato, citrato, cloruro, fluoruro, bromuro, yoduro, sulfatos, hidróxidos, carbonatos y mezclas de ellos. Por ejemplo, el precursor del catalizador puede ser un metaloceno, un acetilacetato metálico, una ftalocianina metálica, una porfirina metálica. De manera particular el compuesto metálico es un haluro de metal y mezcla de ellos o una porfirina de un metal.

15

En el caso de los compuestos nitrogenados coordinados a metales y los metales coordinados a polímeros conductores son sometidos a pirólisis, en el caso de las sales metálicas a la calcinación.

20 El metal del "compuesto metálico" precursor del catalizador es un compuesto metálico de un metal que no es ni Au, ni Pt, ni Rh, ni Ru, ni Ir, ni Os, ni Pd.

Los ejemplos de metales incluyen, pero no se limitan a, metales de transición, metales lantánidos, metales actínidos y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el catalizador puede comprender un metal de transición como cromo (Cr), molibdeno (Mo), tungsteno (W), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cadmio (Cd), escandio (Sc), itrio (Y), lantano (La). De manera particular Co y Cu y sus mezclas.

De manera particular el compuesto metálico precursor de un catalizador de reacciones de síntesis de H₂O a partir de oxígeno e hidrogeno y de ruptura de H₂O para generar hidrógeno y oxígeno es un óxido mixto de Co y Cu o porfirina de cobalto.

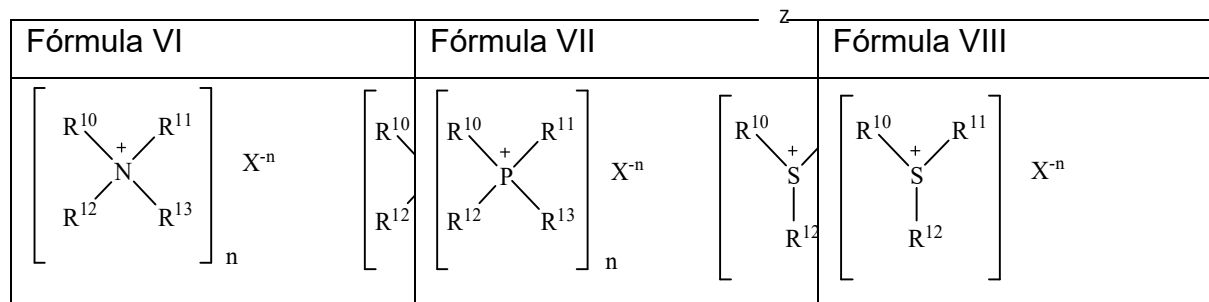
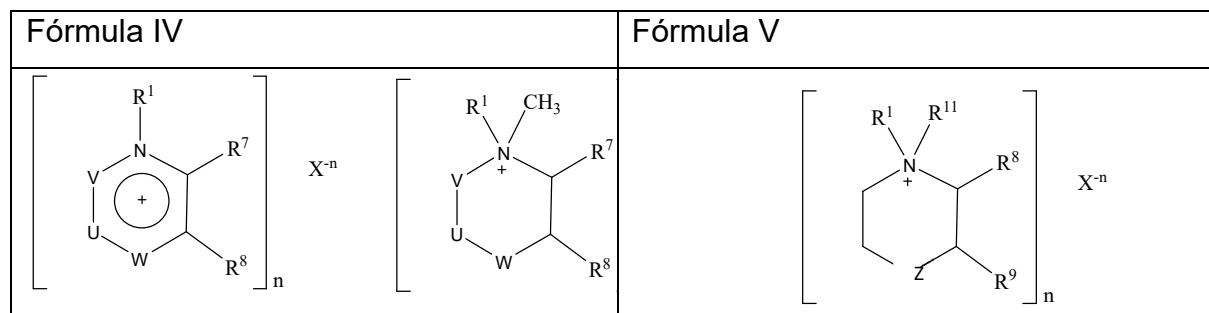
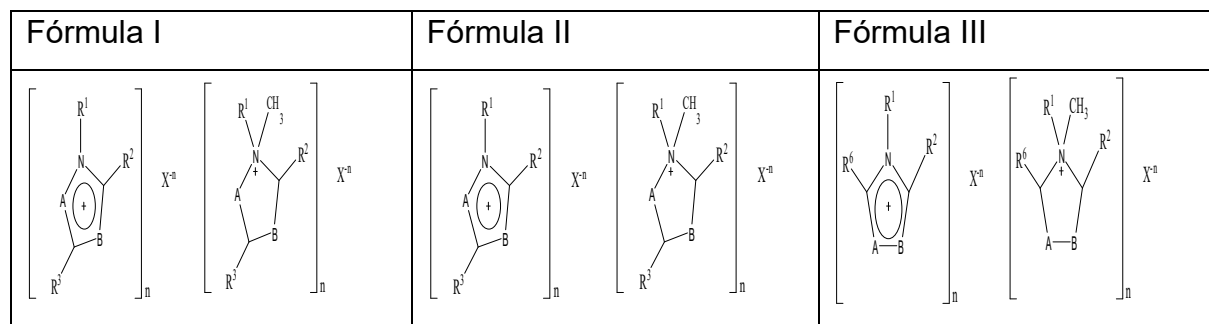
30

De manera preferente la relación entre precursor del catalizador y el líquido iónico y/o

disolvente eutéctico profundo está en un rango entre el 0,01%p/p y el 20% p/p, más preferentemente entre un el 0,01%p/p y el 5% p/p.

