

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 725 554**

51 Int. Cl.:

B01J 31/02 (2006.01)

B01J 31/06 (2006.01)

B01J 31/24 (2006.01)

C07C 51/00 (2006.01)

C07C 51/083 (2006.01)

C07C 53/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.01.2012 PCT/EP2012/050111**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.07.2012 WO12095345**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.01.2012 E 12700258 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019 EP 2663543**

54 Título: **Procedimiento de hidrogenación de CO₂ para obtener ácido fórmico**

30 Prioridad:

11.01.2011 DE 102011000077

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

24.09.2019

73 Titular/es:

**RHEINISCH-WESTFÄLISCHE TECHNISCHE
HOCHSCHULE AACHEN (100.0%)
Templergraben 55
52056 Aachen, DE**

72 Inventor/es:

**LEITNER, WALTER;
HINTERMAIR, ULRICH y
WESSELBAUM, SEBASTIAN**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 725 554 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

Procedimiento de hidrogenación de CO₂ para obtener ácido fórmico

5 La presente invención se refiere al campo de la hidrogenación de CO₂ para obtener ácido fórmico, en particular con gran pureza y a escala técnica.

10 El ácido fórmico es un reactivo de la industria química usado de manera múltiple a escala técnica. Es esencial para muchas aplicaciones químicas y podría usarse – suponiendo una preparación eficaz – en el futuro también como almacenador de hidrógeno y/o de monóxido de carbono en el sector de la industria energética y química. Industrialmente se obtiene ácido fórmico actualmente mediante la reacción catalítica de monóxido de carbono con hidróxido de sodio o metanol así como posterior hidrólisis. Este proceso es sin embargo desfavorable en el sentido de que la purificación del ácido fórmico acuoso es problemática, dado que el ácido fórmico forma un azeótropo y a temperaturas más altas tiene también la tendencia a descomponerse de nuevo.

15 Como alternativa se propuso la preparación de ácido fórmico mediante hidrogenación de CO₂. Esta reacción es sin embargo problemática en el sentido de que la ΔG para esta reacción es positiva, es decir puramente a partir de los productos de partida no es posible una preparación termodinámicamente. La hidrogenación de CO₂ es posible cuando mediante adición de estabilizadores, en la mayoría de los casos de bases, se realiza una formación de sal o bien de aducto del ácido fórmico producido. Para ello se propusieron varios procedimientos, tal como por ejemplo en Zhang *et. al.*, *Angewandte Chemie*, 2008, 47, 1127-1129, en los que se usa un exceso de un líquido iónico.

20 Otros procedimientos de hidrogenación se conocen en Jessop *et al.*, *Nature* 368, 1994, pág. 231-233 así como el documento EP 181 078.

25 Actualmente requieren todos los procedimientos según el estado de la técnica el uso de cantidades (sobre)estequiométricas de un estabilizador en forma de una base. A este respecto se llega a la formación de sales de ácido fórmico o bien aductos de base y ácido fórmico. Éstos deben separarse en una etapa de procedimiento separada para liberar ácido fórmico puro. Por consiguiente se plantean en gran parte los mismos problemas en la separación del ácido fórmico de las bases usadas que en el procedimiento anterior, en el que se prepara ácido fórmico a partir de monóxido de carbono. Además, en la mayoría de procedimientos de acuerdo con el estado de la técnica por motivos toxicológicos y económicos, así como de la estabilidad del producto debe separarse el catalizador usado. Estas etapas de separación y procesamiento hacen que los procedimientos hasta ahora no sean energética y económicamente atractivos.

35 Se plantea, por consiguiente, el objetivo de encontrar un procedimiento de hidrogenación de CO₂ para dar ácido fórmico, que pueda superar al menos en gran parte los inconvenientes expuestos anteriormente y mediante el cual sea posible una conducción de la reacción continua eficaz.

40 Un procedimiento de este tipo se facilita mediante la reivindicación 1 de la presente invención. De acuerdo con esto se propone un procedimiento para la hidrogenación de CO₂ para obtener ácido fórmico, que comprende las etapas:

- 45 a) reacción catalítica de CO₂ con hidrógeno en presencia de una base para obtener ácido fórmico
 b) descarga al menos parcial de ácido fórmico producido usando CO₂ comprimido de la zona de reacción de la etapa a)
 c) liberación del ácido fórmico con separación del CO₂ de la etapa b).

50 Sorprendentemente ha resultado que mediante una conducción de la reacción de este tipo pueden superarse los inconvenientes en cuestión en la mayor parte de las aplicaciones de manera que se posibilita un uso a escala técnica.

Ha resultado que mediante un procedimiento de este tipo en la mayor parte de las aplicaciones dentro de la presente invención puede conseguirse al menos una o varias de las siguientes ventajas:

- 55 - debido a que usando CO₂ comprimido se separa el ácido fórmico de la zona de reacción, se suprime una separación que requiere materia y energía del ácido fórmico de los estabilizadores (necesarios para la hidrogenación). Además permanece la actividad del catalizador.
- 60 - El ácido fórmico se produce en una pureza tal que puede usarse directamente para la mayor parte de procesos técnicos sin otras etapas de purificación.
- Las etapas de separación hasta ahora necesarias del ácido fórmico de compuestos de aductos de sal/base se suprimen.
- 65 - El procedimiento puede realizarse continuamente, lo que hace posible de manera muy facilitada o bien generalmente en primer lugar un uso eficaz a gran escala.

El término "CO₂ comprimido" en el sentido de la presente invención significa a este respecto en particular que CO₂ se usa en forma gaseosa (sin embargo comprimida), en forma supercrítica o en forma líquida. Se prefieren densidades de CO₂ en el intervalo entre $\geq 0,2$ g/ml y $\leq 1,2$ g/ml, preferentemente entre $\geq 0,3$ g/ml y $\leq 0,9$ g/ml. Dependiendo de la configuración concreta del procedimiento puede ser el CO₂ también (solo) líquido y/o supercrítico.

