

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 991 880**

51 Int. Cl.:

**C01B 32/40**

(2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.05.2021 PCT/EP2021/061823**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.01.2022 WO22008117**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.05.2021 E 21728005 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2024 EP 4132880**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para la fabricación de monóxido de carbono a partir de dióxido de carbono**

30 Prioridad:

**09.07.2020 DE 102020208634**  
**24.09.2020 DE 102020212022**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.12.2024**

73 Titular/es:

**SIEMENS ENERGY GLOBAL GMBH & CO. KG**  
**(100.0%)**  
**Otto-Hahn-Ring 6**  
**81739 München, DE**

72 Inventor/es:

**REICHBAUER, THOMAS;**  
**SCHMID, GÜNTER;**  
**KLINGER, ANDRE y**  
**MUSAYEV, YASHAR**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 991 880 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 y dispositivo para la fabricación de monóxido de carbono a partir de dióxido de carbono

La presente invención se refiere a un procedimiento y dispositivo para la fabricación de CO a partir de CO<sub>2</sub>, en el cual la reacción transcurre mediante un formiato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_2^-$  y/o una amida de la fórmula  $\text{HCONR}_1\text{R}_2$ , en donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son iguales o diferentes y son elegidos de entre hidrógeno y radicales alquilo con 1 a 20 átomos de C, sustituidos y no sustituidos.

El estado de la técnica descrito en el presente documento se basa en el conocimiento conocido por los inventores y no representa en absoluto el estado de la técnica conocida a partir de la literatura, de modo que en la siguiente descripción del estado de la técnica pueden encontrarse también pasajes que pueden ser tomados no solo de la literatura citada, sino que pueden basarse también en perfeccionamientos de los inventores y con ello no representa necesariamente el estado general de la técnica.

Mediante la combustión de combustibles fósiles se cubre actualmente aproximadamente 80% de la demanda mundial de energía. En enero de 2011, por este proceso de combustión se emitieron a la atmósfera a nivel mundial aproximadamente 34.032,7 millones de toneladas de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Esta liberación es la ruta más simple, para eliminar también grandes cantidades de CO<sub>2</sub> (por ejemplo plantas de energía a base de lignito, por encima de 50.000 t por día).

La discusión sobre las repercusiones negativas del CO<sub>2</sub> de invernadero sobre el clima ha conducido a que se contemple un reciclaje de CO<sub>2</sub>. Visto desde el punto de vista termodinámico, el CO<sub>2</sub> es energéticamente muy bajo y por ello puede ser reducido sólo muy difícilmente de nuevo hasta productos útiles. Sin embargo, existen aproximaciones para reducir electroquímicamente el CO<sub>2</sub> en aparatos de electrólisis, y con ello fabricar y suministrar materiales en la química, y simultáneamente disminuir el CO<sub>2</sub> existente.

En la naturaleza, el CO<sub>2</sub> es usado por la fotosíntesis para dar hidratos de carbono. Este proceso dividido, temporalmente y en el plano molecular espacialmente, en muchas etapas parciales puede ser copiado a escala industrial sólo muy difícilmente. La reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> representa la ruta más eficiente actualmente, en comparación con la fotocatalisis pura. Una forma mixta es la electrólisis soportada por la luz o la fotocatalisis soportada por la electricidad. Ambos términos se usan como sinónimos, dependiendo de la perspectiva del observador.

Actualmente se discuten algunas rutas posibles para la fabricación de portadores de energía y precursores químicos a base de energías regenerativas. Como particularmente deseable, es válida la reacción electroquímica o fotoquímica directa de CO<sub>2</sub> hasta hidrocarburos o sus derivados oxigenados.

Sin embargo, ha probado ser difícil encontrar catalizadores adecuados para la industria, para la fabricación de los hidrocarburos o productos oxigenados, para estas rutas directas. Por ello, están en discusión también rutas de varias etapas, que por el elevado nivel de madurez técnica de las etapas individuales, presentan el prospecto de una solución pronta.

El producto intermedio más importante en esta cadena de valor agregado de varias etapas, es al respecto el CO. Es considerado comúnmente como el módulo estructural C1 más importante de la química de síntesis. Como mezcla de gas de síntesis ( $\text{H}_2/\text{CO} > 2/1$ ) con hidrógeno, puede ser usado mediante el proceso de Fischer-Tropsch para la producción de hidrocarburos y para la síntesis de metanol. La mezcla gaseosa rica en CO o el CO puro son necesarios además para las reacciones de carbonilación, como la hidroformilación o la síntesis de ácidos carboxílicos (carbonilación de alcohol), en las cuales se alarga la cadena de hidrocarburos primarios insaturados.

Por consiguiente, cuando existen posibilidades de generar CO a partir de CO<sub>2</sub> tomando en cuenta fuentes de energía renovable, esto abre una multiplicidad de posibilidades para reemplazar total o parcialmente las materias primas fósiles como fuentes de carbono en muchos productos químicos.

Una ruta posible es la descomposición electroquímica de CO<sub>2</sub> en CO y O<sub>2</sub>. Al respecto, se trata de un procedimiento de un paso. Usar éste a escala industrial es un desafío, puesto que los materiales usados en alguna extensión (por ejemplo membranas conductoras de aniones) todavía no están optimizados para la electrólisis de CO<sub>2</sub>, y existe la necesidad de investigación adicional sobre electrodos, por ejemplo electrodos de difusión de gas.

Hasta ahora el petróleo crudo o carbón son las fuentes industriales más importantes de carbono en términos de volumen. Para convertir carbono oxidado, usualmente CO<sub>2</sub>, o carbonato, en una forma reducida, se requiere energía. Sólo el carbono en forma reducida es interesante para una aplicación industrial, como reemplazo de fuentes fósiles.

Concretamente existen propuestas para convertir CO<sub>2</sub> por vía electroquímica a formiato/CO o hidrocarburos, aunque hasta ahora usualmente están desarrollados estos procedimientos todavía a escala de laboratorio.

Además, la eficiencia energética de tales instalaciones no es en general muy elevada ( $\leq 50\%$ ), como se describe en Liu et al.; (2018), "CO<sub>2</sub> Electrolysis to CO and O<sub>2</sub> at High Selectivity, Stability and Efficiency Using Sustainion Membranes"; Journal of Electrochemical Society, 165 (15) J3371 - J3377 (2018), o también se divulga en los documentos US 9181625 B2, US 9555367 B2, US 8562811 B2. SHAKERIAN FARID ET AL., APPLIED ENERGY, vol. 148, 27 de marzo de 2015, páginas 10-22, investigan diferentes procedimientos para la absorción de dióxido de carbono con aminas y amoníaco. Klankermayer Jürgen ET AL., Angewandte Chemie, vol. 128, Nr. 26, 20 de junio de 2016, páginas 7416-7467, describe la producción de formamidas. Jens Christian M. ET AL., Green Chemistry, vol. 18, Nr. 20, 1 de enero de 2016, páginas 5621-5629, propone almacenar CO<sub>2</sub> en denominadas moléculas de almacenamiento ("*Storage Molecules*").

Por ello, debería revelarse una ruta alternativa para la fabricación, almacenamiento y transporte de CO partir de CO<sub>2</sub>, que fuera realizable a nivel industrial cuya escala pudiera aumentarse.

En este caso, los inventores han encontrado un concepto, como pueda no menos 3:30 obtenerse CO a partir de CO<sub>2</sub> mediante un almacenamiento intermedio en un compuesto, del cual pueda liberarse CO de manera fácil en un lugar deseado y pueda usarse de nuevo con suficiente pureza. La presente invención suministra un procedimiento alternativo - en comparación con la electrólisis de CO<sub>2</sub> - para la conversión de CO<sub>2</sub> en monóxido de carbono (CO), cuya escala pueda ser aumentada en volumen y con ello sea adecuado a nivel industrial.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de CO a partir de CO<sub>2</sub>, que comprende,

- a) reacción de CO<sub>2</sub> con agua y una amina de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, en donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son iguales o diferentes y son elegidos de entre hidrógeno y radicales alquilo con 1 a 20 átomos de C sustituidos y no sustituidos, hasta un hidrogenocarbonato de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>H<sup>+</sup> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>;
- b) reacción del hidrogenocarbonato de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>H<sup>+</sup> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> con hidrógeno hasta un formiato de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>H<sup>+</sup> HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>;
- c) descomposición del formiato de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>H<sup>+</sup> HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> hasta una amida de la fórmula HCONR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O;
- d) descomposición de la amida de la fórmula HCONR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> hasta CO y una amina de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, en donde surge una mezcla que comprende la amina de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> y CO; y
- e) reacción al menos parcial de la amina de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> en la mezcla que comprende la amina de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> y CO con un reactivo de precipitación, preferiblemente con CO<sub>2</sub>, para la fabricación de una mezcla que comprende CO, un producto de precipitación de la reacción de la amina de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> con el reactivo de precipitación y, dado el caso, amina que no reaccionó de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, preferiblemente de una mezcla que comprende CO, un hidrogenocarbonato de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>H<sup>+</sup> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y, dado el caso, amina que no reaccionó de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, y separación del producto de precipitación de la amina de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> con el reactivo de precipitación, preferiblemente del hidrogenocarbonato de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>H<sup>+</sup> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, en donde surge un producto que comprende CO y, dado el caso, amina que no reaccionó de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>.

Además, otro aspecto de la presente invención está dirigido a un dispositivo para la fabricación de CO a partir de CO<sub>2</sub>, que comprende:

- un primer reactor para la reacción de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O y una amina de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, en donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son iguales o diferentes y son elegidos de entre hidrógeno y radicales alquilo con 1 a 20 átomos de C sustituidos y no sustituidos, hasta un hidrogenocarbonato de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>H<sup>+</sup> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, que está diseñado para hacer reaccionar CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O y una amina de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>;
- un segundo reactor para la reacción de hidrogenocarbonato de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>H<sup>+</sup> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> con hidrógeno hasta un formiato de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>H<sup>+</sup> HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>, el cual está diseñado para hacer reaccionar el hidrogenocarbonato de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>H<sup>+</sup> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> con hidrógeno hasta un formiato de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>H<sup>+</sup> HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>; además, comprende
- un tercer reactor para la descomposición del formiato de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>H<sup>+</sup> HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> hasta H<sub>2</sub>O y una amida de la fórmula HCONR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, el cual está diseñado para descomponer el formiato de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>H<sup>+</sup> HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> en H<sub>2</sub>O y una amida de la fórmula HCONR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, y
- un cuarto reactor para la descomposición de la amida de la fórmula HCONR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> en CO y una amina de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, el cual está diseñado para descomponer la amida de la fórmula HCONR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> en CO y una amina de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>; o
- un tercer reactor combinado para la descomposición del formiato de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>H<sup>+</sup> HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> en H<sub>2</sub>O, CO y una amina de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, el cual está diseñado para descomponer el formiato de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>H<sup>+</sup> HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> en H<sub>2</sub>O, CO y una amina de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>; que comprende además
- un quinto reactor para la reacción al menos parcial de la amina de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> generada en el tercer reactor combinado o en el cuarto reactor, con un reactivo de precipitación, preferiblemente con CO<sub>2</sub>, para la fabricación de una mezcla que comprende CO, un producto de precipitación de la reacción de la amina de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> con el reactivo de precipitación y, dado el caso, amina que no reaccionó de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, preferiblemente de una mezcla que comprende CO, un hidrogenocarbonato de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>H<sup>+</sup> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y, dado el caso, amina que no reaccionó de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, y para la separación del producto de precipitación

de la reacción de la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  con el reactivo de precipitación, preferiblemente del hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$ , en donde surge un producto que comprende CO y, dado el caso, amina que no reaccionó de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , en donde el quinto reactor está diseñado para hacer reaccionar al menos parcialmente la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  generada en el tercer reactor combinado o en el cuarto reactor, con un reactivo de precipitación, preferiblemente con  $\text{CO}_2$ , en donde se produce una mezcla que comprende CO, un producto de precipitación de la reacción de la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  con el reactivo de precipitación y, dado el caso, amina que no reaccionó de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , preferiblemente una mezcla que comprende CO, un hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$  y, dado el caso, amina que no reaccionó de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , y en donde el quinto reactor está diseñado además para separar el producto de precipitación de la reacción de la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  con el reactivo de precipitación, preferiblemente el hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$ .

En las reivindicaciones dependientes y la descripción detallada se encuentran otros aspectos de la presente invención.

Los dibujos anexos deberían ilustrar formas de realización de la presente invención y facilitar otro entendimiento de ellas. En relación con la descripción, sirven para aclarar los conceptos y principios de la invención. Con referencia a los dibujos, resultan otras formas de realización y muchas de las ventajas mencionadas. Los elementos de los dibujos están representados no necesariamente a escala. Los elementos, rasgos y componentes iguales, con la misma función y el mismo efecto están dotados con los mismos signos de referencia en las figuras de los dibujos, en tanto no se explique de otro modo.

La figura 1 muestra esquemáticamente el curso de reacción para la fabricación de CO en un procedimiento ejemplar de acuerdo con la invención.

En la figura 2 se muestra esquemáticamente otro procedimiento ejemplar sin la purificación de CO, en el cual se aclara también el papel de una amida como posibilidad de almacenamiento y transporte para CO.

En las figuras 3 a 7 se encuentran procedimientos ejemplares de acuerdo con la invención, representados esquemáticamente.

En las figuras 8 a 17 se muestran esquemáticamente dispositivos ejemplares de acuerdo con la invención.

En la figura 18 se representa además esquemáticamente un dispositivo de un ejemplo de la presente invención.

La figura 19 muestra esquemáticamente un primer reactor ejemplar, y la figura 20 muestra esquemáticamente un segundo reactor ejemplar.

En la figura 21 se representan los resultados del ensayo 2 del ejemplo 3.

En tanto no se defina de otro modo, las expresiones técnicas y científicas usadas en el presente documento tienen este mismo significado, como son entendidas comúnmente por un experto en la especialidad de la invención.

En la solicitud, los datos en cantidades se refieren a % en peso, en tanto no se indique de otro modo o sea evidente a partir del contexto.

La amida de la fórmula  $\text{HCONR}_1\text{R}_2$  es una amida del ácido fórmico, y comprende formamida como también los derivados de N-alquilo y N,N-dialquilo de la formamida.

La presión normal es  $101325 \text{ Pa} = 1,01325 \text{ bar}$ .

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de CO, que comprende

a) reacción de  $\text{CO}_2$  con agua y una amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , en donde  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  son iguales o diferentes y son elegidos de entre hidrógeno y radicales alquilo con 1 a 20 átomos de C sustituidos y no sustituidos, hasta un hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$ ;

b) reacción del hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$  con hidrógeno hasta un formiato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_2^-$ ;

c) descomposición del formiato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_2^-$  hasta una amida de la fórmula  $\text{HCONR}_1\text{R}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ;

d) descomposición de la amida de la fórmula  $\text{HCONR}_1\text{R}_2$  en CO y una amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , en donde surge una mezcla que comprende la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  y CO; y

e) reacción al menos parcial de la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  en la mezcla que comprende la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  y CO con un reactivo de precipitación, preferiblemente con  $\text{CO}_2$ , para la fabricación de una mezcla que comprende CO, un producto de precipitación de la reacción de la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  con el reactivo de precipitación y, dado el caso, amina que no reaccionó de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , preferiblemente de una mezcla que comprende CO, un hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$  y, dado el caso, amina

que no reaccionó de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , y separación del producto de precipitación de la reacción de la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  con el reactivo de precipitación, preferiblemente del hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$ , en donde surge un producto que comprende CO y, dado el caso, amina que no reaccionó de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ .

- 5 De modo particular se prefieren los derivados de amoníaco, formiato de amonio y formamida como pasos intermedios, partiendo de amoníaco.

Como es evidente a partir de lo anterior, en el procedimiento de acuerdo con la invención tienen lugar las etapas a), b), c), d) y e) en este orden, en donde sin embargo no se excluye que se combinen determinadas etapas y que tengan lugar por ejemplo en un reactor, por ejemplo las etapas c) y d) (ningún aislamiento de la amida de la fórmula  $\text{HCONR}_1\text{R}_2$ ) y/o etapas a) y b) o etapas b) y c), etc.

En el procedimiento descrito se usan como mediadores aminas con máximo 2 radicales diferentes de H, por consiguiente amoníaco, aminas primarias y/o secundarias, a partir de lo cual surgen ventajas particulares del procedimiento respecto a la fabricación, transporte y almacenamiento de CO, como se describe adicionalmente a continuación. A partir de la secuencia del proceso para la fabricación de CO en diferentes procesos con ayuda de aminas resultan otras ventajas, como por ejemplo una almacenamiento y transporte más simple de un producto intermedio formado, por ejemplo una amida. El procedimiento no representa en este caso en consecuencia ningún concatenación sencilla de la etapas, sino que las etapas se completan de manera sinérgica, tanto desde el punto de vista material como también del energético, y resulta un procedimiento más eficiente para la conversión de  $\text{CO}_2$  a CO, en comparación con procedimientos del estado de la técnica, como se cita así mismo. Además, la amina usada puede ser recuperada como producto intermedio y/o, de acuerdo con formas preferidas de realización, ser convertida en la etapa e) ventajosamente hasta un hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$ , de modo que está disponible nuevamente y/o puede ser usada nuevamente en el procedimiento también como producto intermedio y con ello, de acuerdo con formas determinadas de realización, en el mejor de los casos como único subproducto surge sólo oxígeno de una electrólisis del agua.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, no está particularmente limitada la etapa a) de la reacción de  $\text{CO}_2$  con agua y una amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , en donde  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  son iguales o diferentes y son elegidos de entre hidrógeno y radicales alquilo con 1 a 20 átomos de C sustituidos y no sustituidos, en donde  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  también pueden formar un anillo, hasta un hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$ . Por ejemplo, en este caso puede obtenerse  $\text{CO}_2$  a partir de una combustión de una sustancia que tiene carbono y/o también puede ser obtenido a partir del aire, de manera adecuada. Por ejemplo, los lavados de amina representan métodos corrientes para lavar por ejemplo  $\text{CO}_2$  de gases de combustión. Después del procesamiento de reactivo de lavado, y puede convertirse el hidrogenocarbonato de la amina secundaria directamente en la amida correspondientes del ácido fórmico, por ejemplo formamida en el caso del amoníaco.

Dependiendo de la amina usada, durante la etapa a) puede generarse hidrogenocarbonato de amonio ( $\text{NH}_4^+ \text{HCO}_3^-$ ), un hidrogenocarbonato de alquilamonio sustituido o no sustituido de la fórmula  $\text{H}_2\text{NR}_1\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$  y/o un hidrogenocarbonato de dialquilamonio sustituido o no sustituido o de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$ , en donde en los últimos dos casos  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  no son H. Aunque no se excluye que se dejen reaccionar con  $\text{CO}_2$  y agua, mezclas de varias aminas en la etapa a), se prefiere hacer reaccionar sólo una amina, particularmente amoníaco, de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  con  $\text{CO}_2$  y agua.

Puede elegirse cualquier amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  en la etapa a). De acuerdo con determinadas formas de realización,  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  son elegidos de entre H y/o radicales alquilo con 1 a 10 átomos de C sustituidos y/o no sustituidos, por ejemplo no sustituidos, mas preferiblemente con 1 a 8 átomos de C, más preferiblemente con 1 a 6 átomos de C, más preferiblemente con 1 a 4 átomos de C, en particular preferiblemente con 1 a 2 átomos de C, en donde  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  también pueden formar un anillo, por ejemplo con 2 a 20, preferiblemente 3 a 10, en particular 3 a 6 átomos de C, en donde  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  puede ser iguales o diferentes, por ejemplo ser iguales. En este caso, los radicales alquilo pueden ser lineales, ramificados y/o cíclicos y/o también formar un anillo. En caso de que en el radical alquilo estén presentes sustituyentes, estos no están particularmente limitados, en donde para las dialquilaminas no se excluye que sólo un radical alquilo esté sustituido. Como sustituyentes se prefieren en particular grupos hidrofílicos, por ejemplo grupos hidroxilo, amino, carboxilo y/o sulfo ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ), en donde se prefieren más los grupos hidroxilo, debido a su interacción con el agua, que es usada así mismo para la reacción con el  $\text{CO}_2$ .

Son ejemplos de radicales alquilo adecuados por ejemplo grupos metilo, hidroximetilo, etilo, hidroxietilo, propilo, hidroxipropilo, butilo, hidroxibutilo, aminometilo, aminoetilo, aminopropilo y aminobutilo, preferiblemente metilo, hidroximetilo, etilo e hidroxietilo. Por ejemplo también se mencionan como aminas preferidas amoníaco, metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina, etilmetilamina, n-propilamina, isopropilamina, di-n-propilamina, di-n-isopropilamina, n-butilamina, di-n-butilamina, pirrolidina, piperidina, etc., en donde pueden preferirse por ejemplo dietilamina, n-propilamina, n-butilamina, pirrolidina y piperidina respecto al estado agregado a temperatura ambiente de aproximadamente  $20^\circ\text{C}$  y la solubilidad en agua, mientras que por ejemplo el amoníaco es ventajoso desde el punto de vista energético, como se discute con más exactitud a continuación.

Además, pueden preferirse amoníaco y alquilaminas, respecto a una descomposición de una amida generada. De acuerdo con determinadas formas de realización  $R_1$  y  $R_2$  son hidrógeno, por consiguiente como amina se usa amoníaco.

- 5 A modo de ejemplo, en la Tabla 1 se aprecian aminas posibles con sus puntos de ebullición y solubilidades en agua, en donde no hay limitación al respecto para la amina. Como es evidente a partir de la Tabla 1, pueden usarse las más diversas aminas, en donde  $R_1$  y  $R_2$  pueden ser independientes.

Tabla 1: Lista de aminas ejemplares y su punto de ebullición y solubilidad en agua a aproximadamente 20°C.

|                  | Punto de ebullición [°C] | Solubilidad en agua a aproximadamente 20°C [g/l] |
|------------------|--------------------------|--------------------------------------------------|
| NH <sub>3</sub>  | -33                      | 541                                              |
|                  |                          |                                                  |
| Dimetilamina     | 7                        | 1540                                             |
| Dietilamina      | 56                       | Discrecionalmente miscible                       |
| Di-n-propilamina | 105                      | 30                                               |
| Di-n-butilamina  | 161                      | 4                                                |
|                  |                          |                                                  |
| Metilamina       | -6,3                     | 1080                                             |
| Etilamina        | 16                       | Discrecionalmente miscible                       |
| n-propilamina    | 49                       | Discrecionalmente miscible                       |
| n-butilamina     | 68                       | Discrecionalmente miscible                       |
|                  |                          |                                                  |
| Pirrolidina      | 87                       | Discrecionalmente miscible                       |
| Piperidina       | 106                      | Discrecionalmente miscible                       |

- 10 De acuerdo con determinadas formas de realización, la amina exhibe un elevado punto de ebullición de más de 25°C, preferiblemente 30°C o más, para poder ser transportada en estado líquido, y/o una solubilidad en agua a 20°C de por lo menos 100 g/l, preferiblemente por lo menos 500 g/l, para poder ser transportada bien como solución en agua, en particular respecto a un uso continuo después de la etapa d), en una nueva etapa a).

- 15 Con la elección de una amina adecuada con punto de ebullición elevado, puede obtenerse fácilmente el producto CO, que puede ser separado como gas de la amina líquida. En caso de que el punto de ebullición esté por encima de la temperatura requerida de descomposición de la amida, entonces la amina ya permanecería en estado líquido y escaparía el CO puro, lo cual es preferido.