Los IL usados en la presente invención incluyen, pero no se limitan, a: heterociclos aromáticos y cuaternarios de 5 y 6 miembros, tales como las sales de imidazolio, sales de piridinio, sales de pirimidinio, heterociclos no aromáticos de 5 y 6 miembros, tales como sales de piperidinio, sales de morfolinio, sales de pirrolidinio, y sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario y sales de sulfonio ternario, y similares.

10 En una realización preferente, se emplean IL seleccionados entre las fórmulas generales I-VIII:



15 donde:

A es seleccionado de entre -N- o -C(R₄)-;

B es seleccionado de entre -O-, -S-, o -N(R₅)-;

U, V y W pueden ser seleccionados de entre -N- o C(R₁₀)-, a condición de que U y V no sean simultáneamente -N-;

Z es seleccionado de entre -O- o N (R₁₂).

5 R₁-R₁₆ son iguales o diferentes y donde R₁-R₁₆ es seleccionado de entre hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₁₈, alquenilo C₂-C₁₈, alquinilo C₂-C₁₈, alquilo C₁-C₁₈ sustituido, alquenilo C₁-C₁₈ sustituido, alquinilo C₁-C₁₈ sustituido, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalquenilo C₃-C₈, arilo, arilo sustituido, aril (alquilo C₁-C₄), o arilo (alquilo C₁-C₄) sustituido. Preferentemente R₁-R₁₆ son iguales o diferentes y donde R₁-R₁₆ es
 10 seleccionado de entre hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, alquilo C₁-C₆ sustituido, alquenilo C₁-C₆ sustituido, alquinilo C₁-C₆ sustituido, cicloalquilo C₃-C₆, cicloalquenilo C₃-C₆, arilo, arilo sustituido, aril (alquilo C₁-C₄), o arilo (alquilo C₁-C₄) sustituido.

15 En una realización preferente, X es seleccionado de entre los aniones: hidróxido, cloruro, bromuro, yoduro, borato, tetrafluoroborato, cuprato, Cu(I)Cl₂, anión fosfato, hexafluorofosfato, hexafluoroantimoniato, perclorato, nitrato, sulfato, carboxilato, sulfonato, sulfoimida, fosfato, alquilcarbonato, dicianamida, tiocianato y tricianometanida; n es un número entero de 1 a 4.

20

En la presente invención el término "alquilo C₁-C₁₈" se refiere a una cadena monovalente lineal o ramificada de uno a dieciocho átomos de carbono, tales como butilo, octilo, 2-metildodecil y similares.

25 En la presente invención el término "alquilo C₁-C₁₈ sustituido" se refiere a una cadena alquilo C₁-C₁₈ como se ha descrito anteriormente, donde uno o más átomos de hidrógeno en la cadena de alquilo se sustituyen con grupos monovalentes, tales como haluro, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, alquiltio, haloalquiltio, alquilamino, alcanilo, ciano, nitro y similares.

30

En la presente invención el término "alquenilo C₂-C₁₈" se refiere a una cadena monovalente lineal o ramificada de dos a dieciocho átomos de carbono que contienen uno o más dobles enlaces, por ejemplo, etenilo, 2-propenilo, 3-metil-3-butenil metilo y

similares.

En la presente invención el término "alquenilo C₁-C₁₈ sustituido" se refiere a un alquenilo C₁-C₁₈, tal como se describe anteriormente, donde uno o más átomos de hidrógeno en la cadena de alquímica se sustituyen con grupos monovalentes, tales como halo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, alquiltio, haloalquiltio, alquilamino, alcanoilo, ciano, nitro y similares.

En la presente invención el término "alquinilo C₂-C₁₈" se refiere a una cadena monovalente lineal o ramificada de dos a dieciocho átomos de carbono que contiene uno o más triples enlaces, por ejemplo, etinilo, 2-propinilo, 3-metil-3-butinilo metilo y similares.

En la presente invención el término "alquinilo C₁-C₁₈ sustituido" se refiere a alquinilo C₁-C₁₈, tal como se describe en el párrafo anterior, donde uno o más átomos de hidrógeno en la cadena de alquímica se sustituyen con grupos monovalentes, tales como halo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, alquiltio, haloalquiltio, alquilamino, alcanoilo, ciano, nitro y similares.

En la presente invención el término "cicloalquilo C₂-C₈" se refiere a una cadena monovalente lineal de dos a ocho átomos de carbono que forman una estructura cíclica, tales como ciclopropilo, ciclohexilmetil, α -metil-2-metilciclopentilmetil y similares.

