



**Universidad de Valladolid**



**ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES**

**UNIVERSIDAD DE VALLADOLID**

**ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES**

**Grado en Ingeniería Química**

**Estudio de la conversión hidrotermal de los  
productos de absorción de dióxido de carbono  
en amoniaco para la producción de ácido  
fórmico.**

**Autor:**

**León Mediavilla, David**

**Tutor:**

**Martín Martínez, Ángel  
Del Río Blandón, Juan**

**Valladolid, julio 2019.**



## Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría agradecer tanto a mis padres como a mi hermano todo el apoyo moral y toda su comprensión con todas las dificultades que he tenido que afrontar durante todo el grado. También agradecerles el esfuerzo económico que han realizado durante estos años y que me ha permitido finalizar el grado.

También me gustaría agradecer a mis compañeros de clase todo el apoyo que me han ofrecido a lo largo de la carrera con las dificultades académicas encontradas a lo largo del camino, especialmente a Raquel y a Álvaro.

Gracias a Roberto, Michael, Ismael, Alberto, David y, por supuesto, Raquel y Álvaro por todos los buenos ratos que hemos podido disfrutar desde que empezamos el grado y por todo el apoyo ofrecido.

Agradecer a María José Cocero Alonso la oportunidad de realizar este trabajo en el grupo de procesos de alta presión. También agradecer a mis tutores, Ángel Martín Martínez por su dirección en el proyecto y, especialmente, a Juan Ignacio del Río por toda su ayuda tanto en el laboratorio como en el proyecto y por todos esos ratos que he podido disfrutar con él, aunque apenas entendiera ni la mitad de sus expresiones.

También agradecer a todo el Departamento de Alta Presión el haberme acogido como uno más desde mi primer día en el laboratorio.



## Contenido

Agradecimientos .....	1
Resumen.....	5
Abstract.....	5
Introducción .....	6
Fundamento teórico .....	9
Ventajas del ácido fórmico.....	9
Ventajas del uso de aluminio .....	10
Ventajas del uso de paladio .....	11
Proceso “Chilled Ammonium” .....	11
Método experimental .....	13
Material.....	13
Experimentos catalíticos .....	13
Análisis de productos .....	16
Caracterización de sólidos.....	16
Discusión de resultados .....	16
Resultados del análisis de muestras líquidas .....	16
Comparación de carbamato, carbonato y bicarbonato de amonio y bicarbonato de sodio como fuentes de CO <sub>2</sub> .....	17
Influencia de la temperatura y el tiempo de reacción.....	18
Influencia de la carga de paladio en el proceso .....	20
Influencia del valor de pH de la solución .....	22
Influencia de la cantidad de carbamato de amonio añadido al reactor .....	23
Influencia de la cantidad de catalizador añadida al reactor .....	24
Influencia de la cantidad de aluminio añadida al reactor.....	24
Influencia de la reutilización del catalizador y el aluminio .....	25
Resultados de las muestras sólidas.....	26
Análisis mediante DRX .....	26
Análisis mediante TEM.....	27
Análisis mediante FTIR (ATR) .....	28
Resultados de las muestras gaseosas .....	30
Análisis mediante cromatografía de gases .....	30
Conclusiones .....	30
Futuras líneas de trabajo.....	31
Bibliografía .....	32
Anexo I .....	35

Datos representados en gráficas. .... 35

## Resumen

Debido a la problemática del cambio climático, se ha realizado un estudio en el que se pretende reducir el gas de efecto invernadero más importante, el CO<sub>2</sub>.

Para ello, se han realizado experimentos con soluciones principalmente de carbamato de amonio, pero también con carbonato y bicarbonato de amonio como fuente de CO<sub>2</sub>, ya que éstos, son los productos obtenidos de la absorción de CO<sub>2</sub> en amoníaco. Esta reacción se ha llevado a cabo en un microrreactor trabajando en batch de 25 ml. Se utiliza polvo de aluminio, el cual divide el agua produciendo hidrógeno, permitiendo así reducir fuentes mencionadas. Con lo cual, no es necesaria la aportación de hidrógeno externo para la reducción. Esta hidrogenación se lleva a cabo mediante un catalizador de paladio sobre soporte de carbón activo.

