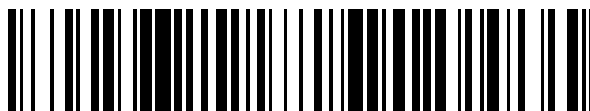


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 739 081**

51 Int. Cl.:

C07C 51/00 (2006.01)

C07C 53/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.02.2014** **PCT/IB2014/058883**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.08.2014** **WO14125409**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2014** **E 14706123 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2019** **EP 2956433**

54 Título: **Hidrogenación directa de dióxido de carbono en ácido fórmico en medios ácidos**

30 Prioridad:

15.02.2013 EP 13155490

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

28.01.2020

73 Titular/es:

EOS HOLDING SA (100.0%)
Chemin de Mornex 6
1003 Lausanne, CH

72 Inventor/es:

MORET, SÉVERINE;
DYSON, PAUL JOSEPH y
LAURENCZY, GABOR

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 739 081 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

Hidrogenación directa de dióxido de carbono en ácido fórmico en medios ácidos

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un método para producir ácido fórmico solamente a partir de gas hidrógeno y dióxido de carbono en medio ácido, específicamente a un método para producir ácido fórmico en una reacción química catalizada a partir de gas hidrógeno y dióxido de carbono en medio ácido sin aditivos, tales como base, sales aminas, formiato, carbonato de hidrógeno y carbonato.

La técnica anterior y el problema subyacente de la invención

- 10 El dihidrógeno o gas hidrógeno (H_2) se encuentra entre los materiales de elección como portador de energía o combustible porque se puede convertir eficazmente en electricidad sin producir productos tóxicos o gases de efecto invernadero.

- 15 Sin embargo, el gas hidrógeno tiene una densidad extremadamente baja (0,08 g/L). A escala industrial y en aplicaciones industriales, el H_2 se ve limitado por sus propiedades físicas, lo que da lugar a problemas de seguridad, problemas de transporte, y una baja densidad de energía. Como consecuencia, el gas hidrógeno se almacena a alta presión o baja temperatura en recipientes de gas producidos en acero, cuyo peso excede en gran medida el peso del gas hidrógeno almacenado en el mismo. Además, el gas hidrógeno reacciona violentamente con el oxígeno o el aire en un amplio intervalo de concentración, haciendo que el almacenamiento de grandes cantidades de hidrógeno sea peligroso.

- 20 No obstante, los líquidos con contenido de hidrógeno de alta densidad pueden ser manejados de manera segura. Ellos ofrecen mayor densidad de energía y se pueden transportar fácilmente utilizando la infraestructura existente para gasolina y petróleo. Por lo tanto, el ácido fórmico debido a su alta densidad volumétrica de hidrógeno, baja toxicidad y fácil manejo se considera un material de elección para el almacenamiento de hidrógeno.

- 25 Es un objeto proporcionar un procedimiento para el almacenamiento y la generación de hidrógeno, que permita la construcción de un dispositivo práctico de carga/descarga. El dispositivo de almacenamiento/descarga de hidrógeno es recargable mediante un procedimiento de hidrogenación directa de dióxido de carbono para formar ácido fórmico en medio ácido sin usar ningún aditivo.

- 30 Las sales de ácido fórmico o formiato se pueden generar por reducción catalítica o hidrogenación de dióxido de carbono, carbonato o bicarbonato en presencia de disolventes orgánicos, en sistemas bifásicos, en líquidos iónicos, en disolución acuosa y en CO_2 supercrítico, con metales nobles, tales como rutenio, rodio e iridio como catalizadores, así como con hierro, en medios neutros o básicos. Esta reacción es endergónica en fase gaseosa. En disolución acuosa, esta reacción es exotérmica y exergónica y se realiza en presencia de una base añadida que da como resultado la formación de formiatos (sales del ácido fórmico), de aductos de ácido fórmico con aminas. Dichas reacciones se realizan a un pH de 6 a 14. A dicho pH, el sustrato real para la hidrogenación es bicarbonato o carbonato y no dióxido de carbono, que no corresponde a un procedimiento de hidrogenación directa de dióxido de carbono gaseoso para producir ácido fórmico. Para separar el ácido fórmico obtenido, la base utilizada para la hidrogenación debe neutralizarse acidificando el medio con una alta cantidad de ácido, que es muy costoso a escala industrial. Además, para llegar a obtener un producto de ácido fórmico, se requieren etapas adicionales de separación para separar las sales y los aductos de aminas, que también son muy costosas (A. Boddien, F. Gartner, C. Federsel, P. Sponholz, D. Mellmann, R Jackstell, H. Junge, M. Beller, *Angew Chem Int Ed.* 2011, 50, 6411; D. Preti, S. Squarzialupi, G. Fachinetti, *Angew Chem Int*, Ed. 2010, 49, 2581; T. Schaub, R. A. Paciello, *Angew Chem Int Ed.* 2011, 50, 7278).

- 45 Hull y sus colaboradores han desarrollado un procedimiento de almacenamiento reversible de H_2 , que comprende un catalizador de pH modulado que da lugar a la hidrogenación del bicarbonato para formar formiato, ya que el procedimiento tiene lugar en condiciones básicas. El hidrógeno se activa fácilmente acidificando la disolución para protonar el catalizador. El cambio del pH se requiere en este procedimiento para pasar de la reacción de producción de formiato, debido a la hidrogenación de carbonato o bicarbonato, a la reacción de administración de H_2 (J. F. Hull, Y. Himeda, W. H. Wang, B Hashiguchi, R. Periana, D. J. Szalda, J. T. Muckerman, E. Fujita, *Nat Chem.*, 2012, 4, 383).

- 50 El principal inconveniente de este procedimiento de varias etapas para una aplicación industrial es la producción de una gran cantidad de sal como resultado del cambio de pH y el mal reciclaje del catalizador. Además, este procedimiento requiere la separación del ácido fórmico formado a partir de las sales y aductos resultantes, lo que no es económicamente trivial. Dichos procedimientos no son adecuados para ser explotados en un dispositivo de almacenamiento/descarga de hidrógeno como se ha descrito anteriormente.

- 55 El desarrollo de un procedimiento para realizar la hidrogenación con dióxido de carbono bajo las mismas condiciones ácidas como la condición de la reacción de administración de hidrógeno es particularmente necesario con el fin de evitar otras etapas de acidificación y purificación, que no son económicas en un sistema de almacenamiento reversible de hidrógeno.

Ogo y sus colaboradores han desarrollado un procedimiento catalizado de hidrogenación con dióxido de carbono en condiciones acuosas ácidas con compuestos de rutenio e iridio areno como catalizadores (S. Ogo, R. Kabe, H. Hayashi, R. Harada, S. Fukuzumi, *Dalton Trans*, 2006, 4657; H. Hayashi, S. Ogo, T. Abura, S. Fukuzumi, *J Am Chem Soc*, 2003, 125, 14266; Y. Himeda, *Advances in CO₂ Conversion and Utilization*, 2010, 1056, 141; G. Laurenczy, *Chimia*, 2011, 65, 663). En estos procedimientos, es más bien bicarbonato (HCO_3^-), el que es el sustrato real de la hidrogenación de estos sistemas catalizados que utilizan complejos de hidruros de metales de transición en agua tales como los complejos de rutenio o iridio. Aunque la reacción aún se lleva a cabo en un medio ácido, varía el pH. Sin embargo, nuevos catalizadores para la hidrogenación catalizada de CO_2 en agua y las condiciones ácidas aún son necesarias para la construcción de un nuevo sistema de reducción de CO_2 en disolventes polares. Joo et al. (*Chem. Commun.*, 1999, 971-972) describe la producción de una cantidad muy baja de ácido fórmico a partir de gas H_2 y gas CO_2 en un medio acuoso que comprende agua y en presencia del catalizador $[\text{RuCl}_2(\text{PTA})_4]$.

En vista de la técnica anterior previamente mencionada, la presente invención aborda el problema de mejorar el procedimiento de producción de ácido fórmico a partir de la hidrogenación directa de dióxido de carbono en un medio de reacción ácido para obtener ácido fórmico sin la necesidad de ningún aditivo tal como base, aminas, formiato, carbonato de hidrogeno o carbonato y sin la formación de sales por la presencia de bases añadidas. El ácido fórmico producido resultante es puro, es decir, sin aductos y puede estar directamente disponible y ser adecuado para su uso posterior sin ninguna etapa adicional de purificación o separación de los aductos o los aditivos presentes en la reacción.