- 20 Sin embargo, en caso de que el punto de ebullición esté por debajo, entonces éste debería estar preferiblemente entre 30 - 180 °C, ventajosamente entre 100 - 180 °C, puesto que durante la separación por destilación de la amina no se requieren elevados esfuerzos de enfriamiento. Sin embargo, durante la elección de la amina debe considerarse también la solubilidad/miscibilidad en/con agua, para no ralentizar la etapa a).

De acuerdo con determinadas formas de realización, la etapa a) tiene lugar en un solvente, que no está particularmente limitado. También las etapas b), c), d) y/o e) pueden tener lugar en un solvente, en donde preferiblemente al menos las etapas a) a d) tienen lugar en un solvente. En este caso el solvente no está

particularmente limitado, aunque preferiblemente es hidrofílico y comprende por ejemplo agua o mezclas con agua. Como solvente se prefiere agua.

De acuerdo con formas determinadas de realización, la proporción de solvente, en particular agua en la etapa a) es tan baja como sea posible, para mantener bajo el gasto de energía del proceso que sigue, por ejemplo de modo que la cantidad esté por debajo de la cantidad de solvente, en particular agua, a la cual ocurre una saturación del hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$  en el solvente, en particular agua. De modo correspondiente, en tales casos en la etapa a) puede surgir una suspensión o una pasta líquida. Dado el caso, aquí puede ajustarse de modo adecuado una cantidad introducida de solvente, por ejemplo agua, o puede eliminarse parcialmente también solvente, por ejemplo agua, por ejemplo cuando el  $\text{CO}_2$  es suministrado del aire, por ejemplo en un Proceso de Captura de Carbono.

Con ello, en principio la etapa a) es comparable por ejemplo con un lavado convencional de amina. Contrario a éste, la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención se diferencia sin embargo preferiblemente por el solvente, en particular la proporción de agua y/o de  $\text{CO}_2$ . En el lavado convencional de amina, las cargas de  $\text{CO}_2$  y de amina, por ejemplo cargas de amoníaco, son claramente menores de acuerdo con formas preferidas de realización, y con ello la proporción de agua es mayor. Sin embargo, preferiblemente en el caso presente se introduce una mayor cantidad de  $\text{CO}_2$  y de amina, por ejemplo 20-30 % en peso de amina, por ejemplo amoníaco, y 20 a 45 % en peso de  $\text{CO}_2$ , por ejemplo aproximadamente 30 a 40 % en peso de  $\text{CO}_2$ , de modo que puede resultar una relación de absorbato (amina, por ejemplo amoníaco, y  $\text{CO}_2$ ) y absorbente (solvente, por ejemplo agua) de por lo menos 1:1 (peso). Puede presentarse por ejemplo una relación en masa de amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  a solvente, por ejemplo amoníaco a agua, en un intervalo de 1:0,5 a 1:4, preferiblemente 1:1 a 1:2, por ejemplo en una relación sobreestequiométrica de 1:1,4, para evitar una entrega de sólido puro a las siguientes etapas. Además, se prefiere una relación esencialmente estequiométrica de amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  a  $\text{CO}_2$ , por ejemplo en una relación de cantidad de material de 2:1 a 1:2, preferiblemente 1,5:1 a 1:1,5, por ejemplo aproximadamente 1:1.

En caso de que se use el procedimiento de acuerdo con la invención para una captura de carbono del aire, que está comprendido también en el procedimiento de acuerdo con la invención, usualmente se requieren mayores cantidades de solvente, por ejemplo proporción de agua, puesto que las presiones parciales del  $\text{CO}_2$  son claramente menores y con ello se ajustan en el equilibrio concentraciones más pequeñas en la fase acuosa, de modo que pueden resultar por ejemplo relaciones de absorbato a absorbente de 1:2-4. Para un mismo flujo másico del producto de hidrogenocarbonato es por ello necesario un mayor flujo másico de proceso. Con una mayor proporción de solvente, por ejemplo una mayor proporción de agua de proceso, se eleva el gasto técnico de proceso y energético, para el soporte o para el control térmico del proceso. De modo correspondiente, para una captura de carbono del aire se prefiere otra integración de calor en el proceso, por ejemplo respecto a una electrólisis del agua y/o durante el uso continuo de  $\text{CO}$ , por ejemplo en una instalación Fischer-Tropsch. Alternativa o adicionalmente, durante un proceso de captura de carbono del aire puede ocurrir también una reducción de la proporción de solvente, por ejemplo proporción de agua, mediante una separación mecánica o gravimétrica, por ejemplo mediante decantación o una deposición-centrifugación. Sin embargo, en este caso se prefiere una sobresaturación de la solución de lavado. Puede ser contraproducente un calentamiento para la evaporación del solvente, puesto que de modo correspondiente puede desplazarse el equilibrio de solución.

Debido a la rápida cinética de reacción de la reacción de formación, por ejemplo acuosa, del hidrogenocarbonato de amonio a partir de amina, por ejemplo amoníaco acuoso, y dióxido de carbono, es de esperar una limitación en el transporte de material del proceso en la etapa a). Como consecuencia de ello, en la etapa a) se prefiere un reactor, en el dispositivo de acuerdo con la invención un correspondiente primer reactor, con superficie de intercambio de material tan grande como sea posible.

De acuerdo con formas determinadas de realización, en la etapa a) se fabrica una suspensión. Por ejemplo, en el caso de un diseño conceptual pobre en agua de la instalación, puede combinarse una mezcla de producto que surge en la etapa a), de 5,6 m<sup>3</sup>/día de una fase acuosa (con agua como solvente) y 17,3 m<sup>3</sup>/día de una fase sólida (por ejemplo en su mayoría hidrogenocarbonato de amonio, mediante el uso de amoníaco como amina). En este caso, entonces de acuerdo con formas determinadas de realización, en la etapa a) se prefiere un primer reactor, que es adecuado para una mezcla de producto en forma de puré y abrasivo.

De acuerdo con formas determinadas de realización, se usa un primer reactor, preferiblemente cristizador continuo con agitador con entrada de gas, o en la etapa a) se usa un primer reactor así. En la figura 19 se muestra un primer reactor ejemplar, con una primera tubería 101 o un flujo de entrada a ésta, una segunda tubería 102 o un drenaje a ésta, un agitador 11a de entrada de gas y un intercambiador 11b de calor opcional, para el ajuste de una temperatura adecuada de reacción. Como se muestra en este caso, pueden bombearse reactivos de manera continua y conducirse el producto, hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$ , hasta la siguiente etapa b). Para la entrega de la mezcla en forma de puré, son adecuadas por ejemplo bombas de desplazamiento rotativas, como bombas de tornillo excéntrico.

En un modo operación en la etapa a) con elevada proporción de solvente, por ejemplo proporción de agua, como es el caso para la captura de carbono, y con ello una baja proporción de sólidos, de acuerdo con formas

determinadas de realización se prefieren por ejemplo columnas de empaque o columnas de ampollas, con una fase gaseosa elevada y altamente dispersa como primer reactor. Debido a la elevada superficie de intercambio esto facilita el transporte de material a la fase líquida. Dependiendo de la proporción de solvente, pueden en este caso usarse bombas de desplazamiento rotativas con elevados volúmenes de transporte, como por ejemplo bombas de pistón rotativo o incluso bombas higroscópicas para el transporte.

Mediante el uso de otras aminas, citadas a modo de ejemplo en la Tabla 1, es posible elevar adicionalmente la selectividad hacia el hidrogenocarbonato. De modo correspondiente a la disponibilidad de la fuente de  $\text{CO}_2$ , como primer reactor se suministra así mismo una columna de absorción cargada a presión, de acuerdo con formas determinadas de realización, que facilita la deposición del hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$ , por ejemplo de hidrogenocarbonato de amonio.

De acuerdo con formas determinadas de realización, la fabricación del hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$  ocurre mediante una introducción de  $\text{CO}_2$  o de un gas que comprende  $\text{CO}_2$  (por ejemplo durante un lavado de gas de combustión) en o mediante una amina pura disuelta en solvente, en particular disuelta en agua, o esencialmente pura ( $> 90\%$  en peso, preferiblemente  $> 95\%$  en peso, más preferiblemente  $> 99\%$  en peso, referido a la amina). Sin embargo, también es posible por ejemplo, que no se coloque previamente solvente, por ejemplo agua, sino que por ejemplo se añada, por ejemplo también en la fase gaseosa, por ejemplo como vapor de agua, al  $\text{CO}_2$  o un gas que tiene  $\text{CO}_2$ .

Al respecto, es ventajoso trabajar en el límite máximo de solubilidad de la amina, para garantizar una conversión de materia tan alta como sea posible. En particular, en la etapa a) se obtiene el hidrogenocarbonato como solución saturada o incluso como suspensión, por ejemplo en agua, en donde en este caso el hidrogenocarbonato puede también precipitar parcialmente de modo correspondiente como sólido. Puede incluso, dado el caso, ser secado, para de este modo ser transportado por ejemplo como sólido, por ejemplo hasta un segundo reactor adecuado (segundo en el dispositivo de acuerdo con la invención) para la ejecución de la etapa b), en donde sin embargo también es posible un transporte directo de una solución o suspensión del hidrogenocarbonato, hasta un reactor para la etapa b). Se prefiere un transporte directo del primero al segundo reactor mediante por lo menos una segunda tubería.

De acuerdo con formas determinadas de realización, se concentra el  $\text{CO}_2$ , en caso de que no sea esencialmente puro ( $> 90\%$  en peso, preferiblemente  $> 95\%$  en peso, más preferiblemente  $> 99\%$  en peso, referido a una mezcla, por ejemplo mezcla gaseosa que comprende  $\text{CO}_2$ , que es introducida en la etapa a)) o no sea puro, desde una mezcla, por ejemplo mezcla gaseosa como aire, que comprende  $\text{CO}_2$ , por ejemplo desde gas de combustión. Dicho de otro modo, puede enriquecerse  $\text{CO}_2$ , el caso de que no esté presente  $\text{CO}_2$  (con  $> 90\%$  en peso, preferiblemente  $> 95\%$  en peso, más preferiblemente  $> 99\%$  en peso, referido a la mezcla, en donde el tipo de enriquecimiento no está limitado y también puede comenzar de pequeñas cantidades  $> 0\%$  en peso, referidas a la mezcla gaseosa, como durante la captura de carbono desde aire.

Así mismo, la etapa b) de reacción del hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$  con hidrógeno hasta un formiato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_2^-$  no está particularmente limitada. El hidrogenocarbonato formado en la etapa a) es hidrogenado en la etapa b) con ayuda de  $\text{H}_2$  (por ejemplo de la electrólisis del agua) hasta el correspondiente formiato, por ejemplo formiato de amonio.

Los procedimientos conocidos para la hidrogenación son en este caso conocidos, por ejemplo de Su et al.; (2015), "Highly Efficient Hydrogen Storage System Based on Ammonium Bicarbonate/Formate Redox Equilibrium over Palladium Nanocatalysts"; ChemSusChem 2015, 8, 813-816, en el cual se hace referencia a la hidrogenación, en donde puede ocurrir una hidrogenación en general sin embargo también con otros catalizadores adecuados, por ejemplo a base de metales de transición, por ejemplo Pd, Pt, Os, Ir, Rh, Ru, Ni, Co, Fe, etc., en particular metales de platino (Pd, Pt, Os, Ir, Rh, Ru), preferiblemente Pd, Pt. La hidrogenación puede ocurrir por ejemplo mediante introducción de hidrógeno, dado el caso con catalizador, en una solución o suspensión de hidrogenocarbonato en un solvente adecuado, en particular agua, y correspondiente reacción de hidrógeno e hidrogenocarbonato en condiciones adecuadas. Para ello es adecuado por ejemplo un tipo de reactor de lecho fluido o un reactor de tubos con fase sólida de catalizador, aunque no está limitado al respecto. De acuerdo con formas determinadas de realización, la etapa b) es ejecutada en un reactor de lecho fluido o un reactor de tubos con catalizador de fase sólida, y de modo correspondiente, en un dispositivo de acuerdo con la invención, el segundo reactor puede ser un reactor de lecho fluido o un reactor de tubos con fase sólida de catalizador.

Por ejemplo puede hidrogenarse con hidrógeno, el hidrogenocarbonato disuelto hasta dar formiato, bajo presión en un autoclave. La hidrogenación de hidrogenocarbonatos hasta formiatos es implementada usualmente con grandes rendimientos, véase por ejemplo para hidrogenocarbonato de potasio o de sodio, la literatura de Wiener et al.; (1988), "The Heterogeneous Catalytic Hydrogenation of Bicarbonate to Formate in Aqueous Solutions"; Journal of Catalysis 110, 184-190, o para hidrogenocarbonato de amonio el artículo de Su et al.; (2015), "Highly Efficient Hydrogen Storage System Based on Ammonium Bicarbonate/Formate Redox Equilibrium over Palladium Nanocatalysts"; ChemSusChem 2015, 8, 813-816, con rendimientos de por ejemplo más de  $95\%$  a una presión de, por ejemplo, 27.5 bar y en un tiempo  $t = 15\text{h}$ .

Desde la técnica del aparato, la etapa b) de proceso o la etapa b) de acuerdo con determinadas formas de realización preferidas, puede ser ejecutada en un reactor de pasta líquida, en particular con catalizador adecuado, por ejemplo un catalizador de paladio altamente disperso. De modo correspondiente, en un dispositivo de acuerdo con la invención, un segundo reactor preferido es un reactor de pasta líquida.

- 5 En la figura 20 se representa esquemáticamente un reactor 12a ejemplar de pasta líquida. En este caso, mediante la segunda tubería 102 de alimentación de hidrógeno, se alimenta el hidrogenocarbonato desde el primer reactor y mediante la tubería H2a se alimenta hidrógeno, y el producto fabricado, formiato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_2^-$ , es conducido mediante la tercera tubería 103 y alimentado hacia el tercer reactor. Además, el reactor 12a de pasta líquida exhibe todavía una salida 12b para gas (purga) así como una alimentación 11c y derivación 11d para un medio de transferencia de calor para el uso de la energía generada.

- 10 Las condiciones de proceso de la hidrogenación en un segundo reactor o en la etapa b), por ejemplo en un reactor de pasta líquida, no están particularmente limitadas, y pueden establecerse por ejemplo a una temperatura de 20 a 80°C, por ejemplo 40 a 70°C, por ejemplo de aproximadamente 60°C, y/o una sobrepresión adecuada, por ejemplo 5 a 35 bar, por ejemplo 15 a 30 bar, por ejemplo aproximadamente 27,5 bar. 15 Adicionalmente a una concentración electroquímica posible para una electrólisis del agua, debería por ello comprimirse el hidrógeno preferiblemente (adicionalmente) y a continuación llevarse a la temperatura de reacción de la 2ª etapa. El esfuerzo de energía necesaria para ello para la compresión isentrópica para un grado de efecto de 72 % y un enfriamiento requerido, es sin embargo pequeño en el caso ideal y puede estar por ejemplo en 0,1 MW, como se muestra en un ejemplo posterior.

- 20 A modo de ejemplo, una bomba de tornillo excéntrico puede asumir el movimiento de la mezcla de reactivos en varias fases a la presión de reacción, preferiblemente con subsiguiente enfriamiento. Debido al carácter no compresible de la mezcla de reacción en forma de puré, la compresión tiene un bajo gasto energético.

- El agua que se forma en la etapa b) del proceso puede ser usada mediante el reintegro como medio interno de transferencia de calor, para el calentamiento de la totalidad del proceso y es separada preferiblemente justo en 25 un curso posterior del proceso, en particular después de la etapa d), para evitar una acumulación de productos secundarios. Mediante una purificación de un flujo tal separado posteriormente, es posible una recuperación casi completa de la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  usada en el proceso, por ejemplo amoníaco. Además, el agua purificada puede ser alimentada tanto como agua de proceso, como también como solvente, como también de nuevo como reactivo de un aparato de electrólisis del agua, con eliminación de componentes iónicos.

- 30 Para la etapa b) de reacción de 3 fases, son imaginables además como segundo reactor también los tipos de reactor de lecho de goteo, columna de ampollas con empaque y reactores de lecho fluido como segundo reactor. La entalpía de reacción para la hidrogenación exotérmica es de -21,359 kJ/mol para amoníaco. La disipación de calor necesaria con ello a gran escala desde el reactor puede ser usada para el precalentamiento de la siguiente etapa c).

- 35 Así mismo, la fuente para el hidrógeno para la etapa b) no está particularmente limitada. De acuerdo con formas determinadas de realización, el hidrógeno usado en la etapa b) es generado mediante una electrólisis del agua, que es operada preferiblemente por energías renovables. Mediante ello puede obtenerse hidrógeno muy puro y de manera eficiente, y como subproducto surge sólo oxígeno. Además, en la etapas b) y/o c) puede liberarse agua, que puede ser usada por ejemplo para una electrólisis del agua y/o puede servir como solvente en el 40 procedimiento. Además, para la totalidad del proceso que usa una electrólisis del agua resulta un balance de energía sobresaliente, puesto que la descarga de calor de la electrólisis del agua puede ser usada de manera eficiente en otros procesos, por ejemplo etapa c), por ejemplo también en un procedimiento integrado. La electrólisis del agua no está particularmente limitada y puede ocurrir por ejemplo a una presión de 1 a 10 bar, preferiblemente 3 a 5 bar, en donde a una presión tal puede alcanzarse un buen rendimiento y una eficiencia 45 adecuada respecto al flujo introducido, de modo que la disipación de calor puede ser usada por ejemplo de manera adecuada para la ejecución de la etapa c).

- Aunque es posible transportar hidrógeno de un aparato para la electrólisis del agua hasta un reactor para la etapa b) también sobre distancias amplias, se prefiere ejecutar la etapa b) en la cercanía, por ejemplo con una 50 distancia de menos de 50 km, más preferiblemente menos de 20 km, aún más preferiblemente menos de 10 km, de un aparato para la electrólisis del agua, de modo que el  $\text{H}_2$  es conducido desde el aparato para la electrólisis del agua con una tubería adecuada, por ejemplo un tubo, directamente hasta un reactor (por ejemplo segundo reactor en el dispositivo de acuerdo con la invención) para la realización de la etapa b).

De acuerdo con formas determinadas de realización, la etapa b) de la hidrogenación ocurre con una solución, en particular solución saturada, del hidrogenocarbonato, por ejemplo una solución acuosa.

- 55 Además, no está particularmente limitada la etapa c) de la descomposición del formiato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_2^-$  hasta una amida de la fórmula  $\text{HCONR}_1\text{R}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

La etapa de la reacción es fuertemente endotérmica, por ejemplo con una entalpía de reacción de 94,6 kJ/mol para formiato de amonio, por lo cual de ello se desprende que, aparte del precalentamiento a una temperatura

adecuada de operación, por ejemplo de aproximadamente 140 °C para formiato de amonio, el tercer reactor usado en este caso representa en sí mismo un gran sumidero de calor. Éste sumidero puede ser balanceado por ejemplo mediante el reintegro del flujo de producto, por ejemplo un precalentamiento adecuado mediante un intercambiador de calor, y/o la integración de la disipación de calor de otros procesos exotérmicos, por ejemplo de una hidrólisis del agua y/o en particular de un reproceso del CO que surge finalmente, por ejemplo en un proceso Fischer-Tropsch.

El formiato que surge, por ejemplo formiato de amonio, es descompuesto por ejemplo mediante el suministro de calor hasta dar la correspondiente amida, por ejemplo formamida, y agua. La descomposición comienza por ejemplo por encima de 150 °C. Como ejemplo puede recurrirse al formiato de amonio, que se descompone desde aproximadamente 170 °C hasta dar formamida y agua, como se describe en el documento US 1582675: fabricación de formamida a partir de formiato de amonio, y sobre el cual se hace referencia respecto a la fabricación de amidas a partir de formiatos.

Por ejemplo el uso principal de formiato de amonio está en la industria del suministro de formamida, mediante la descomposición del formiato. Al respecto, se calienta formiato de amonio a más de 170°C, y se descompone hasta dar formamida y agua. Una reacción posible ejemplar de formiato de amonio puede ser apreciada en el documento US1582675: fabricación de formamida, en donde preferiblemente se extrae formamida pura.

De acuerdo con formas determinadas de realización, se usa la disipación de calor de una electrólisis del agua, para la fabricación de hidrógeno para la etapa b) para la ejecución de la etapa c). De modo correspondiente, se prefiere que las etapas b) y c) sean ejecutadas en cercanía espacial, por ejemplo con una distancia de menos de 50 km, más preferiblemente menos de 20 km, aún más preferiblemente menos de 10 km, una respecto a otra.

La etapa c) de reacción transcurre preferiblemente en fase líquida, por ejemplo en agua como solvente, aunque los gases disueltos en la etapa a) en un solvente, como agua, pueden ser expulsados durante el calentamiento de la mezcla de reacción. Si como solvente se usa agua, a una presión ejemplar de reacción de 1 bar, una gran parte del agua participante en el proceso se encuentra además en la fase gaseosa. Por esta razón, una configuración preferida de reactor o un tercer reactor preferido es un reactor de tubo empacado con catalizador - en donde el catalizador no está particularmente limitado - o un reactor de haz de tubos.

De acuerdo con formas determinadas de realización, para aumentar el rendimiento puede añadirse adicionalmente la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , en particular amoníaco, a la fase gaseosa.

De acuerdo con formas determinadas de realización, puede separarse el agua que surge en la etapa b) previa de reacción y/o el absorbente o solvente de la etapa a), antes de un precalentamiento de la mezcla de reacción antes de la etapa c), por ejemplo mediante destilación, por ejemplo usando la disipación de calor de un proceso Fischer-Tropsch. Esto hace posible menores flujos máscicos en la etapas c) y d) y la subsiguiente secuencia de purificación con la etapa e) y, dado el caso, otras etapas, aunque dado el caso, dificultan el transporte de la mezcla de reacción presente potencialmente al menos parcialmente como sólido.

La etapa d) de la descomposición de la amida de la fórmula  $\text{HCONR}_1\text{R}_2$  hasta CO y una amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  tampoco está particularmente limitada. La amida, por ejemplo formamida, puede ser descompuesta mediante suministro de energía (también otra) hasta CO y la amina inicial, la cual puede ser usada entonces finalmente por ejemplo después de la etapa e) de nuevo en la etapa a). Como es evidente, las etapas c) y d) pueden tener lugar en sitios separados, por consiguiente por ejemplo en reactores separados (por ejemplo en un tercero y cuarto reactores de un dispositivo de acuerdo con la invención, dado el caso, con aislamiento intermedio de la amida o al menos de una fabricación de la amida y transporte o conducción entre el tercero y cuarto reactores), o en un reactor común (por ejemplo el tercer reactor combinado en un dispositivo de acuerdo con la invención sin aislamiento de la amida, en donde naturalmente en el tercer reactor combinado puede formarse la amida como producto intermedio).

Por la baja entalpía de reacción en la etapa d), de por ejemplo 19,35 kJ/mol para formamida, se desprende que es necesario un menor aporte de calor. Esto es dominado por el precalentamiento, por ejemplo a los mencionados 180°C en el caso de formamida. También en este caso, debido al nivel de temperatura, puede ocurrir una integración de la disipación de calor de los procesos subsiguientes, por ejemplo de un proceso Fischer-Tropsch, como se describió anteriormente, o de otros procesos exotérmicos

La descomposición hasta CO y amina en la etapa d) puede depender no sólo de la temperatura en la etapa d), sino por ejemplo también de la presencia o ausencia de un catalizador, que no está particularmente limitada. Preferiblemente, la etapa d) tiene lugar a presiones inferiores a 7 bar, preferiblemente 4 bar o menos, por ejemplo 2 bar o menos.