En este estudio se ha intentado optimizar las condiciones de reacción de temperatura, tiempo, pH, cantidad de aluminio y catalizador, carga de paladio en el carbón activo y concentración inicial de la solución para maximizar el rendimiento hacia ácido fórmico, que oscila entre 20-25%, excepto con el aumento de la cantidad de catalizador, que aumenta hasta 37,62% en el experimento realizado con mayor cantidad de catalizador. También se estudia la reutilización de los sólidos de reacción.

## Abstract

Due to the problems of climate change, a study has been carried out in which it is intended to reduce the effect of the most important greenhouse gas (CO<sub>2</sub>)).

For this, we have carried out experiments with solutions mainly of ammonium carbamate, but also with carbonate and ammonium bicarbonate as a source of CO<sub>2</sub>, since they are the products of the absorption of CO<sub>2</sub> in ammonia. This reaction has been carried out in a microreactor working in batch mode, with a volume of 25 ml. Aluminum powder was used, which split the water producing hydrogen, thus reducing the abovementioned sources. Therefore, the contribution of external hydrogen for the reduction is not necessary. This hydrogenation is carried out by means of a palladium catalyst supported on activated carbon.

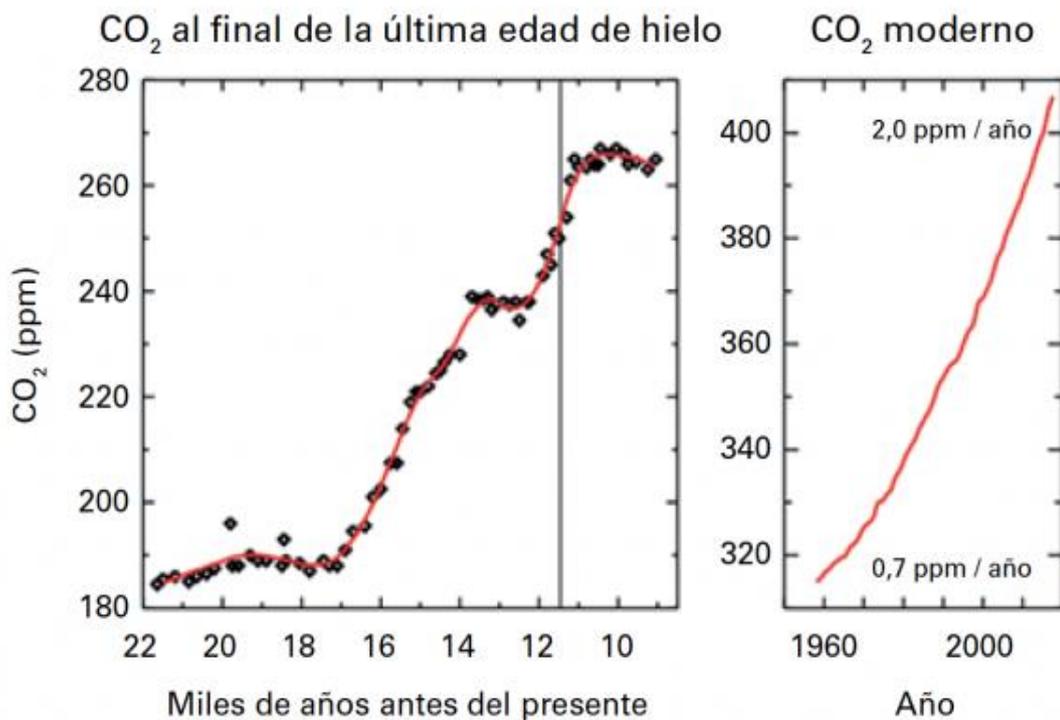
In this study we have tried to optimize the reaction conditions of temperature, time, pH, amount of aluminum and catalyst, palladium loading in the activated carbon and initial concentration of the solution to maximize the yield towards formic acid, which ranges from 20 to 25%, except with the increase in the amount of catalyst, which increases up to 37.62% in the experiment performed with the largest amount of catalyst. The reuse of reaction solids was also studied.

