

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 258**

51 Int. Cl.:

C01B 3/22 (2006.01)
C01B 31/20 (2006.01)
B01J 31/18 (2006.01)
B01J 31/02 (2006.01)
B01J 31/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2007 E 07826768 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015 EP 2086873**

54 Título: **Producción de hidrógeno a partir de ácido fórmico**

30 Prioridad:

18.10.2006 EP 06122534

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

18.06.2015

73 Titular/es:

**ECOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE
LAUSANNE (EPFL) (100.0%)
EPFL-TTO, EPFL Innovation Park J
1015 Lausanne, CH**

72 Inventor/es:

**LAURENCZY, GABOR;
FELLAY, CÉLINE y
DYSON, PAUL**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 538 258 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Producción de hidrógeno a partir de ácido fórmico

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un método de producción de gas de hidrógeno y dióxido de carbono a partir de ácido fórmico, y a un método de producción de energía.

Técnica anterior y problema subyacente de la invención

10 El gas de hidrógeno, H₂, es una fuente versátil de energía y un material de partida importante para muchas reacciones químicas. Por lo tanto, la producción de hidrógeno es una industria de gran tamaño y en crecimiento, que ha producido globalmente aproximadamente 50 millones de toneladas en 2004. Como fuente de energía, por ejemplo, puede usarse en células de combustible, motores de combustión y reactores químicos para producir energía en forma de energía eléctrica, energía cinética, y/o calor, por solo mencionar algunas. Es para estas muchas aplicaciones que el gas de hidrógeno se ha reconocido como un vehículo primario que conecta una multitud de fuentes de energía con los diversos usos finales (informe del Departamento de Energía de EE.UU. 2003).

15 La gran importancia del gas de hidrógeno puede ilustrarse en el ejemplo de la celda de combustible de hidrógeno. Aunque la electrolisis del agua da H₂ muy puro, el gas de hidrógeno producido tradicionalmente a menudo contiene monóxido de carbono, que es perjudicial para el catalizador en las células de combustible. Esto indica cómo de importante es proporcionar un proceso para producir gas de hidrógeno con alta pureza localmente, que no comprenda contaminación por CO.

20 Adicionalmente, el gas de hidrógeno es extremadamente volátil. Como consecuencia, el gas de hidrógeno se almacena a alta presión o baja temperatura en depósitos de gas fabricados de acero, cuyo peso supera en mucho el peso del gas de hidrógeno almacenado en su interior.

El gas de hidrógeno reacciona violentamente con el oxígeno en un amplio intervalo de concentraciones, haciendo peligroso el almacenamiento de grandes cantidades de hidrógeno.

25 Dada la dificultad para almacenar el gas de hidrógeno volátil, es un objetivo particular proporcionar un proceso de preparación de gas de hidrógeno *in situ*, en otras palabras, instantáneamente tras la demanda de un dispositivo o proceso seleccionado que consume hidrógeno. Por ejemplo, sería ventajoso proporcionar un vehículo que comprenda una celda de combustible de hidrógeno o un motor de combustión impulsado por hidrógeno, estando propulsado el vehículo por la energía generada en una reacción que consume gas de hidrógeno. Preferiblemente, un vehículo de este tipo no requiere un depósito pesado y peligroso para el almacenamiento de gas de hidrógeno.

30 En general, la presente invención pretende proporcionar gas de hidrógeno de una manera eficiente y económica y, si fuera necesario, a alta presión, en reactores adecuado para uso directo en un proceso o dispositivo que consume hidrógeno.

35 En el documento JP 2005-289742 se describe un método para producir gas de hidrógeno y dióxido de carbono a partir de ácido fórmico. Sin embargo, la reacción se realiza a temperaturas en el intervalo de 250-600°C y, por lo tanto, no es muy práctica.

El documento US 4.597.363 describe un método de producción de gas de hidrógeno para una celda de combustible por conversión de ácido oxálico en ácido fórmico, seguido de formación de gas de hidrógeno y dióxido de carbono a partir de ácido fórmico a temperaturas elevadas.

40 En ambos documentos de la técnica anterior, el gas de hidrógeno se obtiene a una baja velocidad de conversión, temperaturas relativamente altas y a una presión de gas baja. Un objetivo de la presente invención es, proporcionar un método para producir gas de hidrógeno a mayores velocidades de reacción, temperaturas en el intervalo de 30 - 180°C y a una presiones de gas deseada/muy alta.

45 Istvan Józszai y Ferenc Joó "Hydrogenation of aqueous mixtures of calcium carbonate and carbon dioxide using a water-soluble rhodium(I)-tertiary phosphine complex catalyst" Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 224 (2004) 87-91, describen un método en el que se obtiene formiato de calcio a partir de carbonato de calcio en una fase gas que contiene tanto H₂ como CO₂. Asimismo, se informó de la descomposición de Ca(HCOO)₂ para dar H₂ y CO₂ con ayuda del mismo catalizador. De nuevo, solo se obtuvieron bajas velocidades de conversión y bajas presiones de gas.

50 Jenner et al, Journal of Molecular Catalysis, 64 (1991) 337-347, describen la descomposición del ácido fórmico, más precisamente del formiato de metilo en una disolución acuosa, en hidrógeno, dióxido de carbono y monóxido de carbono (1%). En esta reacción, se produce CO en una etapa intermedia, lo que explica su presencia en los productos finales. Como catalizadores, se describen Ru₃(CO)₁₂ y tributilfosfina. Adicionalmente, no se añade sal formiato a la mezcla de reacción. A la vista de este documento, un objetivo de la presente invención es evitar las impurezas de CO en el lado del producto, usar ácido fórmico como fuente de H₂ y CO₂, evitar la formación de

metanol como subproducto y poder realizar la reacción a menores temperaturas aún con una eficiencia de conversión y velocidad altas.

5 R. Laine et al., Journal of American Chemical Society, 99(1) (1977) p. 252-253, describen el uso de un catalizador de rutenio carbonilo en una reacción de desplazamiento agua gas realizada en etoxietanol como disolvente muy diluido. Se informa de una conversión relativamente lenta de ácido fórmico o formiato a gas de hidrógeno y CO₂ en el mismo sistema (la semivida del ácido fórmico es de aproximadamente 300 s). La disolución de etoxietanol muy diluida, con una razón molar de KOH/HCOOH mayor que 1,5 (moles/mol), hace a esta reacción inadecuada para aplicaciones prácticas.

10 Khai et al., Journal of organometallic chemistry, 309 (1986) p. C63-C66 describen la reducción de compuestos nitro- y halo aromáticos en presencia de ácido fórmico, descomponiéndose este último en el transcurso de la reacción. La reacción tiene lugar en disolventes orgánicos (THF, benceno, DMF) y en presencia de un catalizador de trifenil rutenio insoluble en agua. La reducción de los compuestos nitro- y halo aromáticos no es asunto de la presente invención.

15 King et al., Inorganica Chimica Acta, 237 (1-2) (1995), p. 65-69, informan de la descomposición de ácido fórmico en un sistema que comprende una disolución acuosa de rodio (III) y NO²⁻. En esta reacción, se usa NO²⁻ y se convierte en N₂O. El catalizador se desactiva rápidamente durante la reacción en Rh metálico insoluble. La presente invención tiene el objetivo de convertir el ácido fórmico en hidrógeno de una manera continua con reciclado del catalizador. Adicionalmente, no se desean otros productos específicos.

20 Gao et al., J. Chem. Soc., (2000), p. 3212-3217 y Chem. Comm. (1998), 2365-2366, describen la interconversión de ácido fórmico y H₂ / CO₂ en una disolución de acetona en presencia de un catalizador de rutenio binuclear que comprende dos ligandos de bis-(difenil fosfina)metano. Usan un sistema y catalizador sensibles a aire/oxígeno, que libera CO durante la activación. La acetona es un disolvente volátil e inflamable.

25 El documento FR 1228452 describe la descomposición de ácido fórmico en mezclas que comprenden otros ácidos alifáticos con ayuda de un catalizador que comprende un metal tal como platino unido sobre carbono activado. La reacción tiene lugar lentamente y las eficiencias de conversión son de aproximadamente un 80-90%. La presente invención tiene el objetivo de realizar la conversión de ácido fórmico en ausencia de otros ácidos alifáticos y a mayores eficiencias de conversión.

30 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un método de producción de gas de hidrógeno a una mayor velocidad y a una alta eficiencia de conversión. Otro objetivo es producir gas de hidrógeno a mayores presiones. Idealmente, se produce el gas de hidrógeno a las presiones parciales de H₂ deseadas de hasta 600 bar o mayores.

En particular, un objetivo es producir hidrógeno *in situ*, a una alta velocidad deseada para alimentar a un dispositivo que consume hidrógeno, por ejemplo una celda de combustible o motor de combustión, o un proceso que consume hidrógeno directamente, en una cantidad correspondiente al gas de hidrógeno que se va a usar.

Compendio de la invención

35 Los inventores de la presente invención proporcionaron un método para producir gas de hidrógeno a partir de ácido fórmico, método que satisface los objetivos analizados anteriormente y que resuelve los problemas de la técnica anterior.

40 En un primer aspecto, la presente invención proporciona un método de producción de gas de hidrógeno y dióxido de carbono en una reacción química a partir de ácido fórmico (HCOOH), realizándose dicha reacción en una disolución acuosa; a una temperatura en el intervalo de 20 - 200°C; en presencia de una sal formiato añadida, y en presencia de un catalizador, comprendiendo dicho catalizador un complejo de fórmula general (I):



en la que,

M es un metal seleccionado de Ru, Rh, Ir, Pt, Pd, y Os, preferiblemente Ru;

45 n está en el intervalo de 1-4;

L es un carbeno, o un ligando que comprende al menos un átomo de fósforo, estando dicho átomo de fósforo unido mediante un enlace complejo a dicho metal, comprendiendo adicionalmente el ligando de fósforo al menos un grupo aromático y un grupo hidrófilo, en el que,

si n > 1, cada L puede ser diferente de otro L;

50 en el que el complejo de fórmula (I) opcionalmente comprende otros ligandos y se proporciona en forma de una sal o es neutro.