En la etapa d) se descompone la amida de la fórmula  $\text{HCONR}_1\text{R}_2$  hasta CO y una amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ . Mediante el ajuste y/o conducción de la temperatura adecuada puede en este caso evitarse también la descomposición hasta otros productos como HCN o productos poliméricos. La temperatura puede ser ajustada de manera adecuada dependiendo de la amina original y formiato o amida formados de modo correspondiente.

Para este proceso, preferiblemente no catalizado, en la etapa d) puede usarse por ejemplo un recipiente de evaporación como cuarto reactor. Esto hace posible un escape del producto gaseoso, por ejemplo  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}$  para formamida, así como, dado el caso, de solvente, por ejemplo de vapor de agua, en donde éste puede ser también arrastrado desde la etapa c). De acuerdo con formas determinadas de realización, mediante por lo menos un intercambiador de calor puede enfriarse de manera adecuada la mezcla que se forma en la etapa d), por ejemplo una mezcla de vapor sobrecalentado-producto gaseoso, por ejemplo a  $60 - 100^\circ\text{C}$ , preferiblemente  $70$  a  $90^\circ\text{C}$ , por ejemplo a aproximadamente  $84^\circ\text{C}$ . Por la condensación de los componentes difícilmente volátiles puede en este caso surgir una baja presión, que puede asumir el transporte de la mezcla de vapor del cuarto reactor hasta el intercambiador de calor.

De acuerdo con formas determinadas de realización, por el enfriamiento y la separación de fases asociada con él, antes de la etapa e) puede separarse una fase de solvente, preferiblemente la mayor parte de la fase consistente en agua. Esto puede ocurrir en un dispositivo adecuado de separación, que está dispuesto preferiblemente en dirección del flujo entre el cuarto reactor y el quinto reactor y está configurado para separar al menos parcialmente un solvente del  $\text{CO}$  y de la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ . Después de ello puede ocurrir así mismo antes de la etapa e), dado el caso, aún otro enfriamiento. Para controlar por ejemplo la proporción de agua en la etapa e) de purificación y, dado el caso, otras etapas, ocurre sin embargo sólo un pequeño enfriamiento, por ejemplo en un intervalo de  $5$  a  $30^\circ\text{C}$ , por ejemplo  $10$  a  $20^\circ\text{C}$ . por ejemplo  $15$  a  $17^\circ\text{C}$ . Por ejemplo, el flujo de producto puede ser enfriado durante la descomposición de la formamida solamente de  $84^\circ\text{C}$  a  $68^\circ\text{C}$ .

Como es evidente a partir de lo anterior, de acuerdo con formas determinadas de realización se prefiere que las etapas a) a d) ocurran en un solvente, en particular agua. Además, de acuerdo con formas determinadas de realización, se prefiere que el solvente sea separado al menos parcialmente antes de la etapa e), preferiblemente entre la etapa d) y la etapa e). Mediante ello pueden ejecutarse la etapa e) así como, dado el caso, otras etapas de manera más eficiente y con bajo gasto de energía. Alternativa o adicionalmente, de acuerdo con formas determinadas de realización, es posible separar al menos parcialmente agua de la reacción en la etapa b) y/o c), preferiblemente antes de la etapa e), en particular entre las etapas d) y e).

De acuerdo con formas determinadas de realización, puede alimentarse solvente separado y/o agua de la reacción en las etapas b) y/o c) al menos parcialmente antes de la etapa e), de nuevo a la etapa a) y/o en el caso de agua, dado el caso, a una electrólisis del agua. Por ejemplo, por consiguiente puede alimentarse de nuevo también el agua liberada de la hidrogenación o de la descomposición hasta la amida, por ejemplo formamida, al sitio en la etapa a) y/o durante la electrólisis del agua. Sin embargo, esto puede depender del sitio y de la posibilidad de integración en la instalación total. Mediante el retorno puede disminuirse la demanda de solvente y/o agua y puede simplificarse adicionalmente una purificación posterior.

Si se ejecuta una separación, pueden surgir un flujo de producto gaseoso, que comprende el producto gaseoso  $\text{CO}$ , y un flujo líquido, que pueden ser enfriados independientemente uno de otro, solos o ambos en cada caso en correspondientes un dispositivo de enfriamiento de producto gaseoso y un dispositivo de enfriamiento de flujo líquido, en donde ninguno de los dos está particularmente limitado. El flujo de producto gaseoso o el producto de la etapa d) son entonces alimentados entonces a la etapa e), que en principio puede representar de nuevo un tipo de "lavado", en donde allí la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  puede ser convertida mediante reacción y después puede separarse de manera adecuada el producto de precipitación.

La etapa e) de la reacción al menos parcial de la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  en la mezcla que comprende la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  y  $\text{CO}$ , con un reactivo de precipitación, preferiblemente con  $\text{CO}_2$ , para la fabricación de una mezcla que comprende  $\text{CO}$ , un producto de precipitación de la reacción de la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  con el reactivo de precipitación y, dado el caso, amina que no reaccionó de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , preferiblemente de una mezcla que comprende  $\text{CO}$ , un hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$  y, dado el caso, amina que no reaccionó de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , y la separación del producto de precipitación de la reacción de la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  con el reactivo de precipitación, preferiblemente del hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$ , en donde surge un producto que comprende  $\text{CO}$  y, dado el caso, amina que no reaccionó de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , no está particularmente limitada. En el caso ideal, la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  reacciona cuantitativamente en la etapa e) y el  $\text{CO}$  puede ser obtenido como producto puro. Sin embargo, después de la etapa e) el  $\text{CO}$  puede contener también además amina que no reaccionó de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , que a continuación puede ser separada todavía en etapas siguientes, como se describe a continuación. Mediante la ejecución de la etapa e) puede sin embargo diseñarse de manera eficiente la purificación siguiente, o incluso puede evitarse. En la etapa e), el reactivo de precipitación para la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  no está particularmente limitado, aunque se prefiere  $\text{CO}_2$ , que para la etapa e) puede ser alimentado de manera adecuada a un quinto reactor. Por el uso de  $\text{CO}_2$  surge el hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$ , que de acuerdo con formas preferidas de realización es alimentado de nuevo a la etapa b), después de la separación en la etapa e), donde de modo correspondiente puede reaccionar a su vez con el hidrogenocarbonato de la etapa a) hasta formiato.

En particular se prefiere que como amina se use amoníaco, en donde la etapa e) entonces, por uso de CO<sub>2</sub> como reactivo de precipitación, representa un tipo de lavado inverso de amoníaco, en donde el amoníaco es retirado por lavado.

Mediante la etapa e) se enriquece con CO el producto que al respecto surge, por ejemplo un producto gaseoso, y precipita la amina. Esto hace posible un bajo gasto de energía para una purificación de CO altamente selectiva ejecutada, dado el caso, aguas abajo, por ejemplo en por lo menos una caja fría (cámara fría), antes de usar el CO nuevamente, por ejemplo en una síntesis de Fischer-Tropsch.

De acuerdo con formas determinadas de realización, la etapa e) es ejecutada a un nivel de temperatura de 30 - 60 °C y/o un nivel de presión de 0,5 a 2 bar, preferiblemente en aproximadamente 1 bar, puesto que temperaturas menores conducen a un mayor rendimiento de producto de precipitación, por ejemplo hidrogenocarbonato de amonio, mediante el uso de amoníaco y CO<sub>2</sub>, y un proceso eficiente de separación.

Si la etapa e) es ejecutada con CO<sub>2</sub> como reactivo de precipitación, la relación de CO<sub>2</sub> alimentado en la etapa a) a CO<sub>2</sub> alimentado en la etapa e) no está particularmente limitada. Puede estar por ejemplo en una relación molar de 90:10 a 10:90, preferiblemente 80:20 a 20:80, más preferiblemente 70:30 a 30:70, aún más preferiblemente 55:45 a 35:65, en particular 55:45 a 40:60. Para amoníaco como amina resulta por ejemplo una buena relación en los intervalos mencionados, en particular de aproximadamente 44-45 a aproximadamente 55-56, lo cual puede deberse a un desplazamiento del equilibrio por calentamiento después de la etapa b) y/o por una presencia de solvente, por ejemplo agua.

En este caso, también con las etapas a) a e), como se declaró anteriormente, puede ocurrir un reintegro eficiente de calor de procesos sucesivos con CO, por ejemplo una síntesis Fischer-Tropsch.

Después de la etapa e) resulta, después de la separación del producto de precipitación, un producto que comprende CO, en particular un flujo de producto gaseoso purificado, que puede contener una proporción pequeña a grande de amina de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, por ejemplo NH<sub>3</sub>, de por ejemplo 0 a 60 % en peso (también dependiendo de la amina usada). La amina que no reaccionó de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> presente en el producto que comprende CO, por ejemplo NH<sub>3</sub>, es separada de acuerdo con formas determinadas de realización en una etapa f), es decir, el procedimiento comprende de acuerdo con formas determinadas de realización además una etapa f) de la separación del CO del producto que comprende CO y amina que no reaccionó de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>. Después de ello puede alimentarse el CO altamente puro a procesos siguientes, preferiblemente una síntesis Fischer-Tropsch para un reintegro adecuada de calor en la totalidad del procedimiento. La etapa f) no está particularmente limitada y puede ocurrir por ejemplo mediante un procedimiento criotécnico adecuado, por ejemplo con por lo menos una caja fría, por ejemplo dos o más cámaras frías o cajas frías. De acuerdo con formas determinadas de realización, la amina separada puede ser calentada de nuevo a una temperatura adecuada, mediante un dispositivo de precalentamiento adecuado, por ejemplo también un intercambiador de calor acoplado a la totalidad del procedimiento, por ejemplo a 20 a 40°C, por ejemplo aproximadamente 30°C, y después ser alimentada de nuevo a la etapa a), para ser allí reutilizada. Mediante ello puede cerrarse el circuito de la amina, por ejemplo circuito de amoníaco, del proceso. Si se omite de precalentamiento, la amina retornada puede comprender componentes sólidos, lo cual dificulta un retorno.

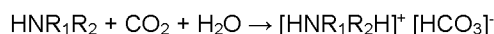
De acuerdo con formas determinadas de realización, se purifican además el solvente y/o agua separados antes de la etapa d), en donde allí pueden estar presentes también productos secundarios de la reacción con amina. Éstos pueden a su vez reaccionar de modo que también puede obtenerse la amina a partir de este solvente y/o agua, que puede ser retornada así mismo a la etapa a), de modo que es posible una generación casi completa de la amina, por ejemplo del amoníaco.

Como se declaró anteriormente, de acuerdo con formas determinadas de realización, a la etapa f) puede seguir una reacción adicional del CO, en particular una síntesis Fischer-Tropsch. De acuerdo con formas determinadas de realización, en la etapa c) y/o d) se suministra energía mediante una reacción adicional de CO, preferiblemente mediante reacción adicional de CO en una síntesis Fischer-Tropsch.

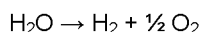
Un procedimiento de acuerdo con la invención comprende como mínimo cuatro etapas de reacción para la fabricación de CO - en donde la etapa e) presenta una etapa de purificación, que en la Fig. 1 se compilan a modo de ejemplo y esquemáticamente para una formación de CO mediante amidas, con otras etapas opcionales.

En la Fig. 1 se muestran en este caso ya todas las reacciones relevantes para una fabricación de CO.

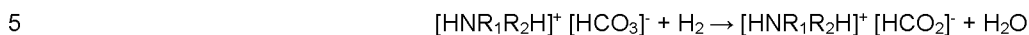
La etapa a) es ejecutada en este caso en la reacción 1, y resulta la siguiente ecuación de reacción:



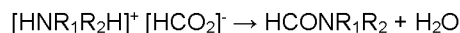
Así mismo se muestra una etapa 8 intermedia preferida de la electrólisis del agua para el suministro de hidrógeno:



La etapa b) es ejecutada en la reacción 2, con la siguiente ecuación de reacción:



La etapa c) es ejecutada en la reacción 3, con la siguiente ecuación de reacción:



La etapa d) es ejecutada en la reacción 4, con la siguiente ecuación de reacción:



La suma de todas las reacciones es entonces:



Adicionalmente, en la figura 1 se muestra una etapa 9 preferida, en la cual la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  es retornada desde la reacción 4 para una nueva reacción 1, en donde en este caso ocurre un retorno preferido durante la fabricación de CO en la etapa d), puesto que la amina puede ser recuperada de modo teóricamente cuantitativo. Éste retorno ocurre en el presente procedimiento preferiblemente después de la separación en la etapa e), como se declaró anteriormente, lo cual por razones del entendimiento más fácil no se representa en la figura 1.

En el procedimiento de acuerdo con la invención pueden operarse todas las etapas en diferentes sitios, o pueden agruparse etapas individuales o preferiblemente también todas las etapas en un sitio. En particular las etapas c) y d) pueden ser ejecutadas también secuencialmente en el mismo reactor (tercer reactor combinado en el dispositivo de acuerdo con la invención).

De acuerdo con formas determinadas de realización, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende además un uso continuo de la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  generada en la etapa d), en una nueva etapa a) y/o como hidrogenocarbonato después de la etapa e), en la etapa b). En una etapa siguiente puede en particular disolverse de nuevo en agua la amina presente, por ejemplo amoníaco, y con ello separarse del CO. Esto puede conducir a una elevada proporción de >70 % en peso, preferiblemente > 80 % en peso, en particular > 90 % en peso, referida al producto, o incluso hasta CO puro en el producto después de esta etapa, y puede establecerse un circuito cerrado de amina, por ejemplo circuito de amoníaco. Los productos secundarios de la descomposición pueden estar, dado el caso, presentes aunque se prefiere que en la etapa d) la amida se descomponga tan cuantitativamente como sea posible, o incluso cuantitativamente hasta CO y amina.

Como se estableció anteriormente, el CO puede ser separado después de la etapa e), por consiguiente por ejemplo desde una mezcla que comprende CO y la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , así como, dado el caso, otros productos como productos poliméricos, etc. Sin embargo, se prefiere la fabricación de esencialmente, por consiguiente > 90 % en peso, preferiblemente > 95 % en peso, más preferiblemente > 99 % en peso, o incluso 100 % en peso, referido al producto descomposición, de CO.

De acuerdo con formas determinadas de realización, en la etapa d) se descompone la amida esencialmente, por consiguiente hasta > 90 % en peso, preferiblemente > 95 % en peso, más preferiblemente > 99 % en peso, o incluso completamente, referido al producto de la descomposición, hasta dar CO y la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ .

Actualmente, para una separación de aminas, en particular amoníaco, se usa un lavado en húmedo. En el presente procedimiento puede suministrarse un lavado en húmedo tal, de modo que para ello puede usarse una mezcla que comprende agua y  $\text{CO}_2$ , por ejemplo gas humedecido que comprende  $\text{CO}_2$ , preferiblemente con elevada pureza respecto a  $\text{CO}_2$  en el gas, de por ejemplo >70 % en peso, preferiblemente > 80 % en peso, en particular > 90 % en peso, referido al gas, por ejemplo de gas de combustión. De acuerdo con formas determinadas de realización, éste puede ser introducido, por ejemplo insuflado, en la etapa e) de manera esencialmente estequiométrica o con ligero exceso > 1:1, por ejemplo > 1.05:1, por ejemplo > 1.1:1, en donde sin embargo la etapa e) ocurre después de la etapa d). De modo correspondiente, en este caso puede formarse de nuevo el hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$ . Mediante ello puede purificarse directamente el producto gaseoso y precipitar el hidrogenocarbonato como sólido y separarse directamente.

De acuerdo con formas determinadas de realización, las etapas c) y d) ocurren en un reactor común. Esto es ofrecido en particular, cuando un producto generado de la etapa d), en particular CO, puede ser usado de nuevo en la cercanía, por ejemplo con una distancia de menos de 50 km, más preferiblemente menos de 20 km, aún más preferiblemente menos de 10 km, del reactor común y/o cuando así mismo el formiato puede ser fabricado en la cercanía, en particular cuando una electrólisis del agua está en la cercanía espacial, o puede ser transportado con facilidad. Mediante ello puede obtenerse un procedimiento eficiente.

De acuerdo con formas determinadas de realización, las etapas c) y d) ocurren en un primer y en un segundo lugar. De acuerdo con formas determinadas de realización, la amida de la fórmula  $\text{HCONR}_1\text{R}_2$  generada en la etapa c) es transportada del primero al segundo sitio. Esto es ventajoso en particular para rutas de transporte largas, puesto que en particular el CO debiera ser fabricado preferiblemente mediante descomposición en un sitio en el cual pueda ser usado de nuevo, por ejemplo en el marco de una síntesis química, por ejemplo de una síntesis Fischer-Tropsch, o reacciones de alargamiento de cadena en instalaciones de craqueo, etc. En este caso, para rutas de transporte largas, por ejemplo de más de 30 km, de más de 50 km o incluso más de 100 km, se diseña de manera simple un transporte de la amida. En este caso es además ventajoso que la amida pueda ser almacenada, dado el caso, con facilidad después de la etapa c) como también la amina después de la etapa d), para la cual pueden suministrarse también de modo correspondiente dispositivos de almacenamiento en un dispositivo de acuerdo con la invención.

De acuerdo con la invención también se incluye que en lugar de amida o adicionalmente, se transporte el formiato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_2^-$  entre diferentes sitios, por consiguiente por ejemplo ocurre un transporte de formiato después de la etapa b) desde un primer sitio hasta un segundo sitio, en el cual se ejecutan entonces la etapa c) y la etapa d), u ocurre hasta un segundo sitio, donde se ejecuta la etapa c), y entonces se transporta la amida hasta un tercer sitio, donde se descompone la amida en una etapa d). Sin embargo, esto no es preferido de acuerdo con la invención y tampoco se excluye que alternativa o adicionalmente se transporte el hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$ , en donde esto tampoco es preferido. De modo correspondiente, también son posibles incluso tres transportes de en cada caso hidrogenocarbonato, formiato y amida, para ejecutar las etapas a), b), c) y d) en diferentes sitios, y puede seguir entonces también otro transporte de amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , que entonces puede ser llevada hasta un sitio en el cual se realiza la etapa a), en donde éste puede ser el mismo de la primera etapa a) o diferente de él. Sin embargo, se prefiere que al menos las etapas a) a c) ocurran de manera integrada, y en particular se prefiere una realización integrada de la etapas a) a e).

De acuerdo con formas determinadas de realización, en las etapas b) y/o c) se libera agua de la electrólisis del agua, si está presente. Mediante ello pueden disminuirse adicionalmente los costes y se disminuye adicionalmente un perjuicio en la naturaleza, en particular puesto que en el presente procedimiento teóricamente tampoco se consume agua. De modo correspondiente, en este caso preferiblemente se ejecutan las etapas b) y/o c) en cercanía espacial, por ejemplo con una distancia de menos de 50 km, más preferiblemente menos de 20 km, aún más preferiblemente menos de 10 km, hasta un dispositivo de electrólisis del agua.

De acuerdo con formas determinadas de realización, el agua liberada en las etapas b) y/o c) es alimentada a la etapa a). También en este caso es ventajoso que ocurre un ahorro en costes y un menor perjuicio para la naturaleza. También es posible una combinación de la alimentación del agua liberada en las etapas b) y/o c) a la etapa a) y a una, dado el caso presente, electrólisis del agua, y en este caso puede suministrarse de modo adecuado retorno de agua, para usar de modo óptimo agua en el procedimiento, en el sentido de un circuito. De modo correspondiente, puede alimentarse el agua liberada de la hidrogenación y/o de la descomposición hasta amida, por ejemplo formamida, a un ciclo en la etapa a) y/o durante la electrólisis del agua.

De acuerdo con formas determinadas de realización, en las etapas c) y/o d) se suministra energía mediante una reacción adicional de CO, preferiblemente mediante reacción adicional de CO en una síntesis Fischer-Tropsch. Por ello puede optimizarse el presente procedimiento adicionalmente respecto a sinergias desde el punto de vista de procesos siguientes, para usar la energía "almacenada" en CO de manera sensible para su generación, puesto que existe una multiplicidad de reacciones sucesivas exotérmicas posibles, en las cuales pueda aplicarse CO.

De acuerdo con formas determinadas de realización, se usa la disipación de calor de la electrólisis del agua para la ejecución de por ejemplo la etapa c), en donde no se excluye que la disipación de calor sea usada también adicional o alternativamente para la etapa d) y/o encuentre aplicación también en la etapa b). Mediante ello puede usarse de manera técnicamente útil la disipación de calor que surge usualmente durante la electrólisis del agua y mejorar adicionalmente la sinergia en el presente procedimiento.

De modo correspondiente, durante un procedimiento de acuerdo con la invención puede, tanto para una producción de CO en un sitio, como también para la segmentación de sitios, usarse la disipación de calor de otras etapas, para diseñar de modo energéticamente eficiente la producción de CO y con ello elevar adicionalmente la sinergia de las etapas del procedimiento.

En la figura 2 se muestra esquemáticamente otro procedimiento ejemplar de acuerdo con la invención con un transporte entre diferentes sitios, en el cual las etapas 1 a 4 y 8 corresponden a las de la figura 1.

La parte A de producción del proceso representado representa en este caso la producción de la amida de la fórmula  $\text{HCONR}_1\text{R}_2$  como producto intermedio y "producto de almacenamiento" de CO, que puede estar localizado por ejemplo ventajosamente en una fuente S puntual de  $\text{CO}_2$ . La parte B de producción muestra en este caso a modo de ejemplo la formación y uso continuo de CO. La amida de la fórmula  $\text{HCONR}_1\text{R}_2$  puede

ser almacenada de modo intermedio tanto en la parte A de producción como en la B en tanques S1, S23 y ser transportada entre ellos en una etapa 3a, en particular ser llevada a presión ambiente al sitio de procesamiento continuo. Aquí ocurre entonces la etapa d) en la reacción 4, que descompone térmicamente la amida, y el CO obtenido puede ser procesado de modo continuo directamente en un proceso 10 siguiente, por ejemplo en una síntesis Fischer-Tropsch. La amina resultante puede a su vez ser transportada en la etapa 9, de vuelta al sitio de producción para la amida. También es posible separar todavía espacialmente la etapa de la hidrogenación, dado el caso, con transporte correspondiente de hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$ .

Preferiblemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden suministrarse líquidos la amida, como por ejemplo formamida, y/o el formiato, mediante lo cual se hace más fácil un transporte entre reactores, y la densidad molecular se hace mucho más elevada. Para formamida (metanamida,  $m = 45 \text{ g/mol}$ ) la proporción de masa por ejemplo de CO ( $m = 28 \text{ g/mol}$ ) está en 62%. En  $1 \text{ m}^3$  de formamida (1 bar, temperatura ambiente, densidad =  $1.13 \text{ g/cm}^3$ ) pueden almacenarse con ello aproximadamente 703 kg de CO.

Para almacenar la misma cantidad de CO gaseoso (asumiendo botella de gas de 200 bar) se requerirían con ello  $3.1 \text{ m}^3$ , lo cual representa triplicar el volumen y hace el transporte y la seguridad más ineficientes y peligrosos.

Durante el transporte de retorno puede por ejemplo licuarse el amoníaco como amina (900 kPa a 20°C) y ser transportado de vuelta.  $1 \text{ m}^3$  de  $\text{NH}_3$  líquido corresponde a 682 kg, lo cual son aproximadamente  $40.000 \text{ mol/m}^3$ . Para la comparación:  $1 \text{ m}^3$  de formamida en la entrega corresponde aproximadamente a  $25.000 \text{ mol/m}^3$ . Por ello, el amoníaco que se forma durante la descomposición puede ser entregado directamente de vuelta, sin requerir volumen adicional durante el transporte. Si la amina reacciona de nuevo con  $\text{CO}_2$ , como se describió anteriormente, por consiguiente por ejemplo se usa  $\text{CO}_2$  para la separación de CO y amina, naturalmente puede ocurrir también un transporte en forma de hidrogenocarbonato.