## Introducción

La concentración de gases de efecto invernadero ha aumentado de forma importante en la atmósfera debido principalmente a la quema de combustibles fósiles. Esto ha generado una importante preocupación a nivel mundial sobre el cambio climático. El aumento de la temperatura a largo plazo puede generar muchos problemas, como cambios en los ecosistemas, el deshielo de glaciares y aumento del nivel del mar. El gas que tiene más importancia en la producción del efecto invernadero es el dióxido de carbono, gas, que debido a la utilización de combustibles fósiles en procesos industriales y en combustible de vehículos, ha aumentado exponencialmente desde finales del siglo XIX.

Podemos observar en la siguiente figura la presencia de CO<sub>2</sub> en la atmósfera antes de que comenzase este incremento por efecto de la acción humana y también el incremento de este gas en la atmósfera a desde el año 1960.

**Figura 1: Presencia de CO<sub>2</sub> en la atmósfera en distintas etapas según la Organización Meteorológica Mundial.**



*Figura tomada de la Organización Meteorológica Mundial*

Sin embargo, aunque en este trabajo vamos a tratar solamente la problemática del CO<sub>2</sub>, ya que, como hemos comentado, es el gas más importante en el efecto invernadero, existen otros gases que aumentan el efecto invernadero con una importante actividad sobre éste. El metano y el óxido nitroso son dos de estos gases, los cuales tienen un crecimiento en su presencia en la atmósfera similar a la del CO<sub>2</sub> como se observa en la siguiente figura [1].

**Figura 2: Presencia de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O en la atmósfera desde el año 1985 según la Organización Meteorológica mundial**

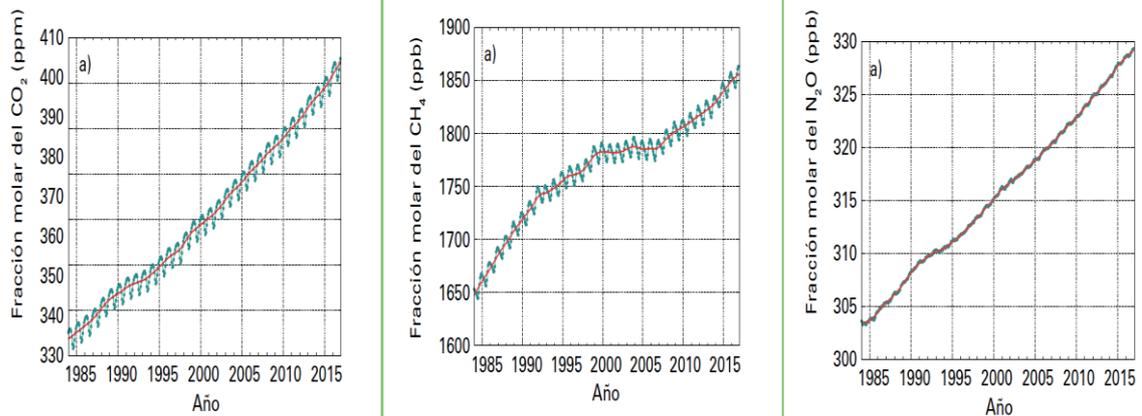


Figura tomada de la Organización Meteorológica Mundial

Debido a este incremento de gases de efecto invernadero y, como ya se ha comentado, el aumento de la preocupación por el cambio climático, se han tomado medidas mediante acuerdos internacionales. Dos de los acuerdos internacionales más conocidos son el “Acuerdo de París” y el “Protocolo de Kioto”, este último tiene como objetivo la reducción de las emisiones de los países desarrollados. Son 38 países a los que incumbe este protocolo incluyendo a la Unión Europea. Estos países se comprometen en 2020 a reducir las emisiones en un 18% como mínimo con respecto a los niveles de 1990 [2]. En cuanto al Acuerdo de París, tiene el objetivo de limitar el aumento de la temperatura a un máximo de 2°C por encima de la temperatura en tiempos preindustriales. Se pretende conseguir este objetivo mediante la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> [3]. Por ello, se está fomentando el uso de energías renovables, aunque durante años seguirá siendo necesario el uso de combustibles fósiles para la producción de electricidad y como combustible de automóviles [4-6]. Por esta razón, se están estudiando otros tipos de soluciones como la captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> (CCS) [7] y el uso del carbono capturado (CCU) [8]. Uno de los métodos más atractivos para la captura de CO<sub>2</sub> es el llamado “Chilled ammonium” [9] el cual consiste en la absorción de CO<sub>2</sub> en una solución acuosa de amoníaco y la posterior desorción de éste para su almacenamiento. Sin embargo, el coste de la desorción es elevado, por lo que es interesante plantearse otras posibilidades.