El término "usando CO₂ comprimido" (etapa b) no debe entenderse de manera limitativa de modo que se use en la etapa b) exclusivamente CO₂ comprimido (aunque esto sea una forma de realización preferente de la invención). Dependiendo de la configuración concreta del procedimiento pueden tenerse en cuenta también mezclas de líquidos constituidas por CO₂ comprimido con otros disolventes, prefiriéndose a este respecto alcoholes y detergentes.

El término "descarga" en el sentido de la presente invención significa o bien incluye en particular, que se disuelve el ácido fórmico en CO₂ y por consiguiente puede separarse de manera extractiva, a través de la presión de vapor o mediante una combinación de estos efectos de la zona de reacción. Sin embargo ha de entenderse el término "descarga" en el sentido más amplio y no de manera limitativa a esto.

Preferentemente se realiza el procedimiento de manera continua.

El término "de manera continua" en el sentido de la presente invención significa o bien incluye en particular que el catalizador está expuesto a un flujo de CO₂ comprimido (que incluye H₂ y eventualmente codisolventes), que sirve al mismo tiempo como vector de transporte para el ácido fórmico descargado. El aislamiento del ácido fórmico tras el reactor se realiza igualmente de manera continua preferentemente mediante reducción de la densidad de CO₂ (reducción de la presión o/y calentamiento) o mediante separación por lavado del flujo de CO₂.

De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención se encuentra el CO₂ durante la reacción en la etapa a) en el estado comprimido. Esto facilita la implementación del procedimiento, dado que puede trabajarse así predominantemente en el mismo intervalo de presión. Preferentemente se encuentra el CO₂ durante la reacción en la etapa a) predominantemente (es decir hasta ≥ 80 %), aún preferentemente de manera exclusiva (es decir hasta ≥ 99 %) en el estado líquido o bien en el estado supercrítico. De manera correspondiente, de acuerdo con una forma de realización preferente, se alimenta el CO₂ separado en la etapa c) de nuevo en la etapa a).

De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención comprende la base en la etapa a) un líquido iónico y/o compuesto iónico.

Por el término "líquidos iónicos" se entiende en particular compuestos que se encuentran como sales o una mezcla de sales que corresponde a la fórmula $[A]_n^+[Y]_n^-$ con $n = 1$ o 2 , que presenta en condiciones de reacción un punto de fusión que es más pequeño que la temperatura de reacción.

Esto ha resultado favorable para el procedimiento de acuerdo con la invención, dado que puede conseguirse así en la mayor parte de las aplicaciones una o varias de las siguientes ventajas:

- Mediante la baja presión de vapor no se extrae conjuntamente la base en la etapa b) así como tampoco tiene lugar una pérdida de disolvente o contaminación cruzada
- El equilibrio de la reacción de hidrogenación puede desplazarse mediante líquidos iónicos adecuados positivamente hacia la formación de producto
- La extracción continua de ácido fórmico formado hace posible el uso catalítico del estabilizador (IL básico), evitándose otras etapas de purificación
- Además muchos catalizadores metálicos en particular catalizadores de metales de transición muestran excelente potencia y estabilidad en líquidos iónicos como disolvente.
- Pueden disolverse cantidades de CO₂ considerables en líquidos iónicos (dependiendo del compuesto y de la aplicación concreta hasta el 70 % en mol) sin que tenga lugar una expansión de volumen demasiado grande del propio líquido iónico y por consiguiente las propiedades físicas influyen positivamente en ésta (baja viscosidad, solubilidad más alta de otros gases tal como por ejemplo hidrógeno, aumento de transporte de materia, etc.).

De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención, el líquido iónico se selecciona preferentemente del grupo de los compuestos de iones onio, preferentemente que contiene imidazolinas, sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, sales de piridinio alquiladas o mezclas de esto.

Se prefieren aún a este respecto uno o varios de los siguientes compuestos:

- 4-metilbutilpiridinio bis(trifluorometilsulfonil)imidaz ([(MBP)][NTf₂]) y 1-etil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imidaz ([(EMIM)][NTf₂]) o bien sus análogos con otros aniones adecuados
- 1-(N,N-detilaminoetil)-2,3-dimetilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida ([(EAMMIM)][BTA]) o bien análogos con otros aniones adecuados
- sales de 1-(N,N-dimetilaminoetil)-2,3-dimetilimidazolio
- sales de 1,3-di(N,N-dimetilaminoetil)-2-metilimidazolio

- así como iones 1-alkil-3-metilimidazolio, iones pirrolidinio, piridinio, tetraalkilamonio o tetraalkilfosfonio (cationes orgánicos) en combinación con tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, aniones de haluros, bis(trifluorometanosulfonyl)amida, trifluorometanosulfonato, dicianimida, tosilato, carboxilatos (R-COO- con R = H, alquilo, arilo, etc.; por ejemplo R = H formiato, R = CH₃) acetato o sulfatos de n-alkilo

5 De acuerdo con otra forma de realización preferente de la invención, la base en la etapa a) comprende una amina de alto peso molecular. Es este respecto se entiende en particular aminas (preferentemente poliaminas) con un peso molecular de 1000 Da y más. Ha resultado que estas aminas tienen una solubilidad baja en CO₂ comprimido de modo que éstas son igualmente adecuadas para el procedimiento de acuerdo con la invención de manera especial.

10 Se prefieren aminas poliméricas o dendrímeros de amina. Ejemplos de compuestos de este tipo son aminas unidas a polímero (por ejemplo poliestireno), poliaminas partiendo de por ejemplo bencilamina y etilendiamina u otros monómeros, etc.) o dendrímeros, arbores y moléculas en cascada, que contienen funciones amina (por ejemplo N((CH₂)_nN((CH₂)_nN((CH₂)_nN((CH₂)_nN(.....))))))₃ con n ≥ 2).