Es un objeto proporcionar un procedimiento de producción de ácido fórmico a partir de la hidrogenación directa con dióxido de carbono en un medio ácido que comprenda al menos un disolvente polar, que tenga un rendimiento mejorado de ácido fórmico producido sin ningún aditivo de formiato o carbonato y la adición de bases; utilizando sistemas catalizadores metálicos solubles en agua basados en fosfina con rutenio(II) o rodio(I) como en la invención, o iridio (III) o Fe y en condiciones de presión media.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento de producción de ácido fórmico a partir de la hidrogenación directa con dióxido de carbono en un medio ácido que tenga un rendimiento mejorado de ácido fórmico producido con un alto índice de eficacia, una buena capacidad de reciclado del catalizador y que pueda ser adecuado para un dispositivo de almacenamiento/descarga de hidrógeno, que contemple un procedimiento continuo de almacenamiento de hidrógeno en forma de ácido fórmico, que sea puro y sin aductos, que esté fácilmente disponible y que sea adecuado para posterior uso o procedimiento, tal como el procedimiento de producción de hidrógeno o de producción de electricidad.

La presente invención aborda los problemas descritos anteriormente, que son parte de la invención.

Compendio de la invención

Los autores de la presente invención han proporcionado un método para producir ácido fórmico a partir de gas hidrógeno y gas dióxido de carbono, cuyo método cumple los objetos descritos anteriormente y que resuelve los problemas de la técnica anterior.

La presente invención se refiere a un método para producir ácido fórmico en una reacción química catalizada a partir de gas hidrógeno y gas dióxido de carbono, realizándose dicha reacción:
 en un medio ácido que comprende al menos un disolvente polar que es DMSO;
 sin ninguna adición de una base y de al menos un compuesto seleccionado de formiato (HCOO^-), carbonato (CO_3^{2-}), carbonato de hidrógeno (HCO_3^-) o cualquiera de sus sales;
 a una temperatura en el intervalo de 15-140 °C;
 a una presión total del gas de gas hidrógeno y gas dióxido de carbono en el intervalo de 30 a 250 bares;
 en presencia de un catalizador seleccionado entre $[\text{RuCl}_2(\text{PTA})_4]$, y $[\text{RhCl}(\text{PTA})_3]$.

A continuación, se definen las realizaciones preferidas de la invención y las reivindicaciones anexas.

La reacción catalizada de la producción de ácido fórmico a partir de la hidrogenación directa de dióxido de carbono tiene lugar en un medio ácido que comprende al menos un disolvente polar a temperaturas relativamente bajas. Se cree que el método es altamente ventajoso porque dicha reacción ya se puede realizar en un disolvente polar, tal como se describe, en agua que es un disolvente ecológico, económico y abundante, o, según la invención, en DMSO, y proporciona un alto rendimiento de ácido fórmico producido por la hidrogenación directa de dióxido de carbono, correspondiendo dicho rendimiento de ácido fórmico a un número de recambio (TON) de hasta 1.000, sin la adición de ningún aditivo de formiato, de carbonato de hidrógeno o de carbonato y de ninguna base. Este rendimiento es al menos aproximadamente 50 veces mayor que el rendimiento obtenido hasta la actualidad en un método de hidrogenación homogénea de dióxido de carbono en disolución ácida acuosa pura, concretamente disolución ácida que comprende agua, sin la necesidad de ningún aditivo de formiato o de carbonato y/o de ninguna base.

El catalizador en el método se recicla sin ninguna adición de base o ácido y el equilibrio de la reacción se alcanza en un medio ácido que comprende al menos un disolvente polar, específicamente DMSO de acuerdo con la invención, o agua después de aproximadamente un día y medio, a bajas temperaturas.

Teniendo en cuenta todas las características y ventajas descritas anteriormente, el método de la presente invención es una herramienta extremadamente valiosa para producir ácido fórmico, específicamente ácido fórmico libre, de manera directa sin aditivos: carbonato, o formiato, sales y/o bases para generar gas hidrógeno a partir del ácido fórmico obtenido por el método de la invención, para cualquier fin que se pueda prever, tal como energía o electricidad.

- 5 Otras características y ventajas de la invención también serán evidentes para el experto en la técnica a partir de la descripción de las realizaciones preferidas que se proporcionan a continuación.

Breve descripción de los dibujos

En los dibujos,

- 10 La Figura 1 muestra la dependencia de la presión de la hidrogenación catalítica de CO₂ en agua utilizando el catalizador [RuCl₂(PTA)₄].

La Figura 2 muestra la hidrogenación de CO₂ para formar ácido fórmico (HCOOH) con catalizador [RuCl₂(PTA)₄] a diferentes temperaturas tales como 90 °C (círculo); 60 °C (diamante); 50 °C (cuadrado), 40 °C (asterisco) y a 30 °C (triángulo), la Figura 2A durante 25 días, la Figura 2B durante los primeros 3 días en agua.

- 15 La Figura 3 muestra el efecto de la temperatura (Figura 3A) y de la presión (Figura 3B) sobre la hidrogenación catalítica de CO₂ con el catalizador [RuCl₂{C₅H₅CH₂(CH₃)₂N}(PTA)] a 2,76 mM, a una temperatura de reacción = 50 °C, una relación P(H₂)/P(CO₂) de 1 y una presión total P(total) = 100 bares de presión para la Figura 3A, en agua.

- 20 La Figura 4 muestra el efecto de la relación entre la presión parcial de hidrógeno y la presión parcial de dióxido de carbono [relación P(H₂)/P(CO₂)] (Figura 4A) y el efecto de la concentración del catalizador (Figura 4B) sobre la hidrogenación catalítica de CO₂ con [RuCl₂{C₅H₅CH₂(CH₃)₂N}(PTA)] a una concentración de 1,13 a 5,36 mM, y de 2,76 mM para la Figura 4A, a una temperatura de reacción = 50 °C, una P(total) = 100 bares, una relación P(H₂)/P(CO₂) en el intervalo de 1 a 9 para la Figura 4A y de 1 para la Figura 4B, tiempo de reacción de 144 h, en agua.

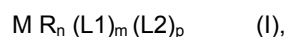
- 25 La Figura 5 muestra la hidrogenación de CO₂ para formar ácido fórmico (HCOOH) con catalizador [RuCl₂{C₅H₅CH₂(CH₃)₂N}(PTA)] a diferentes temperaturas tales como 100 °C (diamante); 88 °C (círculo); 68 °C (cuadrado), y a 60 °C (asterisco), la Figura 5A durante 12 días, la Figura 5B durante los primeros 2,5 días, en agua.

Descripción detallada

- 30 Se proporciona un método para generar ácido fórmico en una reacción química catalizada a partir de la hidrogenación directa de dióxido de carbono en un medio ácido en ausencia de cualquier formiato añadido (HCOO⁻) o carbonato (CO₃²⁻), carbonato de hidrógeno (HCO₃⁻) y cualquiera de sus sales, y en ausencia de cualquiera de sus bases o cualquiera de sus sales. El método de la invención proporciona un rendimiento de producción significativo de ácido fórmico en condiciones de reacción ácidas, en el que la velocidad y el rendimiento del producto de ácido fórmico se pueden controlar variando la presión total de gas hidrógeno y gas dióxido de carbono durante la reacción y/o variando la temperatura de la reacción.

- 35 También se proporciona un método para producir ácido fórmico en una reacción química catalizada a partir de gas hidrógeno y gas dióxido de carbono, realizándose dicha reacción en un medio ácido que comprende al menos un disolvente polar; sin ninguna adición de una base y de al menos un compuesto seleccionado de formiato (HCOO⁻), carbonato (CO₃²⁻), carbonato de hidrógeno (HCO₃⁻) y cualquiera de sus sales; a una temperatura en el intervalo de 15-140 °C; y a una presión total del gas de hidrógeno y dióxido de carbono en el intervalo de 30 a 250 bares.