Mediante un uso de una amina líquida a temperatura ambiente o incluso temperatura de transporte (por ejemplo a 40°C o incluso a 50°C), por ejemplo de dietilamina, como amina de partida, puede además renunciarse a la licuefacción, puesto que ésta es líquida a temperatura ambiente (véase la tabla 1).

En las figuras 3 a 7 se muestran esquemáticamente procedimientos ejemplares de acuerdo con la invención.

En la figura 3 ocurre en este caso la fabricación de CO a partir de  $\text{CO}_2$  mediante la reacción 1 en la etapa a), la reacción 2 en la etapa b), la reacción 3 en la etapa c), la reacción 4 en la etapa d), y la reacción y separación 5 en la etapa e). En la figura 4 se combinan las reacciones 3 y 4 en una reacción 3a, en la cual se combinan las etapas c) y d). En el procedimiento mostrado en la figura 5 se conecta, en comparación con la figura 3, después de la reacción 5 y separación en la etapa e), todavía la purificación 6 en la etapa f). Partiendo de la figura 5, en el procedimiento de la figura 6 se suministran además entre la etapa d) en la reacción 4 y la etapa e) en la reacción 5 y separación, una etapa 7 de separación para el solvente y/o agua. En la figura 7 se suministra, partiendo de la figura 3, además todavía una electrólisis 8 del agua, que suministra hidrógeno para la etapa b) en la reacción 2. Las figuras 3 a 7 sirven en este caso para la representación de aspectos individuales del presente procedimiento, en donde sin embargo no se excluye que estén conectados mutuamente ciertos aspectos parciales, como se suministra por ejemplo también la electrólisis 8 del agua de la figura 7 en el procedimiento de las figuras 3 a 6, etc.

Además, en otro aspecto se divulga un dispositivo para la fabricación de CO a partir de  $\text{CO}_2$ , que comprende:

- un primer reactor para la reacción de  $\text{CO}_2$  con  $\text{H}_2\text{O}$  y una amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , en donde  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  son iguales o diferentes y son elegidos de entre hidrógeno y radicales alquilo con 1 a 20 átomos de C sustituidos y no sustituidos, hasta un hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$ , que está diseñado para hacer reaccionar  $\text{CO}_2$  con  $\text{H}_2\text{O}$  y una amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ ;
- un segundo reactor para la reacción del hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$  con hidrógeno hasta un formiato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_2^-$ , que está diseñado para hacer reaccionar el hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$  con hidrógeno hasta un formiato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_2^-$ ; que comprende además
- un tercer reactor para la descomposición del formiato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_2^-$  hasta  $\text{H}_2\text{O}$  y una amida de la fórmula  $\text{HCONR}_1\text{R}_2$ , que está diseñado para descomponer el formiato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_2^-$  en  $\text{H}_2\text{O}$  y una amida de la fórmula  $\text{HCONR}_1\text{R}_2$ , y
- un cuarto reactor para la descomposición de la amida de la fórmula  $\text{HCONR}_1\text{R}_2$  hasta CO y una amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , que está diseñado para descomponer la amida de la fórmula  $\text{HCONR}_1\text{R}_2$  en CO y una amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ ; o
- un tercer reactor combinado para la descomposición del formiato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_2^-$  en  $\text{H}_2\text{O}$ , CO y una amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , que está diseñado para descomponer el formiato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_2^-$  en  $\text{H}_2\text{O}$ , CO y una amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ ; de comprende además
- un quinto reactor para la reacción al menos parcial de la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  generada en el tercer reactor combinado o en el cuarto reactor, con un reactivo de precipitación, preferiblemente con  $\text{CO}_2$ , para la fabricación de una mezcla que comprende CO, un producto de precipitación de la reacción de la amina de la

fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  con el reactivo de precipitación y, dado el caso, amina que no reaccionó de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , preferiblemente de una mezcla que comprende  $\text{CO}$ , un hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$  y, dado el caso, amina que no reaccionó de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , y para la separación del producto de precipitación de la reacción de la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  con el reactivo de precipitación, preferiblemente del hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$ , en donde surge un producto que comprende  $\text{CO}$  y, dado el caso, amina que no reaccionó de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , en donde el quinto reactor está diseñado para llevar a reacción al menos parcialmente, la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  generada en el tercer reactor combinado o en el cuarto reactor con un reactivo de precipitación, preferiblemente con  $\text{CO}_2$ , en donde se fabrica una mezcla que comprende  $\text{CO}$ , un producto de precipitación de la reacción de la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  con el reactivo de precipitación y, dado el caso, amina que no reaccionó de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , preferiblemente una mezcla que comprende  $\text{CO}$ , un hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$  y, dado el caso, amina que no reaccionó de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , y en donde el quinto reactor está diseñado además para separar el producto de precipitación de la reacción de la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  con el reactivo de precipitación, preferiblemente el hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$ .

Con el dispositivo de acuerdo con la invención puede ejecutarse en particular el procedimiento de acuerdo con la invención. De manera correspondiente, son aplicables determinadas realizaciones al procedimiento de acuerdo con la invención también para el dispositivo de acuerdo con la invención y viceversa.

El primer reactor, el segundo reactor, el tercer reactor combinado, el tercer reactor, el cuarto reactor y el quinto reactor no están particularmente limitados, en tanto puedan comprender los reactivos que reaccionan allí y los productos generados. Pueden ser implementados en particular en cada caso como se describe en relación en el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención, por consiguiente por ejemplo del primer reactor como cristizador con agitador de entrada de gas, columna de empaque o columna de ampollas, el segundo reactor como reactor de pasta líquida, el tercer reactor como un reactor de tubo empacado con catalizador - en donde el catalizador no está particularmente limitado - o como reactor de haz de tubos, y/o el cuarto reactor como recipiente de evaporación, etc. Todos pueden estar en cercanía espacial, por ejemplo en cada caso con una distancia de menos de 50 km, más preferiblemente menos de 20 km, aún más preferiblemente menos de 10 km, o los reactores individuales pueden también estar separados espacialmente, por consiguiente estar separados uno de otro por 50 km y más. Pueden suministrarse tuberías adecuadas entre los reactores para el transporte de los respectivos compuestos, y/o también otras posibilidades de transporte como vehículos de transporte, por ejemplo camiones, barcos, etc., en donde se prefieren tuberías entre los componentes individuales del dispositivo, para diseñar integrado el dispositivo y realizar integrado el procedimiento. La ventaja del presente procedimiento radica en que no tienen que transportarse compuestos gaseosos volátiles como  $\text{CO}$ , sino que estos pueden ser liberados con facilidad en el sitio deseado y pueden ser transportados antes de ello, por así decirlo, como "producto previo".

El quinto reactor puede comprender también varias partes de reactor, por consiguiente por ejemplo una parte de reactor para la precipitación y una parte de reactor para la separación. Como quinto reactor se prefiere un lavador de gases, en el cual el sólido puede aparecer por debajo y un gas puede salir por arriba. Preferiblemente un quinto reactor, en particular un lavador de gases, es operado en contracorriente, en donde preferiblemente se introduce un reactivo de precipitación, en particular  $\text{CO}_2$  por debajo y la mezcla con  $\text{CO}$  por arriba.

De acuerdo con formas determinadas de realización, el dispositivo de acuerdo con la invención comprende un sexto reactor para la separación de  $\text{CO}$  del producto que comprende  $\text{CO}$  y amina que no reaccionó de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , el cual está diseñado para separar  $\text{CO}$  del producto que comprende  $\text{CO}$  y amina que no reaccionó de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ . Tampoco este sexto reactor está particularmente limitado y es realizado por ejemplo como por lo menos una caja fría.

Si en el quinto reactor se forma el hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$ , de acuerdo con formas determinadas de realización, el dispositivo de acuerdo con la invención comprende además un primer dispositivo de conexión entre el quinto reactor y el segundo reactor, para la alimentación del hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$  formado en el quinto reactor, desde el quinto reactor al segundo reactor, que está diseñado para conducir el hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$  formado en el quinto reactor desde el quinto reactor al segundo reactor. El primer dispositivo de conexión no está particularmente limitado. Dado el caso, pueden estar combinados parcialmente también con una segunda tubería entre el primer y el segundo reactores, en donde entonces puede suministrarse también un dispositivo de mezcla en la segunda tubería, que no está particularmente limitado.

De acuerdo con formas determinadas de realización, el dispositivo de acuerdo con la invención comprende además un dispositivo de separación, que está dispuesto en la dirección de flujo entre el cuarto reactor y el quinto reactor y está diseñado para separar al menos parcialmente un solvente y/o agua del  $\text{CO}$  y de la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ . Surge un flujo líquido y un flujo de producto gaseoso. El dispositivo de separación no está particularmente limitado. Después del dispositivo de separación puede suministrarse en dirección del flujo, en el flujo líquido todavía un dispositivo de separación de líquido, que separa el flujo líquido de modo que el solvente es devuelto al primer reactor, mientras un segundo flujo de líquido que contiene, dado el caso, productos secundarios formados de las reacciones anteriores, como por ejemplo carbamatos, puede ser

alimentado a un dispositivo de purificación posterior. Entre el dispositivo de separación o el dispositivo de separación de líquido y el primer reactor puede estar comprendido un segundo dispositivo de conexión, que está diseñado para alimentar al primer reactor el solvente separado en el dispositivo de separación o dispositivo de separación de líquido. Tampoco este segundo dispositivo de conexión está particularmente limitado.

- 5 De acuerdo con formas determinadas de realización, el dispositivo de acuerdo con la invención comprende además un primer dispositivo de retorno para la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , que está diseñado para retornar amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  en dirección del flujo, después del quinto reactor o del sexto reactor al primer reactor. Tampoco éste está particularmente limitado y puede ser una tubería, una posibilidad de transporte, etc..
- 10 De acuerdo con formas determinadas de realización, el dispositivo de acuerdo con la invención comprende además un dispositivo para la electrólisis del agua, que está diseñado para realizar la electrólisis del agua y suministrar hidrógeno al segundo reactor. Así mismo, éste no está limitado, aunque se encuentra preferiblemente en cercanía espacial al segundo reactor, preferiblemente con una distancia de menos de 50 km, más preferiblemente menos de 20 km, aún más preferiblemente menos de 10 km, para poder conducir de manera adecuada hidrógeno, preferiblemente en por lo menos una tubería, al segundo reactor.
- 15

Además, en este caso también mediante un primer método adecuado de acoplamiento de calor y un correspondiente primer dispositivo de acoplamiento de calor, que está diseñado para poner a disposición disipación de calor del dispositivo de electrólisis del agua al tercer reactor y, dado el caso, al cuarto reactor o al tercer reactor combinado, puede suministrarse por ejemplo un intercambiador de calor.

- 20 Hacia el primer reactor puede conducir una primera tubería que está diseñada para alimentar  $\text{CO}_2$  al primer reactor. Entre el primer y el segundo reactores puede suministrarse una segunda tubería, entre el segundo y el tercer reactores o entre el segundo reactor y el tercer reactor combinado una tercera tubería, entre el tercero y el cuarto reactores una cuarta tubería, entre el cuarto y el quinto reactores una quinta tubería, y/o entre el quinto y el sexto reactores una sexta tubería, ninguna de las cuales está particularmente limitada. En la segunda tubería puede suministrarse un primer intercambiador de calor, en la tercera tubería un segundo intercambiador de calor y/o el primer dispositivo de acoplamiento de calor, en la cuarta tubería un segundo dispositivo de acoplamiento de calor, en la quinta tubería uno o varios intercambiadores de calor, que también pueden corresponder al primero y/o segundo intercambiadores de calor, en la quinta tubería además un dispositivo de enfriamiento del producto gaseoso, y/o en el primer dispositivo de retorno un dispositivo de precalentamiento, ninguno de los cuales está particularmente limitado, y que pueden ejecutar procesos de enfriamiento y/o precalentamiento descritos en el procedimiento. El primero y/o segundo dispositivos de acoplamiento de calor están diseñados, de acuerdo con formas determinadas de realización, para suministrar a la respectiva tubería la disipación de calor de una reacción siguiente del CO, por ejemplo de una síntesis Fischer-Tropsch. De acuerdo con formas determinadas de realización, el dispositivo de acuerdo con la invención comprende un dispositivo para la reacción adicional de CO, en particular un dispositivo Fischer-Tropsch, que no está particularmente limitado y está diseñado para ejecutar una síntesis Fischer-Tropsch.
- 25
- 30
- 35

El primer reactor puede disponer además de dispositivos adecuados de alimentación, por ejemplo para  $\text{CO}_2$  y, dado el caso  $\text{H}_2\text{O}$ , que están diseñados para alimentar  $\text{CO}_2$  y, dado el caso,  $\text{H}_2\text{O}$  al primer reactor.

- 40 Los dispositivos ejemplares de acuerdo con la invención son mostrados esquemáticamente en las figuras 8 a 17, en donde no se excluye que puedan aplicarse componentes individuales de dispositivos mostrados en determinadas figuras, también en dispositivos de otras figuras.

- 45 De acuerdo con la figura 8, mediante la primera tubería 101 se alimenta  $\text{CO}_2$  al primer reactor 11, mediante la segunda tubería 102 alimenta hidrogenocarbonato allí fabricado al segundo reactor 12, mediante la tercera tubería 103 alimenta formiato allí fabricado el tercer reactor 13, mediante la cuarta tubería 104 alimenta la amida allí fabricada al cuarto reactor 14, mediante la quinta tubería 105 alimenta CO allí fabricado y amina al quinto reactor 15, y mediante la tubería 100 del producto CO, retira CO.

El dispositivo de la figura 9 corresponde al de la figura 8, en donde en el quinto reactor 15 se usa  $\text{CO}_2$  para la precipitación y mediante el primer dispositivo 115 de conexión se alimenta hidrogenocarbonato al segundo reactor 12.

- 50 El dispositivo de la figura 10 se basa así mismo en el de la figura 8, en donde en lugar del tercer reactor 13, la cuarta tubería 14 y el cuarto reactor 14, se presenta el tercer reactor 13a combinado.

En el dispositivo mostrado en la figura 11, al quinto reactor 15 de la figura 8 se conecta una sexta tubería 106, en la cual se conduce un producto que comprende CO y, dado el caso, amina que no reaccionó, al sexto reactor 16, antes de que de éste se retire CO mediante la tubería 100 de producto de CO.

- 55 El dispositivo mostrado en la figura 12 corresponde a una combinación de los dispositivos de las figuras 9 y 11.

El dispositivo de la figura 13 se basa en el de la figura 11, en donde entre el cuarto reactor 14 y el quinto reactor 15 se suministra un dispositivo 17 de separación, en donde la quinta tubería está separada en una quinta tubería a 105a parcial y una quinta tubería b 105b parcial antes o después del dispositivo 17 de separación.

- 5 Sobre la base del dispositivo de la figura 13, el dispositivo de la figura 14 exhibe adicionalmente un segundo dispositivo 117 de conexión entre el dispositivo 17 de separación y el primer reactor 11.

El dispositivo de la figura 15 se basa a su vez en el dispositivo de la figura 8, en donde mediante una tubería 118 de hidrógeno, se alimenta hidrógeno al segundo reactor 12 desde el dispositivo 18 de electrólisis del agua.

- 10 En el dispositivo representado en la figura 16, que así mismo se basa en el dispositivo de la figura 8, mediante la tubería 100 de producto CO se conduce el CO hasta un dispositivo 19 de Fischer-Tropsch, como dispositivo ejemplar de procesamiento continuo para CO, al cual además mediante un primer dispositivo 119a de acoplamiento de calor y un segundo dispositivo 119b de acoplamiento de calor, sigue un acoplamiento de calor al tercer reactor 13 o cuarto reactor 14, en donde el acoplamiento de calor podría ocurrir alternativamente también en la tercera tubería 103 o la cuarta tubería 104.

- 15 El dispositivo de la figura 17 corresponde entonces finalmente a una combinación de los dispositivos de las figuras 8, 9, 11 y 13 a 16. Sin embargo, también en este caso podría, como en la figura 10, y reemplazarse el tercer reactor 13, la cuarta tubería 104 y el cuarto reactor 14 con un tercer reactor 13a combinado.

- 20 Las formas de realización, configuraciones y perfeccionamientos anteriores pueden ser combinados mutuamente de cualquier forma, en tanto sea útil. Otras configuraciones, perfeccionamientos y formas de implementación posibles de la invención comprenden también combinaciones no mencionadas explícitamente de rasgos de la invención descritos antes o a continuación, respecto a los ejemplos de realización. En particular, el experto añadirá también aspectos individuales como mejoramientos o complementos a la respectiva forma básica de la presente invención.

A continuación se ilustra en detalle la invención con referencia a diferentes ejemplos de ella. Sin embargo, la invención no está limitada a estos ejemplos.

- 25 Además, en virtud de un ejemplo, para la consideración teórica de energía, se describe con más exactitud el ciclo de una fabricación de CO, en comparación con los métodos utilizados actualmente. Al respecto, como la amina más sencilla debería usarse a modo de ejemplo el amoníaco ( $R_1 = R_2 = H$ ).

Las etapas del procedimiento ejemplar son como sigue:

- 30 Etapa a): El hidrogenocarbonato de amonio es fabricado ya a escala industrial mediante la introducción de CO<sub>2</sub> en una solución concentrada de amoníaco, a 35 - 40°C. En el año de 1997 se fabricaron aproximadamente 100.000 t/año de él. El hidrogenocarbonato de amonio surge durante la producción, puede ser separado por centrifugación y secado de acuerdo con la necesidad, a 40°C. Los lavados de amina son métodos corrientes para lavar por ejemplo CO<sub>2</sub> de gases de combustión.

- 35 Etapa b): El hidrogenocarbonato de amonio disuelto es hidrogenado con hidrógeno hasta dar formiato de amonio, por ejemplo bajo presión en un autoclave. Por ejemplo, esto puede ocurrir a 20-40°C y una presión de hidrógeno de 2,75 MPa, mediante lo cual puede alcanzarse un rendimiento elevado y una conversión elevada, como se describe a modo de ejemplo en Su et al.; (2015), "Highly Efficient Hydrogen Storage System Based on Ammonium Bicarbonate/Formate Redox Equilibrium over Palladium Nanocatalysts"; ChemSusChem 2015, 8, 813-816.

- 40 Etapa c): El uso principal de formiato de amonio en la industria es el suministro de formamida mediante la descomposición del formiato. Al respecto, se calienta el formiato de amonio a más de 170°C. Al respecto, este se descompone hasta formamida y agua. En el documento US1582675: Fabricación de formamida a partir de formiato de amonio puede apreciarse una reacción posible, para la formamida pura.

- 45 Etapa d): La formamida se descompone a temperaturas desde 180°C sin catalizador hasta dar CO y amoníaco, en donde pueden medirse sólo trazas de HCN. A temperaturas más altas pueden fabricarse HCN. Solo a temperaturas elevadas entre 600 y 1000°C es dominante la descomposición hasta HCN y H<sub>2</sub>O.

- 50 En una etapa siguiente se disuelve de nuevo en agua el amoníaco formado y se precipita parcialmente con CO<sub>2</sub> y además finalmente se separa y con ello se separa del CO. A partir de ello puede resultar una elevada proporción de CO (CO óptimamente puro) en el producto gaseoso, y es puede establecerse un circuito cerrado de amoníaco mediante retorno a la etapa a).

Además, el agua liberada de la hidrogenación y/o de la descomposición hasta formamida puede ser alimentada de nuevo al ciclo en la etapa a) y/o en la electrólisis del agua.

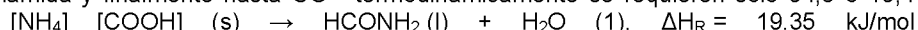
Mediante este procedimiento pueden resolverse diferentes problemas, por ejemplo en el suministro de la energía, para lo cual se evita un problema de eficiencia energética. Como se muestra esquemáticamente por ejemplo en la figura 1, sólo se requiere energía eléctrica directa para la producción de hidrógeno.

5 La alimentación de calor durante la descomposición (etapas c) y d)) puede ser suministrada mediante acoplamiento de calor de otras producciones químicas. Un ejemplo es la síntesis Fischer-Tropsch (método de Arge). Los productos de CO y H<sub>2</sub> son parafinas/olefinas, que a su vez pueden ser procesados hasta combustibles.

El proceso es ejecutado a aproximadamente 220 a 240 °C. Termodinámicamente, la reacción es fuertemente exotérmica con -158 kJ/mol (por cada miembro -CH<sub>2</sub>-), lo cual corresponde aproximadamente a 3,5 GJ/tco.

10 
$$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow -\text{CH}_2- + \text{H}_2\text{O}, \Delta H_R = -158 \text{ kJ/mol}$$

Al respecto, para las etapas c) y d) de descomposición, - a modo de ejemplo para formiato de amonio, que se descompone hasta formamida y finalmente hasta CO - termodinámicamente se requieren sólo 94,6 o 19,4 kJ/mol.

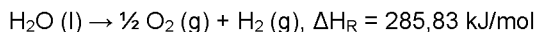


15 
$$\text{HCONH}_2 (\text{l}) \rightarrow \text{CO} (\text{g}) + \text{NH}_3 (\text{g}), \Delta H_R = 94.57 \text{ kJ/mol}$$

En total, para la descomposición de formiato de amonio hasta CO, termodinámicamente se requieren sólo 114 kJ/mol<sub>co</sub>. Por ello, la energía requerida puede ser cubierta por la disipación de calor del proceso Fischer-Tropsch, que es 158 kJ/mol<sub>co</sub>. Ésta surge además ya al nivel de temperatura requerido.

20 También para una división de las etapas de producción, como por ejemplo se realiza en la figura 2, este es todavía el caso. También en este caso la disipación de calor del procedimiento Fischer-Tropsch es suficiente para garantizar la descomposición de la formamida (-158 kJ/mol de disipación de calor frente a 94,6 kJ/mol de energía requerida).

25 En la primera etapa, la energía para la descomposición de formiato de amonio es tomada de la disipación de calor del aparato de electrólisis de hidrógeno. La eficiencia energética típica está en 90% o menos (M. Schalenbach, G. Tjarks, M. Carmo, W. Lueke, M. Mueller, y D. Stollen, J. Electrochem. Soc., 163 (2016) F3197). Para una energía teórica de 285,83 kJ/mol surgieron con ello 31,76 kJ/mol de disipación de calor.



Por el contrario, la descomposición de formiato de amonio requiere sólo 19,35 kJ/mol y puede ser suministrada mediante la disipación de calor del aparato para la electrólisis del agua.

30 Tanto en la producción de CO en un sitio, como también en la división de los sitios, puede usarse la disipación de calor de otras etapas, para diseñar la producción energéticamente eficiente del CO.

35 Por ello, en total sólo se suministra eléctricamente la energía para la producción de hidrógeno, mientras las energías requeridas de los procesos endotérmicos de descomposición de formiato y formamida son cubiertas por disipación de calor del proceso Fischer-Tropsch y/o de la electrólisis del agua. Por ello, la cadena de producción es particularmente eficiente en energía.