En la presente invención el término "cicloalquenilo C₃-C₈" se refiere a una cadena monovalente de tres a ocho átomos de carbono que contiene uno o más dobles enlaces que forman una estructura cíclica, tales como 2-ciclopropiletetil, ciclohex-2-enilmetil, α -metil-5-metilciclopent-2-enilmetil y similares.

En la presente invención el término "arilo" se refiere a un radical aromático cíclico como fenilo, naftilo, piridilo y similares, que pueden contener opcionalmente uno o más heteroátomos, tales como oxígeno, nitrógeno y azufre.

En la presente invención el término "arilo sustituido" se refiere al radical arilo descrito anteriormente, en donde de uno a tres átomos de hidrógeno del arilo están sustituidos con grupos monovalentes, tales como haluro, alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, alquiltio, haloalquiltio, alquilamino, alcanoilo, ciano, nitro y similares.

5

En la presente invención el término "halo" se refiere a uno o más halógenos sustituyentes que pertenecen al grupo formado por flúor, cloro, bromo y yodo.

En la presente invención el término "alcoxi" se refiere a una cadena monovalente lineal o ramificada de átomos de carbono y oxígeno, tales como metoxi, butoxi, 2,4-dimetilbutoxi y similares.

10

En la presente invención el término "alquiltio" se refiere a una cadena monovalente lineal o ramificada de átomos de carbono y azufre, tales como metiltio, butiltio, 2,4-dimetilbutiltio y similares.

15

En la presente invención el término "alquilamino" se refiere a uno o dos grupos alquilo independientes, siendo cada uno de ellos una cadena monovalente lineal o ramificada de átomos de carbono y nitrógeno, tales como metilamino, dibutilamino, N-(2,4-dimetilbutil)-N-metilamino y similares.

20

En la presente invención el término "alcanoilo" se refiere a una cadena monovalente lineal o ramificada de átomos de carbono y un grupo carbonilo, tales como acetilo, butanoilo, 2,4-dimetilbutanoil y similares.

25

Se apreciará que los términos anteriores pueden ser combinados resultando nuevas estructuras químicas. Por lo tanto, "haloalquilo" se refiere a un alquilo, tal y como se definió anteriormente, sustituido con un grupo halógeno, definido también anteriormente, por ejemplo, trifluorometilo, 2,2-difluoro-1-bromoetilo, 3,3,3,2,1,1-heptafluoro-2-trifluorometilpropil y similares.

30

Entre los aniones carboxilatos se incluyen los alquilcarboxilatos, tales como acetato, los alquilcarboxilatos sustituidos, tales como lactato y los haloalquilcarboxilatos, tales como trifluoroacetato y similares.

Entre los aniones carbonato, se incluyen los alquilcarbonatos tales como metilcarbonatos y alquilcarbonatos sustituidos.

5 Entre los aniones sulfonato se incluyen los sulfonatos de alquilo tales como el mesilato, los haloalquilsulfonatos, tales como triflato y nonaflato, y los sulfonatos de arilo tales como tosilato, mesilato y similares.

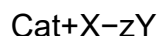
10 Entre los aniones sulfonimidadas se incluyen las sulfonimidadas mono-o disustituidos, tales como metanosulfonimida y bisetanosulfonimida, y sulfonimidadas halogenadas, tales como bis trifluorometanosulfonimida, las arilsulfonimidadas, tales como bis (4-metoxibenceno) sulfonamida y similares.

15 Entre los aniones fosfonato se incluyen los alquifosfonatos, como terc-butilfosfonato, los arilfosfonatos, tales como 3,4-diclorofenilfosfonato y similares.

20 Son ilustrativos de tales compuestos el cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-butil-3-etilimidazolio, cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-metil-3-propilimidazolio, cloruro de 1-metil-3-hexilimidazolio, cloruro de 1-metil-3-octilimidazolio, cloruro de 1-metil-3-decilimidazolio, cloruro de 1-metil-3-dodecilimidazolio, cloruro de 1-metil-3-hexadecilimidazolio, cloruro de 1-metil- 3-octadecilimidazolio, bromuro de 1-etilpiridinio, cloruro de 1-etilpiridinio, cloruro de 1-butil piridinio, bromuro de 1-bencilpiridinio, tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio, yoduro de 1-butil-3-metilimidazolio, nitrato de 1-butil-3- metilimidazolio, tetrafluoroborato de 1-etil-3-
25 metilimidazolio, bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio, yoduro de 1-etil-3-metilimidazolio, nitrato de 1-etil-3-metilimidazolio, tetrafluoroborato de 1-butil piridinio, bromuro de 1-butil piridinio, yoduro de 1-butil piridinio, nitrato de 1-butil piridinio, hexafluorofosfato de 1-butilimidazolio, tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio, etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio, triflato de 1-butil-3-metilimidazolio, acetato de 1-butil-3-
30 metilimidazolio, trifluoroacetato de 1-butil-3-metilimidazolio y trifluoroacetato de 1-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometanosulfonimida). De manera particular cloruro de metiltrioctilamonio.

Los IL de la presente invención se pueden preparar por cualquiera de los métodos de preparación descritos en la bibliografía científica, tales como metátesis con una sal de haluro y mediante reacciones de neutralización ácido-base.