Una de las posibilidades más interesantes es el uso del CO<sub>2</sub> como reactivo para la obtención de productos de interés. Por eso, la Unión Europea ha lanzado el plan SET, es decir, el Plan Estratégico de Tecnología Energética, con el objetivo de fomentar el uso de CO<sub>2</sub> como fuente de carbono para la producción de combustibles, productos químicos y como almacenamiento de energía. La finalidad es conseguir un ciclo con cero emisiones de CO<sub>2</sub> [10]. Por todo esto no deberíamos tomar el CO<sub>2</sub> como un residuo, sino como un reactivo. Además, tiene las ventajas de que es muy abundante, el coste es muy bajo y no es tóxico ni inflamable [11].

Existen distintas tecnologías para usar el CO<sub>2</sub> como reactivo y reducir su presencia en la atmósfera, como por ejemplo hidrogenación catalítica, métodos de reducción electroquímicos, fotoquímicos y fotoelectroquímicos, método catalítico usando CO<sub>2</sub> supercrítico, o mediante la síntesis de Fisher-Tropsch [12, 13]. Otra opción, la cual sería ideal, es la conversión de CO<sub>2</sub> en combustible mediante energía solar mediante la conversión fotosintética artificial de CO<sub>2</sub> [14]. Además de los anteriores, uno de los procesos más

desarrollados es la utilización de  $\text{CO}_2$  como reactivo para la producción de policarbonatos mediante la copolimerización de éste con epóxidos [15]. Este procedimiento está cerca de su implementación a nivel industrial. Sin embargo, existen dos problemas importantes en cuanto a la implementación de estos procesos en la industria. El problema económico, ya que estos procesos son poco rentables, y el problema de rendimiento, ya que no se ha conseguido un proceso continuo en el que se obtenga un rendimiento importante [12, 13].

Otro método para la utilización de  $\text{CO}_2$  como reactivo es la hidrogenación de éste para la obtención de ácido fórmico y diferentes formatos. Este método se considera más comercialmente factible [16]. Este trabajo se centra en la hidrogenación catalítica heterogénea de, principalmente, carbamato de amonio, pero también carbonato y bicarbonato de amonio como fuentes de  $\text{CO}_2$ , como compuestos modelo obtenidos durante la captura de  $\text{CO}_2$  en soluciones básicas. Esta reacción se realiza en condiciones hidrotermales, es decir, con alta temperatura y presión. Las condiciones hidrotermales pretenden reproducir los procesos geológicos de formación de compuestos orgánicos de la Tierra, como combustibles fósiles e hidrocarburos, en un tiempo mucho menor al que se producen de forma natural [17]. Además, en este trabajo, para la hidrogenación del  $\text{CO}_2$  se usa como fuente de hidrógeno la propia agua de la solución, ya que el uso de hidrógeno gaseoso además de no ser económicamente rentable, es peligroso de utilizar, transportar y almacenar debido a su inflamabilidad [14]. Además, el hidrógeno formado mediante la reducción del agua usado in-situ es más reactivo que el hidrógeno molecular, ya que este último es más químicamente estable [18, 19]. Para ello es necesario un reactivo reductor. Es habitual la utilización de metales como aluminio, níquel, hierro, magnesio, manganeso, zinc, cobre, estaño o mezclas de algunos de los anteriores, incluso existen publicaciones en las que explican que es posible reducir el  $\text{CO}_2$  con biomasa que tenga proteínas, alcoholes y otros productos orgánicos que sean reductores potenciales [20]. También es posible utilizar otros productos orgánicos como Ji Su y otros [21] que demostraron que es posible con varias biomásas derivadas de alcoholes o polioles. En este caso, será aluminio el metal que se utilizará como agente reductor. Sin embargo, la utilización de biomasa en este proceso es muy interesante, ya que industrialmente existen dos procesos para convertir la biomasa en gas de síntesis. El método de gasificación, el cual requiere gran cantidad de energía y el método de reformado, que, aunque necesita menos energía que el anterior, es bastante mayor que utilizando el proceso estudiado [21]. Como se ha comentado, la reacción es una hidrogenación catalítica heterogénea, por lo que es necesario un catalizador. Los usos habitualmente en esta reacción son metales como paladio, níquel, hierro, platino, rutenio, rodio, cobalto, cobre, cromo, molibdeno. En nuestro caso usamos paladio sobre un soporte de carbono activo.