15 De acuerdo con otra forma de realización preferente de la invención, la base está unida o bien inmovilizada al menos parcialmente, preferentemente de manera predominante (es decir hasta ≥80 % en peso), aún preferentemente de manera exclusiva (es decir hasta ≥99 % en peso) a un soporte sólido. Esto ha resultado especialmente ventajoso dado que así puede tener lugar la descarga de ácido fórmico producido de manera especialmente sencilla.

20 El término "unión" debe entenderse a este respecto en el sentido más amplio y debe comprender tanto uniones covalentes como también uniones físicas (en el sentido de "inclusiones" etc.) o uniones a través de uniones electrostáticas, por puente de hidrógeno o de tipo iónicas.

25 Se prefieren soportes porosos o bien soportes tal como silicatos, aluminatos, zeolitas, carbón activo, grafito, MOF, espumas de grafito (*carbon aerogels*) y/o nanotubos de carbono.

De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención, la hidrogenación en la etapa a) se realiza en presencia de un catalizador de metal de transición. Esto ha resultado especialmente eficaz. Se prefieren especialmente catalizadores que uno o más de los siguientes metales de transición: Ru, Co, Rh, Ir, Fe, Ni, Pd y Pt. A este respecto se prefieren especialmente a su vez catalizadores heterogéneos, catalizadores nanoparticulados o catalizadores homogéneos cargados. En los catalizadores especialmente preferentes contienen uno o varios de los siguientes compuestos:

- [Ru(Cl)₂(COD)]_n o [Ru(cod)(metalil)₂] con PBU₄TPPMS (como materiales precursores/precursor de catalizador)
- poliestireno-(CH₂)₃NH(CSCH₃)-{RuCl₃(PPh₃)}
- "Si"ⁿ-(CH₂)₃NH(CSCH₃)-{RuCl₃(PPh₃)}
- [RhCl(PPh₃)₃], [{RhCl(cod)}₂], [RhCl(TPPTS)₃], [(dcpb)Rh(acac)], [RuCl₂{P(CH₃)₃}₄], [RuH₂{P(CH₃)₃}₄] y [RuCl₂(OAc)(PMe₃)₄] (precursor de catalizador)
- [Cp*Ir(fen)Cl]Cl y [IrIIIPNP] (precursor de catalizador)

40 De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención, el catalizador en la etapa a) presenta una solubilidad en CO₂ comprimido de ≤ 0,1 g/l.

45 De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención se realiza al menos la etapa a) con una presión de CO₂ de ≥10 bares, preferentemente ≥20 bares y lo más preferentemente de ≥40 bares a ≤500 bares.

De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención se realiza la etapa a) con una presión de H₂ de ≥5 bares, preferentemente ≥10 bares y lo más preferentemente de ≥20 bares a ≤60 bares.

50 Preferentemente, al menos una parte – preferentemente la parte predominante, es decir ≥80 %, aún preferentemente todo, es decir ≥99 % - del CO₂ separado en la etapa c) se alimenta de nuevo a la etapa a) y/o b).

La presente invención se refiere igualmente a un dispositivo para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención.

55 Las partes estructurales mencionadas anteriormente así como las reivindicadas y descritas en los ejemplos de realización que van a usarse de acuerdo con la invención no están sujetas en su tamaño, configuración, selección de material y concepción técnica a ninguna excepción especial, de modo que pueden usarse de manera ilimitada los criterios de selección conocidos en el campo de aplicación.

60 Otras particularidades, características y ventajas del objeto de la invención resultan de las reivindicaciones dependientes así como de la descripción posterior de los correspondientes dibujos, en los que están representados – a modo de ejemplo – varios ejemplos de realización del procedimiento de acuerdo con la invención. En los dibujos muestra:

65

- la figura 1 un diagrama de flujo de una instalación para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención de acuerdo con una primera forma de realización de la invención (ejemplo I);
- 5 la figura 2 un diagrama que ilustra el "TON" (*Turnover number*, cantidad de ácido fórmico que puede detectarse en el flujo de CO₂ con respecto al contenido de metal del catalizador (mol/mol)) en la realización del procedimiento por medio del ejemplo I;
- la figura 3 un diagrama que ilustra el desarrollo del número de conversión total (TTON) y la frecuencia de conversión (TOF) con el tiempo durante la realización del procedimiento por medio del ejemplo II;
- 10 la figura 4 un espectro de RMN de una muestra durante el procedimiento por medio del ejemplo II; así como
- la figura 5 un diagrama que ilustra el desarrollo del número de conversión total (TTON) y la frecuencia de conversión (TOF) con el tiempo durante la realización del procedimiento por medio del ejemplo III.

15

Ejemplo I

La presente invención se somete a estudio por medio del ejemplo I, que ha de entenderse puramente a modo de ejemplo.

20

La figura 1 un diagrama de flujo de una instalación para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención de acuerdo con una primera forma de realización de la invención (ejemplo I). A este respecto significan: F0 = aire comprimido (6 bares), F1 = CO₂ líquido, F2 = H₂, F3 = N₂, F4 = CO₂ líquido (aprox. 40 - 70 bares), F5 = H₂, PR = válvula de reducción, MFC = regulador de flujo de masa, LFM = medidor de cantidad de flujo, GFM = medidor de cantidad de flujo de gas, H= calefacción, PI = indicación de presión, PV = válvula proporcional, CV = válvula de retención, BV = válvula de bola, AB = incubadora, V = válvula bloqueable, M = cámara de mezclado, S = depósito para co-disolvente o reactivo de derivatización, BA = balanza, P = bomba de émbolo, SY = jeringuilla de lavado, TW = llave de tres vías, R = reactor, VC = célula óptica de alta presión, TI= indicación de temperatura, BPR = válvula de regulación de contrapresión, MTV = válvula de interruptor magnético, MV = válvula de dosificación fina, CT = trampa de frío, VE = ventilación, SV = válvula de interruptor de alta presión, HE = intercambiador de calor, SFC = cromatógrafo de fluido supercrítico).