- 5 En una realización preferente, los DES usados en la presente invención son compuestos cuya fórmula general es:



donde:

Cat⁺ es seleccionado entre un catión amonio, fosfonio o catión sulfonio;

- 10 X es seleccionado entre bases de Lewis, generalmente un anión haluro;

Y es seleccionado entre un ácido de Lewis o Brønsted;

z se refiere al número de moléculas Y que conforman el DES y está comprendido entre 0,01 y 100. Más preferentemente entre 0,1 y 10.

- 15 En base a la fórmula general, los DES se pueden clasificar en 4 tipos que pueden ser aplicados en la presente invención y que se detallan a continuación:

- Tipo I, cuya fórmula general es $\text{Cat}^+\text{X}^-\text{zMCl}_x$ donde M incluye a Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In, Ag, Cu, Li, Cd, Zn, La, Y, y Sn.
- 20 • Tipo II, cuya fórmula general es $\text{Cat}^+\text{X}^-\text{zMCl}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ donde M incluye a Cr, Co, Cu, Ni y Fe.
- Tipo III, cuya fórmula general es $\text{Cat}^+\text{X}^-\text{zRZ}$ donde RZ es un donador de enlaces de hidrógeno, tales como amidas, ácidos carboxílicos de 1 a diez átomos de carbono lineales o ramificados y alcoholes de 1 a diez átomos de carbono lineales o ramificados, así Z puede incluir a CONH_2 , COOH y OH .
- 25 • Tipo IV, cuya fórmula general es $\text{MCl}_x \cdot \text{RZ} = \text{MCl}_{x-1} \cdot \text{RZ} + \text{MCl}_{x+1}$ donde M incluye a Al y Zn y donde RZ es un donador de enlaces de hidrógeno, tales como amidas y alcoholes, así Z puede incluir a CONH_2 y OH .

- 30 En una realización preferente, el polímero orgánico no perfluorado se selecciona entre:

- i) Cloruro de Polivinilo (PVC);
- ii) Poliestireno (PS);

- iii) Acetato de celulosa (CA);
- iv) Acetato propionato de celulosa (CAP);
- v) Acetato butirato de celulosa (CAB);
- vi) Poli(Butilén Adipato-co-Tereftalato) (PBAT);
- 5 vii) Polietersolfona (PES);
- viii) Polipropileno (PP);
- ix) Polióxido de etileno (PEO);
- x) Poli(metil metacrilato) (PMMA)
- xi) Poli(butil metacrilato-co-metil metacrilato) (PBMMMA);
- 10 xii) Poli(metil metacrilato-co-ácido metacrílico) (PMMAM);
- xiii) Poliuretano (PU);
- xiv) Ácido Poliacrílico (PAA);
- xv) Polietilmetacrilato (PEMA)

y por otra parte polímeros conductores, tales como la polianilina (PANI), polipirroles y
15 politiofenos. El uso de polímeros conductores es de gran interés, debido a su bajo
coste, su alta conductividad y su buen comportamiento redox.

Preferentemente el porcentaje en peso de líquido iónico y/o DES respecto a polímero
orgánico no perfluorado está en un rango comprendido entre el 30% y el 80%;
20 preferentemente entre el 50% y el 70%.

De manera preferente la pirolisis o calcinación se llevan a cabo durante un rango
comprendido entre las 4 horas y las 12 horas.

25 De manera preferente la mezcla también se puede verter directamente sobre una capa
de difusión, tal y como una tela de carbono, obteniendo en este caso una membrana
ensamblada al electrodo (MEA).

De manera preferente la membrana se puede formar también sobre una tela de
30 carbono conductora o cualquier otro material conductor.

En una realización preferente, se pueden emplear nanopartículas de naturaleza
orgánica, inorgánica, metales y/o mezcla de las anteriores. El empleo de

nanopartículas permite aumentar la estabilidad química, mecánica y la conductividad iónica de estos materiales.

De manera preferente el uso de la membrana catalítica está ensamblada a un electrodo.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

FIG 1. Dibujo de la membrana con partículas de óxido metálico ocluidas.

10 FIG 2. Esquema sobre las partes de una pila de combustible de hidrógeno (PCH) o electrolizador de agua para la producción de hidrógeno (EH).

FIG 3. Curvas de potencia para una MFC que contiene la membrana con un 70% de [MTOA⁺][Cl⁻] y 30% PVC y un óxido de Cu y Co ocluido (●) y catalizador de platino y membrana de Nafion (■).

15 FIG 4. Curvas de potencia para una MFC que contiene la membrana con un 70% de [P14,14,14,1⁺][TOS⁻] y - 30% de acetato de celulosa y porfirina de cobalto (II)

FIG 5. Curvas de potencia para una MFC que contiene la membrana con un 60% del disolvente eutéctico Lactato de Colina - 40% de acetato de celulosa y un óxido mixto de Cu y Co en una pila de combustible microbiana de una sola cámara.