- 40 En particular, la presente descripción se refiere a un método para producir ácido fórmico en una reacción química catalizada a partir de gas hidrógeno y gas dióxido de carbono, realizándose dicha reacción en un medio ácido que comprende al menos un disolvente polar, sin ninguna adición de una base y de al menos un compuesto seleccionado de formiato (HCOO⁻), carbonato (CO₃²⁻), carbonato de hidrógeno (HCO₃⁻) y cualquiera de sus sales, a una temperatura en el intervalo de 15-140 °C, a una presión total del gas de hidrógeno y dióxido de carbono en el intervalo de 30 a 250 bares, en presencia de un catalizador, comprendiendo dicho catalizador un complejo de la fórmula general (I):



- 45 en la que,

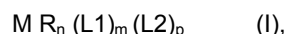
M es un metal seleccionado, de acuerdo con la invención, a partir de Ru o Rh, o de Ir o Fe, R es Cl, de acuerdo con la invención, o H₂O;

- 50 L1 es un ligando de tipo pinza de imidazolio o un ligando que comprende al menos un átomo de fósforo, estando dicho átomo de fósforo unido por un enlace de complejo a dicho metal, comprendiendo además el ligando de fósforo al menos un grupo aromático y un grupo hidrófilo, o, de acuerdo con la invención, un grupo cicloalcano;

L2 es un ligando seleccionado a partir de trisulfuro de tri-etileno, dimetilbencilamina o para-cimeno; n, m, y p son números enteros, en la que n es 1 o 2, m está en el intervalo de 1-4 y p está en el intervalo de 0, de acuerdo con la invención, o 1;

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

En particular, la presente descripción también se refiere a un método para producir ácido fórmico en una reacción química catalizada a partir de gas hidrógeno y gas dióxido de carbono, realizándose dicha reacción en un medio ácido que comprende al menos un disolvente polar; a una temperatura en el intervalo de 15-140 °C; a una presión total del gas de hidrógeno y dióxido de carbono en el intervalo de 30 a 250 bares; en presencia de un catalizador, comprendiendo dicho catalizador un complejo de la fórmula general (I):



en la que,

M es un metal seleccionado, de acuerdo con la invención, a partir de Ru o Rh, o de Ir o Fe;

R es Cl, de acuerdo con la invención, o H₂O;

15 L1 es un ligando de tipo pinza de imidazolio o un ligando que comprende al menos un átomo de fósforo, estando dicho átomo de fósforo unido por un enlace de complejo a dicho metal, comprendiendo además el ligando de fósforo al menos un grupo aromático y un grupo hidrófilo, o, de acuerdo con la invención, un grupo cicloalcano;

L2 es un ligando seleccionado a partir de trisulfuro de tri-etileno, dimetilbencilamina o para-cimeno;

20 n, m y p son números enteros, en la que n es 1 o 2, m está en el intervalo de 1-4 y p está en el intervalo de 0, de acuerdo con la invención, o 1; y

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

La reacción catalizada es robusta, ya que el catalizador que comprende un complejo de la fórmula general (I) se recicla completamente y es eficaz durante un tiempo prolongado sin degradación. El catalizador preferiblemente utilizado en el método de la presente invención es estable a las temperaturas y en el ambiente ácido de la reacción.

25 El catalizador a utilizar en la reacción de la presente invención es soluble en un disolvente polar de al menos 10 g/L a 25 °C. Obviamente, los catalizadores que tienen una solubilidad más baja también serían válidos, por ejemplo, con catalizadores que tengan eficacias más altas que las que se indican en la presente memoria.

30 El catalizador es más soluble en el medio de reacción, que comprende al menos un disolvente polar, y en el producto de la reacción, ácido fórmico, que en los reactantes, gas hidrógeno y gas dióxido de carbono.

Además, el catalizador es estable a temperaturas ≥ 60 °C, ≥ 80 °C, ≥ 120 °C, más preferiblemente ≥ 140 °C. Estable, para los fines de la presente invención, significa que el catalizador cataliza en al menos 10, preferiblemente 30 o más ciclos de reacción sin degradación medible o pérdida de actividad medible.

El catalizador es estable al pH, como se define más adelante, al cual se lleva a cabo la reacción.

35 El catalizador de un método es preferiblemente el complejo de la fórmula general (I): $M R_n (L1)_m (L2)_p$ como se ha definido anteriormente.

M es un metal seleccionado, de acuerdo con la invención, a partir de Ru o Rh, o de Ir o Fe, Ru o Fe, más preferiblemente de Ru. Ru está preferiblemente en el estado de oxidación Ru^{II} durante la reacción, sin embargo, también se puede usar Ru^{III}, que está más fácilmente disponible. Se observó que Ru^{III} se convierte en Ru^{II} durante la reacción.

En la fórmula (I) anterior, R es Cl, de acuerdo con la invención, o H₂O.

En el método, el ligando de tipo pinza de imidazolio se puede seleccionar a partir de 1-metil-3-(prop-2-enil)-1H-imidazol-3-io o 1-alil-3-metil-1H-imidazol-3-io.

L1 en la fórmula (I) puede ser un ligando de tipo pinza de imidazolio.

45 En el método, L1 puede ser un ligando que comprende al menos un átomo de fósforo, estando dicho átomo de fósforo unido por un enlace de complejo a dicho metal, comprendiendo además el ligando de fósforo al menos un grupo aromático y un grupo hidrófilo, o, de acuerdo con la invención, un grupo cicloalcano. Dicho ligando de fósforo se puede seleccionar a partir de los ligandos de fosfina.

En el método, L1 en la fórmula (I) se selecciona a partir de un ligando de fosfina. Dicho ligando de fosfina comprende al menos un átomo de fósforo, que está unido por un enlace de complejo al metal del ligando. El ligando de fosfina se selecciona a partir de arilfosfinas, alquifosfinas o, de acuerdo con la invención, cicloalcanofosfinas. Preferiblemente, el ligando de fosfina se selecciona a partir de arilfosfinas o cicloalcanofosfinas. Dichos ligandos de fosfina se pueden sustituir adicionalmente con un grupo hidrófilo seleccionado a partir de sulfonato, carboxilato y/o hidroxilo.

Las arilfosfinas se seleccionan preferiblemente a partir de mono, di o triarilfosfina, que están además sustituidas por un grupo hidrófilo seleccionado a partir de sulfonato, carboxilato y/o hidroxilo. Preferiblemente, las arilfosfinas se seleccionan a partir de fenilfosfinas, difenilfosfinas o trifenilfosfinas, que están además sustituidas de igual modo como se definió anteriormente. La arilfosfina se sustituye con el fin de aumentar su solubilidad en al menos un disolvente polar o en un disolvente polar seleccionado a partir de agua o DMSO. Preferiblemente, la arilfosfina está sustituida por un grupo hidrófilo que es sulfonato y la arilfosfina se selecciona a partir de arilfosfina mono, di o trisulfonada, preferiblemente a partir de trifenilfosfina mono, di y/o trisulfonada. Lo más preferiblemente, la arilfosfina trisulfonada es la triarilfosfina trisulfonada, en la que la solubilidad en agua es la más alta. El grupo sulfonilo puede estar en la posición meta o para del grupo arilo/fenilo unido al átomo de fósforo. Las trifenilfosfinas 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.

La cicloalcanofosfina se selecciona a partir de cicloalcano fosfina no sustituida o sustituida, preferiblemente, de acuerdo con la invención, a partir de adamantilfosfina, que comprende opcionalmente además al menos un heteroátomo seleccionado a partir de N u O, lo más preferiblemente, de acuerdo con la invención, a partir de 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano (PTA). La cicloalcanofosfina, adamantilfosfina o PTA pueden estar además sustituidos por un grupo alquilo, arilo, alquenilo, halo o hidroxilo. Un PTA sustituido preferido es 3-metil-1,3,7-triaza-5-fosfabiciclo [3,3,1]nonano (MePTA).

L1 es al menos un ligando seleccionado, de acuerdo con la invención, a partir de adamantilfosfinas que comprende además al menos un heteroátomo seleccionado a partir de N u O, o a partir de mono, di o trifenilfosfina trisulfonada. Dichas adamantilfosfinas se pueden sustituir además como se describió anteriormente.

L1 es al menos un ligando seleccionado, de acuerdo con la invención, a partir de 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano (PTA), o a partir de PTA sustituido, 3-metil-1,3,7-triaza-5-fosfabiciclo[3,3,1]nonano (MePTA) o a partir de trifenilfosfina mono, di o trisulfonada.

L1 es al menos un ligando seleccionado, de acuerdo con la invención, a partir de 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano (PTA), o a partir de PTA sustituido, 3-metil-1,3,7-triaza-5-fosfabiciclo [3,3,1]nonano (MePTA); trifenilfosfina meta-monosulfonada (TPPMS) o trifenilfosfina meta-trisulfonada (TPPTS).

L1 es al menos un ligando seleccionado a partir de trifenilfosfina meta-monosulfonada (TPPMS), trifenilfosfina meta-trisulfonada (TPPTS), 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano (PTA), y 3-metil-1,3,7-triaza-5-fosfabiciclo[3,3,1]nonano (MePTA). Preferiblemente, L1 es al menos un ligando seleccionado, de acuerdo con la invención, a partir de PTA, o a partir de MePTA o TPPMS.