25

30

El procedimiento de acuerdo con la invención tiene lugar (esencialmente) en la incubadora AB. A este respecto se mezcla en primer lugar en la cámara de mezclado M el CO₂ con el hidrógeno (a través de conducciones adecuadas tal como por ejemplo: a la F0 puede alimentarse eventualmente también un co-disolvente). A continuación se realiza la hidrogenación en el reactor R, a través de la válvula de bola BV6 abandona entonces el ácido fórmico producido (en gran parte) la zona de reacción junto con el CO₂ que no ha reaccionado. Para el control de la reacción está previsto un cromatógrafo "SFC", que también puede suprimirse – en aplicaciones a escala técnica u otras formas de realización de la invención. En el estabilizador de presión BPR se realiza entonces eventualmente una separación de CO₂ mediante reducción de la presión de la fase móvil comprimida, que puede descargarse a través de la válvula proporcional PV2 y en PV1 puede reconducirse de nuevo a la hidrogenación posterior. En la trampa de frío CT junto con la ventilación VE se realiza entonces la separación del ácido fórmico (puro) del CO₂. Dependiendo de la aplicación puede reconducirse de nuevo también en este caso el CO₂ separado.

35

40

45 Descripción concreta de un ciclo de ensayo

1. Preparación del catalizador inmovilizado

Se secó gel de sílice aminado SiliaBond® Detilamine (SiliCyle Inc, tamaño de partícula 40-63 nm, tamaño de poro promedio 600 nm, superficie 500 m²/g, volumen de poros 0,8 ml/g) durante 3 horas a 80 °C y 0,1 mbar y se almacenó bajo atmósfera de argón. Para la dosificación exacta del complejo metálico se preparó una solución madre bajo atmósfera de argón. Para ello se pesaron 40 μmol de [Ru(Cl₂)(COD)]_n y se disolvieron en exactamente 5 ml de DCM (c = 8 μmol/ml). Se extrajeron 0,34 ml (2,701 μmol) y se añadieron a 3 equivalentes de PBU₄TPPMS. La mezcla se evaporó a alto vacío hasta sequedad y se disolvió en [EMIM][NTf₂] (C_{Ru} = 0,0027 mol/l). Ahora se mezcló el precursor disuelto en [EMIM][NTf₂] con gel de sílice SiliaBond® Detilamine mezclado con DCM y se secó a alto vacío, de modo que la carga del soporte ascendía al 44,2 % en peso. A continuación se realizó un secado de dos etapas con 0,1 mbar y 50 °C. El sistema de catalizador soportado/estabilizador se obtuvo como polvo.

50

55

2. Realización de la hidrogenación

60 Con el uso del soporte sólido de 1 se realizó una hidrogenación en una estructura de ensayo de acuerdo con el diagrama de flujo de la figura 1. A este respecto se procedió tal como sigue:

Llenado del reactor

El llenado del reactor tubular se realizó bajo atmósfera de argón. Para ello se abrió el tubo del reactor en un extremo y se cerró con 1 cm de lana de vidrio. Entonces se añadió la cantidad deseada del sistema de catalizador soportado/estabilizador ($m = 4,257 \text{ g}$, $V = 9,36 \text{ cm}^3$, $n_{\text{catalizador}} = 2,701 \text{ } \mu\text{mol}$) y se fijó con 1 cm de lana de vidrio y se cerró el tubo del reactor y se instaló en la instalación.

Arranque y funcionamiento de la instalación

Para el arranque de la instalación permanecieron cerradas en primer lugar las válvulas de bola en el reactor y se abrió el bypass. El flujo volumétrico de CO_2 se ajustó en 150 mL/min y la BPR en 200 bares. Si se consiguió la presión deseada se cambió al reactor para ajustar previamente también aquí una presión de 200 bares. Si se había conseguido la presión se cambió de nuevo al bypass y se dosificó el flujo volumétrico de H_2 . Si se había conseguido esta presión previa entonces se ajustaron el flujo volumétrico de CO_2 en 100 mL/min y el flujo volumétrico de H_2 en 10 mL/min . Como los valores permanecieron constantes pudo cambiarse del bypass al reactor. Este era el momento en el que se inició la reacción. La temperatura de reacción ascendía a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Tras una duración de funcionamiento de 137 horas se finalizó la reacción.

Extracción de muestras

Para la recogida del producto, que se extrajo de manera continua con ayuda del CO_2 , se condujo el flujo de extracción tras la BPR a través de un capilar de acero en una trampa de frío rellena con agua pura y perlas de vidrio. La trampa de frío se intercambiaba periódicamente y se analizó el contenido con respecto al ácido fórmico.

La figura 2 muestra el desarrollo del número de conversión durante el tiempo. A este respecto pudieron conseguirse (en condiciones no optimizadas aún completamente) números de conversión (TON) de como máximo $\text{TON} = 214$ en 137 horas en el funcionamiento continuo.

Ejemplo II

En el ejemplo descrito en este caso se usa la misma instalación de reacción tal como se muestra en el ejemplo I y la figura 1, usándose en este caso en lugar de un tubo de flujo un recipiente agitador continuo. El catalizador se encuentra en este caso disuelto de manera homogénea en una fase de IL.