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un método de producción de energía, comprendiendo el método las etapas de producir gas de hidrógeno de acuerdo con la invención; dirigir el gas de hidrógeno a un proceso y/o dispositivo capaz de producir energía usando gas de hidrógeno; y producir energía usando el gas de hidrógeno.

- 5 En otra realización, la presente invención proporciona el método de producción de gas de hidrógeno y dióxido de carbono en una reacción química catalizada a partir de ácido fórmico, realizándose dicha reacción en un medio acuoso. Preferiblemente, la reacción se realiza a un pH en el intervalo de 0-7, 1,5-5, más preferiblemente 2,5-4,5,

10 En una realización más, la presente invención proporciona un método de producción de gas de hidrógeno y dióxido de carbono en una reacción química a partir de ácido fórmico, realizándose dicha reacción a una presión de gas total en el intervalo de 1 - 1200 bar, o mayor.

En una realización, la presente invención proporciona el método de producción de gas de hidrógeno y dióxido de carbono en una reacción química catalizada a partir de ácido fórmico, realizándose dicha reacción a una presión parcial de H₂ en el intervalo de 0,5 - 600 bar, o mayor.

15 En otra realización, la presente invención proporciona el método de producción de gas de hidrógeno y dióxido de carbono en una reacción química catalizada a partir de ácido fórmico, realizándose dicha reacción en presencia de una sal formiato.

20 En una realización, la presente invención proporciona el método de producción de gas de hidrógeno y dióxido de carbono en una reacción química catalizada a partir de ácido fórmico, produciéndose dicho gas de hidrógeno en una cantidad controlada y/o a una presión de gas de acuerdo con la reacción química catalizada de la presente invención.

En otra realización, la presente invención proporciona un método de producción de energía, comprendiendo el método las etapas de:

- producir gas de hidrógeno de acuerdo con la invención;
- opcionalmente, separar el gas de hidrógeno del dióxido de carbono;
- 25 - dirigir el gas de hidrógeno a un proceso y/o dispositivo capaz de producir energía usando gas de hidrógeno; y,
- producir energía usando el gas de hidrógeno.

30 En una realización adicional, la presente invención se refiere a un método de producción de un gas que comprende gas de hidrógeno y que está libre de monóxido de carbono (CO), en el que la reacción química catalizada se realiza a una temperatura en el intervalo de 15-220°C.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un método para proporcionar gas de hidrógeno como un reactivo en una reacción química específica, por ejemplo síntesis química, comprendiendo el método la etapa de producción de gas de hidrógeno de acuerdo con la presente invención, opcionalmente, retirando el CO₂ del gas obtenido, y dirigiendo el gas de hidrógeno para proporcionarlo para la reacción química específica.

35 La reacción preferiblemente tiene lugar en una disolución acuosa y a temperaturas relativamente bajas. Se cree que la reacción química del método de la presente invención es muy ventajosa porque, en primer lugar, los productos de reacción, H₂ y CO₂, pueden separarse fácilmente del medio de reacción y entre sí. Actualmente, el gas justo se separa del medio de reacción según se genera. En segundo lugar, el catalizador se separa fácilmente de los productos de reacción, debido a la alta solubilidad del catalizador en el medio de reacción y una solubilidad prácticamente cero en los productos de reacción. La combinación de estas características hace al método de la presente invención una herramienta extremadamente valiosa para producir gas de hidrógeno para cualquier fin que pueda preverse.

45 Otros aspectos y realizaciones preferidas de la invención se detallan a continuación en la presente memoria y en las reivindicaciones adjuntas. Otras características y ventajas de la invención resultarán evidentes para el experto a partir de la descripción de las realizaciones preferidas dadas a continuación.

Breve descripción de los dibujos

En los dibujos,

50 La **Figura 1 A** muestra esquemáticamente un dispositivo en el que la reacción de la presente invención puede realizarse mientras se observan simultáneamente los materiales de partida y productos de reacción por RMN y por mediciones de la presión de gas al mismo tiempo.

La **Figura 1 B** muestra esquemáticamente el reactor en el que puede realizarse la reacción de la presente invención.

La **Figura 2** muestra la influencia de la temperatura sobre la velocidad y la conversión de la reacción de la presente invención con el tiempo. Los diferentes símbolos representan experimentos realizados a diferentes temperaturas: 100°C (●); 90°C (■); 80°C (□); y 70°C (○).

5 La **Figura 3** muestra la influencia de la concentración de HCOONa sobre la velocidad y conversión de la reacción de la presente invención con el tiempo. Los diferentes símbolos representan experimentos realizados a diferentes concentraciones molares de HCOONa: 3,6 M (○); 1,2 M (●); 2,8 M (□); y 0,4 M (■).

La **Figura 4** muestra la conversión de ácido fórmico a gas de hidrógeno y dióxido de carbono en un primer ciclo de reacción dependiendo de diferentes catalizadores de rutenio y fosfina, y sistemas co-catalíticos: $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2 + 2 \text{mTPPTS}$ (■), 2mTPPMS (●), 2pTPPMS (▲), $\text{RuCl}_3 + 2 \text{mTPPTS}$ (□), mTPPMS (○), pTPPMS (Δ).

10 La **Figura 5** muestra esquemáticamente un dispositivo de la presente invención: el tanque de ácido fórmico, el reactor, y la utilización (célula de combustible, motor de un vehículo, calentamiento, utilización química, etc).

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

15 La presente invención proporciona una manera de generar gas de hidrógeno desprovisto de monóxido de carbono no solo a una velocidad inusualmente alta, sino también a una velocidad que puede controlarse fácilmente mediante el suministro de ácido fórmico, y/o variando la temperatura en la vasija de reacción, y/o variando otros parámetros de la reacción.

La reacción es robusta, puesto que el catalizador se recicla completamente y es efectivo durante un tiempo prolongado sin degradación. El catalizador usado preferiblemente en el método de la presente invención es estable a las temperaturas y en el entorno ácido de la reacción.

20 Las condiciones de reacción generalmente son moderadas, dado que se observó que la reacción tenía lugar a una alta eficiencia de conversión ya a temperaturas de aproximadamente 20°C, por ejemplo TA (25°C) y mayores.

25 La vasija de reacción en la que tiene lugar la reacción debe ser sustancialmente impermeable al agua y al aire y preferiblemente soporta las condiciones ácidas de reacción como se define adicionalmente más adelante. Por consiguiente, el vidrio puede constituir un material para una vasija de reacción en la que puede realizarse la reacción del método de la presente invención.

30 Si la reacción se realiza a altas presiones, la vasija de reacción, por supuesto, tiene que adaptarse a las presiones y demás condiciones generadas por la reacción química. Por consiguiente, dependiendo de la cantidad de presión que se va a generar, pueden construirse vasijas de diferentes materiales y tamaños. A presiones tan altas como las que se describen a continuación, pueden usarse reactores fabricados de acero inoxidable resistente al hidrógeno (Hastelloy, Inconel, etc).

35 Preferiblemente, la vasija de reacción comprende una entrada de ácido fórmico y/o una salida de gas. La salida de gas puede proporcionarse como una válvula, permitiendo así controlar la presión dentro de la vasija de reacción controlando las propiedades de la válvula. En el caso de que la reacción se realice a las presiones ambiente anteriores en la vasija de reacción, la entrada de ácido fórmico preferiblemente está acoplada a una bomba de manera que puede introducirse ácido fórmico en la disolución acuosa en la vasija de reacción a pesar de las altas presiones en su interior.

La vasija de reacción preferiblemente comprende medios para medir la temperatura y la presión dentro de la vasija, en particular un termómetro y un manómetro.

40 La reacción química de la presente invención preferiblemente tiene lugar en una disolución acuosa, proporcionando el agua el principal, preferiblemente el único disolvente (medio de reacción). Preferiblemente la disolución acuosa es una disolución acuosa iónica. Para realizar la reacción de la presente invención, solo se requiere el material de partida, ácido fórmico, y el catalizador. Preferiblemente, también está presente una sal formiato en la disolución acuosa.

45 Por consiguiente, en el método de la presente invención, se usa preferiblemente un catalizador. En otras palabras, la reacción química del método de la presente invención es una reacción catalítica.

El catalizador que se va a usar en la reacción de la presente invención es preferiblemente soluble en agua a al menos 50 g / l agua a 25°C. Más preferiblemente, es soluble a al menos 100 g / l agua, aún más preferiblemente a 150 g / l agua y lo más preferiblemente a al menos 200 g / l agua.

50 Por supuesto, podrían utilizarse también catalizadores que tengan menores solubilidades, por ejemplo con catalizadores que tienen mayores eficiencias que los presentados en la presente memoria.

Es importante destacar que el catalizador es mucho más soluble en el medio de reacción, generalmente agua, que en cualquiera de los productos producidos, en particular en CO₂ supercrítico, si la reacción se realiza a una presión suficientemente alta para que el CO₂ esté presente en el estado supercrítico. Por ejemplo, por encima de 31°C y 73

bar de presión parcial, el CO₂ está presente como CO₂ supercrítico. Puesto que el método de la presente invención puede realizarse convenientemente en estas condiciones, el catalizador preferiblemente es prácticamente insoluble en CO₂ supercrítico, sirviendo este último como disolvente en muchas reacciones químicas.

5 Preferiblemente, la razón molecular de solubilidad del catalizador en agua a la solubilidad del catalizador en CO₂ supercrítico es > 99,5 : 0,5, más preferiblemente > 99,99 : 0,01, lo más preferiblemente > 99,999 : 0,001.

Adicionalmente, el catalizador es estable a temperaturas > 60°C, preferiblemente > 80°C, preferiblemente > 120°C, más preferiblemente > 150°C y lo más preferiblemente > 180°C. Estable, para el fin de la presente invención, significa que el catalizador cataliza al menos 5, preferiblemente 10 o más ciclos de reacción sin degradación medible o pérdida de actividad medible.

10 Preferiblemente, el catalizador es estable al pH al que se realiza la reacción, como se define adicionalmente más adelante.