20

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

Ejemplo 1

25 Preparación de una membrana de composición 70% [MTOA⁺][Cl⁻] - 30% de PVC y un óxido mixto de Cu y Co obtenido mediante calcinación

Para la preparación de los óxidos mixtos se partió de los correspondientes cloruros metálicos en una proporción 9:1 molar CoCl₂/CuCl₂. Las cantidades correspondientes se mezclaron en agua destilada hasta alcanzar la disolución homogénea. Posteriormente, obtuvo los coprecipitados de los hidróxidos de cobalto y cobre mediante la adición de NaOH 5M hasta alcanzar pH 13, agitándose la mezcla durante 7 horas a 25 °C. Los hidróxidos correspondientes se separaron del sobrenadante mediante centrifugación durante 15 minutos a 2500 r.p.m. y tras retirar el

30

sobrenadante se secaron a 60 °C durante 8 horas. 10 mg de los hidróxidos formados se mezclaron con 210 mg del líquido iónico cloruro de metiltriocilamonio ([MTOA⁺][Cl⁻]) y se calienta a 200 °C durante 8 horas en condiciones oxidantes para producir los óxidos metálicos. La mezcla de óxidos resultantes y el líquido iónico se mezcló con 5 90 mg de cloruro de polivinilo (PVC). A la mezcla se le añadió 3 ml de tetrahidrofurano (THF) para facilitar la codisolución del ([MTOA⁺][Cl⁻]) y PVC. Toda la mezcla se añadió sobre un anillo de vidrio de 28 mm de diámetro interior y 30 mm de altura. La membrana se obtuvo por evaporación del THF, mediante “casting”, a temperatura ambiente durante 24 horas. La membrana con el óxido mixto inmovilizado se muestra 10 en las Figura 1 y 2. La membrana se formó sobre una tela de carbono conductor, para lo cual se colocó en un anillo de vidrio sobre dicho material en el proceso de casting del ionogel.

Ejemplo 2

15 Empleo del ionogel de composición 70% [MTOA⁺][Cl⁻] - 30% PVC y 10 mg de óxidos mixtos de Co y Cu como membranas catalíticas en pilas de combustible microbianas de una sola cámara.

20 La membrana catalítica empleada es la que se preparó según el método descrito en el ejemplo 1.

Las pilas de combustible microbianas de una sola cámara se construyeron con dos frascos de vidrio encamisados de 250mL (Schott Duran[®], Alemania), modificados con una brida cilíndrica. Las camisas tienen una capacidad de 150 mL y por ellas circula 25 un líquido termostático que controla la temperatura del reactor a 30°C. El combustible añadido en el frasco de vidrio o “cámara anódica” consiste en 200mL de aguas residuales procedentes de las aguas de entrada de una EDAR de una granja con una DQO de 2540 mg L⁻¹. Todos los experimentos analizados se realizan en modo batch, 30 siendo las aguas residuales el único combustible y fuente de microorganismos. El ánodo de la cámara anódica consistió en 100 gramos de gránulos de grafito de 2 mm de diámetro y una varilla de grafito de 3,18 mm de diámetro, que sirve para conectar con el terminal de cátodo a través de una resistencia de 1 kΩ. En la brida cilíndrica de

vidrio se colocó la membrana con el catalizador inmovilizado (formado sobre una tela de carbono conductora) que actúa al mismo tiempo de PEM y de cátodo. El conjunto se fijó sobre la brida circular empleando una pinza redonda. El mismo experimento se realizó en un sistema compuesto por una membrana de Nafion y Pt como catalizador, como un ejemplo comparativo de la invención. El Nafion fue activado antes de su uso y el Pt se pulverizó sobre una tela de carbono hasta conseguir una dispersión de 0,5 mg/cm².

En la figura 4 se muestra la curva de potencia para una MFC que contiene la membrana de la invención, de líquido iónico y el catalizador basado en óxidos metálicos de Co y Cu ocluidos (círculos) y para la membrana de Nafion y el catalizador de platino (cuadrados). La potencia máxima para la membrana catalítica preparada según el procedimiento de esta invención, presenta una potencia máxima de 118mW/m² y la potencia máxima obtenida mediante el sistema que empleó el catalizador de platino y la membrana de Nafion fue 183mW/m². También es de destacar que el ionogel no presente problemas de ensuciamiento microbiano por lo que se puede considerar que tiene propiedades “*antifouling*”. En cuanto a la depuración de las aguas se alcanza una reducción de la DQO del 50% a las 96h en nuestro sistema y 55% a las 96h para el catalizador de platino y la membrana de Nafion.

Ejemplo 3

Preparación de una membrana de composición 60 % [P14,14,14,1⁺][TOS⁻] - 40% de acetato de celulosa y porfirina de cobalto (II) pirolizada.

Para ello 20 mg de porfirina de cobalto (II) se mezclaron con 210 mg del líquido iónico tosilato de tritetradecil metil ([P14,14,14,1⁺][TOS⁻]). La mezcla se sometió a pirolisis a 200°C. La temperatura afecta solo a la porfirina de cobalto debido a la estabilidad del líquido iónico a la temperatura. La mezcla pirolizada se combina con 90 mg de acetato de celulosa (CA) y 3 ml de tetrahidrofurano (THF) para facilitar la codisolución. Toda la mezcla se añadió sobre un anillo de vidrio de 28 mm de diámetro interior y 30 mm de altura. La membrana se obtuvo por evaporación del THF, mediante “casting”, a

temperatura ambiente durante 24 horas.