1. Preparación de la solución de catalizador

Para la dosificación exacta del complejo metálico se disolvieron bajo atmósfera de argón $24 \text{ } \mu\text{mol}$ de $[\text{Ru}(\text{cod})(\text{metalil})_2]$ y $84 \text{ } \mu\text{mol}$ de PBu_4TPPMS (relación 1/3,5) en 3 ml de DCM y de esta solución se transfirieron $0,25 \text{ ml}$ ($2 \text{ } \mu\text{mol}$ de $[\text{Ru}]$) a otro recipiente Schlenk. Como aditivo se añadieron 2 equivalentes de EMIMCl igualmente por medio de solución madre en DCM. Se añadió a 1 ml de IL 1-(N,N-detilaminoetil)-2,3-dimetilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida ($[\text{EAMMIM}][\text{BTA}]$) y la mezcla se agitó para la separación de DCM durante 2 h a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ a alto vacío.

2. Realización de la hidrogenación

Con el uso de la solución de catalizador/estabilizador preparada en 1 se realizó una hidrogenación en una estructura de ensayo de acuerdo con el diagrama de flujo de la figura 1. A este respecto se procedió tal como sigue:

Llenado del reactor

La solución de catalizador/estabilizador se transfirió bajo atmósfera de argón al recipiente agitador de 10 ml y se cerraron sus válvulas de bola. El reactor así preparado se instaló en la instalación.

Arranque y funcionamiento de la instalación

El arranque y el funcionamiento de la instalación se realizaron tal como se ha descrito en el ejemplo I, con la diferencia: Se ajustó en el funcionamiento con bypass un flujo volumétrico de CO_2 constante de 200 mL/min y un flujo volumétrico de H_2 de 20 mL/min con 200 bares. Se cambió del bypass al reactor y el reactor se lavó así durante 30 min para igualar la atmósfera en el reactor a aquélla durante el funcionamiento continuo. A continuación se cambió de nuevo durante 20 h a bypass para dejar formar en el reactor la concentración de equilibrio de ácido fórmico, lo que mejora la extracción desde el inicio. Tras 20 h se condujo el flujo de CO_2 y de H_2 de nuevo por el reactor. Este momento se considera a continuación como punto de inicio de la reacción continua. La reacción se detuvo tras una duración de funcionamiento de 211 horas.

Extracción de muestras

La extracción de muestras se realizó tal como se ha descrito en el ejemplo I.

5 La figura 3 muestra el desarrollo del número de conversión total (TTON) y de la frecuencia de conversión (TOF) con el tiempo. A este respecto pudo conseguirse un TTON de 358 tras 211 horas en el funcionamiento continuo. La figura muestra a modo de ejemplo análisis de RMN-¹H del contenido de la trampa de frío con dioxano como patrón interno. En el caso de la señal en 3,2 ppm se trata de trazas de metanol, con el que se limpió previamente la instalación.

10

Ejemplo III

El ejemplo descrito en este caso es como el ejemplo II, solo con el uso de una amina heterogénea, unida a polímero QuadraPure™-DMA en lugar de IL con funcionalidad amino.

15

1. Preparación de la solución de catalizador

Para la dosificación exacta del complejo metálico se disolvieron bajo atmósfera de argón 24 μmol de [Ru(cod)(metalil)₂] y 84 μmol de PBu₄TPPMS (relación 1/3,5) en 3 ml de DCM y de esta solución se transfirieron 0,25 ml (2 μmol de [Ru]) a otro recipiente. Como aditivo se añadieron 2 equivalentes de EMIMCl igualmente por medio de solución madre en DCM. Se añadió 1 ml de IL [EMIM][BTA] y la mezcla se agitó para la separación del DCM durante 2 h a 70 °C a alto vacío.

20

2. Realización de la hidrogenación

25

Con el uso de la solución de catalizador/estabilizador preparada en 1 se realizó una hidrogenación en una estructura de ensayo de acuerdo con el diagrama de flujo de la figura 1. A este respecto se procedió tal como sigue:

Llenado del reactor

30

Se añadieron 0,5 g de QuadraPure™-DMA así como la solución de catalizador/estabilizador bajo atmósfera de argón al recipiente agitador de 10 ml y se cerraron sus válvulas de bola. El reactor así preparado se instaló en la instalación.

35

Arranque y funcionamiento de la instalación

El arranque y el funcionamiento de la instalación se realizaron tal como se ha descrito en el ejemplo II, con la diferencia: Se ajustó en el funcionamiento con bypass un flujo volumétrico de CO₂ constante de 200 mlN/min y un flujo volumétrico de H₂ de 20 mlN/min con 200 bares. Se cambió del bypass al reactor para iniciar la reacción continua. La reacción se detuvo tras una duración de funcionamiento de 190 horas.

40

Extracción de muestras

La extracción de muestras se realizó tal como se ha descrito en el ejemplo I.

45

La figura 5 muestra el desarrollo del número de conversión total (TTON) y de la frecuencia de conversión (TOF) con el tiempo. A este respecto pudo conseguirse un TTON de 485 tras 190 horas en el funcionamiento continuo.

50 Las combinaciones individuales de las partes constituyentes y de las características de las realizaciones ya mencionadas son a modo de ejemplo; el intercambio y la sustitución de estas enseñanzas con otras enseñanzas que están contenidas en este documento con los documentos citados se consideran igualmente de manera expresa. El experto reconoce que pueden producirse igualmente variaciones, modificaciones y otras realizaciones que se describen en el presente documento, sin desviarse de la idea de la invención y del alcance de la invención. De manera correspondiente ha de considerarse la descripción mencionada anteriormente a modo de ejemplo y no como limitativa. La palabra comprender usada en las reivindicaciones no excluye otras partes constituyentes o etapas. El artículo indeterminado "un" no excluye el significado de un plural. El mero hecho de que se reciten determinadas medidas en distintas reivindicaciones de manera recíproca no aclara que no pueda usarse ventajosamente una combinación de estas medidas. El alcance de la invención está definido en las siguientes reivindicaciones y los equivalentes correspondientes a esto.