Preferiblemente, el catalizador es el catalizador de fórmula (I), M(L)_n como se ha definido anteriormente. Preferiblemente, M es Ru o Rh, más preferiblemente Ru (Rutenio). El Ru preferiblemente está en el estado de oxidación Ru^{II} durante la reacción, sin embargo, puede usarse también Ru^{III}, que está más fácilmente disponible. Se observó que Ru^{III} se convierte en Ru^{II} durante la reacción.

De acuerdo con una realización del método de la invención, si n > 1, cada L puede ser diferente de otro L.

L en la fórmula (I), se selecciona preferiblemente de aril fosfinas, más preferiblemente fenil fosfinas, por ejemplo triaril fosfinas y/o trifenil fosfinas. Preferiblemente, la aril fosfina está sustituida para aumentar su solubilidad en agua. Preferiblemente, la aril fosfina está sustituida con un grupo hidrófilo. El grupo hidrófilo preferiblemente se selecciona de sulfonato, y carboxilato, por ejemplo.

Preferiblemente, L en la fórmula (I) anterior es una triaril fosfina sulfonada. Puede ser una aril fosfina mono-, di- o trisulfonada. Preferiblemente, la triaril fosfina está trisulfonada.

Preferiblemente, L es una trifenil fosfina sulfonada. Puede ser una trifenil fosfina mono-, di- o trisulfonada. Preferiblemente, la trifenil fosfina está trisulfonada, ya que en este caso la solubilidad en agua es más alta.

25 El grupo sulfonilo puede estar en la posición meta o para del grupo arilo / fenilo unido al átomo de fósforo. Las trifenil fosfinas sulfonadas con el grupo sulfonato presente en la posición meta son más fáciles de sintetizar y, por lo tanto, se usan preferiblemente en el método de la presente invención.

Preferiblemente, L es TPPTS (tris(3-sulfofenil)fosfina).

L puede ser también un carbeno.

30 En la fórmula (I) anterior, n es preferiblemente 1, 2, 3 ó 4, más preferiblemente es 1, 2 ó 3, lo más preferiblemente es 2. Si n es ≥ 2, cada ligando L_(de 1 a n) pueden ser iguales o diferentes. Es técnicamente posible un número ilimitado de combinaciones en el contexto de la presente invención. Debe tenerse cuidado, cuando se seleccionan ligandos, de que se obtenga la solubilidad en agua preferida del ligando como se ha definido en la presente memoria.

35 Para ilustrar las muchas posibilidades de seleccionar ligandos para el catalizador de la presente invención, podría imaginarse que n es 2, siendo el ligando L₁ una trifenil fosfina mono, bis, tris o no sulfonada y seleccionándose el ligando L₂ de un carbeno, una trifenil fosfina carbonatada o de una trifenil fosfina a (mono, bis o tris) sulfonada, por ejemplo.

40 Preferiblemente, si n = 2, el ligando L₁ se selecciona de una trifenil fosfina mono, bis, o tris sulfonada y el ligando L₂ se selecciona de un carbeno, una trifenil fosfina carbonatada o una trifenil fosfina sulfonada (en particular una trifenil fosfina mono, bis, o tris sulfonada).

Alternativamente, si n = 2, el ligando L₁ se selecciona de una trifenil fosfina mono, bis, tris o no sulfonada y el ligando L₂ se selecciona de una trifenil fosfina mono, bis, o tris sulfonada).

45 Por ejemplo, si n es 2, L₁ puede ser TPPTS y L₂ puede ser TPPMS (trifenil fosfina mono sulfonada). De acuerdo con otro ejemplo, L₁ puede ser TPPTS y L₂ puede ser TTPDS (bis(3-sulfofenil)fosfina). De acuerdo con otro ejemplo más, puede combinarse un ligando de trifenil fosfina no sulfonada con un ligando de trifenil fosfina trisulfonada. Básicamente, son posibles todas las combinaciones de ligandos de trifenil fosfina mono, bis, tris y no sulfonada.

Si n > 2, está presente al menos preferiblemente un ligando de trifenil fosfina sulfonada. Sin embargo, también es posible usar y combinar ligandos de trifenil fosfina que comprendan grupos carboxilato.

50 Vale la pena señalar, en general, que los catalizadores con dos veces el mismo ligando L, por ejemplo TPPTS, son mucho más fáciles de preparar que los catalizadores con diferentes ligandos L.

De acuerdo con una realización preferida, el catalizador es $[\text{Ru}(\text{TPPTS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{X}_Y$, en la que X es un anión de no coordinación, por ejemplo tosilato, triflato, e Y es 1 ó 2, siendo -2 la carga global de X_Y .

5 El catalizador puede sintetizarse convenientemente mezclando los constituyentes (Ru^{II} y/o Ru^{III} , TPPTS, por ejemplo) del complejo en agua en la cantidad molecular respectiva seguido de cristalización. Los constituyentes individuales están disponibles en el mercado y se describen en la bibliografía. Alternativamente, el catalizador puede sintetizarse y generarse parcialmente *in situ*, en la disolución acuosa proporcionando la mezcla de reacción añadiendo dichos constituyentes en primer lugar a una disolución acuosa.

10 La reacción del método de la presente invención se realiza preferiblemente en presencia de una sal formiato. Sorprendentemente, la presencia de la sal formiato puede tener un impacto positivo sobre la velocidad de la reacción. Por otro lado, al disminuir la razón de ácido fórmico (HCOOH) a formiato (HCOO^-) en la disolución acuosa, la eficiencia de conversión disminuye, en otras palabras, el porcentaje de ácido fórmico que se convierte resulta menor.

15 La sal formiato puede ser cualquier sal fórmica siempre y cuando el catión no interfiera sustancialmente con la reacción química. Preferiblemente, el catión es un catión inorgánico, por ejemplo calcio o sodio, preferiblemente un ión metálico. Por ejemplo, el catión es sodio y/o potasio, aunque también son posibles litio, cesio, calcio y amonio. No está excluido el uso de diferentes sales formiato (con diferentes cationes, por ejemplo).

20 Por lo tanto, la razón molecular de $\text{HCOOH} : \text{HCOO}^-$ puede ajustarse de acuerdo con las preferencias respecto a la velocidad o la eficiencia de conversión, según desee el experto. Los presentes inventores encontraron una razón óptima en el intervalo de 1 : 20 a 30 : 1, preferiblemente de 1 : 5 a 20 : 1, más preferiblemente de 1:1 a 15:1, y aún más preferiblemente de 5 : 1 a 14 : 1. Se encontró que la razón más preferida para tener un compromiso óptimo entre velocidad de reacción y eficiencia de conversión era de 9 : 1. De acuerdo con una realización preferida, la razón molecular de $\text{HCOOH} : \text{HCOO}^-$ está en el intervalo de 1:9 a 15:1. La razón de $\text{HCOOH} : \text{HCOO}^-$ es un modo de controlar la velocidad y eficiencia de conversión de la presente invención (véanse los ejemplos) y puede ajustarse de acuerdo con las preferencias del experto.

25 Para el fin de la presente memoria descriptiva, los valores que indican los puntos finales de un intervalo se consideran incluidos dentro del intervalo.

30 La presencia de ácido fórmico y el formiato que tiene, por supuesto, una influencia sobre el pH, la reacción de la presente invención se realiza preferiblemente a un pH en el intervalo de 0 - 6, más preferiblemente 1 - 5, aún más preferiblemente 1,5 - 4,5 y lo más preferiblemente 2 - 4 y 2 - 3,5. De acuerdo con las realizaciones preferidas, el pH está en el intervalo de 1 - 6, preferiblemente 2,5-5,0.

Se encontró que la temperatura de la mezcla de reacción (disolución acuosa) afectaba a la velocidad de reacción. Por consiguiente, la reacción química del método de la presente invención se realiza preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 20°C - 200°C, preferiblemente 60°C - 150°C, más preferiblemente 70°C - 140°C, aún más preferiblemente 80°C - 130°C, lo más preferiblemente 90°C - 125°C.

35 La temperatura se aplica preferiblemente desde el exterior de la vasija de reacción mediante un equipo de calentamiento / enfriamiento adecuado. Por ejemplo, pueden usarse intercambiadores de calor, calentamiento eléctrico, un baño de aceite y o un baño de agua para controlar la temperatura en el interior del reactor.

Otros intervalos preferidos para la reacción del método de la invención son 25°C - 200°C, 80°C -110°C; 90°C - 120°C y 80°C-130°C.

40 Queda claro que las temperaturas de reacción pueden controlarse según las preferencias. Si la producción de H_2 debe ser muy rentable, puede realizarse a temperaturas ambiente durante un tiempo prolongado. Este puede ser el caso si el coste es un factor más importante que el tiempo, por ejemplo cuando el hidrógeno se consume a una baja velocidad. En estas condiciones, pueden seleccionarse intervalos de temperatura de 20 - 90°C, 25 - 70°C, o temperaturas incluso menores, para producir hidrógeno y CO_2 gas a una velocidad relativamente lenta a presiones aún significativamente por encima de 1 bar.

45 En principio, cuanto mayor es la temperatura, más rápido tiene lugar la reacción. Sin embargo, se obtienen velocidades muy altas a temperaturas relativamente bajas y, por lo tanto, se prefieren temperaturas de aproximadamente $100^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$, preferiblemente $\pm 15^\circ\text{C}$ por razones prácticas.

50 Otro modo de controlar la velocidad de reacción es, por supuesto, el suministro de ácido fórmico a la vasija de reacción. La reacción química del método de la presente invención puede realizarse de forma continua o discontinua. En el modo de operación discontinuo, la cantidad de ácido fórmico añadido por lote determina la cantidad de gas de hidrógeno que se produce. En el modo continuo, la velocidad de adición de ácido fórmico en la vasija de reacción puede usarse para determinar la velocidad y/o cantidad de hidrógeno que se produce.

55 La temperatura es por tanto una de las maneras, entre otras, de controlar la reacción del método de la presente invención. Manteniendo la vasija de reacción a una temperatura específica, o modificando esta temperatura, la

velocidad de reacción puede controlarse convenientemente.