L2 en el catalizador de la fórmula (I) está presente o, de acuerdo con la invención, está ausente. Pero, si el L2 presente es al menos un ligando seleccionado a partir de trisulfuro de tri-etileno ([9]anoS₃) o dimetilbencilamina (C₆H₅(C₃H₈N)) o para-cimeno.

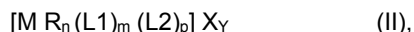
m es 1, 2, 3 o 4 y p es 0 o 1, más preferiblemente es 1, 2 o 3. Si m es > 1 y/o p es > 1, cada L1 puede ser diferente de otro L1 y/o cada L2 puede ser diferente de otro L2. Por lo tanto, si m es ≥ 2 y p es 0, cada ligando L1 (i a m) puede ser igual o diferente y L2 (p = 0) está ausente.

Preferiblemente, si M es Ru, n = 2 o 4, m = 2 o 4 y p = 0, todos los ligandos L1 son iguales y se seleccionan a partir de cicloalcanofosfinas o de arilfosfinas, lo más preferiblemente de cicloalcanofosfinas o de adamantilfosfinas sustituidas, alternativamente, a partir de 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano (PTA), 3-metil-1,3,7-triaza-5-fosfabiciclo [3,3,1]nonano (MePTA). Si M es Ru, preferiblemente n es 2, m es 4 y p es 0, es decir, el ligando L2 está ausente y L1 es PTA.

Un número ilimitado de combinaciones es técnicamente posible en el contexto del presente método. Se debe tener cuidado de que, al seleccionar los ligandos, se obtenga la solubilidad preferida del agua, el DMSO o de los disolventes polares del ligando como se define en la presente memoria.

El catalizador se selecciona a partir de [RuCl₂(PTA)₄] y [RhCl(PTA)₃] de acuerdo con la invención, o a partir de [RhCl(TPPMS)₃], [RuCl₂(PTA)([9]anoS₃)], [RuCl₂(PTA)(C₆H₅(C₃H₈N))], [RuCl₂(TPPMS)₂], [RuCl₂(TPPTS)₂]₂ o [Ru(H₂O)₄(MePTA)₂](tos)₄. Preferiblemente el catalizador se selecciona a partir de [RuCl₂(PTA)₄], [RuCl₂(PTA)([9]anoS₃)], [RuCl₂(PTA)(C₆H₅(C₃H₈N))], [Ru(H₂O)₄(MePTA)₂](tos)₄ o [RuCl₂(TPPMS)₂]. Lo más preferiblemente, el catalizador se selecciona a partir de [RuCl₂(PTA)₄], [RuCl₂(PTA)(C₆H₅(C₃H₈N))] o [Ru(H₂O)₄(MePTA)₂](tos)₄.

El catalizador se puede proporcionar en forma de una sal, en donde el complejo de la fórmula general (I) corresponde a la fórmula (II):



en la que X es un anión no coordinante, por ejemplo, tosilato (tos), triflato, e Y es 1, 2, 3 o 4.

- 5 El catalizador se disuelve en el medio ácido de la reacción a una concentración en el intervalo de 0,10 mM a 30,00 mM, en el intervalo preferido de 0,60 mM a 10,00 mM, de 2,00 mM a 4,00 mM, de 2,50 mM a 3,00 mM. Preferiblemente, la concentración del catalizador es de 2,76 mM.

La reacción catalizada de la presente invención tiene lugar en un medio ácido que comprende al menos un disolvente polar. La reacción catalizada de la presente invención se lleva a cabo preferiblemente en un medio ácido que comprende al menos un disolvente polar, o si están presentes más de un disolvente polar, una combinación de los mismos. El disolvente polar en el método de la invención se selecciona a partir de agua, DMSO, metanol, etanol, acetonitrilo, carbonato de propileno, tetrahidrofurano, líquidos iónicos o una combinación de los mismos. El disolvente polar del método se selecciona preferiblemente a partir de agua o DMSO, y lo más preferiblemente es DMSO. El agua como disolvente polar para los fines de la invención incluye también agua desgasificada. Los líquidos iónicos se seleccionan a partir de líquidos iónicos de imidazolio y sales de los mismos. Los líquidos iónicos como disolventes polares del método de la invención se seleccionan a partir de butil-metilimidazolio (BMIM).

Como se describe, el método de la invención se lleva a cabo en un medio ácido que comprende un disolvente polar que es agua.

El método de la invención se lleva a cabo en un medio ácido que comprende un disolvente polar que es DMSO.

- 20 En una ejemplificación adicional, el método de la invención se lleva a cabo en un medio ácido que comprende dos disolventes polares tal como se ha definido anteriormente. Preferiblemente, los dos disolventes polares son agua y DMSO. Preferiblemente, la relación agua:DMSO está en el intervalo de 1:4 a 1:9.

Para llevar a cabo la reacción catalizada del método de la invención, solamente se requieren el material de partida de gas hidrógeno y dióxido de carbono y el catalizador disuelto en un disolvente polar, preferiblemente, de acuerdo con la invención, DMSO, o, como se ha descrito, agua, si se requiere. No se necesitan aditivos adicionales tales como bases, sales básicas, formiato o carbonato o carbonato de hidrogeno para llevar a cabo dicha reacción.

La reacción catalizada del método de la invención se lleva a cabo a una presión parcial de CO₂ en el intervalo de 10 a 55 bares y a una presión parcial de H₂ en el intervalo de 20 a 240 bares. En realidad, el catalizador disuelto en el medio ácido se presuriza mediante una presión parcial de CO₂ de 10 a 55 bares. Luego, la presión total del gas aumenta hasta una presión total en el intervalo de 30 a 250 con gas hidrógeno, en el vaso/recipiente de reacción, en el que se lleva a cabo la reacción. Por lo tanto, la presión parcial de H₂ para llevar a cabo dicha reacción está en el intervalo de 20 a 240 bares. En el método de la invención, la reacción se lleva a cabo a una presión total del gas hidrógeno y gas dióxido de carbono en el intervalo de 30 a 250 bares. Dicha presión total del gas está preferiblemente en el intervalo de 60 a 100 bares. El otro intervalo preferido de la presión total del gas es de 55 a 180 bares, de 70 a 150 bares y de 100 a 170 bares. Preferiblemente, la presión total del gas es de 100 bares.

La composición de la presión total de gas se puede expresar como una relación entre la presión parcial del gas hidrógeno y la presión parcial del gas dióxido de carbono (P[H₂]/P[CO₂]). La reacción se lleva a cabo a una relación entre la presión parcial del gas hidrógeno y la presión parcial del gas dióxido de carbono (P[H₂]/P[CO₂]) en el intervalo de 1 a 9, o en el intervalo de 1 a 3, siendo preferiblemente de 1.

40 La producción de ácido fórmico depende en gran medida de la presión total del gas durante la reacción del método. Un aumento de la presión total del gas da como resultado un aumento de la concentración final de ácido fórmico (véase la Figura 1). El experto en la técnica puede configurar y variar la presión total del gas de la reacción catalizada para obtener el rendimiento de ácido fórmico de acuerdo con las condiciones de la producción o el uso del ácido fórmico producido bajo demanda. Por ejemplo, un número de recambio (TON) correspondiente al número de moles de ácido fórmico producido dividido por el número de moles de catalizador, siendo el TON de aproximadamente 520 a una presión total del gas de 200 bares con una concentración de catalizador de 0,100 mM, que es el TON más alto obtenido hasta ahora en una reacción de hidrogenación directa de dióxido de carbono en un medio ácido puro. La mayor concentración de ácido fórmico producida se obtiene a una presión total del gas de 200 bares y a una concentración de catalizador de 2,76 m.

50 La reacción catalizada del método, se lleva a cabo en un medio ácido que comprende agua como disolvente polar, a 60 °C, a una presión total del gas de hidrógeno y dióxido de carbono de 200 bares, en presencia de un catalizador que es [RuCl₂(PTA)₄].

En una ejemplificación, la reacción catalizada del método de la invención se lleva a cabo en un medio ácido que comprende DMSO como disolvente polar, a 50 °C, a una presión total del gas hidrógeno y gas dióxido de carbono de

100 bares, en presencia de un catalizador que es $[\text{RuCl}_2(\text{PTA})_4]$. En estas condiciones de reacción y para una concentración de catalizador de 2,8 mM, el TON es de 670.

La presencia de ácido fórmico influye en el pH y la reacción de la presente invención se lleva a cabo preferiblemente a un pH en el intervalo de 1,0 a 6,8. El pH puede estar en el intervalo de 2,0 a 5,5, de 3,0 a 4,5, de 2,5 a 3,5 y preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 3,5.