En la mayoría de la bibliografía encontrada se trabaja principalmente con bicarbonatos inorgánicos, habitualmente los bicarbonatos de sodio y potasio. También es habitual ver estudios que también utilizan, además de los bicarbonatos inorgánicos, sus respectivos carbonatos. Sin embargo, los derivados de amoníaco y de aminas como los carbamatos y los carbonatos son más reactivos que los bicarbonatos y carbonatos inorgánicos [22]. Además, las soluciones acuosas de aminas y amoníaco pueden absorber cantidades mayores de  $\text{CO}_2$  que las disueltas en forma de bicarbonato. La concentración máxima de bicarbonato de sodio en agua es de 1,2M, mientras que la de la etanolamina es de 3,3M [23].

Por todo lo explicado anteriormente, se ha realizado un estudio experimental en el laboratorio en el que se ha reducido los derivados de la absorción de  $\text{CO}_2$  en base de

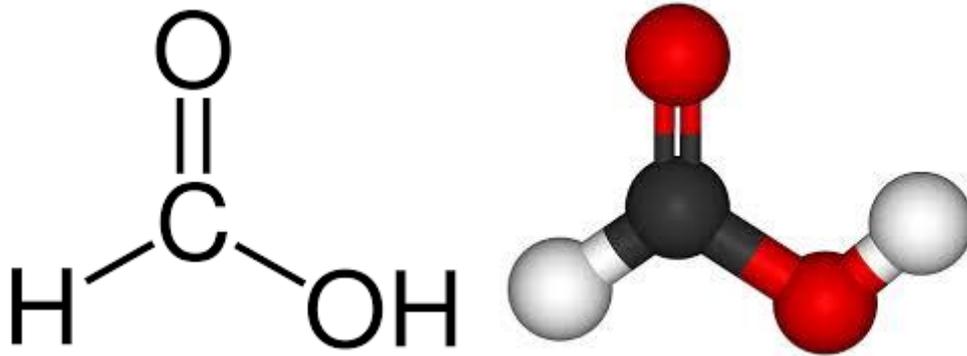
amoníaco, es decir, carbamato, carbonato y bicarbonato de amonio, utilizando la división del agua con aluminio como fuente de hidrógeno y con paladio soportado en carbón activo como catalizador. Esto nos ofrece la posibilidad de utilizar la tecnología CCS de aminas de mayor capacidad de absorción de CO<sub>2</sub> con la búsqueda de productos químicos de valor agregado como el ácido fórmico, el cuál será el objetivo de nuestros experimentos. Además de ácido fórmico, el cual es nuestro producto principal y en el que se basa el experimento, también se obtienen pequeñas cantidades de metano, metanol, ácido acético y ácido láctico entre otros.

## Fundamento teórico

### Ventajas del ácido fórmico

El ácido fórmico, también llamado ácido metanoico, es el ácido carboxílico más simple. Su formulación es HCOOH.

**Figura 3: Formulación y estructura del ácido fórmico.**



El ácido fórmico es un líquido incoloro y soluble en alcohol y agua a temperatura ambiente, por lo que es fácil de transportar y almacenar. Además, es altamente sostenible y renovable y tiene un contenido de hidrógeno relativamente alto (4,4% en peso) [6].

Este ácido es interesante de producir debido a su gran variedad de aplicaciones. Se utiliza como precursor en la producción de medicamentos y en la industria química, como conservante y pesticida en la agricultura y alimentación debido a sus propiedades antibacterianas, como agregado en dietas animales. En la industria se usa principalmente para la industria textil, especialmente en el cuero para la eliminación de pelos y grasas, también se usa como acidificante y coagulante en la elaboración del látex [24, 25].

Incluso existen expectativas de futuro como la sustitución de las baterías de equipos electrónicos por baterías de combustible fabricadas con ácido fórmico.