Ejemplo 4

- 5 Empleo del ionogel de composición 70% [P14,14,14,1⁺][TOS⁻] - 30% de acetato de celulosa y porfirina de cobalto (II) como membranas catalíticas en pilas de combustible microbianas de una sola cámara.

10 El procedimiento que se siguió para su síntesis fue el mismo que el descrito en el ejemplo 3.

Las pilas de combustible microbianas de una sola cámara se construyeron con dos frascos de vidrio encamisados de 250mL (Schott Duran[®], Alemania), modificados con una brida cilíndrica. Los experimentos se realizaron a 30°C. El combustible añadido en el frasco de vidrio o “cámara anódica” consistió en 200mL aguas residuales procedentes de las aguas de entrada de una EDAR de una granja con una DQO de 2540 mg L⁻¹. El ánodo de la cámara anódica consistió en 100 gramos de gránulos de grafito de 2 mm de diámetro y una varilla de grafito de 3,18 mm de diámetro, que sirve para conectar con el terminal de cátodo a través de una resistencia de 1 kΩ. En la brida cilíndrica de vidrio se colocó el ionogel, formado por 70% [P14,14,14,1⁺][TOS⁻] - 30% de acetato de celulosa y porfirina de cobalto (II), sobre una tela de carbono conductora. La membrana actúa al mismo tiempo de PEM y de cátodo. El conjunto se fija sobre la brida circular empleando una pinza redonda.

25 En la figura 5 se muestra la curva de potencia para una MFC que contiene la membrana formada por [P14,14,14,1⁺][TOS⁻] - 30% de acetato de celulosa y porfirina de cobalto (II). El sistema rindió una potencia máxima de 109 mW/m². Durante el tiempo del ensayo no se observaron problemas de ensuciamiento microbiano por lo que se puede considerar que tiene propiedades “*antifouling*”. En cuanto a la depuración de las aguas se alcanza una reducción de la DQO del 49% a las 96h.

Ejemplo 5

Preparación de una membrana de composición 60% del disolvente eutéctico Lactato

de Colina - 40% de acetato de celulosa y un óxido mixto de Cu y Co.

5 Para la preparación de los óxidos mixtos se partió de los correspondientes cloruros metálicos en una proporción 9:1 molar $\text{CoCl}_2/\text{CuCl}_2$ y se sigue la metodología comentada en el ejemplo 1. El lactato de colina se obtiene mediante mezcla de cloruro de colina y ácido láctico en proporción 1:2 y su posterior calentamiento a 200 °C. La disolución entre el disolvente eutéctico y el polímero orgánico no perfluorado se consiguió añadiendo 3 ml de tetrahidrofurano (THF). Toda la mezcla se añadió sobre un anillo de vidrio de 28 mm de diámetro interior y 30 mm de altura. La membraba se 10 obtuvo por evaporación del THF, mediante "casting", a temperatura ambiente durante 24 horas.

Ejemplo 6

15 Empleo de la membrana obtenida con un 60% del disolvente eutéctico lactato de Colina - 40% de acetato de celulosa y un óxido mixto de Cu y Co en una pila de combustible microbiana de una sola cámara.

20 La membrana catalítica empleada es la que se preparó según el método descrito en el ejemplo 5 y se testó como membrana de intercambio protónico con propiedades catalíticas en una pila de combustible microbiana de una sola cámara o cátodo al aire, tal y como se describe en el ejemplo 1. Los resultados alcanzados en cuanto a potencia generados se muestran en la figura 6.

25 Presenta una potencia máxima de $125\text{mW}/\text{m}^2$. También es de destacar que el no presentó problemas de ensuciamiento microbiano por lo que se pueden considerar que tiene propiedades "*antifouling*". En cuanto a la depuración de las aguas se alcanza una reducción de la DQO del 53% a las 96h.

30

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de membranas catalíticas de intercambio protónico caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
 - 5 a) mezclar al menos un compuesto metálico; seleccionado entre compuestos nitrogenados coordinados a metales, metales coordinados a polímeros conductores y sales metálicas seleccionadas entre nitrato, acetato, citrato, cloruro, fluoruro, bromuro, yoduro, sulfatos, hidróxidos, carbonatos y mezclas de estas sales; precursor de un catalizador de reacciones de síntesis de H₂O a
10 partir de oxígeno e hidrogeno y de ruptura de H₂O para generar hidrógeno y oxígeno, con al menos un líquido iónico y/o un disolvente eutéctico profundo, donde el metal del compuesto metálico no es ni Au, ni Pt, ni Rh, ni Ru, ni Ir, ni Os, ni Pd;
 - b) activar el catalizador mediante una etapa de calcinación y/o pirolisis a una
15 temperatura entre 100°C a 500°C de la mezcla obtenida en la etapa a);
 - c) mezclar el producto obtenido en la etapa anterior con un polímero orgánico no perfluorado añadiendo un codisolvente para facilitar la disolución;
 - d) verter la mezcla anterior sobre una superficie para permitir la evaporación del codisolvente y la formación de la membrana con el catalizador ocluido.
- 20 2. Procedimiento de obtención de una membrana catalítica según reivindicación 1^a caracterizado porque la proporción líquido iónico y/o disolvente eutéctico profundo respecto al polímero orgánico no perfluorado está en un rango comprendido entre el 30% y el 80%.
- 25 3. Procedimiento de obtención de una membrana catalítica según alguna de las reivindicaciones 1 a 2 caracterizado porque la relación entre precursor del catalizador y el líquido iónico y/o disolvente eutéctico profundo está en un rango entre el 0,01%p/p y el 5% p/p.
- 30 4. Procedimiento de obtención de una membrana catalítica según alguna de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque el codisolvente orgánico es tetrahidrofurano.