Se descubrió que la temperatura de la reacción afectaba la velocidad y el rendimiento del ácido fórmico producido, ya que esta reacción de hidrogenación con CO_2 es exotérmica. El aumento de la temperatura acelera la velocidad de formación de ácido fórmico (Figura 2A y Figura 2B), pero tiene un efecto negativo sobre la concentración final de ácido fórmico. Por consiguiente, la reacción catalizada del método de la presente invención se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 15 °C a 140 °C, de 30 °C a 100 °C, preferiblemente de 50 °C a 100 °C o de 60 °C a 140 °C, o más preferiblemente a una temperatura de 50 °C o 60 °C.

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

Está claro que las temperaturas de reacción se pueden controlar de acuerdo con las preferencias. Si se prefiere una alta producción de ácido fórmico, la reacción se puede llevar a cabo a temperaturas ambiente durante un tiempo prolongado, o a bajas temperaturas en el intervalo de 20 °C a 50 °C o de 30 °C a 60 °C. Si se prefiere la velocidad de la reacción, la temperatura de la reacción se incrementa en detrimento de la cantidad de ácido fórmico producido. La temperatura es, por lo tanto, una de las formas, entre otras, de controlar la reacción del método de la presente invención. Al mantener el recipiente de reacción a una temperatura específica, o al modificar esta temperatura, la velocidad de reacción se puede controlar de manera conveniente.

Otra forma de controlar la velocidad de reacción es, obviamente, mediante el suministro de gases de hidrógeno y de dióxido de carbono al recipiente de reacción. La reacción química del método de la presente invención se puede llevar a cabo de manera discontinua o continua. En el modo de operación discontinuo, la cantidad de ácido fórmico producida por lote se determina por la cantidad de gases de hidrógeno y de CO_2 que se añaden a una presión total de gas en el intervalo de 30 a 250 bares. En el modo continuo, la velocidad de adición de gases de hidrógeno y dióxido de carbono al interior del recipiente de reacción se puede usar para determinar la velocidad y/o la cantidad que se produce de hidrógeno.

El método de la presente invención se puede controlar para producir una concentración final de ácido fórmico libre, es decir, no se une al catalizador en forma de sal o en presencia de sales de al menos 0,023 M, de al menos 0,050 M. Dicho método se puede controlar para producir de 0,023 M a 1,900 M de 0,080 M a 1,400 M, o de 0,200 M a 1,000 M de ácido fórmico libre de acuerdo con la preferencia del experto en la técnica. Cualquier valor en los intervalos se puede obtener ajustando en consecuencia los parámetros: la temperatura, la presión total del gas, la elección del disolvente polar, la concentración del catalizador. Por lo tanto, el rendimiento de ácido fórmico se puede controlar para obtener un TON de al menos 8.

La producción de ácido fórmico libre en un medio ácido es una ventaja importante porque el ácido fórmico está fácilmente disponible para la reacción inversa, es decir, la producción de gas hidrógeno y CO_2 , que se puede reciclar, sin la presencia de monóxido de carbono por la exigencia de un dispositivo que consume gas hidrógeno como se describe en el documento de patente EP 2086873. Por lo tanto, de acuerdo con las condiciones descritas anteriormente en la presente memoria, la reacción se puede controlar de manera conveniente proporcionando importantes ventajas, por ejemplo, en combinación con los requisitos de una pila de combustible.

El ácido fórmico producido por el método de la invención, una hidrogenación directa de dióxido de carbono en medio ácido, se puede usar para producir gas hidrógeno por el método descrito en el documento de patente EP 2086873 o cualquier otro método adecuado en un dispositivo o en un dispositivo capaz de producir energía tal como se describe en el documento de patente EP 2086873. La energía puede ser energía en cualquier forma, energía eléctrica o calor.

También se proporciona un dispositivo para producir ácido fórmico de acuerdo con el método de la invención. Dicho dispositivo puede ser un recipiente o un reactor, en el que se produce la reacción de hidrogenación directa del dióxido de carbono de acuerdo con el método de la invención y luego se proporciona el ácido fórmico producido para ser almacenado en un recipiente para cualquier uso adecuado, para producir energía como reactante de una reacción química catalizada o para producir gas hidrógeno utilizando un catalizador.

La presente invención se describe más concretamente con referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación del catalizador $[\text{RuCl}_2(\text{PTA})_4]$

Se sintetizó el $[\text{RuCl}_2(\text{PTA})_4]$ como se describe en D. J. Darensbourg et al. (D. J. Darensbourg, F. Joo, M. Kannisto, A. Katho, J. H. Reibenspies, D. J. Daigle, *Inorg Chem*, 1994, 33, 200).

A una suspensión tibia agitada de PTA (1,89 g, 12 mmol) en 50 ml de etanol al 96 % se añadió, bajo nitrógeno, una disolución tibia de $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,52 g, 2 mmoles) en 25 ml de etanol. La mezcla resultante cambió de color en unos pocos minutos de un color marrón rojizo intenso a un marrón verdoso claro y se sometió a reflujo bajo nitrógeno durante 2 horas. Después de enfriar la mezcla a temperatura ambiente, el sólido resultante se filtró y se lavó con etanol y acetona. El producto, $\text{RuCl}_2(\text{PTA})_4$, se secó al vacío para producir 1,6 g (rendimiento del 98 %) de un polvo amarillo.

Ejemplo 2: hidrogenación catalítica de la reacción del dióxido de carbono

Se lleva a cabo la hidrogenación catalítica del dióxido de carbono mediante la disolución de $[\text{RuCl}_2(\text{PTA})_4]$ en 2 ml de agua desgasificada o en DMSO que se introduce en el tubo de RMN de zafiro o en el autoclave en atmósfera de N_2 . A continuación, se presuriza la disolución hasta 10-55 bares de CO_2 y después hasta 60-200 bares de presión total con H_2 . Se calienta y se agita el sistema a una temperatura entre 23 °C y 135 °C.

Para la RMN de zafiro, la evolución de HCOOH y CO_2 es seguida por una RMN de ^1H o ^{13}C con 3-(trimetilsilil)-1-propanosulfonato de sodio (DSS) como patrón interno. Para los autoclaves, se determina el rendimiento final de ácido fórmico mediante la medición de RMN de ^1H de la disolución del producto con 3-(trimetilsilil)-1-propanosulfonato de sodio (DSS) como patrón (disolución de 0,013 M). Se lleva a cabo la determinación y la confirmación del rendimiento final del ácido fórmico mediante RMN o por cromatografía iónica.

Se llevan a cabo todas las manipulaciones en condiciones libres de oxígeno con disolventes desgasificados, utilizando técnicas de línea Schlenk con gas protector N_2 . Se llevan a cabo las reacciones en tubos de RMN de zafiro de presión media (véase I. T. Horvath, J. M. Millar, *Chem Rev*, 1991, 91, 1339; A. Cusanelli, U. Frey, D. T. Richens, A. E. Merbach, *J Am Chem Soc*, 1996, 118, 5265) hasta 100 bares y se sigue con espectrometría de RMN ^1H y ^{13}C , a presiones más altas se utilizan autoclaves Parr. Se registran los espectros de RMN en un espectrómetro de RMN Bruker DRX 400 y se lleva a cabo el ajuste del espectro con el programa WIN-RMN. Se determina la concentración final del ácido fórmico a partir de los datos de RMN, así como mediante cromatografía iónica utilizando el sistema ICS-90.

Ejemplo 3: Efecto del ligando de fosfina y el centro metálico sobre la reactividad del catalizador $[\text{RuCl}_2(\text{PTA})_4]$

De acuerdo con las condiciones mencionadas en el Ejemplo 2, se detecta la formación de ácido fórmico y su concentración es seguida por RMN de ^1H (singlete a 8,1 ppm, HCOOH), por RMN de ^{13}C (doblete a 166 ppm, HCOOH), siendo el ácido fórmico el único producto bajo estas condiciones de reacción.

Para entender la influencia del ligando de fosfina y el centro metálico sobre la reactividad de $[\text{RuCl}_2(\text{PTA})_4]$, algunos catalizadores de Ru, Rh e Ir activos en condiciones acuosas se estudian bajo las condiciones de reacción de 60 y 100 bares de presión total, relación $\text{P}(\text{H}_2)/\text{P}(\text{CO}_2)$ de 1, temperatura de reacción de 60 °C, 2,76 mM de catalizador en un volumen de reacción de 2 ml (H_2O , DMSO), tiempo de reacción entre 72 - 96 h. Los datos son valores medios de varias (4-5) mediciones y la reproducibilidad es del 15% (véanse la Tabla 1 y la Tabla 2).