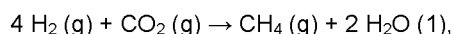
Para la ilustración, estos procesos deberían ser comparados con la electrólisis directa de CO<sub>2</sub> y el proceso de Sabatier:

El proceso de Sabatier comprende 3 etapas:

1. Electrólisis del agua:

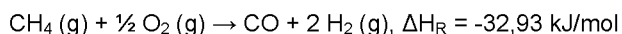
40 
$$2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{O}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2 (\text{g}), \Delta H_R = 571,66 \text{ kJ/mol}$$

2. Sabatier:



$$\Delta H_R = -255,75 \text{ kJ/mol}$$

45 3. Oxidación parcial:

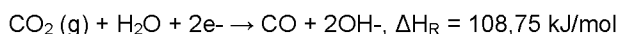


En total, resulta la ecuación igual de reacción: CO<sub>2</sub> → CO + ½ O<sub>2</sub>, ΔH<sub>R</sub> = 282,98 kJ/mol (error de redondeo)

En este caso debe sin embargo considerarse que para la fabricación de 1 mol de CO, tienen que generarse 2 mol de H<sub>2</sub> mediante la electrólisis. Por ello, el gasto de energía eléctrica está termodinámicamente en 571,66 kJ/mol y bajo la inclusión de la eficiencia de aproximadamente 90%, está en aproximadamente 635 kJ/mol.

- 5 En una electrólisis de CO<sub>2</sub> ocurren por el contrario las siguientes reacciones de semicelda (véase por ejemplo Liu et al.; (2018), "CO<sub>2</sub> Electrolysis to CO and O<sub>2</sub> at High Selectivity, Stability and Efficiency Using Sustainion Membranes"; Journal of Electrochemical Society, 165 (15) J3371 - J3377 (2018)):

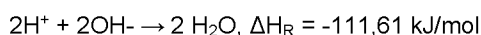
1. Cátodo:



2. Ánodo:



Neutralización:



En total, de ello sigue la ecuación como se mostró anteriormente.

- 15 Al respecto, es un problema que en la reacción de celda tiene que gastarse energía eléctrica, para escindir H<sub>2</sub>O hasta hidróxido. Mediante ello, disminuye ya intrínsecamente la eficiencia energética. En este caso por consiguiente tienen que gastarse termodinámicamente ya 394,58 kJ/mol (en lugar de los teóricos 282,98 kJ/mol). Con una eficiencia de aproximadamente 50% (en comparación con la reacción deseada, véase Liu et al.; (2018), "CO<sub>2</sub> Electrolysis to CO and O<sub>2</sub> at High Selectivity, Stability and Efficiency Using Sustainion Membranes"; Journal of Electrochemical Society, 165 (15) J3371 - J3377 (2018)) son necesarios entonces  
20 incluso aproximadamente 566 kJ/mol. Este gasto de energía es sin embargo todavía menor que la ruta termoquímica mediante el proceso de Sabatier.

- 25 Las ventajas del procedimiento presentado en este caso resultan también por la posibilidad de la integración de calor. El gasto único de energía eléctrica está en este caso en la electrólisis del hidrógeno, que requiere termodinámicamente 285,83 kJ/mol. Las otras energías térmicas pueden ser compensadas mediante la combinación hábil con otras producciones químicas, en las cuales surge disipación de calor. Por ello, el gasto de energía eléctrica está, para 90% de eficiencia del aparato de electrólisis, por ejemplo para amoníaco como amina, en 317.6 kJ/mol y es con ello claramente más eficiente que las otras rutas.

- 30 Mediante la división del procedimiento en varias etapas, y la ventaja del almacenamiento y el transporte de la amida, por ejemplo formamida, es posible producir formiato o amida de una fuente de CO<sub>2</sub>, y sólo en el sitio deseado de procesamiento continuo obtener CO a partir de la descomposición térmica. Durante el procesamiento continuo del CO hasta, por ejemplo, combustibles u otras sustancias químicas de alto valor, surge al respecto en el mismo sitio la disipación de calor, que es usada para la descomposición de la formamida, es decir, las secuencias de descomposición y el procesamiento continuo coinciden también en el sitio.

- 35 Al respecto, es ventajoso cuando la amina obtenida es líquida a temperatura ambiente o puede ser disuelta en agua. De este modo se garantiza un transporte de retorno simple. Debido al transporte fácil pueden separarse también espacialmente los procesos de absorción de CO<sub>2</sub>, hidrogenación, liberación, sin tener que transportar gases críticos.

### Ejemplo 2

- 40 Para la ilustración adicional del procedimiento se realiza una simulación optimizada del proceso, con amoníaco como absorbente.

En la figura 18 se representa la simulación del proceso con componentes individuales en AspenPlus V11.0 con las etapas a) a f) y otras etapas.

- 45 El sistema consistente en los componentes representados en la Tabla 2 fue calculado con el método de propiedades de materia ENRTL-RK. Los sistemas de fase gaseosa pura fueron calculados con el método Soave-Redlich-Kwong (SRK) (métodos presentes en los bancos de datos integrados). El diagrama de flujo consiste en las etapas a) a f) de proceso así como en la integración de calor del flujo de producto y la instalación Fischer-Tropsch (119a, 119b). La purificación del monóxido de carbono en una caja fría es así mismo parte del diagrama de flujo y con ello parte del balance de energía.

- 50 Tabla 2: Componentes y flujos relevantes del proceso

| Símbolo (*1)    | Descripción/propósito                                                                                  | Símbolo (*2)          | Descripción/propósito                                                                                                                                                            |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| H2O             | Alimentación de agua                                                                                   | 11 (r)                | Primer reactor: lavado de amoníaco (Etapa a)                                                                                                                                     |
| NH3             | Alimentación amoníaco                                                                                  | MIX1 (p)              | Dispositivo de mezcla: reciclaje en fase líquida                                                                                                                                 |
| R1, R2          | Amoníaco retornado mediante el primer dispositivo de retorno                                           | HR2 (p)               | Primer intercambiador de calor: integración de calor flujo de producto                                                                                                           |
| CO <sub>2</sub> | Alimentación de CO <sub>2</sub>                                                                        | P (p)                 | Bomba: transporte a la presión de reacción antes de la etapa b)                                                                                                                  |
| H2              | Alimentación de hidrógeno                                                                              | D (p)                 | Compresor: Compresión del hidrógeno a la presión de reacción                                                                                                                     |
| CO              | Flujo de producto gaseoso CO                                                                           | C1, C2 (p)            | Dispositivos de enfriamiento: enfriamiento de los flujos a la temperatura de reacción                                                                                            |
| 120             | Flujo de purga para evitar la acumulación y para la separación parcial del agua formada en la etapa c) | 12 (r)                | Segundo reactor: Hidrogenación de carbonato de amonio con catálisis heterogénea (Etapa b)                                                                                        |
| 121             | Reciclaje de gas en la etapa a)                                                                        | HR1 (p)               | Segundo intercambiador de calor: Integración de calor flujo de producto                                                                                                          |
|                 |                                                                                                        | 119a (p)              | Primer dispositivo de acoplamiento de calor: Integración de calor instalación de Fischer-Tropsch                                                                                 |
|                 |                                                                                                        | 13 (r)                | Tercer reactor: Descomposición de formiato (Etapa c)                                                                                                                             |
|                 |                                                                                                        | 119b (p)              | Segundo dispositivo de acoplamiento de calor: Integración de calor instalación Fischer-Tropsch                                                                                   |
|                 |                                                                                                        | 14 (r)                | Cuarto reactor: Descomposición del formiato (Etapa d)                                                                                                                            |
|                 |                                                                                                        | 17 (t)                | Dispositivo de separación: Separación de flujo de producto líquido-fase gaseosa                                                                                                  |
|                 |                                                                                                        | C3 (p)                | Dispositivos de enfriamiento de producto gaseoso: Enfriamiento del flujo de gas para aumentar el rendimiento de hidrogenocarbonato                                               |
|                 |                                                                                                        | SPLIT1 (t)            | Dispositivo de separación de líquido: Separación del agua formada durante la hidrogenación así como una parte de los productos secundarios y reciclaje del agua para la etapa a) |
|                 |                                                                                                        | SPLIT CO <sub>2</sub> | Divisor de CO <sub>2</sub> para separar la alimentación de CO <sub>2</sub> hasta el primer reactor 11 y quinto reactor 15                                                        |

| Símbolo (*1)                                                             | Descripción/propósito | Símbolo (*2) | Descripción/propósito                                                                                                            |
|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                          |                       | C4 (p)       | Dispositivos de enfriamiento de flujo líquido: Enfriamiento del flujo líquido para aumentar el rendimiento de hidrogenocarbonato |
|                                                                          |                       | 15 (t)       | Quinto reactor: Purificación del CO mediante nueva separación de hidrogenocarbonato de amonio                                    |
|                                                                          |                       | 16a, 16b (t) | Caja fría: Separación del amoníaco                                                                                               |
|                                                                          |                       | E (p)        | Dispositivo de precalentamiento: Precalentamiento del amoníaco reciclado                                                         |
|                                                                          |                       | 18           | Dispositivo de electrólisis del agua                                                                                             |
|                                                                          |                       | 19           | Dispositivo Fischer-Tropsch                                                                                                      |
| *1: Flujos relevantes                                                    |                       |              |                                                                                                                                  |
| *2: Aparatos de reacción (r) y de separación técnica (t) y periferia (p) |                       |              |                                                                                                                                  |

De modo correspondiente con la construcción, resultan las siguientes tuberías con los correspondientes flujos:

101: Primera tubería con CO<sub>2</sub>

102a, 102b, 102d, 102d, 102e: Segunda tubería con hidrogenocarbonato de amonio

5 103a, 103b, 103c: Tercera tubería con formiato de amonio

104a, 104b: Cuarta tubería con formamida

105a1, 105a2, 105a3: Quinta tubería a parcial con CO, amoníaco y agua antes de la separación de agua

105b1, 105b2: Quinta tubería b parcial con CO, amoníaco y agua restante después de la separación de agua (flujo de producto gaseoso)

10 117a, 117b, 117c: Segundo dispositivo de conexión con agua retornada (flujo líquido)

106a, 106b: Sexta tubería con CO y amoníaco

100: Tubería de producto CO que comprende esencialmente CO o sólo CO

H2-1, H2-2: Tubería de alimentación para hidrógeno

CO<sub>2</sub>-15: Tubería de alimentación de CO<sub>2</sub> para el quinto reactor 15

15 115: Primer dispositivo de conexión con hidrogenocarbonato de amonio retornado

El producto que comprende CO 106a contiene una gran proporción de amoníaco, que es separado para el uso posterior del producto CO en la cadena de proceso. Esto ocurre mediante un proceso criotécnico en cajas 16a,b frías. El amoníaco enfriado es precalentado en primera instancia mediante el intercambiador E de calor y añadido a su vez a la etapa a) en el primer reactor 11), mediante lo cual se garantiza un circuito cerrado de amoníaco.

Por motivos de técnicas de simulación, el primer dispositivo R<sub>2</sub> de retorno y el flujo NH<sub>3</sub> no están conectados mutuamente.

En la etapa a) se mantiene la proporción de agua tan baja como sea posible (25,6 % en peso de amoníaco, 36,2 % en peso de CO<sub>2</sub>, el resto de agua), para mantener bajo el gasto de energía del proceso siguiente. Por lo demás, la etapa a) corresponde en principio a un lavado convencional de amina, en donde en el ejemplo calculado de proceso las proporciones de agua y CO<sub>2</sub> en la primera etapa a) se diferencian sin embargo

respecto al lavado de amina. En el lavado convencional de amina, las cargas de  $\text{CO}_2$  y de amoníaco son claramente menores y con ello es mayor la proporción de agua.

En el caso del ejemplo calculado de proceso, con una relación ligeramente sobreestequiométrica ( $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O} = 1,4$ ) se evita el transporte de sólido puro.

- 5 En el caso del diseño conceptual de la instalación, pobre en agua calculado en este caso, la mezcla del producto se compone de 5,6  $\text{m}^3/\text{día}$  de una fase acuosa y 17,3  $\text{m}^3/\text{día}$  de una fase sólida (en su mayor parte hidrogenocarbonato de amonio). Esto requiere un aparato de reacción que es adecuado para una mezcla de producto en forma de puré y abrasiva, por lo cual pueden usarse como primer reactor 11 cristalizadores continuos con agitador de entrada de gas.

- 10 Para el transporte de la mezcla en forma de puré surgida son adecuadas bombas de desplazamiento rotativas, como bombas de tornillo excéntrico como bombas P.

Mediante el uso de otras aminas citadas a modo de ejemplo en la tabla 1, es posible elevar adicionalmente la selectividad respecto al hidrogenocarbonato.

- 15 Desde el punto de vista de la técnica del aparato, para la etapa b) la etapa del proceso es ejecutada en un reactor de pasta líquida con un catalizador altamente dispersos de paladio. La entalpía de la reacción de la hidrogenación exotérmica es de -21,359 kJ/mol. La disipación de calor necesaria con ello a gran escala desde el reactor puede ser usada para el precalentamiento de la siguiente etapa c).

- 20 Las condiciones de proceso de la hidrogenación en el reactor de pasta líquida son fijadas para la simulación en 60 °C y 27,5 bar. Adicionalmente a la concentración electroquímica del hidrógeno, por ello éste tiene que ser comprimido adicionalmente y a continuación llevado a la temperatura de reacción de la 2ª etapa. El gasto de energía requerido para ello para la compresión isentrópica en el compresor D para un grado de efecto de 72 % y el enfriamiento necesario (C2), es en total de 0,1 MW.

- 25 A modo de ejemplo, una bomba de tornillo excéntrico asume el transporte de la mezcla polifásica de reactivos a la presión de reacción con la bomba O, con subsiguiente enfriamiento (C1). Debido al carácter no compresible de la mezcla de reacción en forma de puré, la compresión es afectada con bajo gasto energético.

- 30 El agua que se forma en la etapa b) del proceso puede ser usada mediante el reintegro (flujo ab 105a1 de proceso) como medio de transferencia interno de calor, para el calentamiento de la totalidad del proceso, y es separada sólo en el curso posterior del proceso (SPLIT1), para evitar una acumulación de productos secundarios. Mediante una purificación del flujo 120 de purga que tiene productos secundarios es posible una recuperación casi completa del amoníaco usado en el proceso. Además, el agua purificada puede ser alimentada tanto como agua de proceso (flujo  $\text{H}_2\text{O}$ ) como también, dado el caso, al aparato de electrólisis después de eliminar los componentes iónicos.

- 35 La etapa c) de reacción en el tercer reactor 13 es fuertemente endotérmica con una entalpía de reacción de 94,6 kJ/mol, con lo cual de ello se desprende que, aparte del precalentamiento a una temperatura de operación de 140 °C en o después de la etapa b), el reactor representa en sí mismo un gran sumidero de calor. Estos sumideros pueden ser compensados por el reintegro del flujo de producto (precalentamiento con el segundo intercambiador HR1 de calor) y la integración de la disipación de calor del proceso Fischer-Tropsch mediante el primer dispositivo 119a de acoplamiento de calor.

- 40 La etapa c) de reacción transcurre en la fase líquida, aunque los gases disueltos en el agua en la etapa a) son expelidos durante el calentamiento de la mezcla de reacción. Además, a una presión de reacción de 1 bar, una gran parte del agua participante en el proceso se encuentra en fase gaseosa. Por esta razón, una configuración posible del reactor es un reactor de tubos empacado con catalizador o un reactor de haz de tubos.

Para aumentar el rendimiento puede añadirse adicionalmente amoníaco a la fase gaseosa.

- 45 Alternativamente, el agua formada en la etapa de reacción previa o el absorbente de la etapa a) puede ser separado antes del precalentamiento de la mezcla de reacción, mediante destilación usando la disipación de calor del proceso Fischer-Tropsch. Esto hace posibles pequeños flujos máscicos en las etapas c) y d) y en la subsiguiente secuencia de purificación, aunque dificulta el transporte de la mezcla de reacción que se presenta parcialmente como sólido.

- 50 Para la etapa d) se analizó la fase gaseosa durante el primer ensayo de descomposición de formamida. Al respecto, antes de ello se purgó con nitrógeno del equipo de medición. Se calentó la formamida a 220°C hasta que ocurrió una formación regular de burbujas. Se separaron el amoníaco formado y eventualmente HCN. En la tabla 3 que se encuentra abajo pueden apreciarse los resultados de los otros productos gaseosos.

Tabla 3: Resultados de análisis de gases para la etapa d) [% en vol.]

|                   |       |
|-------------------|-------|
| CO                | 83,0% |
| H <sub>2</sub>    | 0,06% |
| CO <sub>2</sub>   | 0,21% |
| N <sub>2</sub>    | 11,1% |
| O <sub>2</sub>    | 0,33% |
| Total             | 94,7% |
| CO:H <sub>2</sub> | 1376  |

Al respecto, debe notarse que el nitrógeno residual proviene de la purga del aparato. Los posibles productos gaseosos, que fueron analizados también en Schwab, G.-M. (1950), Über den Zerfall de Formamid. Z. Anorg. Chem., 262: 41-48. doi:10.1002/zaac.19502620107, son escasamente detectables. El hidrógeno y CO<sub>2</sub> están presentes sólo en muy bajas cantidades. El producto principal de la descomposición es CO.

Debido a la baja entalpía de reacción de 19,35 kJ/mol, de ello se desprende que es necesaria una baja entrada de calor. Ésta es dominada por el precalentamiento los 180 °C mencionados. También en este caso, debido al nivel de temperatura puede ocurrir una integración de la disipación de calor del proceso Fischer-Tropsch con el segundo dispositivo 119b de acoplamiento de calor. Para este proceso, en este caso no catalizado, puede usarse un recipiente de evaporación como cuarto reactor 14. Esto hace posible un escape de los productos gaseosos NH<sub>3</sub> y CO así como del vapor de agua. Mediante el medio de transferencia de calor y el reintegro la integración de retorno en el segundo intercambiador HR1 de calor, se enfría la mezcla de vapor sobrecalentado-producto gaseoso, a 84°C. Mediante la condensación de los componentes difícilmente volátiles surge una baja presión, que asume el transporte de la mezcla de vapor del cuarto reactor 14 al segundo intercambiador de calor HR1.

Mediante el enfriamiento y la separación de fases asociada con él, puede separarse la mayor parte de la fase consistente en agua, en el dispositivo 17 de separación. Para controlar la proporción de agua en la siguiente etapa e) de purificación en el quinto reactor 15, se enfría el flujo de producto solamente de 84°C a 68°C.

El flujo 105b2 de producto gaseoso, que comprende el producto gaseoso llega entonces a uno del quinto reactor 15, en donde en este caso se lava el amoníaco con CO<sub>2</sub>. El resultado es un flujo purificado de producto, que contiene una baja proporción de NH<sub>3</sub>. El NH<sub>3</sub> remanente en el flujo de producto es separado mediante la etapa f) criotécnica precedente a la síntesis Fischer-Tropsch en cajas 16a,b frías y calentado mediante un dispositivo de precalentamiento a 30 °C, para ser usado de nuevo en la etapa a). Con esto se cierra el circuito de amoníaco del proceso. En el caso en que el flujo 120 de purga sea purificado y sea alimentado de nuevo como flujo de agua de proceso, es posible una regeneración casi completa del amoníaco.

Respecto a la figura 18, la etapa e) en el quinto reactor 15 representa así mismo un tipo de lavado de amoníaco, en este caso con el propósito de enriquecer el producto gaseoso con CO y precipitar tanto como sea posible el NH<sub>3</sub>. Esto hace posible un bajo gasto de energía para la purificación altamente selectiva de CO, aguas abajo en cajas 16a,b frías, antes de la síntesis Fischer-Tropsch. La etapa e) es realizada en este caso a un nivel de temperatura de 30 - 60 °C y un nivel de presión de 1 bar, puesto que menores temperaturas conducen a un mayor rendimiento de carbonato de amonio y con ello a un proceso más eficiente de separación.

A continuación se considera el balance de energía del proceso, al respecto se recogen sólo los aparatos representados en la figura 18. No se consideran los flujos 120 y R<sub>2</sub> potencialmente recirculables. El flujo 120 de purga puede ser evaporado mediante destilación con ayuda de la disipación de calor del proceso Fischer-Tropsch, mediante lo cual pueden retornarse al proceso sales con baja proporción de agua. Por motivos de técnicas de simulación, esta etapa no está presente en la figura 18 de la simulación de proceso.

La simulación de proceso fue ejecutada para un flujo másico de hidrógeno de 1,3 t/día, esto corresponde a una potencia de electrólisis de 13,1 MW. La eficiencia de producción de CO del proceso es 15,1 t/día con una pureza de 94,1 % (5,8 % de hidrógeno, 555 ppm de NH<sub>3</sub>). Los flujos de entrada del proceso son, aparte de los mencionados flujos de CO<sub>2</sub> y de hidrógeno, 9 t/día de agua así como 6,1 t/día de amoníaco.

Para la etapa a) se parte de un equilibrio y de manera correspondiente se calcula el flujo de producto. La conversión de la etapa b) de reacción es estimada, sobre la base de la literatura (véase arriba) hasta 80 % respecto a hidrogenocarbonato de amonio. En la etapa c) se asume una conversión de 95 % respecto al

formiato. Para la etapa d) de reacción, debido a la reacción de descomposición en el recipiente de evaporación, se asumió una conversión total. Pueden recuperarse en forma gaseosa directamente 3,7 t/día del amoníaco usado.

- 5 Después del precalentamiento, en el flujo R<sub>2</sub> de amoníaco retornado de las cajas 16a,b frías se encuentran además 1,2 t/día de iones amonio y 3,9 t/día de iones carbamato. Convertido a la cantidad de sustancia retornada de amoníaco, puede con ello reciclarse 82 % del amoníaco usado. 18 % se encuentra de modo correspondiente en el flujo 120 de purga, que así mismo puede ser purificado y alimentado como agua de proceso a la electrólisis del agua.

En la siguiente tabla 4 se citan los componentes relevantes con su demanda de energía calculada.

- 10 Tabla 4: Demanda de energía del dispositivo de acuerdo con la figura 18, de acuerdo con la simulación

|                                                   | Potencia necesaria<br>[MW] | Aptitud para la integración                               |
|---------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Primer reactor 11                                 | -0,52                      | Potencia de enfriamiento                                  |
| Pumpe P                                           | 0,05                       | Potencia de transporte                                    |
| Primer dispositivo C1 de enfriamiento             | -0,05                      | Potencia de enfriamiento                                  |
| Compresor D                                       | 0,05                       | Potencia de compresión                                    |
| Segundo dispositivo C2 de enfriamiento            | -0,05                      | Potencia de enfriamiento                                  |
| Segundo reactor 12                                | 0,13                       | Potencia de calentamiento, integrable con Fischer-Tropsch |
| Primer dispositivo 119a de acoplamiento de calor  | 0,48                       | Potencia de calentamiento, integrable con Fischer-Tropsch |
| Tercer reactor 13                                 | 0,61                       | Potencia de calentamiento, integrable con Fischer-Tropsch |
| Segundo dispositivo 119b de acoplamiento de calor | 0,22                       | Potencia de calentamiento, integrable con Fischer-Tropsch |
| Cuarto reactor 14                                 | 0,29                       | Potencia de calentamiento, integrable con Fischer-Tropsch |
| Dispositivo 17 de separación                      | -0,41                      | Potencia de enfriamiento                                  |
| Tercer dispositivo C3 de enfriamiento             | -0,46                      | Potencia de enfriamiento                                  |
| Quinto reactor 15                                 | -0,28                      | Potencia de enfriamiento                                  |
| Caja 16a fría                                     | -0,21                      | Potencia de enfriamiento                                  |
| Dispositivo E de precalentamiento                 | 0,08                       | Potencia de enfriamiento                                  |
| Demanda total de energía                          | 3,86                       | Potencia de calentamiento                                 |

|                                                       | Potencia necesaria<br>[MW] | Aptitud para la integración |
|-------------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Demanda de energía de integración con Fischer-Tropsch | 2,14                       |                             |

Debe considerarse que en la simulación la caja 16b fría fue involucrada para la separación sólo con gasto despreciable de energía.