5. Procedimiento de obtención de una membrana catalítica según alguna de las reivindicaciones 1 a 4 donde los líquidos iónicos se eligen entre heterociclos aromáticos y cuaternarios de 5 y 6 miembros, heterociclos no aromáticos de 5 y 6 miembros, sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario y sales de sulfonio ternario.
6. Procedimiento de obtención de una membrana catalítica según alguna de las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado porque los disolventes eutécticos profundos se seleccionan entre aquellos de fórmula general:
- 10 Cat^+X-zY
 donde:
 Cat⁺ es un catión amonio, fosfonio o catión sulfonio;
 X es una base de Lewis;
 Y un ácido de Lewis o Brønsted;
- 15 z se refiere al número de moléculas Y.
7. Procedimiento de obtención de una membrana catalítica según alguna de las reivindicaciones 1 a 6 caracterizado porque los polímeros orgánicos se seleccionan entre cloruro de polivinilo, poliestireno, acetato de celulosa, acetato propionato de celulosa, acetato butirato de celulosa, poli(butilén adipato-co-tereftalato), polietersolfona, polipropileno, polióxido de etileno, poli(metilmetacrilato), poli(butilmetacrilato-co-metil metacrilato), poli(metilmetacrilato-co-ácido metacrílico), poliuretano, ácido poliacrílico o polietilmetacrilato.
- 20
8. Membrana catalítica obtenible de acuerdo con el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1-7.
- 25
9. Uso de la membrana catalítica definida en la reivindicación 8 en dispositivos que empleen membranas de intercambio protónico.
- 30
10. Uso de la membrana catalítica definida en la reivindicación 8 en pilas de combustible.

11. Uso de la membrana catalítica definida en la reivindicación 8 según la reivindicación 10 donde la membrana está ensamblada al electrodo.
- 5 12. Uso de la membrana definida en la reivindicación 8 en electrolizadores de agua para la producción de hidrógeno.
13. Una pila de combustible de hidrógeno (PCH) que comprende la membrana según la reivindicación 8.
- 10 14. Electrolizador para la producción de hidrógeno (EH) que comprende la membrana según la reivindicación 8.