Por consiguiente, en una realización, en el método de la presente invención, se controla la cantidad de hidrógeno y/o presión de gas, opcionalmente durante el transcurso de la reacción que está teniendo lugar, variando uno, varios o todos los factores seleccionados de:

- 5 - pH;
- la razón molecular de ácido fórmico a formiato en el medio de reacción;
- la temperatura de reacción;
- el suministro de ácido fórmico;

10 variándose estos factores, si fuera aplicable, de acuerdo con los intervalos proporcionados en la presente descripción.

15 Los gases hidrógeno y dióxido de carbono desarrollados en el transcurso de la reacción pueden provocar una presión considerable. Sorprendentemente, el equilibrio de la reacción de la presente invención está tan hacia el lado de los productos, que el aumento de presión no detiene la reacción. Hasta ahora, se han medido presiones totales de gas de hasta 1200 bar, lo que significa que el método de la presente invención puede realizarse por debajo de o a estas presiones.

 En términos de presión parcial de H₂, la reacción se realizó para producir H₂ a presiones parciales por encima de 600 bar. Se espera que pueda obtenerse una mayor presión parcial de H₂, por ejemplo hasta 1000 bar y mayor, en vasijas de reacción adecuadas. Por consiguiente, la reacción de la presente invención se realiza preferiblemente a una presión parcial de H₂ en el intervalo de 0,5 - 600 bar.

20 Se produce una mezcla pura de H₂ y CO₂ (50 : 50 % vol.).

 El método de la presente invención puede controlarse para producir de 0 - 90 litros H₂ / minuto / volumen en litros del reactor. Por ejemplo, el método produce de 10 - 60, 20 - 60, 30 - 55, o 40 - 55 litros H₂ / minuto / volumen en litros del reactor, de acuerdo con la preferencia del experto. En particular, la reacción ajustada produce 80 litros H₂ / minuto / volumen en litros del reactor. Por consiguiente, puede obtenerse cualquier valor dentro de los intervalos ajustando los parámetros, por ejemplo la temperatura, la concentración de catalizador, la concentración de formiato, la velocidad de suministro de ácido fórmico.

 Si se requiriera, el CO₂ puede separarse fácilmente del H₂, aprovechando propiedades físicas tales como temperatura de fusión, volatilidad y/o coeficiente de difusión que difieren entre los dos gases.

30 La ausencia de monóxido de carbono en el gas producido, la alta velocidad y eficiencia de conversión de ácido fórmico a H₂ en las condiciones descritas anteriormente en la presente memoria, así como el hecho de que la reacción puede controlarse convenientemente proporcionan importantes ventajas, por ejemplo si se combinan con los requisitos de una celda de combustible. El hecho de que se produzca H₂ a una alta presión parcial también es una ventaja, porque permite controlar la cantidad de H₂ conducida a un dispositivo que consume gas de hidrógeno, tal como una celda de combustible modificando las propiedades de la válvula, funcionando la vasija de reacción como un depósito para el H₂. La vasija de reacción tiene por tanto dos funciones: se produce gas de hidrógeno en la misma según las necesidades, y la presión del gas de hidrógeno se amortigua en la misma a alta presión y, de esta manera, constituye un tanque amortiguador. Por supuesto, si se compara con un tanque tradicional de gas de hidrógeno almacenado a presión, puede usarse una vasija de tamaño significativamente más pequeño y más ligera, estando constituido el actual tanque de combustible por un depósito de ácido fórmico, que puede usarse para producir gas de hidrógeno para satisfacer los requisitos a corto plazo.

 La presente invención proporciona un método y/o dispositivo para producir energía. La energía puede ser energía en cualquier forma, tal como energía cinética, energía eléctrica, calor, energía potencial, o una combinación de estas al mismo tiempo.

45 Por ejemplo, dispositivos que producen energía a partir de gas de hidrógeno son motores, tales como motores de combustión y células de combustible de hidrógeno. Los métodos para producir energía a partir de gas de hidrógeno son los métodos que tiene lugar en el motor o en la celda de combustible. Una celda de combustible, por ejemplo, puede producir energía eléctrica. Un motor puede producir energía cinética y/o calor, por ejemplo.

 La presente invención también proporciona un método para producir gas de hidrógeno (H₂) para usos químicos, es decir, para usarlo en una reacción química, en particular en síntesis química. En este caso, el gas de hidrógeno puede producirse de acuerdo con los requisitos en la reacción química y puede dirigirse directamente en la cantidad necesaria al lugar donde se supone que ocurre la reacción / síntesis.

50 La presente invención también proporciona un proceso y/o aparato que consume energía, en el que la energía se produce por el método y/o dispositivo de la presente invención. Los aparatos que consumen energía son, por

ejemplo, vehículos, tales como coches, trenes, aviones o barcos. Por supuesto, se hace referencia a cualquier aparato que consuma energía, no solo a buques de transporte. Por consiguiente, se entiende que el aparato que consume energía se refiere también a fábricas, hogares y similares.

5 Preferiblemente, con respecto al método y/o dispositivo que produce energía a partir de gas de hidrógeno, dicho gas de hidrógeno se produce preferiblemente en, o en las proximidades de dicho dispositivo con el fin de producir energía. El término "proximidad", en el contexto de la presente invención, se refiere al hecho de que el gas de hidrógeno puede guiarse directamente al método y/o dispositivo sin necesidad de almacenarlo en un depósito de almacenamiento, tal como un frasco de gas, que tiene que llevarse al dispositivo y que es necesario cambiar tan pronto como queda vacío. En otras palabras, "proximidad" se refiere a un sistema en el que se produce gas de hidrógeno a partir de un almacenamiento de ácido fórmico, de una manera tal que el gas de hidrógeno puede producirse de forma continua o discontinua siempre y cuando el ácido fórmico esté presente para proporcionar gas de hidrógeno al método y/o dispositivo de producción de energía.

10 La Figura 5 ilustra esquemáticamente un dispositivo y/o método de producción de energía. En esta figura, 11 ilustra un depósito de HCOOH, que está conectado a una bomba 12, que bombea ácido fórmico al reactor 10, desde el que el gas de hidrógeno se dirige a la aplicación 20 deseada, que puede ser un motor, una celda de combustible, un reactor para una reacción química adicional, por ejemplo. Se indica un separador 5 de CO₂ opcional con líneas de puntos, y puede usarse siempre que se requiera gas de hidrógeno puro o gas de hidrógeno libre de CO₂ para la aplicación 20.

20 Por ejemplo, la energía puede ser energía eléctrica producida por una celda de combustible, comprendiendo el método las etapas de:

- producir gas de hidrógeno de acuerdo con el método de la presente invención;
- opcionalmente, separar el gas de hidrógeno del dióxido de carbono;
- dirigir el gas de hidrógeno a una celda de combustible; y,
- oxidar el gas de hidrógeno con gas de oxígeno en dicha celda de combustible y crear así energía eléctrica.

25 En general, el proceso y/o aparato que consume energía está situado preferiblemente en las proximidades del método y/o dispositivo de producción de energía, por ejemplo en el vehículo, si el aparato que consume energía es un vehículo. Por supuesto, la energía puede almacenarse en una forma adecuada, si se desea, antes de ser consumida por el método y/o aparato que consume energía. Preferiblemente, sin embargo, la energía se produce por el método de la presente invención, de acuerdo con los requisitos de energía del proceso y/o aparato, y el gas de hidrógeno se produce y se guía al método y/o dispositivo de producción de energía para producir energía como una función de dicho requisito de energía.

La presente invención se describe más concretamente con referencia a los siguientes ejemplos, que, sin embargo, no pretenden restringir el alcance de la invención.

35 Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación del catalizador [Ru(TPPTS)₂(H₂O)₄](tos)₂]

Se preparó el precursor de catalizador [Ru(TPPTS)₂(H₂O)₄](tos)₂, disolviendo [Ru(H₂O)₆](tos)₂, en el que tos = tosilato (ión 4-metilbencenosulfonato) y TPPTS, donde TPPTS es sal tris(3-sulfofenil)fosfina tri sódica, en una razón molar de 1:2 en agua, ligeramente acidificada con ácido tosílico.

40 Se sintetiza [Ru(H₂O)₆](tos)₂ de acuerdo con el método de Bernhardt (Bernhardt, P.; Biner, M.; Ludi, A. *Polyhedron* **1990**, *9*, 1095-1097). El TPPTS se obtiene comercialmente de Aldrich (N° 444979) CAS 63995-70-0.

Se mezclan 2,1 g (0,0038 mol) de [Ru(H₂O)₆](tos)₂ con 4,3 g (0,0076 mol) de TPPTS en 20 ml de agua (que contiene 0,2 g de ácido tosílico) a 55°C hasta que se hubo completado la formación del complejo (NMR check, J. Kovacs, F. Jóó, A. C. Bényei, G. Laurenczy, *Dalton Transac*, **2004**, 2336), después de que el agua se evaporara a vacío.

Ejemplo 2: Marco experimental para la preparación de hidrógeno a partir de ácido fórmico

La reacción se realizó en dos reactores diferentes:

50 A) En tubos de RMN de zafiro de alta presión (A. Cusanelli, U. Frey, D. T. Richens, A. E. Merbach, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 5265) equipados con un manómetro, en modo discontinuo. La reacción se siguió simultáneamente por RMN multi-nuclear (¹H, ¹³C, ³¹P) y al mismo tiempo por evolución de la presión del H₂ y el CO₂. Este marco 1 se ilustra esquemáticamente en la Figura 1 A, en la que el tubo 3 de RMN, que sirve como una vasija de reacción, que comprende los reactivos se coloca en el espectrómetro 2 de RMN y en el que un dispositivo 4 de medición de la presión colocado en la parte superior del tubo, puede supervisarse desde el exterior.