La demanda de energía integrable mediante la instalación de Fischer-Tropsch fue de 1,72 MW. La demanda neta de energía del proceso de 2,14 MW se compara con la demanda de energía del hidrógeno, con 13,1 MW. Con ello, resulta un gasto adicional de 16,3 %, para suministrar 15,1 t/día de CO en la escala de 13,1 MW.

El rendimiento del CO respecto al CO<sub>2</sub> usado del proceso representado es 89 %. El CO<sub>2</sub> remanente es retirado en forma de especies disueltas química o físicamente, mediante el flujo 120 de purga. La purificación de este flujo es posible, como ya se mencionó.

### Ejemplo 3

- 10 Para la optimización del proceso se ejecutaron otros ensayos de descomposición, correspondientes a la etapa d) como en el Ejemplo 2 con formamida, con los siguientes cambios en la estructura del ensayo:

Se calentaron en autoclave 60 g de formamida, y se enjuagó el producto gaseoso mediante ácido, para separar el NH<sub>3</sub>. Después de ello se analizó el producto gaseoso en el cromatógrafo de gases (GC). Mediante ello se alcanza un mayor flujo de producto gaseoso y se llega más rápido a una meseta del estado de equilibrio.

- 15 1<sup>er</sup> ensayo, temperatura: 220°C

Después de la abertura de una válvula y después del ajuste del equilibrio del flujo de producto, se analizó este en el GC.

En la Tabla 5 se muestran los resultados de los gases remanentes.

Tabla 5: Resultados de análisis de los gases para la etapa d) [% en vol] en Ensayo 1

|                   |         |
|-------------------|---------|
| CO                | 94,6%   |
| H <sub>2</sub>    | 2,53%   |
| CO <sub>2</sub>   | 0,44%   |
| N <sub>2</sub>    | 1,43%   |
| O <sub>2</sub>    | 1,03%   |
| Total             | 100.03% |
| CO:H <sub>2</sub> | 37,4    |

20

2<sup>o</sup> ensayo, temperatura: 200°C

Se midió la generación de presión en el aparato. Para ello se cerró una válvula de descarga y se midió la presión en intervalos regulares.

En la Tabla 6 se muestran los resultados de ello.

25

Tabla 6: Resultados de ensayos del ensayo 2

|              |                 |
|--------------|-----------------|
| Tiempo t [h] | Presión p [bar] |
| 0            | 0,9             |

| Tiempo t [h] | Presión p [bar] |
|--------------|-----------------|
| 0,583        | 1,3             |
| 1            | 1,6             |
| 1,25         | 1,7             |
| 2,5          | 2,5             |
| 3,083        | 2,8             |
| 5,25         | 3,7             |
| 5,833        | 4               |
| 17,083       | 7,4             |
| 17,416       | 7,9             |
| 18,5         | 9               |
| 19,083       | 9,9             |
| 19,416       | 10,3            |
| 19,75        | 10,8            |
| 20,75        | 12              |
| 21,25        | 12,6            |

Para la mejor ilustración, también en la figura 21 se muestran los resultados, en la cual se grafica la presión p contra el tiempo t.

- 5 Resultaron dos tasas diferentes de elevación de la presión. Además, a aproximadamente 13 bar se liberó la mezcla de producto gaseoso. A aproximadamente 7 bar se midió la presión restante (el escape condujo a purgas del volumen muerto) del producto gaseoso. En la Tabla 7 se muestra el resultado.

Tabla 7: Resultados del análisis del gas para la etapa d) [% vol] en el ensayo 2

|                                                                                 |                             |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| CO                                                                              | 45,2%                       |
| H <sub>2</sub>                                                                  | 39,6%                       |
| CO <sub>2</sub>                                                                 | 6,1%                        |
| N <sub>2</sub>                                                                  | 0,8%                        |
| O <sub>2</sub>                                                                  | 8,1%                        |
| CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | Trazas (0,1%, 0,05%, 0,03%) |
| Total                                                                           | 99,8%                       |
|                                                                                 |                             |

|                   |      |
|-------------------|------|
| CO:H <sub>2</sub> | 1,14 |
|-------------------|------|

En una comparación de los ensayos 1 y 2 es claro que en el intervalo de bajas presiones (< 7 bar) la descarbonilación es la reacción prevalente de descomposición, en donde a elevadas presiones (> 12 bar) ocurre la deshidratación de la formamida.

- 5 El presente procedimiento se basa en la combinación de etapas de producción ya industrializadas/industrializables, pero también usadas de modo totalmente independiente desde el punto de vista químico.

10 Etapa a): El lavado de amina es usado para separar usualmente gases ácidos, por ejemplo CO<sub>2</sub> o sulfuro de hidrógeno, de mezclas gaseosas. Esto se usa por ejemplo durante el procesamiento de gas natural y biogás (separación de CO<sub>2</sub> de metano), procedimiento de captura directa de aire, refinación e instalaciones petroquímicas.

Etapa b): La hidrogenación es usada industrialmente de modo versátil. En la industria de los alimentos se procesan aceites vegetales (se reducen enlaces dobles de C), en la petroquímicas se hidrogenan alquenos y compuestos aromáticos hasta alcanos saturados.

- 15 Etapas c) y d): La descomposición térmica es usada en las más diversas moléculas químicas, por ejemplo durante la producción de CaO. Además, la descomposición térmica de formiato de dimetilamonio fue usada para la fabricación de DMF (dimetilformamida). Esta es usada ampliamente como solvente.

Etapa e) purificación de CO mediante un tipo de lavado "inverso" de amina.

En comparación con otros procedimientos para la fabricación de CO, resultan las siguientes ventajas:

- 20
- En todas las etapas puede aumentarse volumétricamente su escala.
  - Se usan sólo procedimientos comerciales, para lo cual se usan sólo materiales comercializados.
  - El producto puede ser CO puro, durante la electrólisis de CO<sub>2</sub> es usualmente una mezcla de CO<sub>2</sub> y CO, en el proceso de Sabatier con subsiguiente oxidación parcial es una mezcla de CO y H<sub>2</sub>.
- 25
- Puede elevarse claramente la eficiencia energética mediante la integración de calor. En este caso, la energía necesaria surge ya en el nivel correcto de temperatura.
  - Mediante la división en las etapas individuales es posible ejecutar las etapas en los ambientes industriales óptimos.
  - El almacenamiento y el transporte de la amida, por ejemplo formamida, es además menos peligroso que el de CO, y la densidad del CO que transporta es mayor y más simple.
- 30
- Además durante la descomposición de la amida, por ejemplo de formamida, no tiene que considerarse un equilibrio de reacción.

Signos de referencia

- 1 Reacción de la etapa a)
- 2 Reacción de la etapa b)
- 35 3 Reacción de la etapa c)
- 3a Transporte de la amida de la fórmula HCONR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>
- 4 Reacción de la etapa d)
- 5 Reacción y separación en la etapa e)
- 6 Purificación en la etapa f)
- 40 7 Etapa de separación para solvente y/o agua
- 8 Etapa intermedia de la electrólisis del agua
- 9 Retorno de amina de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>
- 10 Proceso siguiente, por ejemplo síntesis Fischer-Tropsch
- 11 Primer reactor
- 45 11a Agitador con entrada de gas

|    |       |                                                              |
|----|-------|--------------------------------------------------------------|
|    | 11b   | Intercambiador de calor                                      |
|    | 11c   | Tubería para un medio de transferencia de calor              |
|    | 11d   | Derivación para un medio de transferencia de calor           |
|    | 12    | Segundo reactor                                              |
| 5  | 12a   | Reactor de pasta líquida                                     |
|    | 12b   | Salida para el gas                                           |
|    | 13    | Tercer reactor                                               |
|    | 13a   | Tercer reactor combinado                                     |
|    | 14    | Cuarto reactor                                               |
| 10 | 15    | Quinto reactor                                               |
|    | 16    | Sexto reactor                                                |
|    | 16a   | Caja fría                                                    |
|    | 16b   | Caja fría                                                    |
|    | 17    | Dispositivo de separación                                    |
| 15 | 18    | Dispositivo de electrólisis del agua                         |
|    | 19    | Dispositivo Fischer-Tropsch                                  |
|    | 100   | Tubería de producto CO                                       |
|    | 101   | Primera tubería                                              |
| 20 | 102   | Segunda tubería                                              |
|    | 102a  | Parte de la segunda tubería en la figura 18                  |
|    | 102b  | Parte de la segunda tubería en la figura 18                  |
|    | 102c  | Parte de la segunda tubería en la figura 18                  |
|    | 102d  | Parte de la segunda tubería en la figura 18                  |
| 25 | 102e  | Parte de la segunda tubería en la figura 18                  |
|    | 103   | Tercera tubería                                              |
|    | 103a  | Parte de la tercera tubería en la figura 18                  |
|    | 103b  | Parte de la tubería en la figura 18                          |
|    | 103c  | Parte de la tercera tubería en la figura 18                  |
| 30 | 104   | Cuarta tubería                                               |
|    | 104a  | Parte de la cuarta tubería en la figura 18                   |
|    | 104b  | Parte de la cuarta tubería en la figura 18                   |
|    | 105   | Quinta tubería                                               |
|    | 105a  | Quinta tubería a parcial antes del dispositivo de separación |
| 35 | 105a1 | Parte de la quinta tubería a parcial en la figura 18         |
|    | 105a2 | Parte de la quinta tubería a parcial en la figura 18         |
|    | 105a3 | Parte de la quinta tubería a parcial en la figura 18         |

|    |                     |                                                                              |
|----|---------------------|------------------------------------------------------------------------------|
|    | 105b                | Quinta tubería b parcial después del dispositivo de separación               |
|    | 105b1               | Parte de la quinta tubería b parcial en la figura 18                         |
|    | 105b2               | Parte de la quinta tubería b parcial en la figura 18                         |
|    | 106                 | Sexta tubería                                                                |
| 5  | 106a                | Parte de la sexta tubería en la figura 18                                    |
|    | 106b                | Parte de la sexta tubería en la figura 18                                    |
|    | 115                 | Primer dispositivo de conexión                                               |
|    | 117                 | Segundo dispositivo de conexión                                              |
|    | 117a                | Parte del segundo dispositivo de conexión en la figura 18                    |
| 10 | 117b                | Parte del segundo dispositivo de conexión en la figura 18                    |
|    | 117c                | Parte del segundo dispositivo de conexión en la figura 18                    |
|    | 118                 | Tubería de hidrógeno                                                         |
|    | 119a                | Primer dispositivo de acoplamiento de calor                                  |
|    | 119b                | Segundo dispositivo de acoplamiento de calor                                 |
| 15 | 120                 | Flujo de purga                                                               |
|    | 121                 | Reciclaje de gas en la etapa a) en la figura 18                              |
|    | A                   | Parte de producción de la producción de la amida de la fórmula $HCONR_1R_2$  |
|    | B                   | Parte de producción de la formación y uso continuo de CO                     |
|    | C1                  | Dispositivo de enfriamiento                                                  |
| 20 | C2                  | Dispositivo de enfriamiento                                                  |
|    | C3                  | Dispositivo de enfriamiento del producto gaseoso                             |
|    | C4                  | Dispositivo de enfriamiento de flujo líquido                                 |
|    | CO                  | Monóxido de carbono                                                          |
|    | CO <sub>2</sub>     | Dióxido de carbono                                                           |
| 25 | CO <sub>2</sub> -15 | Tubería de alimentación de CO <sub>2</sub> al quinto reactor en la figura 18 |
|    | D                   | Compresor                                                                    |
|    | E                   | Dispositivo de precalentamiento                                              |
|    | H <sub>2</sub>      | Hidrógeno                                                                    |
|    | H2-1                | Tubería de alimentación para hidrógeno en la figura 18                       |
| 30 | H2-2                | Tubería de alimentación para hidrógeno en la figura 18                       |
|    | H2a                 | Tubería para hidrógeno                                                       |
|    | H <sub>2</sub> O    | Agua                                                                         |
|    | HR1                 | Segundo intercambiador de calor                                              |
|    | HR2                 | Primer intercambiador de calor                                               |
| 35 | MIX1                | Dispositivo de mezcla                                                        |
|    | NH <sub>3</sub>     | Amoníaco                                                                     |
|    | p                   | Presión                                                                      |

|   |                       |                                      |
|---|-----------------------|--------------------------------------|
|   | P                     | Bomba                                |
|   | R1                    | Primer dispositivo de retorno        |
|   | R2                    | <b>Primer</b> dispositivo de retorno |
|   | S                     | Fuente puntual de CO <sub>2</sub>    |
| 5 | S1                    | Tanque                               |
|   | S23                   | Tanque                               |
|   | SPLIT1                | Dispositivo de separación de líquido |
|   | SPLIT CO <sub>2</sub> | Divisor de CO <sub>2</sub>           |
|   | t                     | Tiempo                               |

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de CO a partir de CO<sub>2</sub>, que comprende,
  - a) reacción de CO<sub>2</sub> con agua y una amina de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, en donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son iguales o diferentes y son elegidos de entre hidrógeno y radicales alquilo con 1 a 20 átomos de C sustituidos y no sustituidos, hasta un hidrogenocarbonato de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>H<sup>+</sup> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>;
  - b) reacción del hidrogenocarbonato de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>H<sup>+</sup> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> con hidrógeno hasta un formiato de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>H<sup>+</sup> HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>;
  - c) descomposición del formiato de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>H<sup>+</sup> HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> hasta una amida de la fórmula HCONR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O;
  - d) descomposición de la amida de la fórmula HCONR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> hasta CO y una amina de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, en donde surge una mezcla que comprende la amina de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> y CO; y
  - e) reacción al menos parcial de la amina de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> en la mezcla que comprende la amina de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> y CO con un reactivo de precipitación, preferiblemente con CO<sub>2</sub>, para la fabricación de una mezcla que comprende CO, un producto de precipitación de la reacción de la amina de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> con el reactivo de precipitación y, dado el caso, amina que no reaccionó de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, preferiblemente de una mezcla que comprende CO, un hidrogenocarbonato de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>H<sup>+</sup> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y, dado el caso, amina que no reaccionó de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, y separación del producto de precipitación de la reacción de la amina de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> con el reactivo de precipitación, preferiblemente del hidrogenocarbonato de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>H<sup>+</sup> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, en donde surge un producto que comprende CO y, dado el caso, amina que no reaccionó de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el producto que comprende CO y, dado el caso, amina que no reaccionó de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, comprende la amina que no reaccionó de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, que comprende además una etapa f) de la separación del CO del producto que comprende CO y amina que no reaccionó de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en donde el reactivo de precipitación en la etapa e) es CO<sub>2</sub>, en donde el hidrogenocarbonato de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>H<sup>+</sup> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> formado en la etapa e) es alimentado a la etapa b).
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en donde las etapas a) a d) ocurren en un solvente.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el solvente es separado al menos parcialmente antes de la etapa e), preferiblemente entre la etapa d) y la etapa e).
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el solvente separado antes de la etapa e) y/o agua de la reacción en las etapas b) y/o c), es alimentado al menos parcialmente de nuevo a la etapa a) y/o en el caso de agua, dado el caso, a una electrólisis del agua.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son hidrógeno.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en donde el hidrógeno usado en la etapa b) es generado mediante una electrólisis del agua, que es operada preferiblemente por energías renovables.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en donde en las etapas c) y/o d) se suministra energía mediante una reacción adicional de CO, preferiblemente mediante reacción adicional de CO en una síntesis Fischer-Tropsch.
10. Dispositivo para la fabricación de CO a partir de CO<sub>2</sub>, que comprende:
  - un primer reactor (11) para la reacción de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O y una amina de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, en donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son iguales o diferentes y son elegidos de entre hidrógeno y radicales alquilo con 1 a 20 átomos de C sustituidos y no sustituidos, hasta un hidrogenocarbonato de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>H<sup>+</sup> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, que está diseñado para hacer reaccionar CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O y una amina de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>;
  - un segundo reactor (12) para la reacción del hidrogenocarbonato de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>H<sup>+</sup> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> con hidrógeno hasta un formiato de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>H<sup>+</sup> HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>, que está diseñado para hacer reaccionar el hidrogenocarbonato de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>H<sup>+</sup> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> con hidrógeno hasta un formiato de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>H<sup>+</sup> HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>, que comprende además
  - un tercer reactor (13) para la descomposición del formiato de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>H<sup>+</sup> HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> en H<sub>2</sub>O y una amida de la fórmula HCONR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, que está diseñado para descomponer el formiato de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>H<sup>+</sup> HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> en H<sub>2</sub>O y una amida de la fórmula HCONR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, y
  - un cuarto reactor (14) para la descomposición de la amida de la fórmula HCONR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> en CO y una amina de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, que está diseñado para descomponer la amida de la fórmula HCONR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> en CO y una amina de la fórmula HNR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, o

- un tercer reactor (13a) combinado para la descomposición del formiato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_2^-$  en  $\text{H}_2\text{O}$ , CO y una amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , que está diseñado para descomponer el formiato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_2^-$  en  $\text{H}_2\text{O}$ , CO y una amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , que comprende además

- 5 - un quinto reactor (15) para la reacción al menos parcial de la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  generada en el tercer reactor (13a) combinado o en el cuarto reactor (14), con un reactivo de precipitación, preferiblemente con  $\text{CO}_2$ , para la fabricación de una mezcla que comprende CO, un producto de precipitación de la reacción de la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  con el reactivo de precipitación y, dado el caso, amina que no reaccionó de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , preferiblemente de una mezcla que comprende CO, un hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$  y, dado el caso, amina que no reaccionó de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , y para la separación del
- 10 producto de precipitación de la reacción de la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  con el reactivo de precipitación, preferiblemente del hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$ , en donde surge un producto que comprende CO y, dado el caso, amina que no reaccionó de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , en donde el quinto reactor (15) está diseñado para llevar a reacción al menos parcialmente la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  generada en el
- 15 tercer reactor (13a) combinado o en el cuarto reactor (14) con un reactivo de precipitación, preferiblemente con  $\text{CO}_2$ , en donde se fabrica una mezcla que comprende CO, un producto de precipitación de la reacción de la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  con el reactivo de precipitación y, dado el caso, amina que no reaccionó de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , preferiblemente una mezcla que comprende CO, un hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$  y, dado el caso, amina que no reaccionó de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , y en donde el quinto reactor (15) está diseñado además para separar el producto de precipitación de la reacción de la amina de la fórmula
- 20  $\text{HNR}_1\text{R}_2$  con el reactivo de precipitación, preferiblemente el hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$ .

11. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 10 de patente, en donde surge un producto que comprende CO y amina que no reaccionó de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , que comprende además un sexto reactor (16) para la separación de CO del producto que comprende CO y amina que no reaccionó de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , que está

25 diseñado para separar CO del producto que comprende CO y amina que no reaccionó de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ .

12. Dispositivo de acuerdo con las reivindicaciones 10 o 11 de patente, en donde en el quinto reactor (15) se forma el hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$ , que comprende además un primer dispositivo (115) de conexión entre el quinto reactor (15) y el segundo reactor (12), para la alimentación del hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$  formado en el quinto reactor (15) desde el quinto reactor (15) al segundo reactor (12), que está diseñado para conducir hidrogenocarbonato de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2\text{H}^+ \text{HCO}_3^-$  formado en el quinto reactor (15), desde el quinto reactor (15) al segundo reactor (12).

30

13. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 12 de patente, que comprende además un dispositivo (17) de separación, que está dispuesto en dirección del flujo entre el cuarto reactor (14) y el quinto reactor (15) y está diseñado para separar al menos parcialmente un solvente y/o agua del CO y la amina de la fórmula  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ .

35

14. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 13 de patente, que comprende además un segundo dispositivo (117) de conexión entre el dispositivo (17) de separación y el primer reactor (11), que está diseñado para alimentar al primer reactor (11) el solvente separado en el dispositivo (17) de separación.

15. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 14, que comprende además un dispositivo (18) de electrólisis del agua, que está diseñado para realizar la electrólisis del agua y suministrar hidrógeno al segundo reactor (12) hidrógeno.