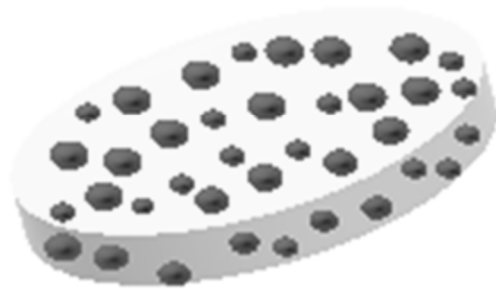


Figura 1

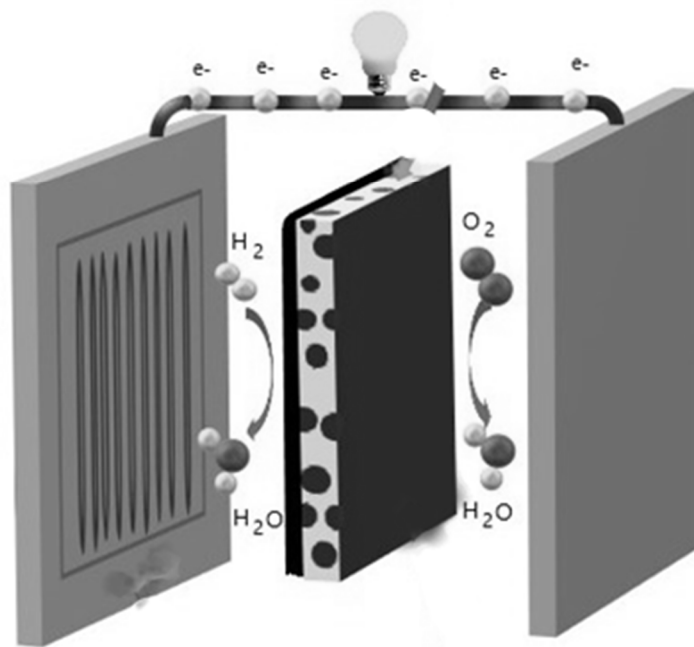


Figura 2

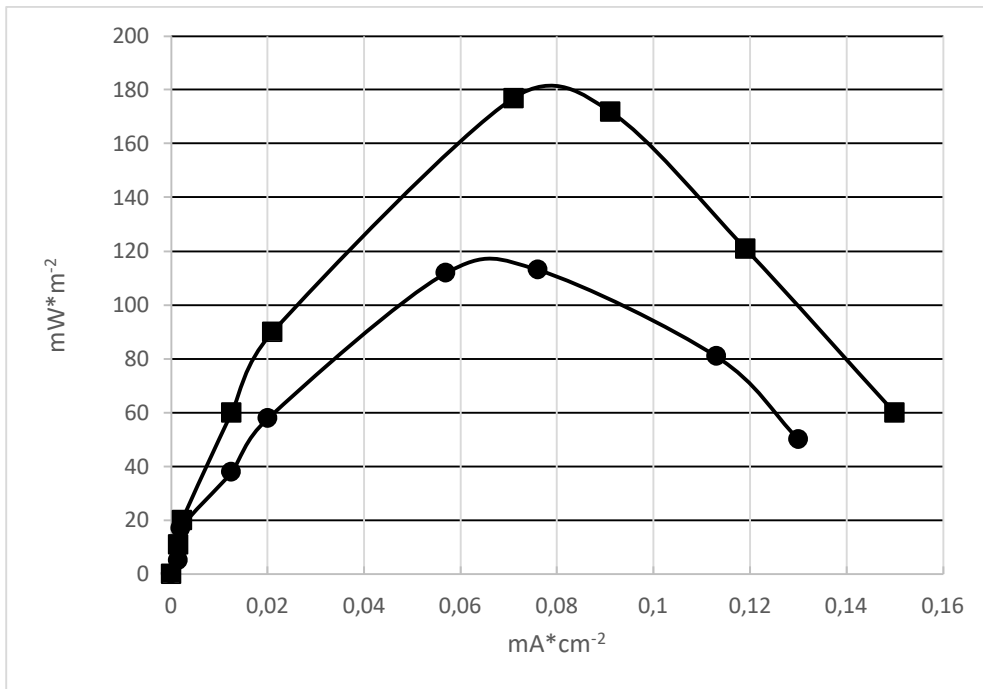


Figura 3

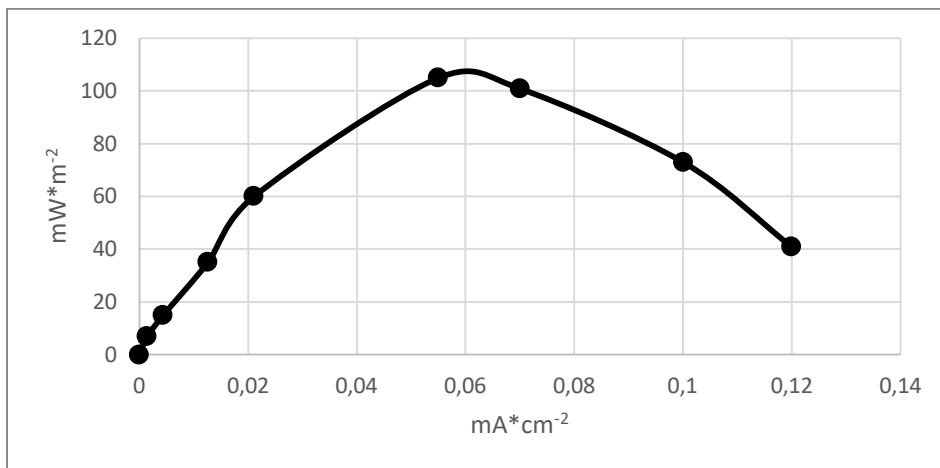


Figura 4

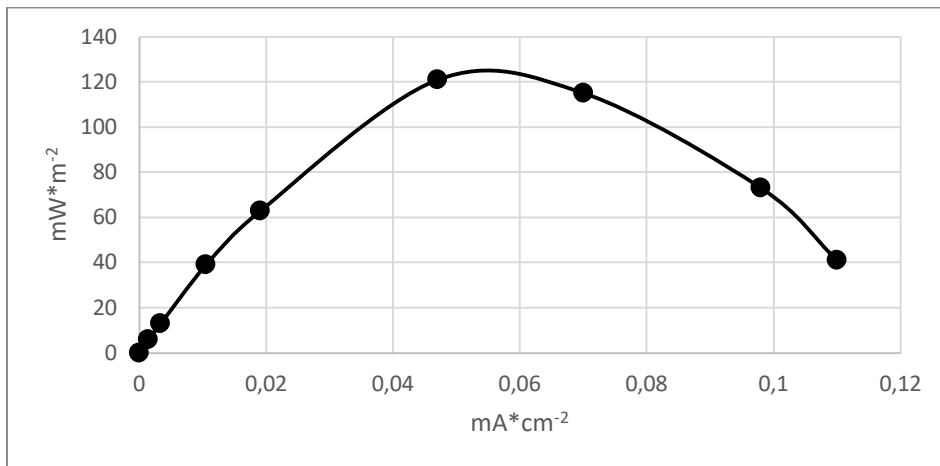


Figura 5