- B) En un autoclave de alta presión del tipo Parr 47, equipado con manómetro, termómetro, modificado para entrada / salida, conectado a una bomba de HPLC para suministrar ácido fórmico con la presión requerida. Se usó tanto en modo discontinuo como en modo continuo. El reactor se preparó de acuerdo con la ilustración esquemática mostrada en la Figura 1B, en la que 10 representa la vasija de reacción / reactor. Un depósito 11 de ácido fórmico está conectado a una bomba 12, que bombea el ácido fórmico a través de una entrada 13 directamente a un recipiente de vidrio colocado en el autoclave 14. El autoclave está equipado con un manómetro 15 y un termómetro 16 que permiten supervisar las condiciones dentro del reactor mientras tiene lugar la reacción. Una salida de gas 17 comprende una válvula 19 para controlar el flujo de salida de gas. Se proporciona un calentador 18 para controlar la temperatura en el reactor, donde tiene lugar la reacción.
- 5
- 10 En un marco experimental convencional, en reactores de tubo de RMN de zafiro de alta presión, se preparan 2,5 ml de una disolución acuosa de HCOOH/HCOONa 4 M, con una razón molar inicial de ácido fórmico a formiato de 9:1 (que es HCOOH 3,6 M y HCOONa 0,4 M) a TA (= 25°C) en un tubo de RMN de zafiro de 10 mm. El pH de la disolución era de aproximadamente 2,8.
- 15 El catalizador se forma *in situ* añadiendo $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$ (30 mg, 0,054 mmol) y TPPTS a (61 mg, 0,108 mmol) a la disolución acuosa (concentración de catalizador: 0,022 mM).
- El oxígeno se retira previamente de todas las disoluciones burbujeando N_2 en la disolución, puesto que pueden oxidarse tanto el $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$ como las fosfinas.
- El tubo de zafiro se pone en el espectrómetro de RMN, conectado a un manómetro y la reacción se inicia por calentamiento a una temperatura de 90°C.
- 20 Las reacciones van seguidas del análisis de las especies en disolución por espectroscopia de RMN multinuclear (^1H , ^{13}C , ^{31}P). En general, la presión en el tubo de RMN de zafiro y las especies en disolución en cada uno de los experimentos se midieron simultáneamente como una función de tiempo. No se detecta ningún otro producto durante la reacción aparte de H_2 y CO_2 . Como era de esperar, se encontró que la presión se correlaciona directamente con la conversión.
- 25 No se encontraron trazas de CO en el producto de reacción gaseoso cuando se ensayó por RMN ^{13}C y espectroscopia FT-IR.
- En el modo discontinuo, para reciclado, cuando se completa un ciclo de reacción (comprobado por RMN y sin aumento adicional en la presión - o liberación de gas a través de la válvula de salida), the tubo de zafiro se saca del espectrómetro de RMN, se abre y se añade ácido fórmico para restablecer la concentración inicial de HCOOH.
- 30 En el modo continuo, el autoclave que contiene una concentración inicial de HCOOH/HCOONa 4 M (9:1), y $[\text{Ru}(\text{TPPTS})_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$ 0,022 M en 12 ml de agua, se pone en un baño de aceite y la reacción se inicia por calentamiento del baño de aceite y, con ello, la temperatura en el autoclave a una temperatura de 100°C.
- 35 En el modo continuo, cuando la cantidad inicial de ácido fórmico se convierte totalmente (la presión no aumenta más), se añade ácido fórmico continuamente a una velocidad constante de 0,1 ml/min. Se añade HCOOH no desgasificado sin protección contra el oxígeno. No se observa ningún efecto sobre la actividad, lo que indica que las especies catalíticamente activas no son sensibles al oxígeno. El gas H_2 (+ CO_2) se libera a 130 bar a una velocidad de aproximadamente 150 ml/min para mantener constante la presión. Cuando se detiene la adición y se cierra la válvula de salida de gas, no se observa un aumento de presión, lo que significa que todo el ácido fórmico se ha convertido. El proceso continuo se mantuvo durante varias semanas sin ninguna pérdida de actividad, ni siquiera si el proceso se interrumpía y reiniciaba.
- 40
- En los siguientes ejemplos, se seleccionó el modo discontinuo o continuo para estudiar los efectos de variar los diferentes parámetros de reacción proporcionados en el Ejemplo 2,
- Ejemplo 3: Efecto de la temperatura sobre la producción de hidrógeno a partir de ácido fórmico
- 45 Se modificó el marco experimental del Ejemplo 2 para evaluar el efecto de la temperatura sobre la presión en el reactor de tubo de zafiro.
- Por consiguiente, se suministraron 1,25 ml H_2O y 1,25 ml D_2O con 2 mM de la concentración de catalizador obtenida en el Ejemplo 1. Se añadieron inicialmente ácido fórmico y formiato a una razón molar de 9:1 y a una concentración total de 4 M. El pH de la disolución era de aproximadamente 2,8.
- 50 La reacción funcionó en discontinuo, cerrando la salida de gas. Los ciclos 3-6 se realizaron a diferentes temperaturas y se supervisó la conversión con el tiempo. Por consiguiente, el 3^{er} ciclo se realizó a 90°C, el 4^o ciclo se realizó a 100°C, el 5^o ciclo se realizó a 80°C y el 6^o ciclo a 70°C.

Cada ciclo se consideró terminado cuando la conversión fue mayor que el 90% y no se observó un aumento adicional en la presión y no se detectaron más cambios en la concentración de HCOOH/HCOONa por RMN. Después, para el siguiente ciclo, la presión se liberó, se añadió ácido fórmico nuevo para restablecer la

concentración inicial de HCOOH/HCOONa 4 M y la reacción se inició ajustando la temperatura.

A todas las temperaturas, la presión total (y por consiguiente, la conversión) aumentó con el tiempo, la concentración de HCOOH disminuyó, completándose más rápido la reacción realizada a 100°C, después de 30-40 minutos, cuando se observó una presión de aproximadamente 120 bar.

- 5 Los resultados de este ejemplo se muestran en la Figura 2, que muestra la influencia de la temperatura durante diferentes ciclos sobre la velocidad de reacción. Puede verse que la reacción se completa más rápido a 100°C (●), con lo que a 70°C (○), la reacción es más lenta, pero se obtiene aún una conversión por encima del 90%. Por lo tanto, la velocidad de reacción se correlaciona directamente con la temperatura.

Ejemplo 4: Efecto del pH sobre la producción de hidrógeno a partir de ácido fórmico

10 Ejemplo 4.1: Razón de HCOOH : HCOONa

La influencia del pH sobre la velocidad de reacción y la eficiencia de conversión se mide con el marco experimental del Ejemplo 2, que funciona en discontinuo y en el que se varía la razón inicial de HCOOH a HCOONa, mientras se mantiene la concentración global de sustrato a 4 M, variando por tanto el pH. Por consiguiente, se prepararon mezclas de HCOOH:HCOONa de 100:0% en moles, 90:10% en moles, 70:30% en moles, 40:60% en moles, 10:90% en moles y 0:100% en moles y se añadieron a la disolución acuosa a 4 M.

- 15 Una vez completado cada ciclo de reacción, se añadió HCOOH para obtener una concentración total de 4 M, restableciendo así el HCOOH que se había utilizado.

Se encontró que cuando se usaba solo HCOOH o solo HCOONa (100:0; 0:100), las reacciones eran muy lentas.

- 20 Se encontró que la presencia de HCOONa afectaba positivamente a la velocidad de reacción en un amplio intervalo de concentraciones, haciéndose menor la eficiencia de conversión a concentraciones menores de HCOOH.

Se identificó que la razón óptima de HCOOH : HCOONa en términos de velocidad de reacción y eficiencia de conversión era de aproximadamente 9:1.

A esta razón, el pH estaba en el intervalo de 2,6-3,1.

Ejemplo 4.2: Efecto de la concentración de HCOONa sobre la eficiencia de conversión y la velocidad de reacción

- 25 El Ejemplo 4,1 se realiza en modo discontinuo con una concentración de $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O}_6)(\text{tos})_2]$ 22 mM, TPPTS 44 mM (catalizador formado *in situ*), HCOOH 4 M (10 mmol) con contenidos iniciales variables de HCOONa.

El experimento se repitió con HCOONa 0,4, 1,2, 1,6, 3,6 M y se supervisó la conversión con el tiempo.

Después de cada ciclo de reacción, la concentración inicial de HCOOH se restableció a HCOOH 4 M.

- 30 El resultado se muestra en la Figura 3, donde puede verse que con una concentración inicial más baja de HCOONa (0,4 M, ■), la reacción avanza más lenta, pero la conversión de HCOOH a H₂ y CO₂ casi alcanza el 100%. La velocidad de reacción es mayor a concentraciones de HCOONa de 1,6 (●), 2,8 (□) y 3,6 M (○), pero la conversión global disminuye. En resumen, la concentración de HCOONa es inversamente proporcional a la conversión. Esto aumenta la velocidad de reacción, pero solo hasta una concentración de 2,8 M. Puede seleccionarse una concentración óptima de sal formiato según las preferencias del experto.

35 Ejemplo 5: Efecto del catalizador sobre la reacción

Ejemplo 5.1: Efecto de la concentración de catalizador sobre la eficiencia de conversión y la velocidad de reacción

Se modifica el experimento del Ejemplo 2 añadiendo diferentes concentraciones iniciales (2,3 mM, 22 mM, 45 nM, 67 nM, 90 mM, 112 mM y 123 mM) de $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O}_6)(\text{tos})_2]$ y 2 equivalentes de TPPTS.

- 40 Se observó que un aumento en la concentración de catalizador acelera la velocidad de las reacciones de descomposición de HCOOH hasta que se alcanza una concentración de catalizador de aproximadamente 90 mM.

Ejemplo 5.2: Diferentes ligandos de fosfina sulfonatada ensayados

Se ha elegido TPPTS (sal tris(3-sulfofenil)fosfina trisódica) como ligando debido a su muy alta solubilidad y estabilidad en agua. La catálisis se ensayó adicionalmente con trifenil fosfinas mono-sulfonatadas menos solubles, con el grupo sulfonilo en posición para y meta (pTPPMS y mTPPMS), como un ligando para el complejo $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O}_6)(\text{tos})_2]$. Se añadieron dos equivalentes de mTPPMS y pTPPMS, respectivamente, a cada equivalente de Ru.

- 45 Los experimentos se realizaron en el modo discontinuo en el tubo de RMN de zafiro como se ha indicado en el Ejemplo 2.