40

## DIBUJOS

FIG 1

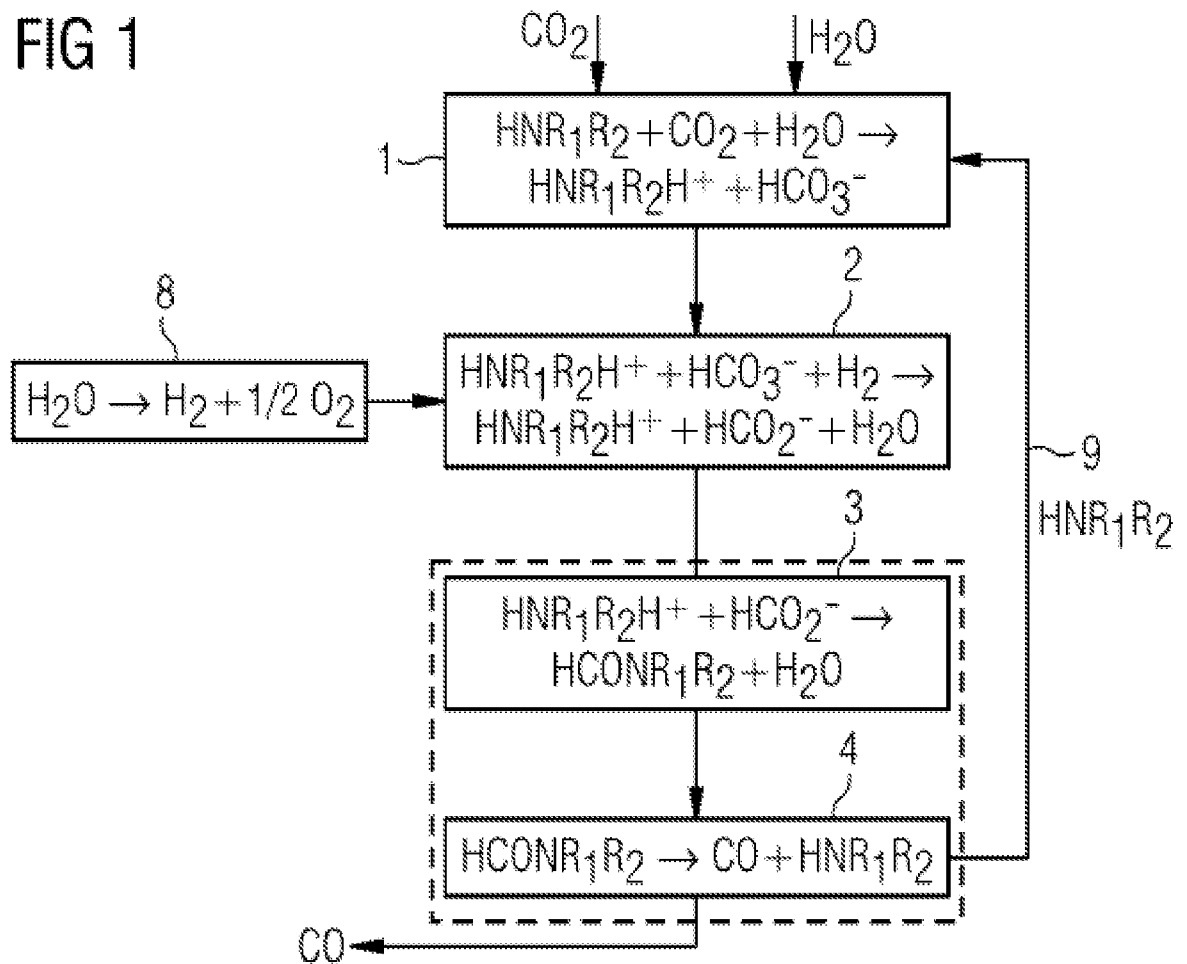


FIG 2

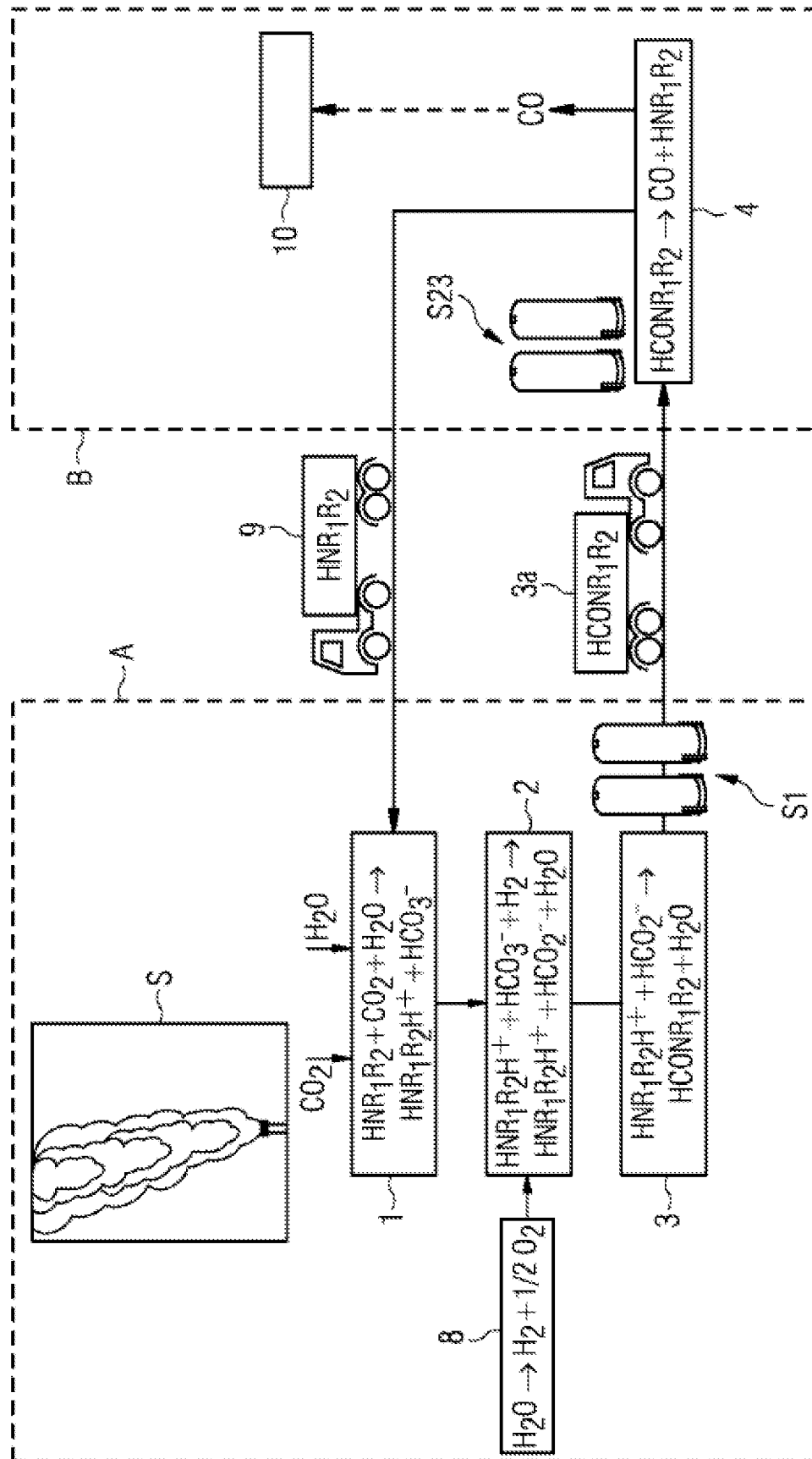


FIG 3

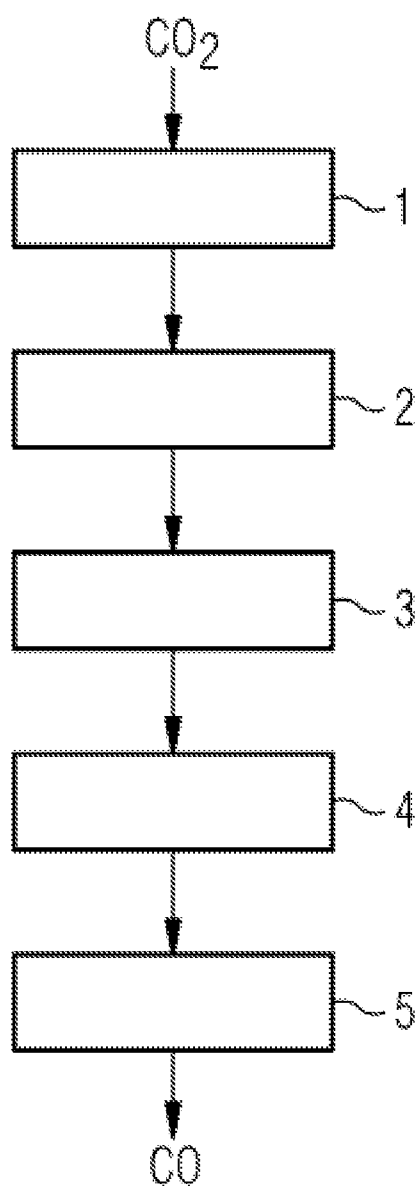


FIG 4

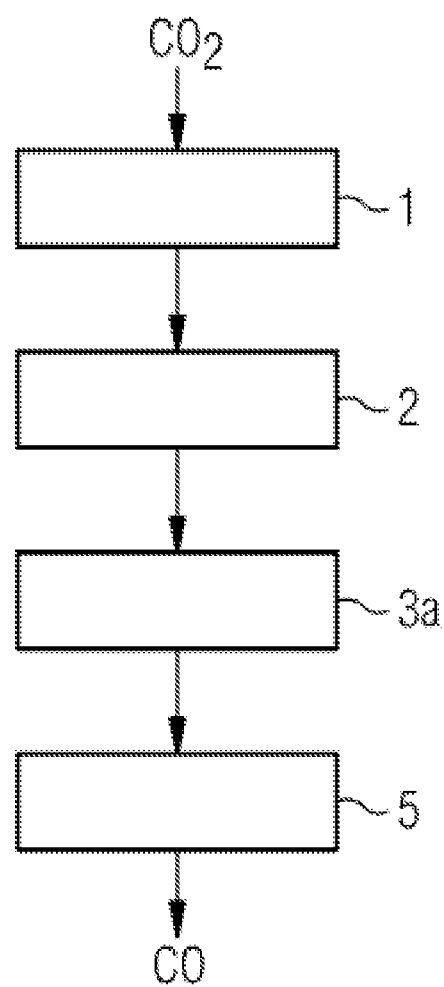


FIG 5

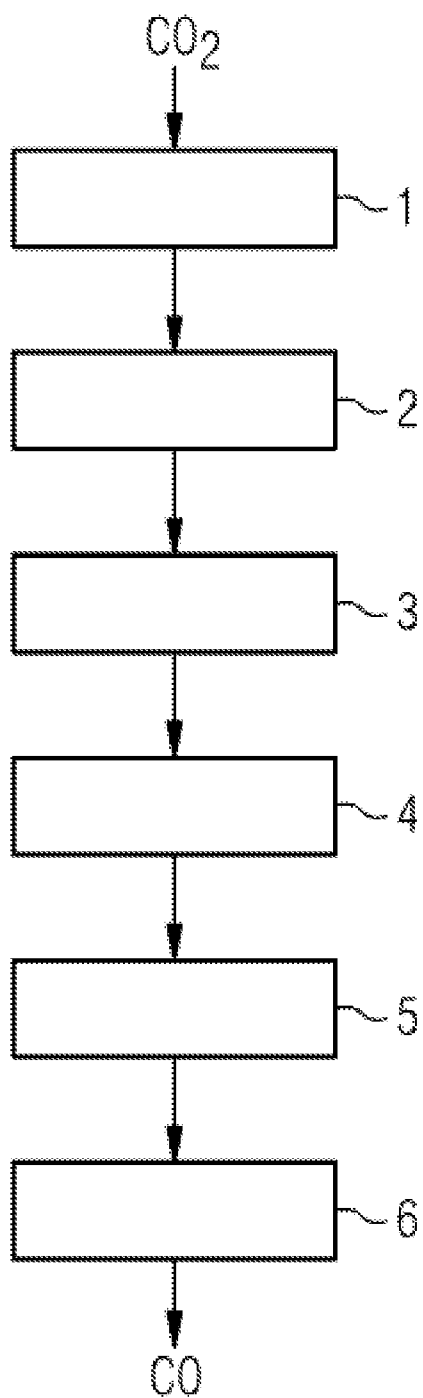


FIG 6

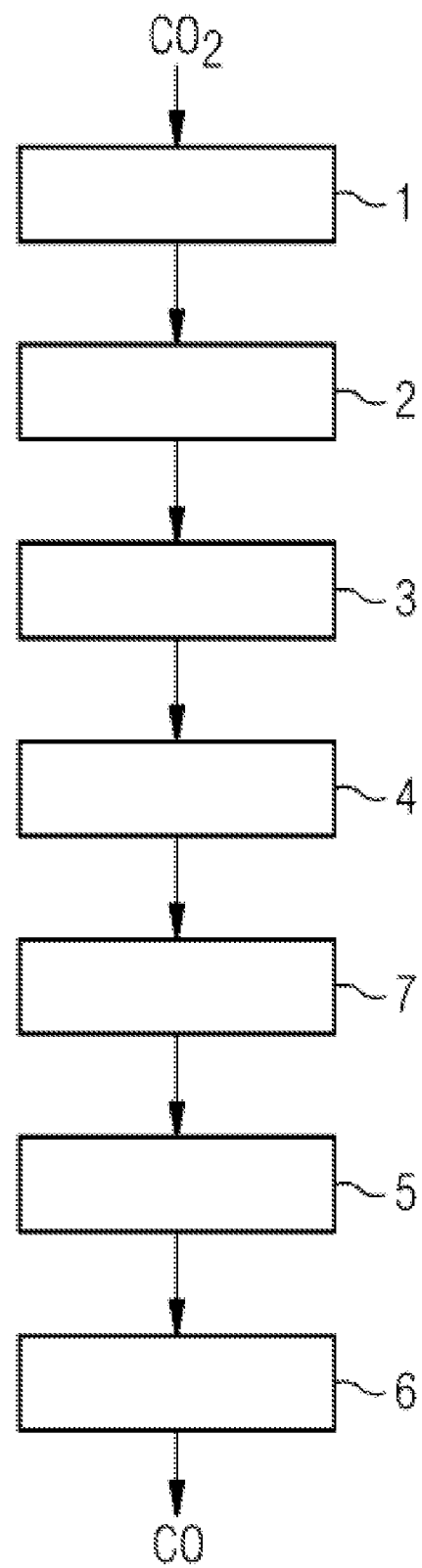


FIG 7

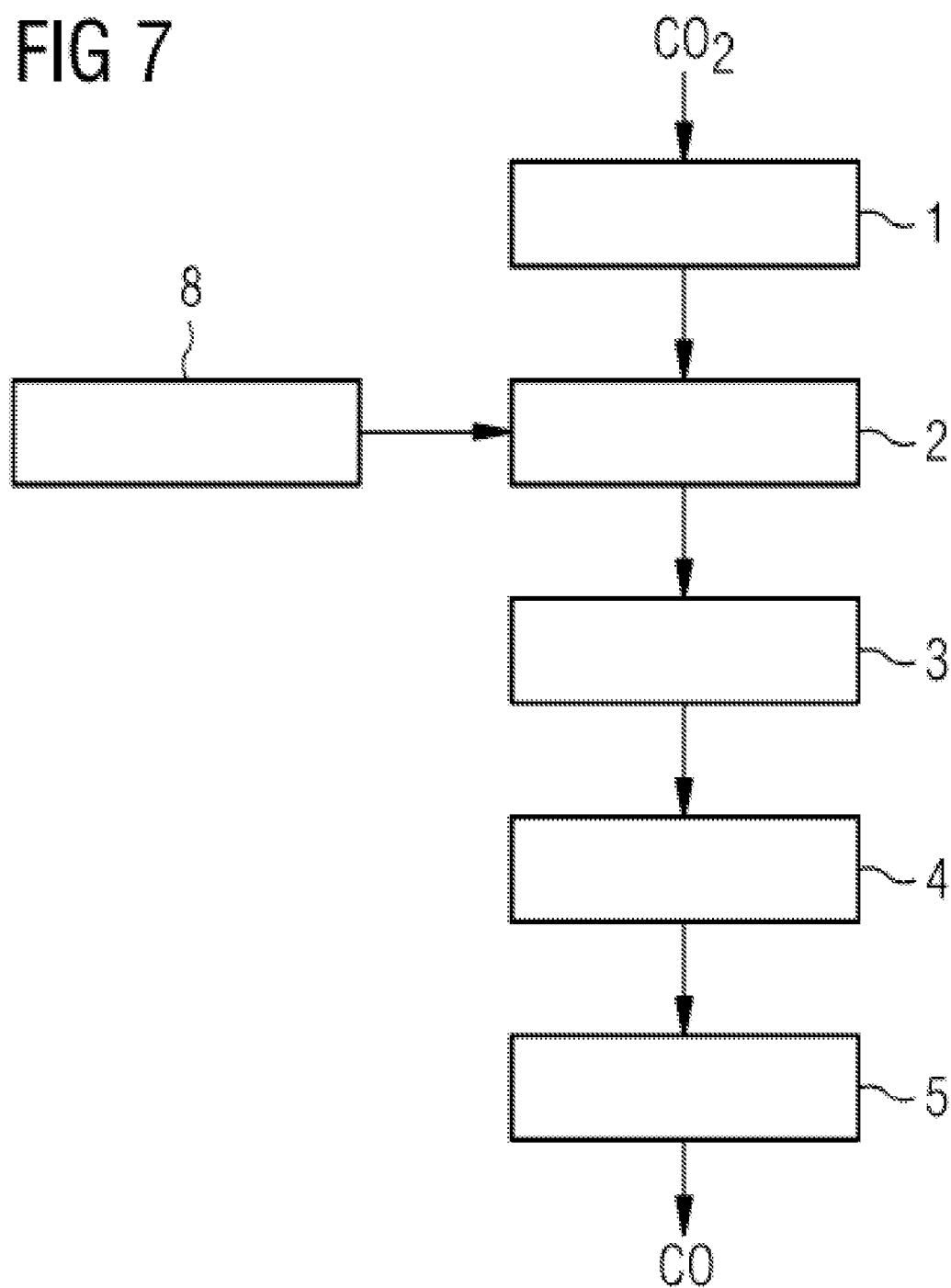


FIG 8

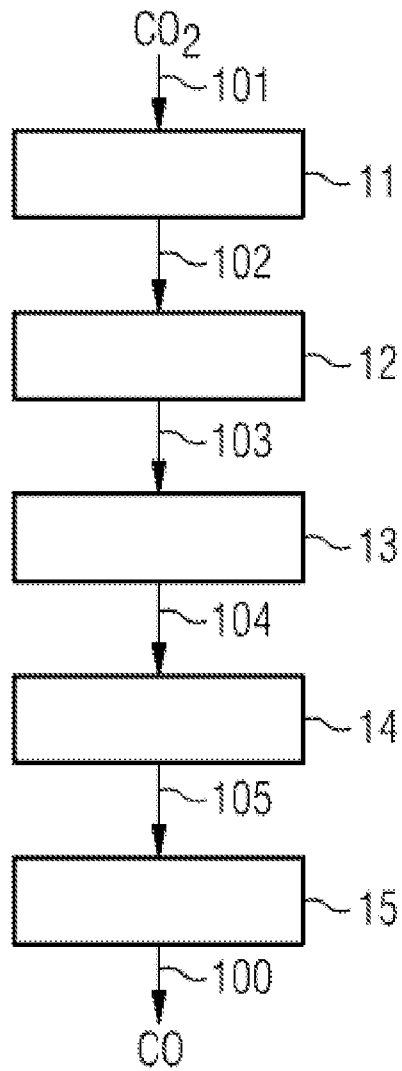


FIG 9

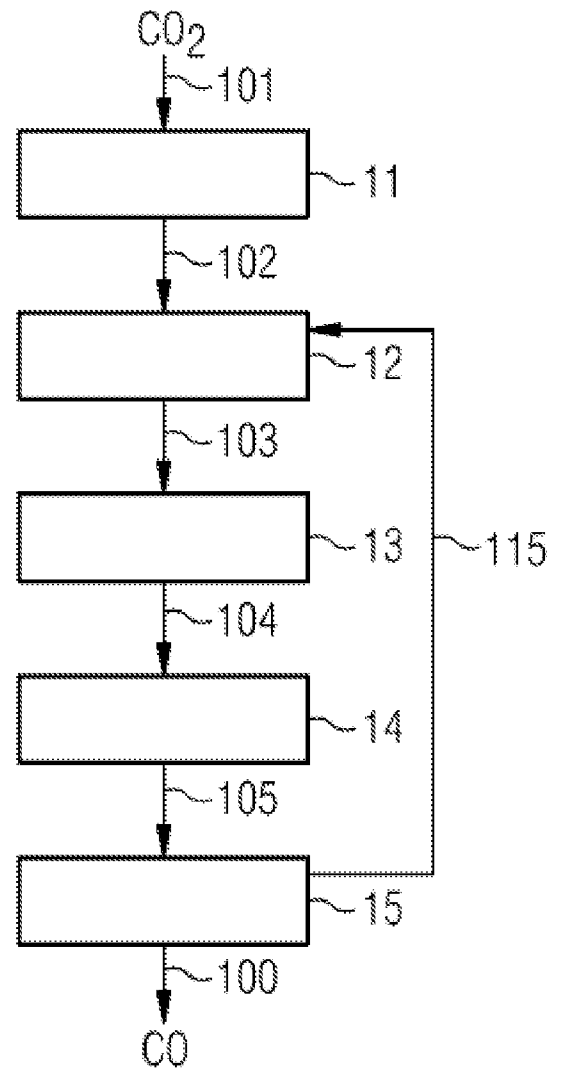


FIG 10

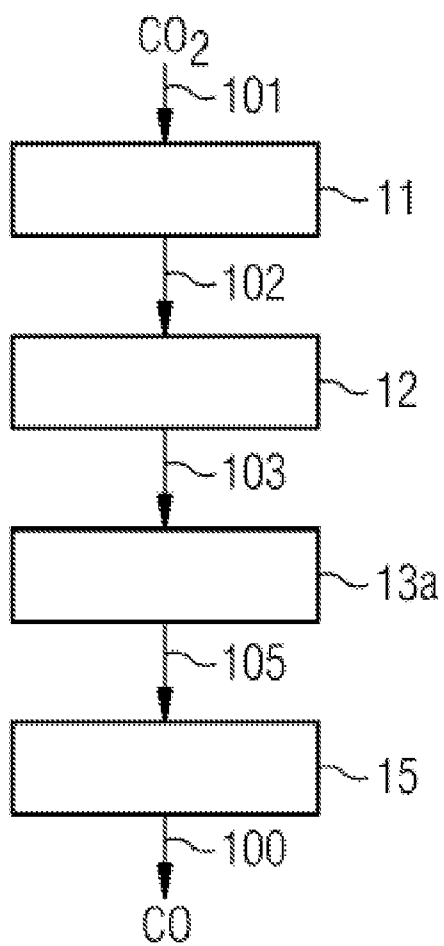