60

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la hidrogenación de CO₂ para obtener ácido fórmico, que comprende las etapas
- 5 a) reacción catalítica de CO₂ con hidrógeno en presencia de una base para obtener ácido fórmico
b) descarga al menos parcial del ácido fórmico producido, usando CO₂ comprimido, de la zona de reacción de la etapa a) durante la reacción catalítica de CO₂ con hidrógeno
c) liberación del ácido fórmico con separación del CO₂ de la etapa b).
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el procedimiento se realiza de manera continua.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que el CO₂ durante la reacción en la etapa a) se encuentra en el estado comprimido.
- 15 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la base en la etapa a) comprende un líquido iónico.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el líquido iónico preferentemente se selecciona del grupo que contiene imidazolinas, sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario o mezclas de las mismas.
- 20 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la base en la etapa a) es una amina de alto peso molecular con un peso molecular de 1000 Da y más.
- 25 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la base está unida a un soporte sólido.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la hidrogenación en la etapa a) se realiza en presencia de un catalizador de metal de transición.
- 30 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que al menos la etapa a) se realiza a una presión de CO₂ de ≥ 10 bares.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que al menos una parte del CO₂ separado en la etapa c) se alimenta de nuevo a las etapas a) y/o b).
- 35

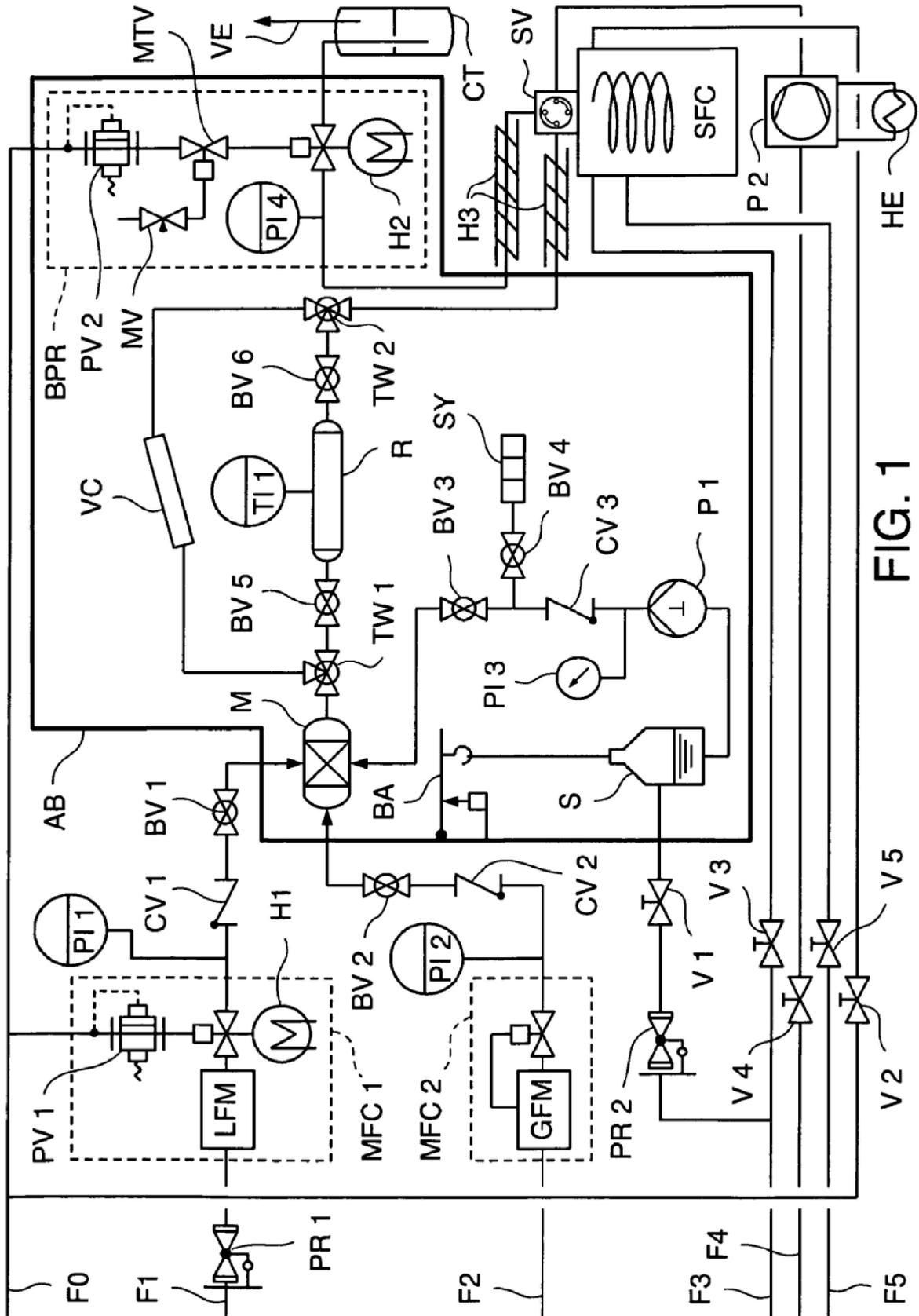


FIG. 1

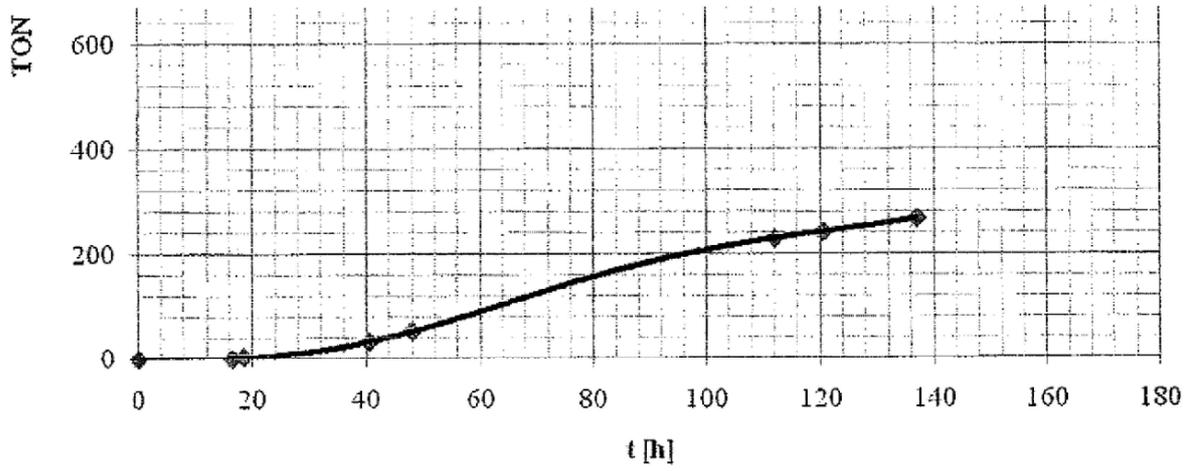


Fig. 2

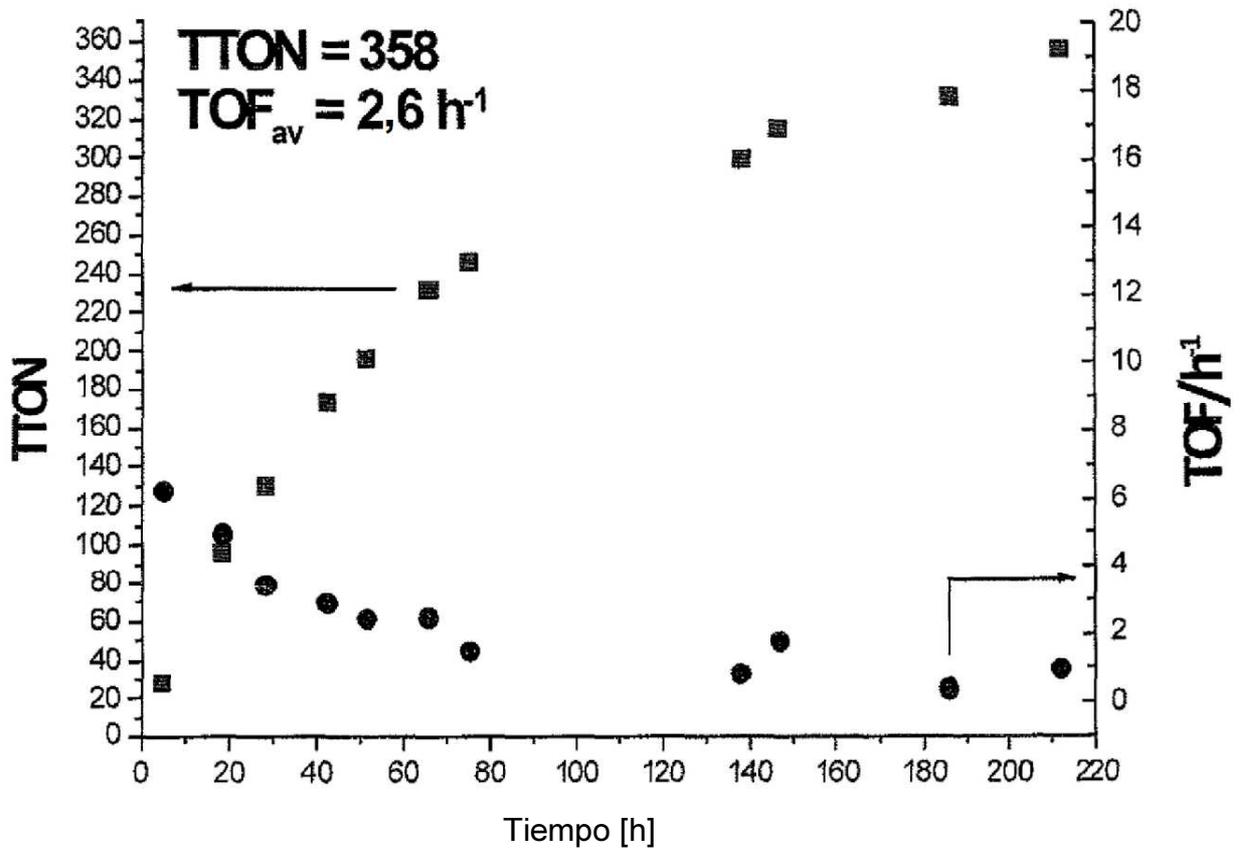


Fig. 3

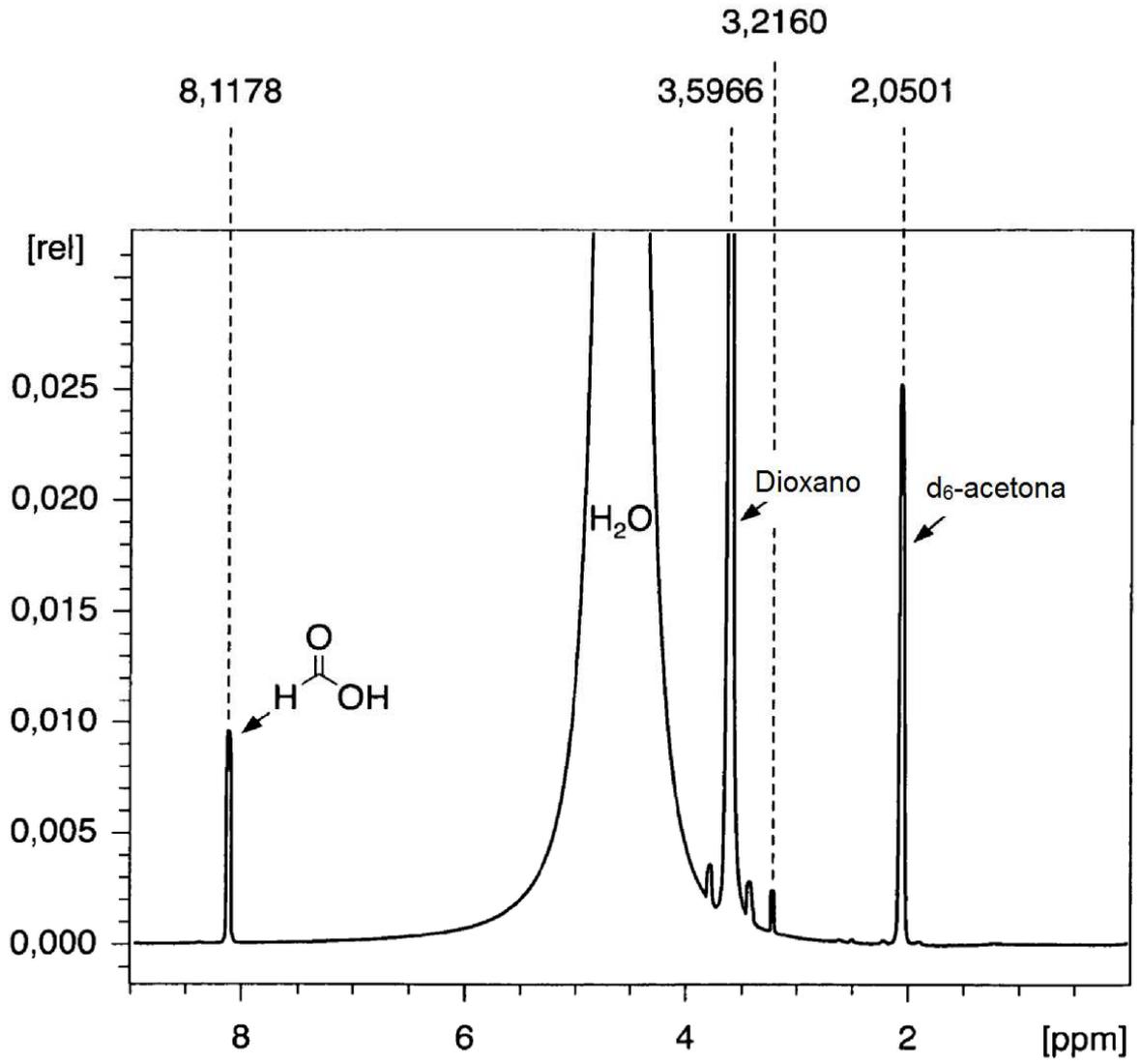


FIG. 4

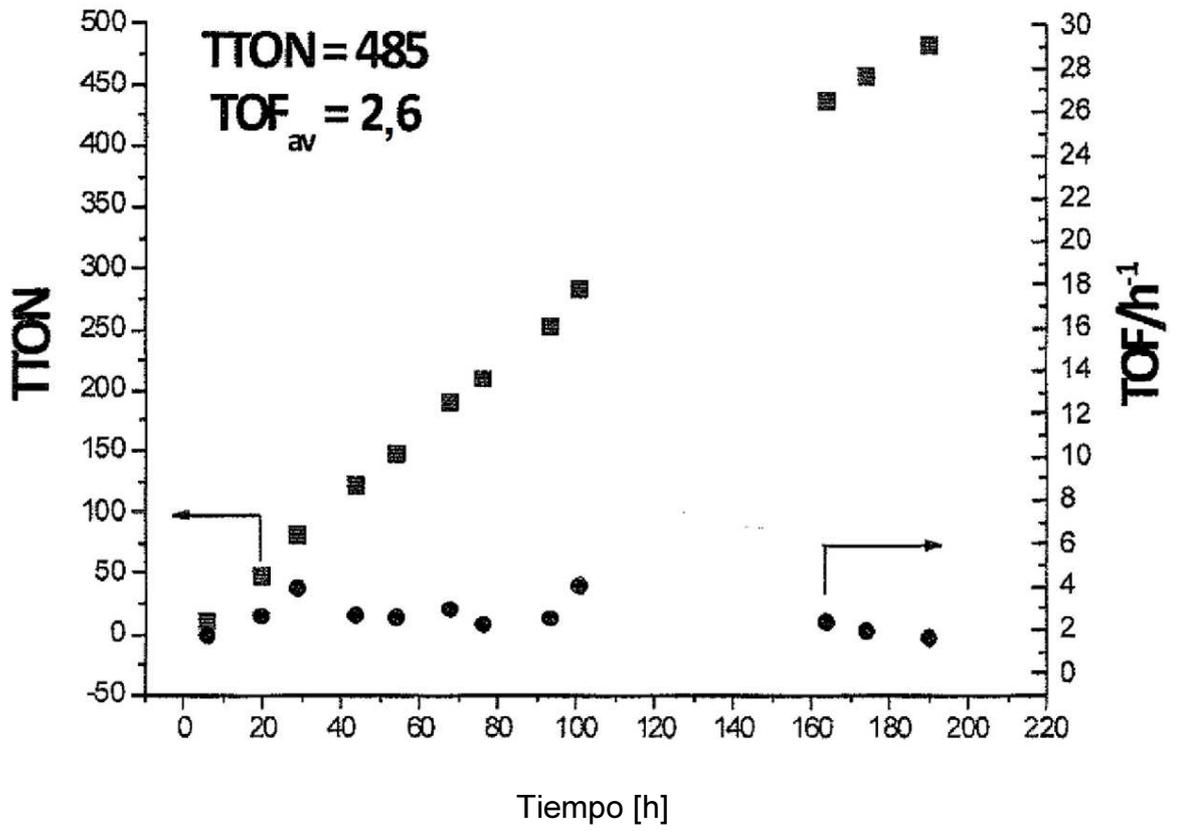


Fig. 5