Los resultados se muestran en la Figura 4. Como puede verse, la reacción va bien con todos los catalizadores. La velocidad es ligeramente más rápida con las trifenil fosfinas monosulfonatadas (●, ▲) que con la trisulfonatada (■), pero puesto que las primeras son solo parcialmente solubles en agua, la manipulación es menos conveniente. Cuando se añade rutenio en forma de RuCl₃, las reacciones son más lentas y el catalizador es menos estable con respecto a los ciclos repetidos, especialmente con las trifenil fosfinas monosulfonatadas (○, △).

Ejemplo 5.3: Ru^{III} y Ru^{II}

Se ensaya [Ru^{III}(H₂O)₆](tos)₃ con dos equivalentes de TPPTS de acuerdo con el modo de operación discontinuo expuesto en el Ejemplo 2. En presencia de dos equivalentes de TPPTS, la reacción es tan rápida como [Ru^{II}(H₂O)₆](tos)₂ con dos TPPTS.

- 10 En los ciclos que siguen al primer ciclo de reacción, no se encontraron diferencias en la velocidad de reacción o conversión entre [Ru^{II}(H₂O)₆](tos)₂ y [Ru^{III}(H₂O)₆](tos)₃. Las especies observadas durante la reacción con Ru^{III} son similares a las observadas con Ru^{II}, lo que indica que el Ru^{III} se reduce durante el proceso.

Ejemplo 5.4: Otros catalizadores de Ru con o sin ligandos de TPPTS

- 15 El Ejemplo 2 se realizó para un ciclo de reacción en el tubo de RMN de zafiro, por lo que se usó el [Ru(TPPTS)₂(H₂O)₄](tos)₂ tal cual se preparó en el Ejemplo 1 (5.4 a)) o se sustituyó por otro catalizador como se menciona a continuación:

Experimento 5.4 a): Ru(TPPTS)₂

Experimento 5.4 b): Ru(TPPTS)

Experimento 5.4 c): Ru(TPPTS)₂ + 10 TPPTS

- 20 *Experimento 5.4 d): Ru(H₂O)₆*

Experimento 5.4 e): Ru(H₂O)₆ + 2 equivalentes de TPPTS

Todos los catalizadores mostraron cierta actividad, pero los catalizadores 5.4 a) y e) mostraron la velocidad más rápida, ya en el primer ciclo de reacción.

Ejemplo 5.5: Otros catalizadores

- 25 Se repitió el Ejemplo 2 en el modo discontinuo por lo que el catalizador se reemplazó, a las mismas concentraciones, por uno de los catalizadores mostrados a continuación.

Experimento 5.5a)

Catalizador [Ru^{II}(H₂O)₆](tos)₂ en presencia de un equivalente de la difosfina sal de 1,2-bis(di-4-sulfonatofenilfosfino)benceno tetrasódica, Strem Chemicals, 15-0155.

- 30 *Experimento 5.5 b):*

Catalizador [Ru^{II}(H₂O)₆](tos)₂ en presencia de un equivalente de 2,2'-bipiridina (Merck).

Experimento 5.5 c):

Catalizador de un derivado de areno [Cl₂Ru(PPh₃)(1-(2-benciletil)-3-metilimidazolio)]Cl (ref.: T. Geldbach, G. Laurency, R. Scopelliti, P. J. Dyson; *Organomet.*, **2006**, 25, 733).

- 35 *Experimento 5.5 d):*

Catalizador [RuCl₂(PTA)(9S3)], donde 9S3=1,4,7-tritriacilononano y PTA= 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano (ref.: B. Serli, E. Zangrando, T. Gianferrara, C. Scolaro, P. J. Dyson, A. Bergamo, E. Alessio; *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 3423).

Resultados:

- 40 En general, todos los catalizadores 5.5 a) - d) fueron mucho más lentos que Ru(H₂O)₆ con dos TPPTS.

Con el ligando de bipiridina (5.5 b)), se produce descomposición del catalizador, observable por el cambio de la disolución de color rojo a negro, y también por la pérdida de actividad durante el reciclado.

El compuesto de areno (5.5 c)), inicialmente soluble en las mezclas de reacción, precipita durante la reacción.

Ejemplo 6: Susceptibilidad del catalizador al envenenamiento

6.1 Envenenamiento por mercurio

El Ejemplo 2 se ejecutó en el modo discontinuo con $[\text{Ru}(\text{TPPTS})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{tos})_2$ 22 mM.

Después del 3^{er} reciclado de $[\text{Ru}(\text{TPPTS})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{tos})_2$, se añade mercurio a la disolución. Los siguientes ciclos de reciclado no se vieron afectados por la presencia de Hg, dando una fuerte evidencia de que la reacción catalítica es homogénea.

6.2 Monóxido de carbono (CO)

El Ejemplo 2 se ejecutó en el modo discontinuo con $[\text{Ru}(\text{TPPTS})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{tos})_2$ 22 mM.

Después del 16^o reciclado de la disolución $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2 + 2 \text{ TPPTS}$ (sin pérdida de actividad), el reactor se presuriza con 50 bar de CO y se mezcla durante 15 minutos. Después se libera el gas y la reacción se reinicia. Los dos primeros reciclados (el 17^o y 18^o) se ralentizan significativamente aunque el catalizador no está completamente envenenado. Durante los ciclos de reciclado adicionales, el CO se elimina lentamente y se recupera casi completamente la actividad original del catalizador.

6.3 Oxígeno

Como se ha mencionado en el Ejemplo 2 anterior, se retira el oxígeno de todas las disoluciones burbujeando N_2 en la disolución antes de llenar el reactor. Se toman estas precauciones puesto que pueden oxidarse tanto el $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{tos})_2$ como las fosfinas. Sin embargo, durante los ciclos de reciclado, se añade HCOOH no desgasificado sin protección contra el oxígeno. En el caso del $\text{Ru}(\text{TPPTS})_2$ no es necesario desgasificar.

6.4 Cloruro

El Ejemplo 2 se ejecutó en el modo discontinuo. Además de los dos equivalentes de TPPTS, se añadieron dos equivalentes de NaCl. No se observó ningún efecto sobre la velocidad de reacción durante el reciclado en presencia de NaCl.

Ejemplo 7: Presión en la vasija de reacción

Para verificar que la reacción aún puede realizarse a presiones más altas, se preparó un autoclave de alta presión en condiciones similares.

Al óptimo de temperatura, pH y con el catalizador del Ejemplo 2, en modo discontinuo, se registraron presiones de gas totales de por encima de 750 bar, con presiones parciales de gas de hidrógeno de hasta 370 bar.

Conclusiones

A partir de la serie de experimentos realizados que se han descrito anteriormente en la presente memoria puede concluirse que el método de la invención permite la producción rápida de gas de hidrógeno muy puro a partir de monóxido de carbono. La cantidad de gas de hidrógeno que se producirá puede determinarse y variarse a muy corto plazo por la cantidad de sustrato, la temperatura y el pH. La generación de hidrógeno puede controlarse fácilmente y el catalizador es robusto. La reacción puede realizarse convenientemente en modo discontinuo o continuo sin pérdida de catalizador.

35

REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de gas de hidrógeno y dióxido de carbono en una reacción química catalizada a partir de ácido fórmico (HCOOH), realizándose dicha reacción:

- en una disolución acuosa;
- a una temperatura en el intervalo de 20 - 200°C;
- en presencia de sal formiato añadida, y,
- en presencia de un catalizador, comprendiendo dicho catalizador un complejo de fórmula general

(I):



en la que,

M es un metal seleccionado de Ru, Rh, Ir, Pt, Pd, y Os, preferiblemente Ru;

n está en el intervalo de 1-4;

L es un carbeno, o un ligando que comprende al menos un átomo de fósforo, estando unido dicho átomo de fósforo mediante un complejo unido a dicho metal, comprendiendo además el ligando de fósforo al menos un grupo aromático y un grupo hidrófilo, en el que,

si $n > 1$, cada L puede ser diferente de otro L;

en el que el complejo de fórmula (I) opcionalmente comprende otros ligandos y se proporciona en forma de una sal o es neutro.

2. El método de la reivindicación 1, en el que dicha reacción se realiza a una temperatura en el intervalo de 70-140°C.

3. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador usado es estable a temperaturas de $\geq 150^\circ\text{C}$ y a un pH en el intervalo de 1 - 6.

4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, en dicha vasija de reacción, la razón molecular de ácido fórmico : formiato (HCOOH : HCOO⁻) está en el intervalo de 1:20 a 30:1.

5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en que la reacción se realiza en una disolución acuosa a un pH en el intervalo de 1 - 6, preferiblemente de 2,5 - 5,0.

6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se realiza a una presión parcial de H₂ en el intervalo de 0,5 - 600 bar.

7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el grupo hidrófilo de al menos uno de los ligandos L del catalizador se selecciona de sulfonato, carboxilato y/o hidroxilo.

8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que L es una trifenil fosfina sulfonatada seleccionada de una trifenil fosfina mono-, di- y/o tri sulfonatada o sus sales solubles en agua.

9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que M es rutenio.

10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha reacción produce un gas que comprende gas de hidrógeno y que está libre de monóxido de carbono (CO).

11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se realiza a una presión total de gas en el intervalo de 1-1200 bar o mayor.

12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho método se realiza de forma continua.

13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el dióxido de carbono está en el estado supercrítico y la reacción tiene lugar por encima de 31° y a una presión parcial de CO₂ de 73 bar.

14. Un método de producción de energía, comprendiendo el método las etapas de:

- producir gas de hidrógeno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-13;

- dirigir el gas de hidrógeno a un proceso y/o dispositivo capaz de producir energía usando gas de hidrógeno; y,
- producir energía usando el gas de hidrógeno.