Asimismo, la aplicación posiblemente más interesante se debe a que tiene potencial para alimentar celdas de combustible para la generación de electricidad y automóviles, por lo que se utiliza como almacén o portador de hidrógeno [26].

El ácido fórmico se puede obtener tanto orgánico como sintético. Hay gran cantidad de procesos industriales de producción de ácido fórmico, a continuación, se explican los más importantes de forma rápida.

- **Hidrólisis de formato de metilo:** Se basa en dos etapas. En la primera etapa el metanol se carbonila con monóxido de carbono para formar formato de metilo y, en

la segunda etapa, este formato de metilo se hidroliza a ácido fórmico y metanol. El metanol se devuelve a la primera etapa. Existen varios procesos industriales con este método de producción, como el proceso Kemira – Leonard, el proceso BASF o el proceso USSR [27].

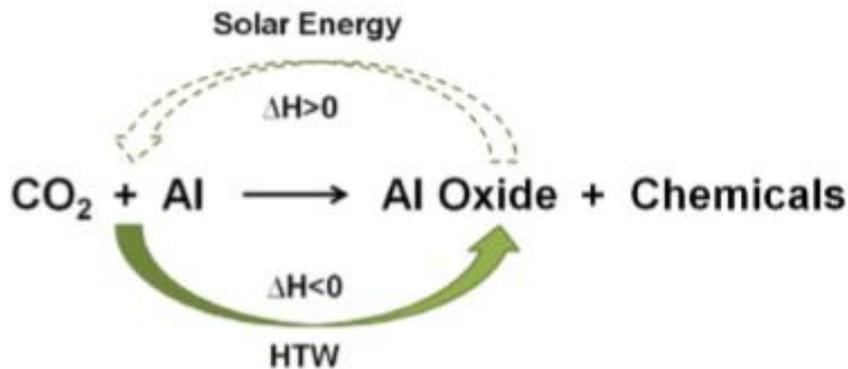
- **Reacción de los formatos con ácidos minerales fuertes:** Este es el primer método de producción comercial de ácido fórmico. El formato de sodio o de calcio reacciona con ácido sulfúrico o nítrico para producir ácido fórmico. Sin embargo, el alto costo de los reactivos dificulta la viabilidad de este método [26].

Existen muchos otros procesos, como la oxidación de hidrocarburos, la hidrólisis de la formamida, la síntesis directa a partir de CO y H<sub>2</sub>O, la conversión catalítica de carbohidratos de base biológica utilizando O<sub>2</sub> o la hidrogenación catalítica de CO<sub>2</sub> [26, 27].

### Ventajas del uso de aluminio

El hierro ha demostrado potencial de disociación del agua para la hidrogenación de CO<sub>2</sub>, pero su rendimiento es bajo. El zinc presenta una reducción excelente para reducir el CO<sub>2</sub>, pero es escaso en la tierra. El aluminio, además de ser el metal más abundante en la corteza terrestre, tiene una excelente capacidad de reducción para desplazar el hidrógeno del agua. Esto podría significar un método nuevo y fácil para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> basado en la abundante reducción de metales. Además, el óxido de aluminio se puede reducir de nuevo a aluminio utilizando energía solar concentrada [14].

**Figura 4: Reacción de oxidación del aluminio y reducción del óxido de aluminio.**



El hidrógeno gaseoso es mejor opción debido a que aumentando la presión aumenta significativamente el rendimiento, aunque éste es menos reactivo que el hidrógeno producido por radicales mediante la oxidación del aluminio con el agua de la solución. Sin embargo, aumentando la presión de hidrógeno gaseoso existe un máximo de rendimiento debido a dos opciones, la desactivación del catalizador a través de la reducción de hidrógeno a un estado inactivo seguido de una lenta oxidación y la saturación de la superficie del catalizador [29, 30].

Dada la poca rentabilidad económica y la peligrosidad de trabajar y almacenar hidrógeno debido a su inflamabilidad, estudiamos la posibilidad de utilizar estos metales para la liberación de hidrógeno mediante la oxidación del metal por parte del agua de la solución del reactivo. Varias fuentes han reportado que metales como el zinc y el aluminio han

presentado los mayores rendimientos [14, 31]. Dado que anteriormente en el laboratorio se ha trabajado con zinc, nuestros experimentos se han realizado con aluminio.