FIG 11

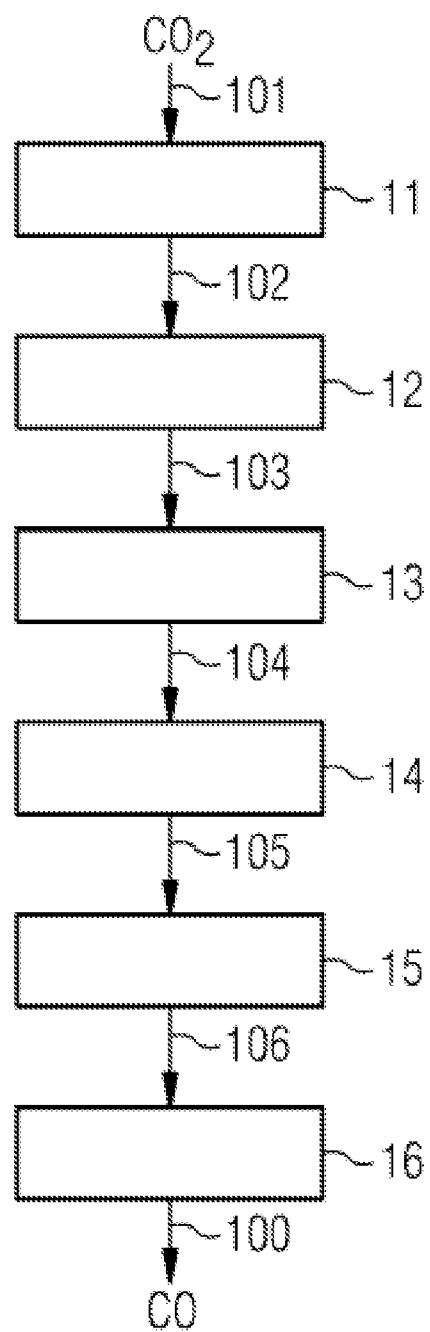


FIG 12

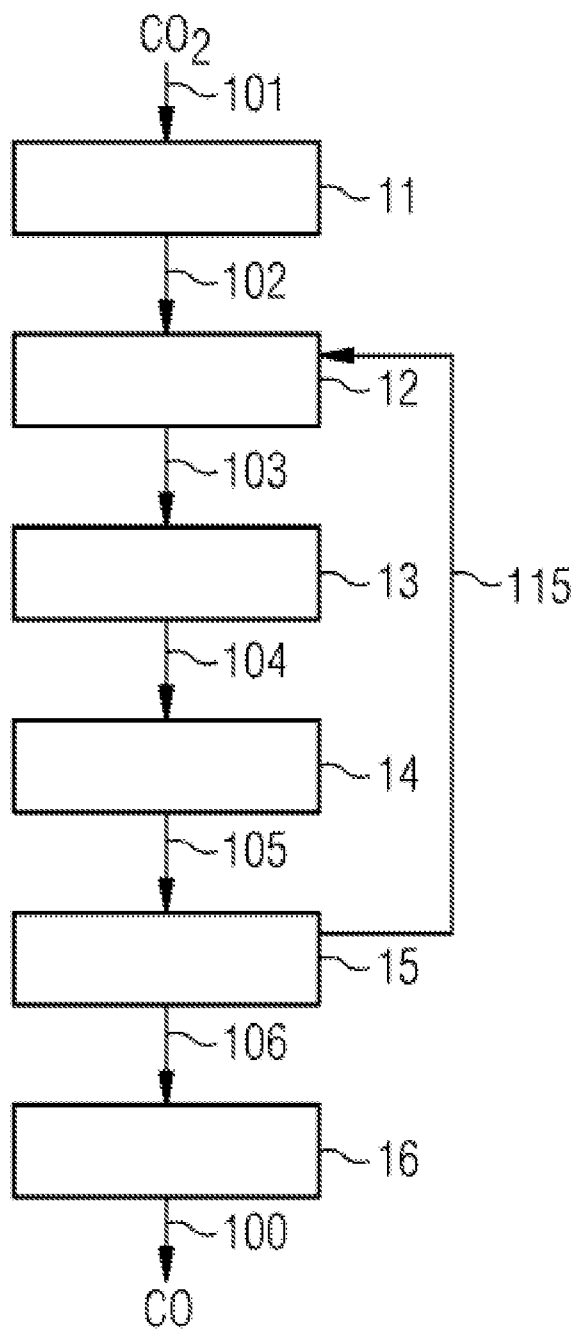


FIG 13

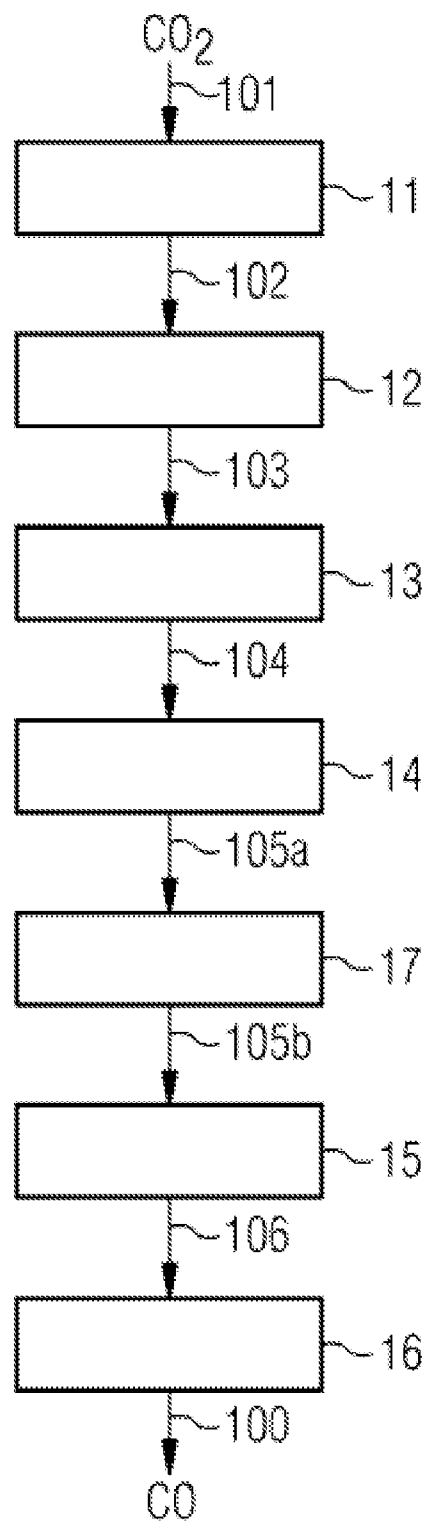


FIG 14

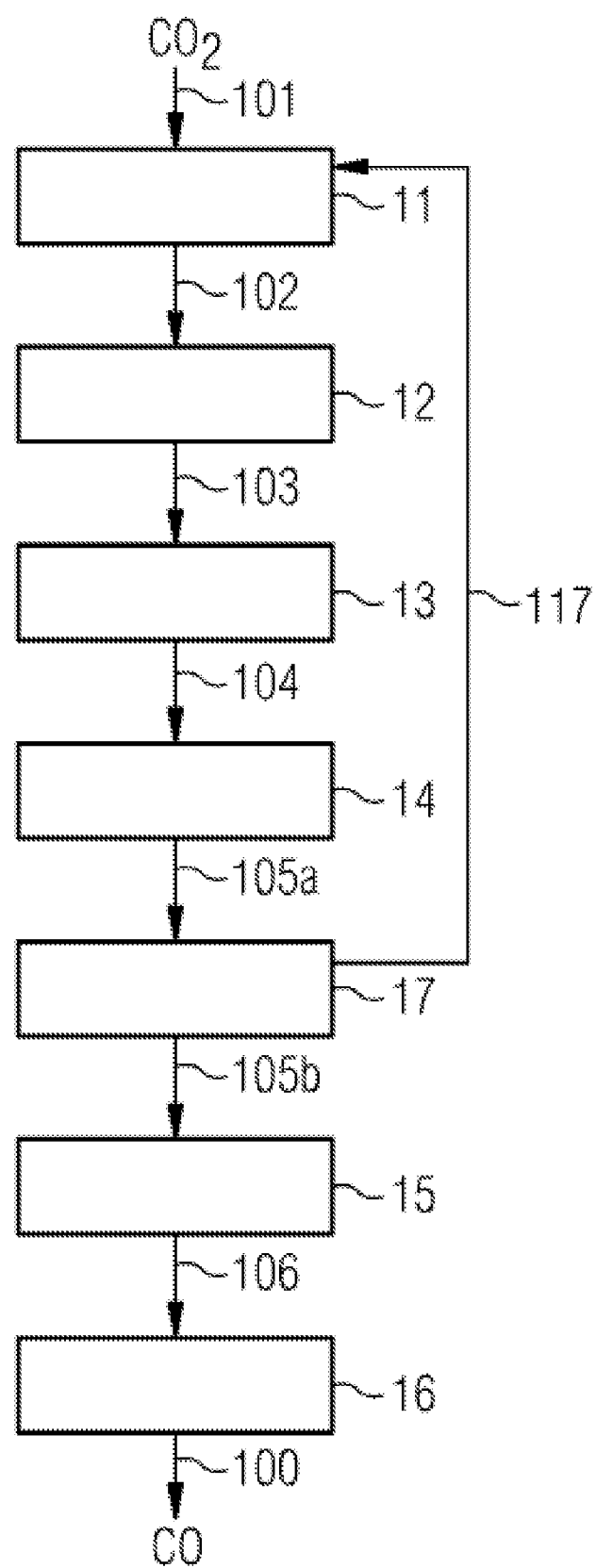


FIG 15

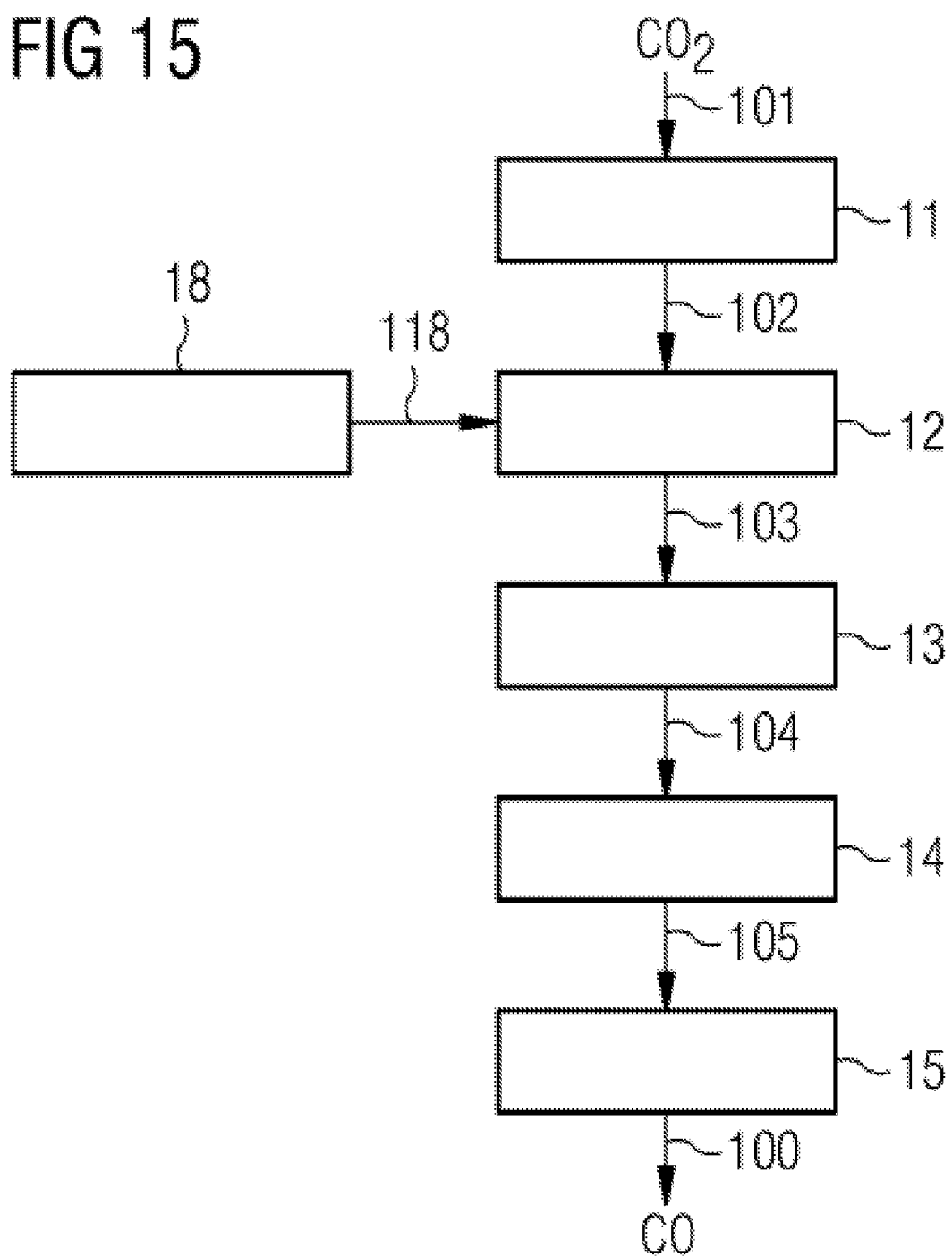


FIG 16

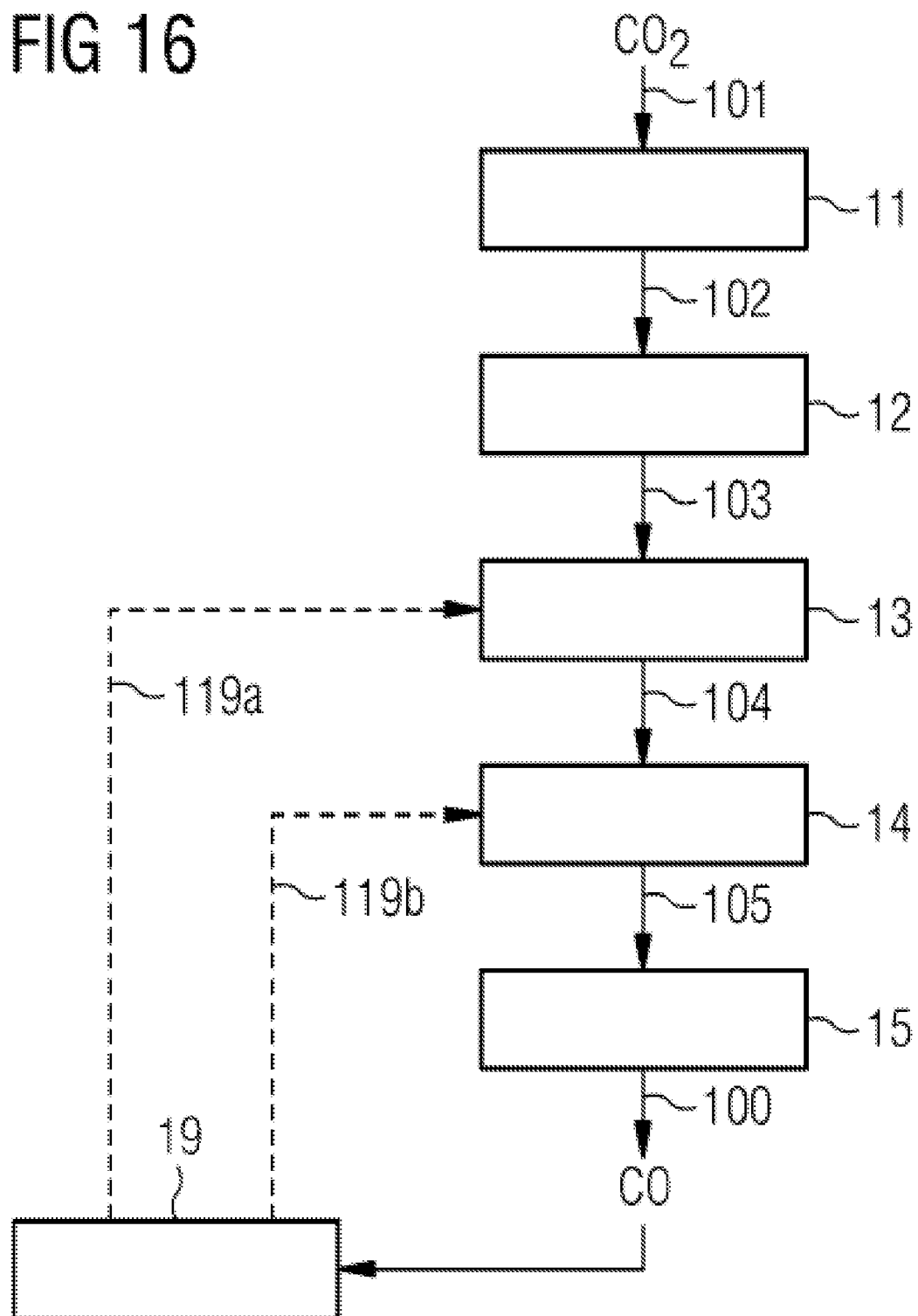
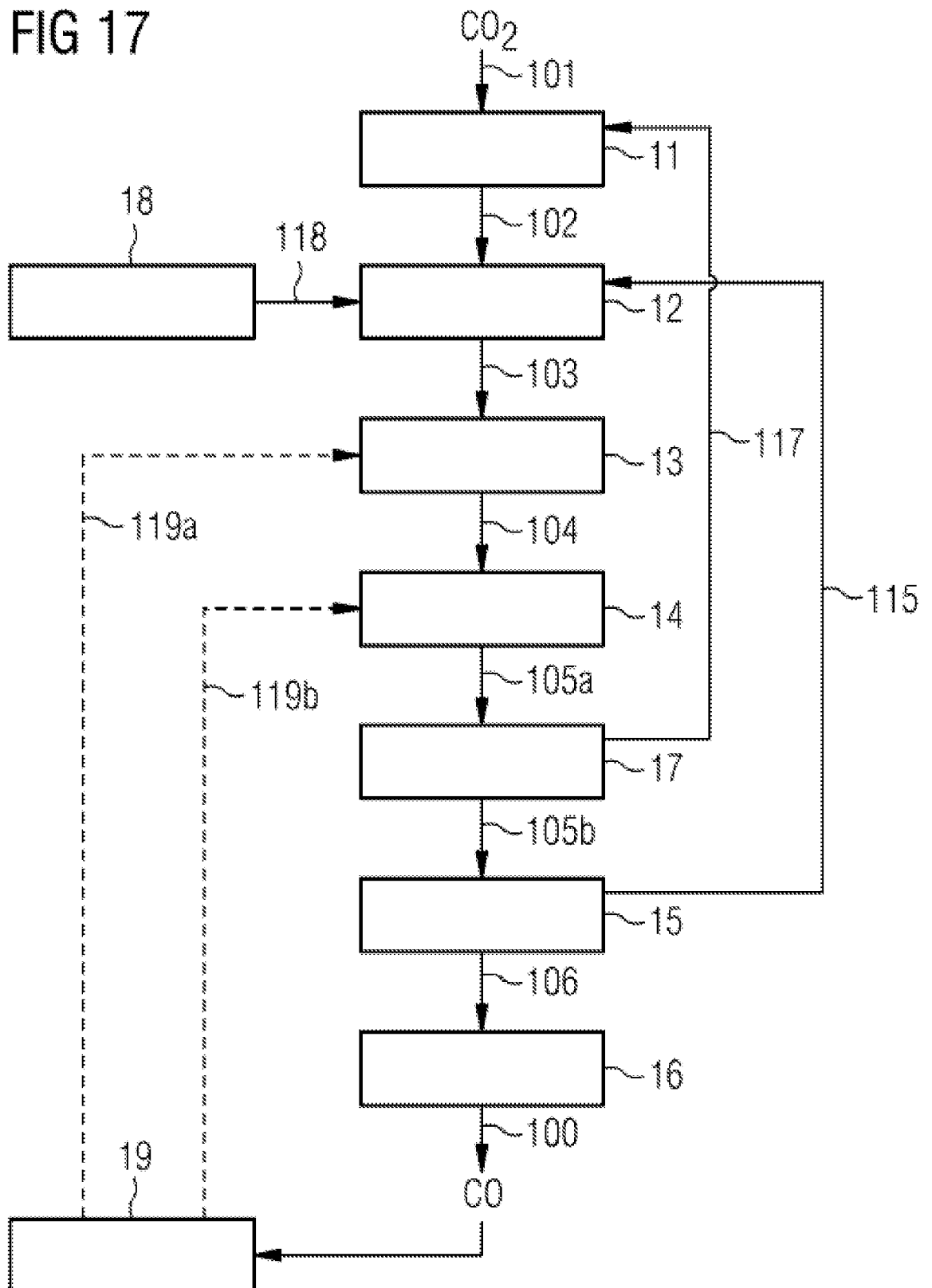


FIG 17



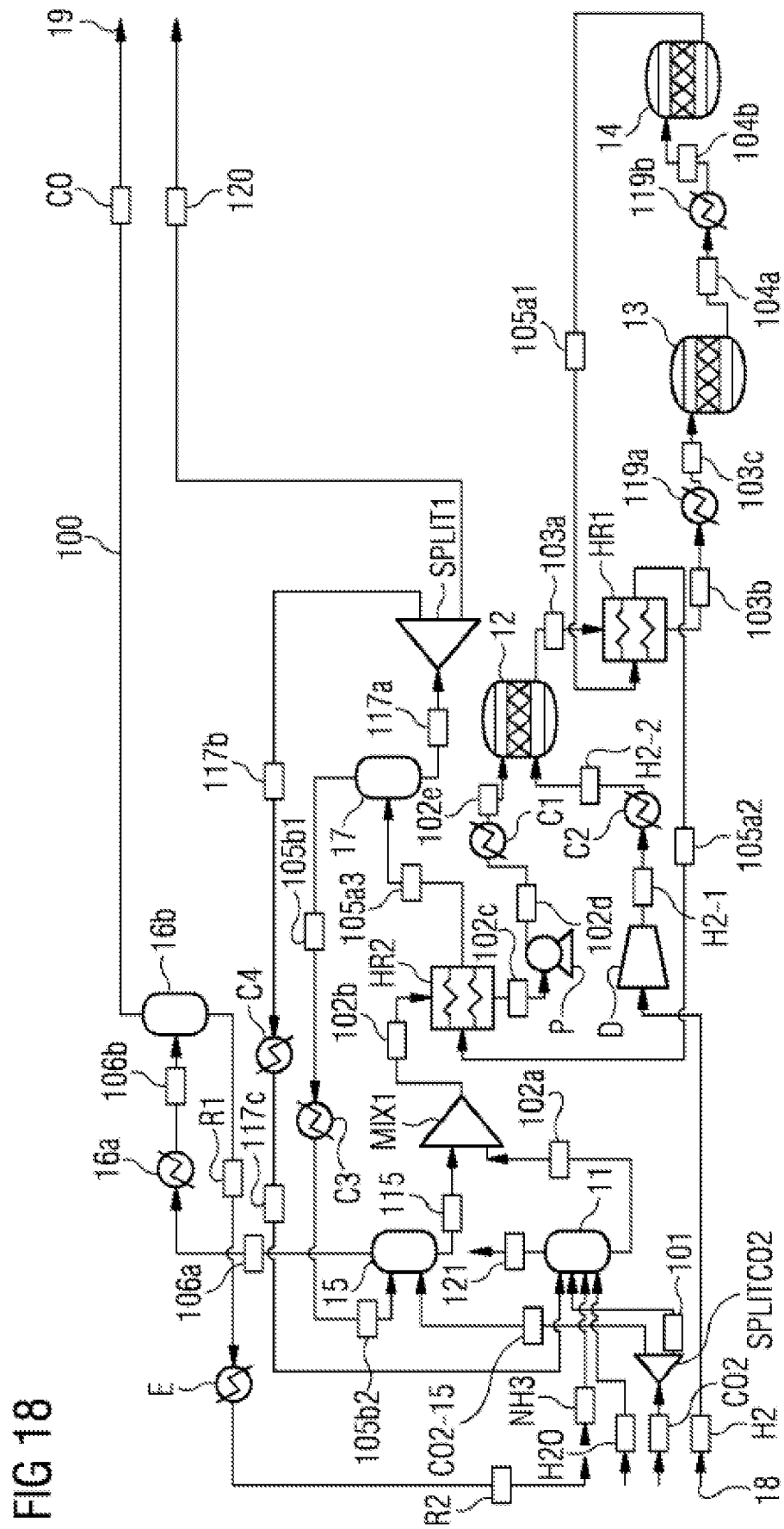


FIG 19

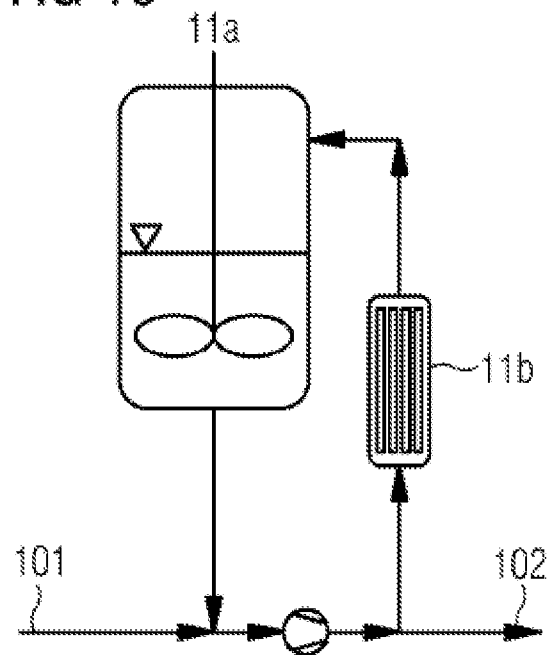


FIG 20

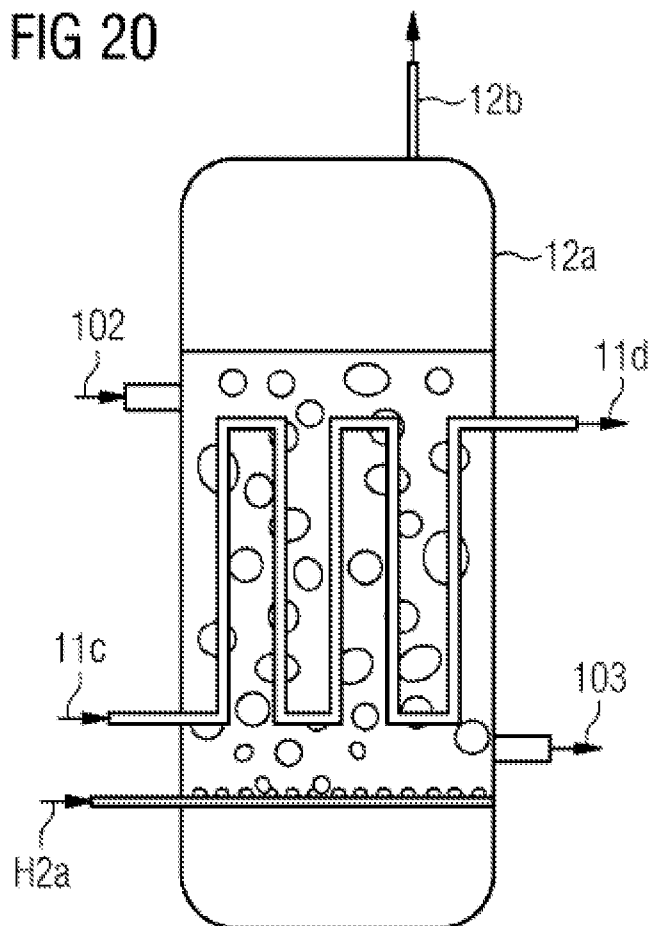


FIG 21