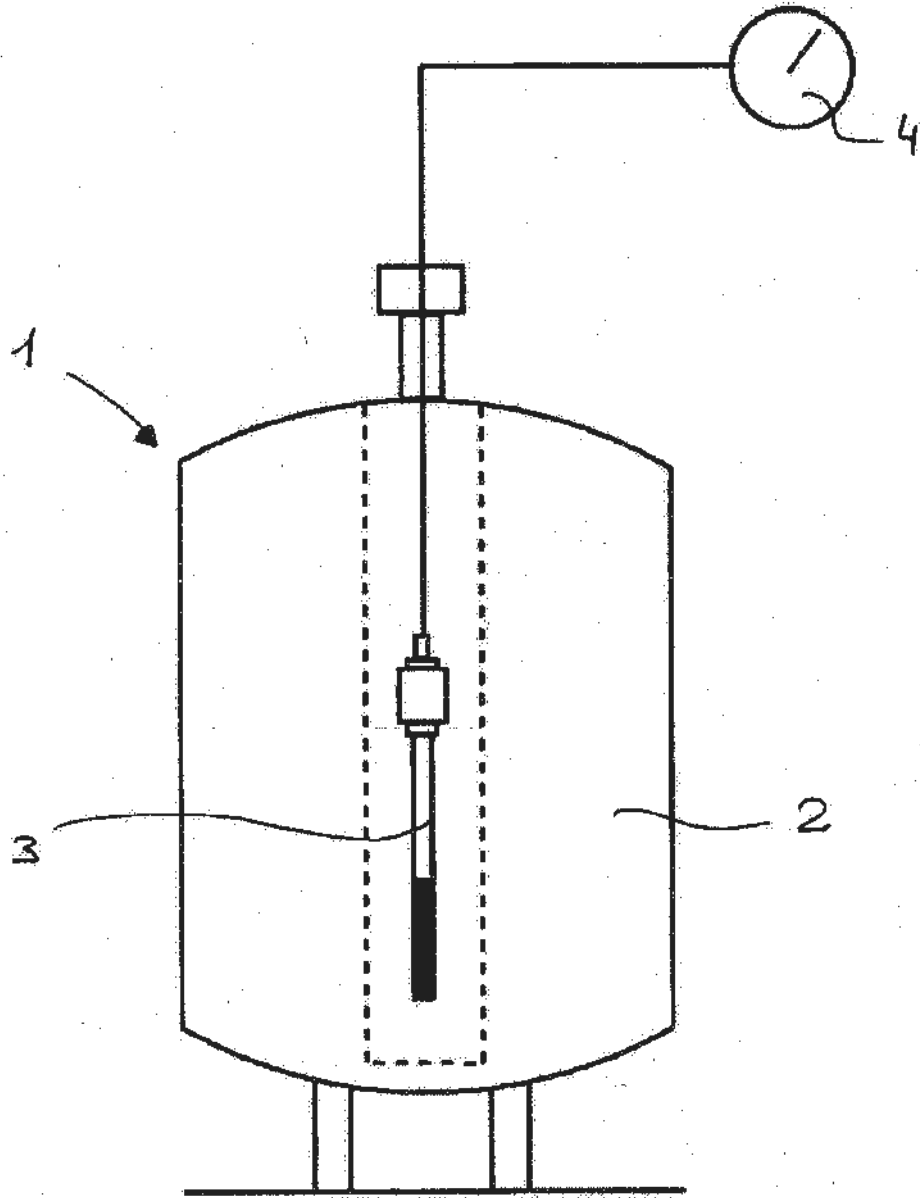


FIG.1A

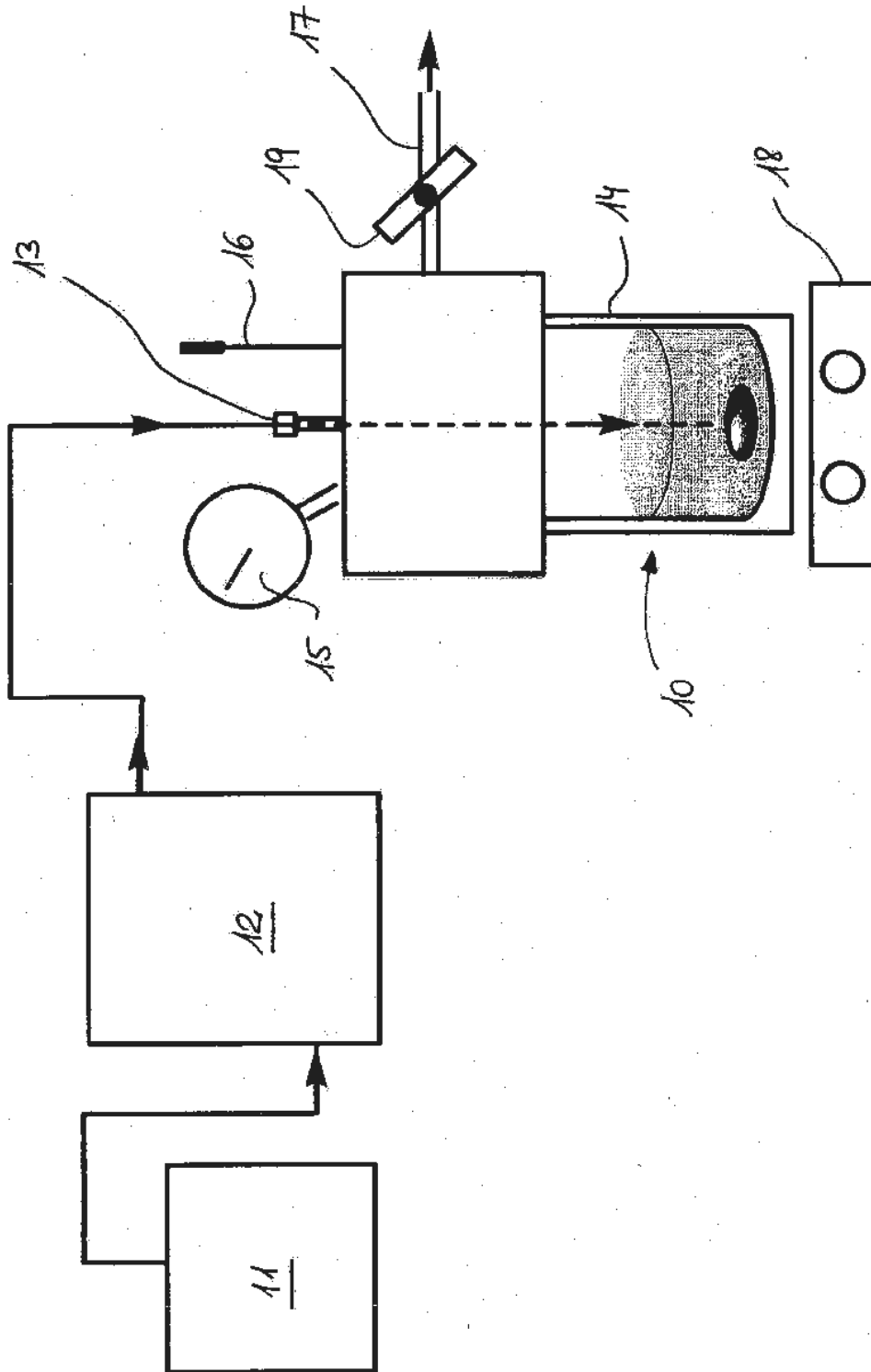


FIG.1B

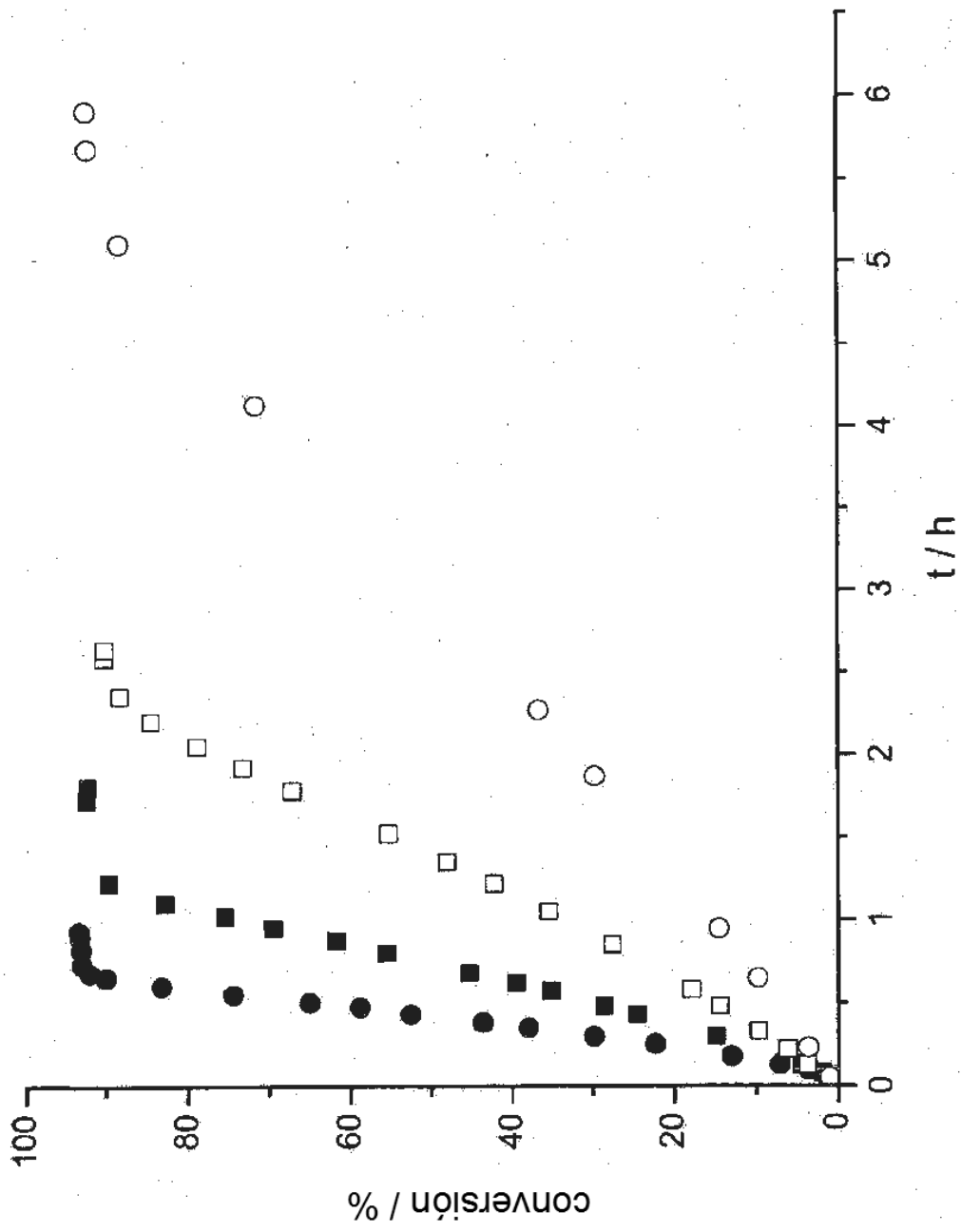


FIG.2