Tabla 1. Hidrogenación catalítica de CO_2 para formar HCOOH en agua

Entrada	Precursor de catalizador [mM]	Presión total [bar]	HCOOH [mM]
1	$[\text{RuCl}_2(\text{PTA})_4]$	60	23
2	$[\text{RuCl}_2(\text{PTA})_4]$	100	83
3	$[\text{RhCl}(\text{PTA})_3]$	60	2
4	$[\text{RhCl}(\text{TPPMS})_3]$	60	1
5	$[\text{RuCl}_2(\text{PTA})([\text{9}]\text{anoS}_3)]$	60	13
6	$[\text{RuCl}_2(\text{PTA})([\text{9}]\text{anoS}_3)]$	100	46
7	$[\text{RuCl}_2(\text{PTA})(\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_3\text{H}_8\text{N}))]$	60	19
8	$[\text{RuCl}_2(\text{PTA})(\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_3\text{H}_8\text{N}))]$	100	90
9	$[\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2]$	60	11
10	$[\text{RuCl}_2(\text{TPPMS})_2]$	100	50
11	$[\text{RuCl}_2(\text{TPPTS})_2]_2$	60	12
12	$[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$	60	12
13	$[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{MePTA})_2](\text{tos})_4$	60	29
14	$[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{MePTA})_2](\text{tos})_4$	100	111

La comparación del centro metálico muestra que, en condiciones ácidas, los catalizadores de rutenio (Entradas 3-4, Tabla 1) fueron en general 10 veces más activos que los catalizadores de rodio. El efecto de los ligandos de PTA se estudia mediante la sustitución de los ligandos de PTA por otros ligandos de fosfina. El reemplazo de dos de los ligandos de PTA por el ligando de trisulfuro de trietileno (Entradas 5-6, Tabla 1) o por dimetilbencilamina (Entradas 7-8, Tabla 1), dan lugar en ambos casos a la formación de ácido fórmico.

Es interesante observar que, con $[\text{RuCl}_2(\text{PTA})(\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_3\text{H}_8\text{N}))]$, se alcanza una concentración de ácido fórmico de 90 mM. Los estudios cinéticos de este catalizador han mostrado un comportamiento similar al de $[\text{RuCl}_2(\text{PTA})_4]$ (véanse las Figuras 3A y 3B, y las Figuras 4A y 4B). El reemplazo de todos los ligandos de PTA por TPPMS, TPPTS o p-cimeno (Entradas 9-12, Tabla 1) permite la producción de ácido fórmico, pero con una concentración final más baja como para $[\text{RuCl}_2(\text{PTA})(\text{[9]anoS}_3)]$. Estos resultados muestran que el centro metálico tiene un efecto importante en la hidrogenación catalítica del dióxido de carbono, así como en la presencia de un ligando de fosfina hidrófila.

Tabla 2. Hidrogenación catalítica de CO_2 para formar HCOOH en agua o en DMSO

Precursor de catalizador	Presión total [bar]	HCOOH en H_2O [mM]	HCOOH en DMSO [mM]
$[\text{RuCl}_2(\text{PTA})_4]$	100	112	1.881
$[\text{RhCl}(\text{PTA})_3]$	60	2	-
$[\text{RhCl}(\text{PTA})_3]$	100	-	11
$\text{RuCl}_2(\text{PTA})(\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_3\text{H}_8\text{N}))]$	100	90	85
$\text{IrCl}_3 + 10 \text{ eq de PTA}$	100	-	2,7
$[\text{RuCl}(\text{p-cimeno})(\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3\text{CH}_3)]$	100	40	380

Ejemplo 4: Efecto de la presión (total o parcial) sobre la producción de ácido fórmico con el catalizador $[\text{RuCl}_2(\text{PTA})_4]$

En la Tabla 3, se estudia y se muestra la influencia de la presión y de la concentración del catalizador sobre la producción final de ácido fórmico.

En condiciones suaves (60 °C, 30 bares CO_2 , 30 bares H_2 , 2,76 mM de catalizador $[\text{RuCl}_2(\text{PTA})_4]$) y en disoluciones acuosas, el $[\text{RuCl}_2(\text{PTA})_4]$ cataliza la hidrogenación de CO_2 con una baja reactividad que da lugar a la formación de una disolución de HCOOH de 30 mM (Entrada 1, véase la Tabla 3).

Tabla 3. Formación de ácido fórmico (HCOOH) en función de la presión y la concentración del catalizador en agua

Entrada	Catalizador [mM]	Presión total [bar]	$\text{P}(\text{H}_2)/\text{P}(\text{CO}_2)$	HCOOH [mM]
1	2,76	60	1	30
2	2,76	70	1	42
3	2,76	80	1	47
4	2,76	100	1	83
5	2,76	100	2,5	86
6	2,76	100	4	70
7	2,76	120	1,5	95
8	2,76	150	2	124
9	2,76	200	3	204
10	0,63	100	1	100

11	5,46	100	1	70
12	0,63	60	1	35
13	5,46	60	1	29
14	0,107	200	3	56

(V = 2 ml de agua, temperatura = 60 °C, tiempo de reacción = 48-84 h hasta el equilibrio, excepto el n° 14: Temperatura 40 °C, 400 horas, TON = 520)

La producción de ácido fórmico depende en gran medida de la presión total del gas durante la reacción. La influencia de la presión total del gas con una relación entre la presión parcial de hidrógeno y la presión parcial de dióxido de carbono: relación $P(H_2)/P(CO_2)$ de 1 (Tabla 3, entradas 1-4) muestra que el aumento de la presión total del gas de 60 bares a 100 bares da lugar a un aumento de la concentración final de HCOOH hasta 83 mM (Tabla 3, Entrada 4). Se obtienen mayores concentraciones al aumentar la presión total del gas hasta 200 bares (Tabla 3, Entradas 4, 7-9 y Figura 1), que potencian la producción de ácido fórmico hasta 204 mM. La producción directa de ácido fórmico de 0,204 M se obtiene a 200 bares de presión total del gas, utilizando 50 bares de CO_2 y 150 bares de presión parcial de H_2 . El efecto de la relación $P(H_2)/P(CO_2)$ se investiga más a fondo (Tabla 3, Entradas 4-6). La relación $P(H_2)/P(CO_2)$ entre 1 y 9 muestra una pequeña influencia sobre la concentración final de ácido fórmico.

Ejemplo 5: Efecto de la temperatura sobre la producción de ácido fórmico con el catalizador $[RuCl_2(PTA)_4]$

Se modifica la configuración experimental del Ejemplo 2 para evaluar el efecto de la temperatura sobre la presión en el reactor de tubo de zafiro.

Se obtienen los datos cinéticos en función de la temperatura mediante el estudio de la hidrogenación catalítica de CO_2 entre 30 °C y 90 °C. Utilizando los tubos de zafiro de RMN (hasta 100 bares), se realiza una investigación sobre el efecto de la temperatura en condiciones de reacción de 100 bares y 2,76 mM de $[RuCl_2(PTA)_4]$. Como se esperaba, el aumento de la temperatura acelera la velocidad de formación de ácido fórmico (Figura 2 A y B). Las condiciones de reacción son catalizador de 2,7 mM, presión total de 100 bares, una relación de presión parcial de $P(H_2)/P(CO_2)$ de 1 para un volumen de reacción de 2 ml (disolución de DSS de 0,013 M). La reproducibilidad es de alrededor del 15 %.

La mayor frecuencia de recambio (TOF = número de moles de CO_2 convertidos por 1 mol de catalizador, dividido por el tiempo total, o el número de recambio dividido por tiempo) se obtiene en este estudio, utilizando una concentración de catalizador de 0,597 mM, presurizado en un autoclave a 135 °C bajo una presión total de gas de 120 bares durante 10 minutos. La concentración de ácido fórmico resultante fue de 24 mM, lo que da lugar a una TOF de 246 h^{-1} .

El aumento de la temperatura tiene un efecto negativo sobre la concentración final del ácido fórmico la cual disminuyó desde 186 mM a una temperatura de 30 °C hasta 32 mM a una temperatura de 90 °C (Figura 2A y 2B). Estos resultados se pueden explicar por la reacción exotérmica de la hidrogenación de CO_2 en agua.

Las condiciones experimentales investigadas en este estudio que proporcionaron la mayor concentración de ácido fórmico de 0,204 M, con un TON resultante de 74, son 200 bares, 60 °C y 2,76 mM de $[RuCl_2(PTA)_4]$. El TON más alto se obtuvo al disminuir la concentración de $[RuCl_2(PTA)_4]$ hasta 0,107 mM, lo que dio lugar a un TON de 520, que es hasta diez veces mayor que el de 35 o 55 obtenido por Ogo et al., con $[(\eta^6-C_6Me_6)Ru(L)(OH_2)]^{2+}$ (L = bpi o 4,4'-OMe-bpi).