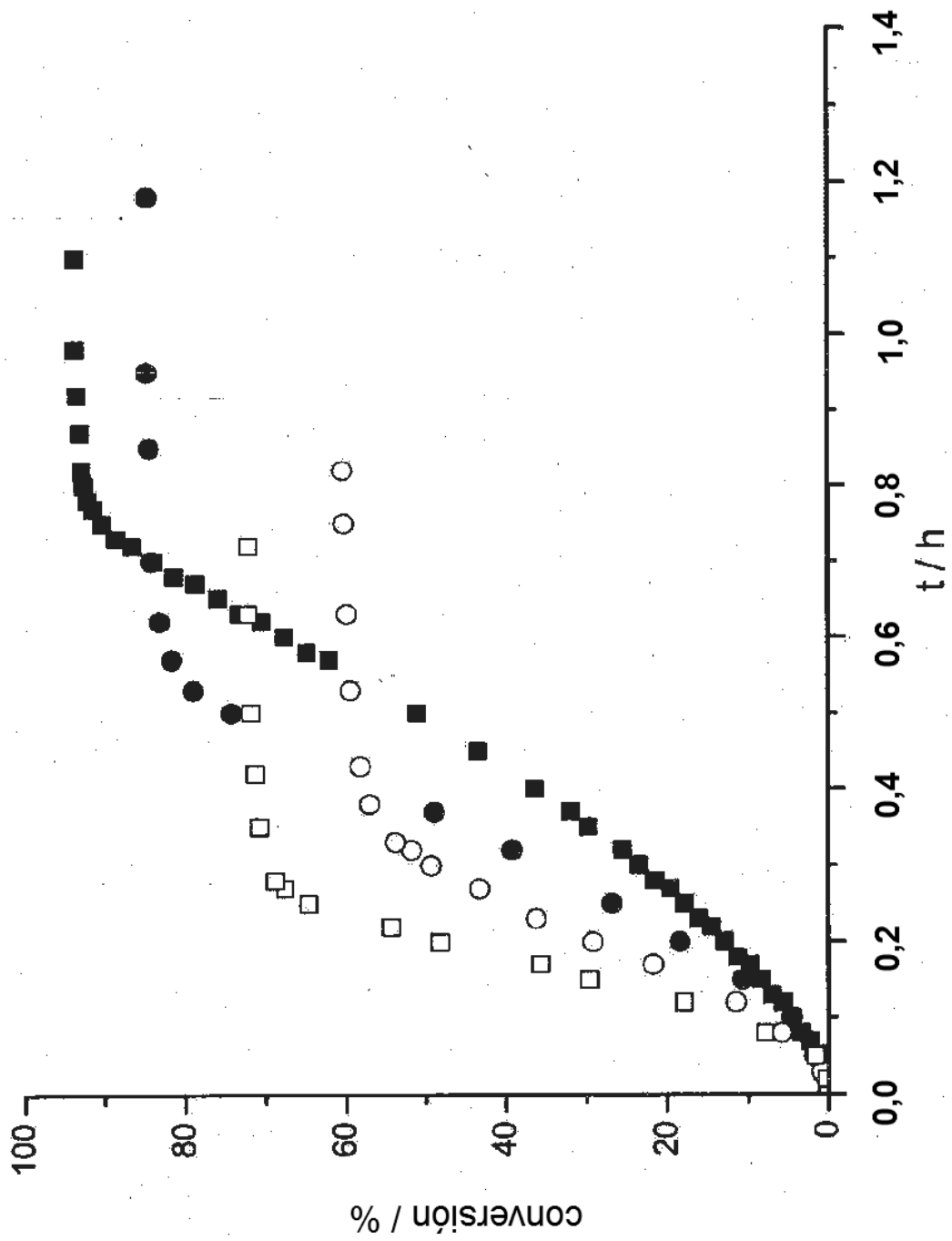


FIG.3

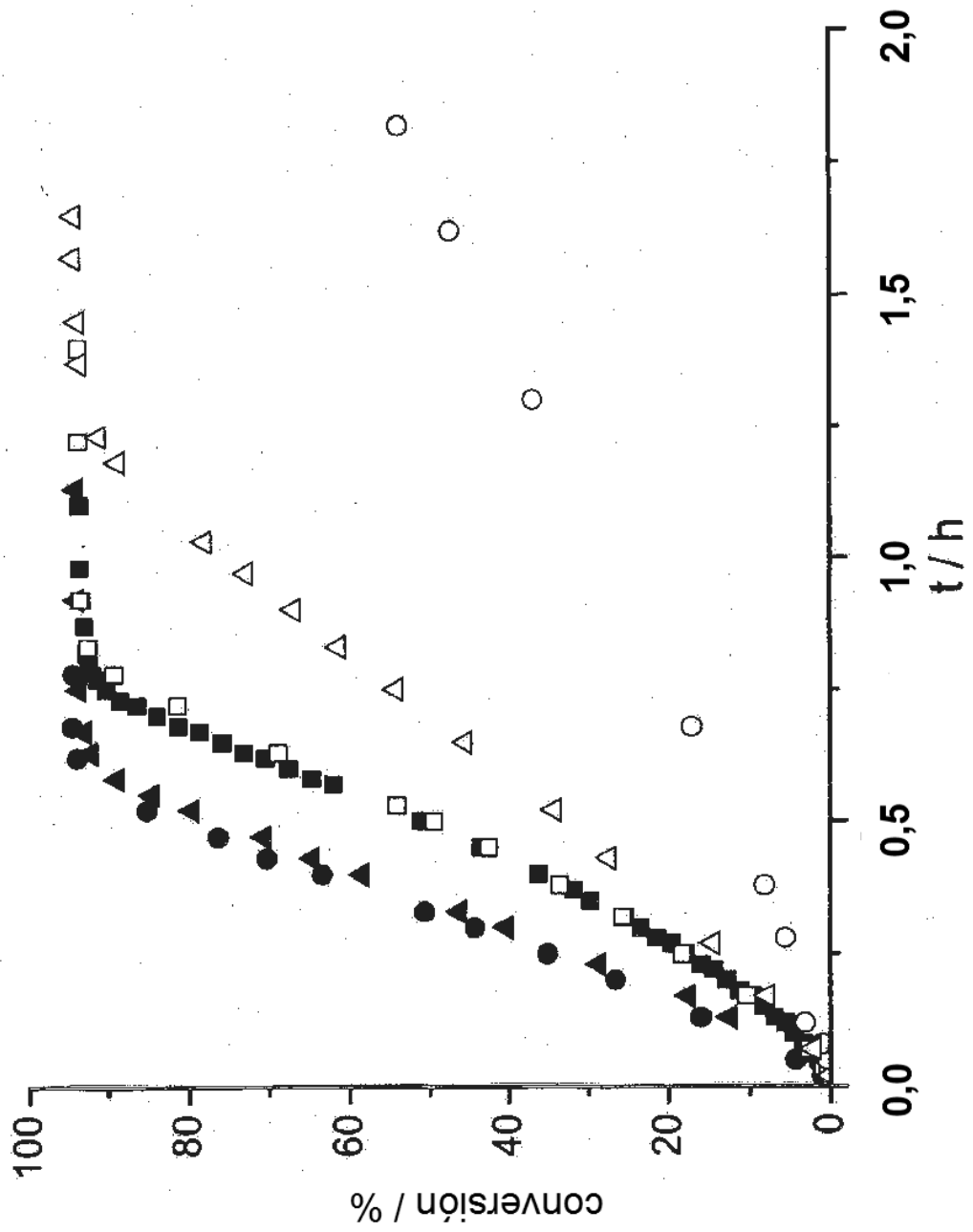


FIG.4

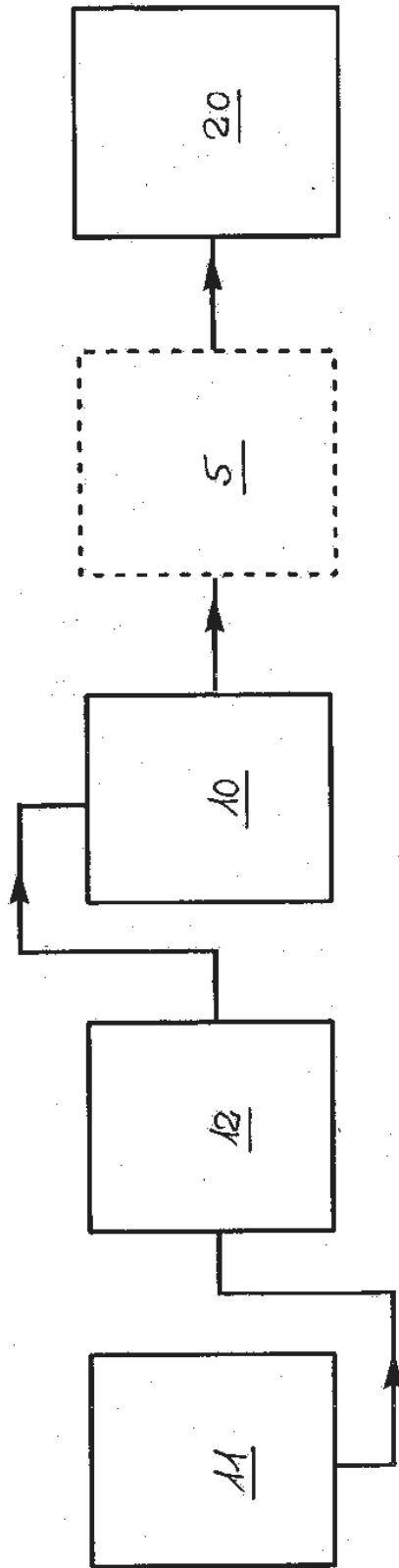


FIG.5