Al observar todos los parámetros estudiados, se pudo apreciar que las condiciones óptimas para la concentración final del ácido fórmico fueron de 200 bares (50 bares para CO_2 y 150 bares para H_2), 60 °C y 0,628 mM de $[RuCl_2(PTA)_4]$. Por otro lado, la disminución de la temperatura hasta la temperatura ambiente da lugar a un aumento de la producción de hidrógeno de 0,195 M, pero debido a la lenta velocidad de reacción de la reacción, es difícil realizar más estudios.

Ejemplo 6: Efecto de la temperatura sobre la producción de ácido fórmico con el catalizador $[RuCl_2(C_5H_5CH_2(CH_3)_2N)(PTA)]$

Se modifica la configuración experimental del Ejemplo 2 para evaluar el efecto de la temperatura sobre la presión en el reactor de tubo de zafiro con el catalizador $[RuCl_2(C_5H_5CH_2(CH_3)_2N)(PTA)]$ en lugar del catalizador $[RuCl_2(PTA)_4]$.

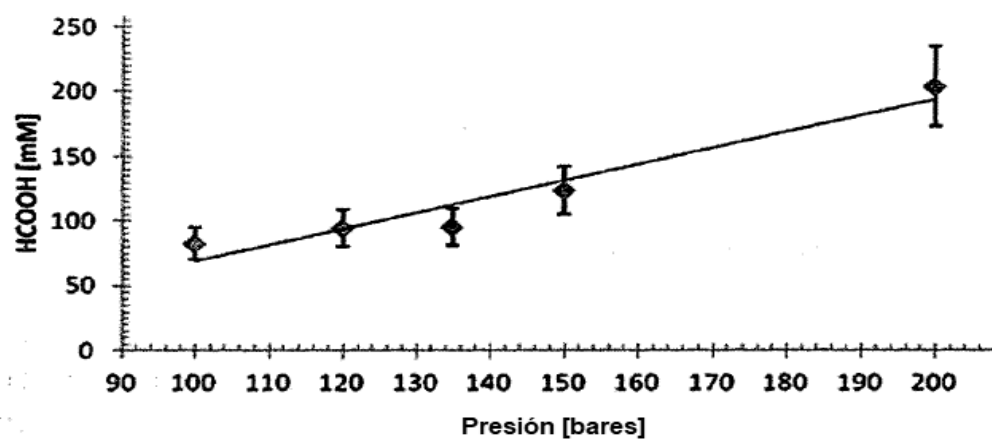
Se obtienen los datos cinéticos en función de la temperatura mediante el estudio de la hidrogenación catalítica de CO_2 entre 40 °C y 100 °C. Utilizando los tubos de zafiro de RMN (de hasta 100 bares), se realiza una investigación sobre el efecto de la temperatura en una condiciones de reacción de 40 a 100 bares y de 1,13 a 5,46 mM de $[RuCl_2(C_5H_5CH_2(CH_3)_2N)(PTA)]$. Como se esperaba, el aumento de la temperatura acelera la velocidad de formación del ácido fórmico (Figura 5 A y B) y disminuye la cantidad de ácido fórmico producido (véase la Tabla 4). Las condiciones de reacción son 1,13 - 5,46 mM de catalizador, presión total de 100 bares, una relación de presión parcial de $P(H_2)/P(CO_2)$ de 1 a 9 para un volumen de reacción de 2 mL (disolución de DSS de 0,013 M). El tiempo de reacción es de 6 a 144 h dependiendo de la temperatura. La reproducibilidad es de alrededor del 15 %.

Tabla 4. Hidrogenación catalítica de CO₂ con el catalizador [RuCl₂{C₅H₅CH₂(CH₃)₂N}(PTA)] en agua

Entrada	Concentración del catalizador [mM]	Presión total [bar]	Temperatura [°C]	P(H ₂)/P(CO ₂)	HCOOH [mM]
1	2,76	100	40	1	142
2	2,76	100	50	1	120
3	2,76	100	60	1	99
4	2,76	100	80	1	76
5	2,76	100	100	1	57
6	2,76	90	50	1	112
7	2,76	80	50	1	87
8	2,76	70	50	1	72
9	2,76	60	50	1	52
10	2,76	100	50	1,5	129
11	2,76	100	50	2,3	99
12	2,76	100	50	4	86
13	2,76	100	50	9	53
14	1,13	100	50	1	147
15	5,46	100	50	1	156

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir ácido fórmico en una reacción química catalizada a partir de gas hidrógeno y gas dióxido de carbono, realizándose dicha reacción:
en un medio ácido que comprende al menos un disolvente polar que es DMSO;
5 sin ninguna adición de una base y de al menos un compuesto seleccionado a partir de formiato (HCOO^-), carbonato (CO_3^{2-}), carbonato de hidrógeno (HCO_3^-) o cualquiera de sus sales;
a una temperatura en el intervalo de 15-140 °C;
a una presión total del gas de gas hidrógeno y gas dióxido de carbono en el intervalo de 30 a 250 bares;
en presencia de un catalizador seleccionado entre $[\text{RuCl}_2(\text{PTA})_4]$, y $[\text{RhCl}(\text{PTA})_3]$.
- 10 2. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 30-100 °C;
3. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la reacción se lleva a cabo a una presión total del gas de hidrógeno y dióxido de carbono que está en el intervalo de 60-100 bares.
- 15 4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la reacción se lleva a cabo a una presión parcial de H_2 en el intervalo de 10 - 240 bares.

**Figura 1**

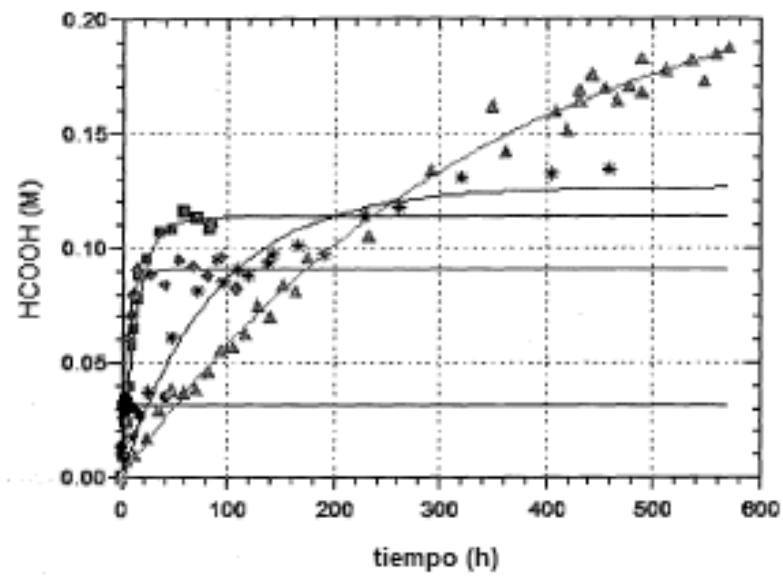


Figura 2A

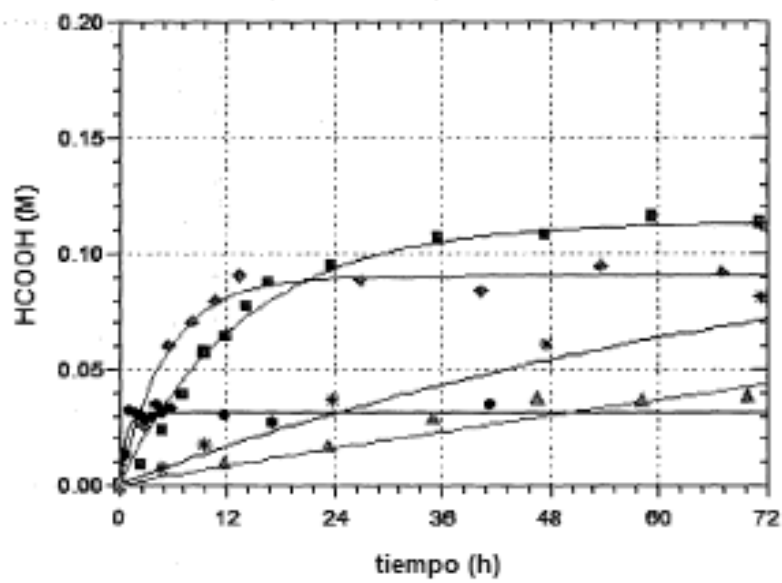


Figura 2b

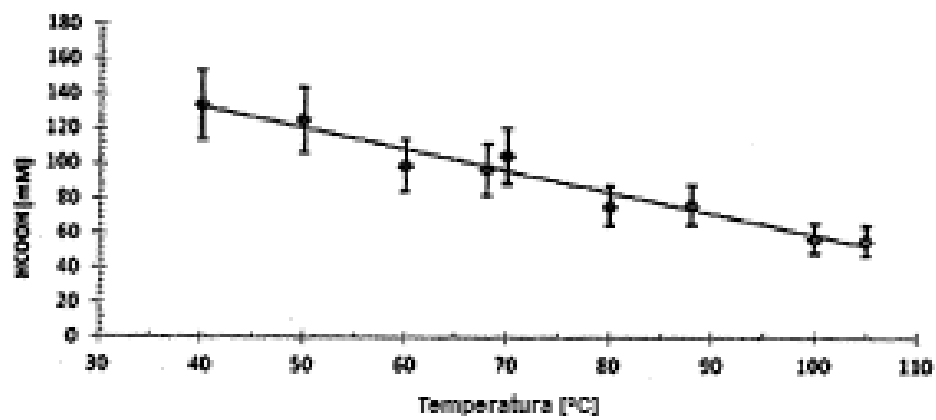


Figura 3A

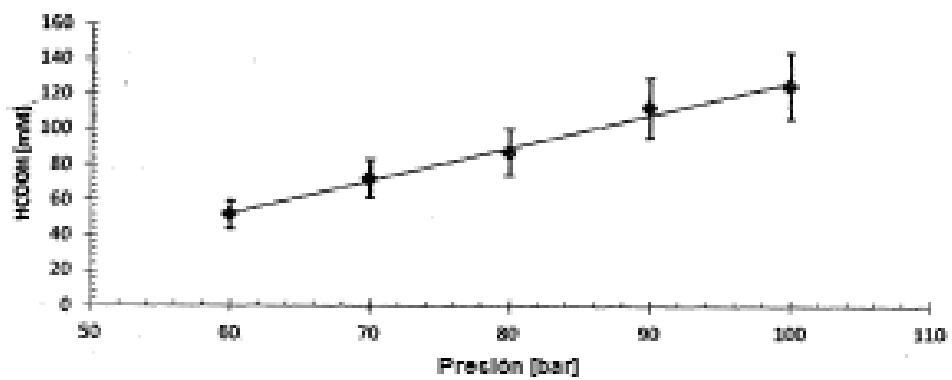


Figura 3B

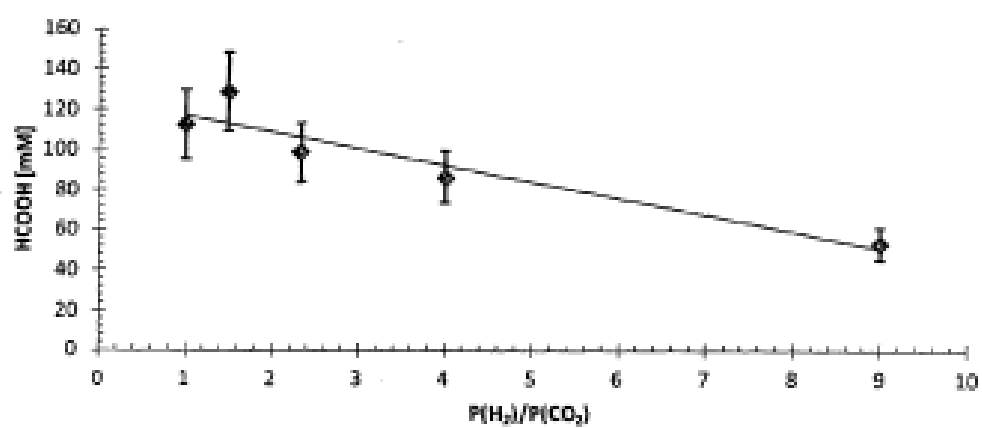


Figura 4A

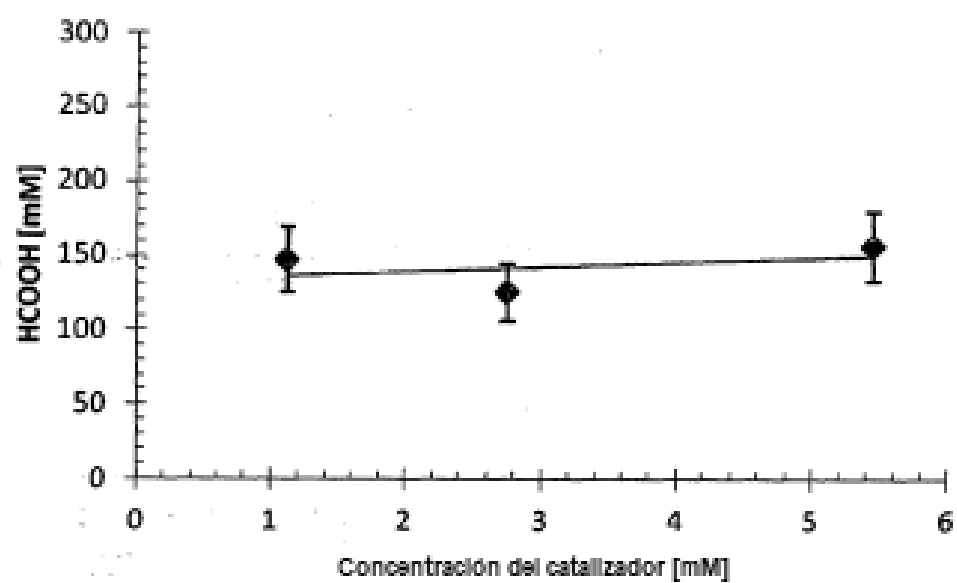


Figura 4B

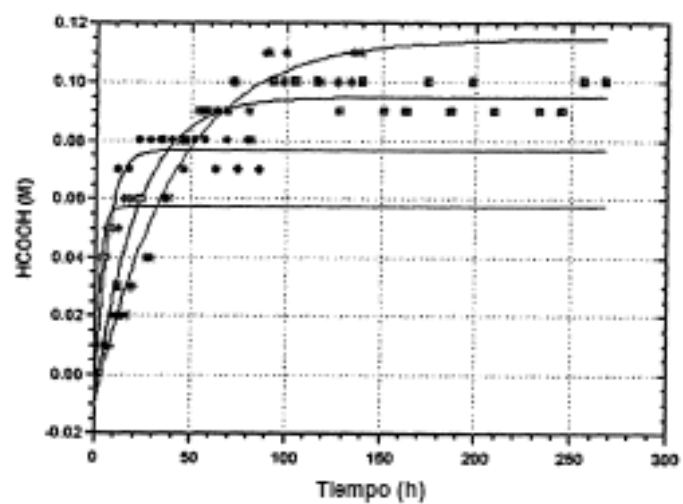


Figura 5A

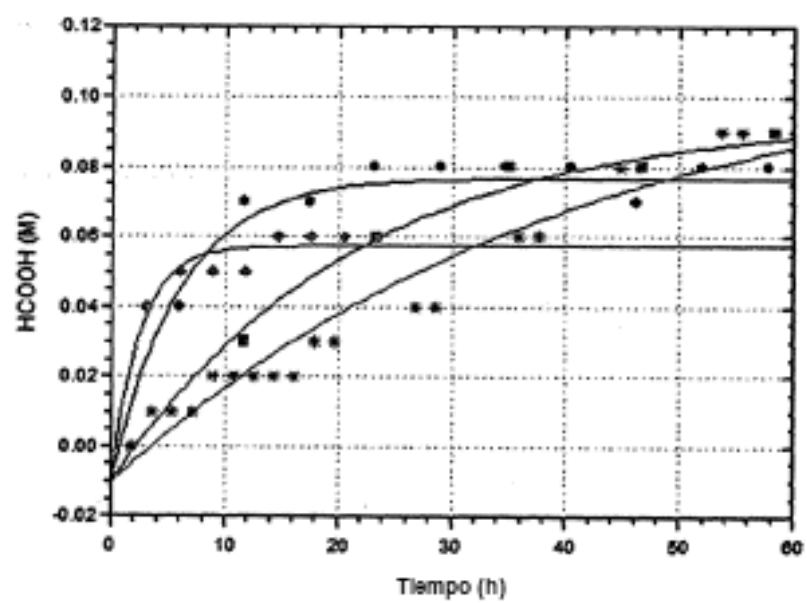


Figura 5B