Por otra parte, no usamos níquel dado que genera principalmente metano, debido a su efecto hidrogenante, y nuestro objetivo es la obtención de ácido fórmico. Sin embargo, con níquel se obtiene ácido fórmico de forma selectiva con carbonato de potasio como reactivo [12].

Además, trabajaremos con exceso de aluminio, ya que éste promueve la formación de ácido fórmico frente al de ácido acético [30].

### Ventajas del uso de paladio

En los experimentos realizados se ha trabajado con catalizador de paladio sobre un soporte de carbón activo. Habitualmente con un 5% en peso de impregnación de paladio sobre el carbón activo, pero también se han realizado experimentos con 10% en peso e incluso con carbón activo, es decir, sin paladio.

El hidrógeno y la fuente de CO<sub>2</sub> son absorbidos por el catalizador en su superficie. Ambos reaccionan en la superficie de éste para formar el formato. En la superficie del catalizador también se forman el metano y el ácido acético. El metano se forma por hidrogenación del ácido fórmico y el ácido acético por reacción del ácido fórmico y el metanol [24, 29].

Se sabe que el ácido fórmico o formato se puede descomponer fácilmente en H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> con catalizador de Pd/C, especialmente a presiones bajas y temperaturas altas [21], sin embargo, gran cantidad de bibliografía afirma que este catalizador es el más idóneo para esta reacción como voy a explicar a continuación.

Con níquel, el ácido fórmico es reducido a metano ya que el ácido fórmico es intermedio de reacción del metano [12]. Además, el níquel, al igual que el platino y el rutenio fallan en condiciones en las que el paladio es activo y el rodio tiene menos actividad que el paladio [32].

H. Zhong y otros [30] determinaron mediante análisis termogravimétrico la estabilidad térmica del catalizador de paladio sobre un soporte de carbono que es estable hasta al menos 300°C.

### Proceso “Chilled Ammonium”

El proceso Chilled Ammonium consiste en la absorción de CO<sub>2</sub> a baja temperatura. El calor de absorción del CO<sub>2</sub> del amoníaco es significativamente menor que para las aminas. Además, los problemas de degradación pueden ser evitados. Se forma carbamato, carbonato y bicarbonato de amonio en la absorción. Además, presenta la ventaja de disminuir el deslizamiento de amoníaco en el absorbente y disminuye el volumen del gas de combustión. Este proceso permite la precipitación de gran cantidad de carbonato [33].

El proceso fue patentado por Eli Gal en 2006. Consiste en varios pasos:

1. La temperatura de trabajo debe ser de entre 0 y 20°C, preferiblemente de entre 0 y 10°C, por lo que es necesario enfriar los gases de combustión.
2. El gas ingresa al subsistema de captura y regeneración de CO<sub>2</sub>. Este sistema consiste en columnas de absorción y desorción. El gas de combustión entra por la parte inferior de la torre y el gas compuesto principalmente por agua, amoníaco y CO<sub>2</sub> entra por la parte superior. La fracción másica de amoníaco en el solvente es de aproximadamente un 28% en

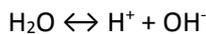
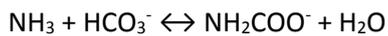
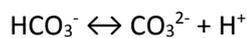
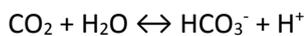
peso. Se trabaja con una presión cercana a la presión atmosférica. Habitualmente, este proceso puede absorber entre 0,33 y 0,67 moles de CO<sub>2</sub> por cada mol de NH<sub>3</sub>. Más de 90% del CO<sub>2</sub> de los gases de combustión puede ser capturado. El gas tratado contiene nitrógeno, oxígeno y una pequeña concentración de CO<sub>2</sub>. La salida inferior de la torre puede ser líquida o sólida. Su carga de CO<sub>2</sub> es de entre 0,5 y 1 mol de CO<sub>2</sub> por cada mol de NH<sub>3</sub>, preferiblemente de entre 0,67 y 1 en las mismas unidades. Se puede reciclar en el absorbedor para incrementar la concentración de CO<sub>2</sub>.

- Este gas es presurizado, bombeado, calentado y enviado al desorbedor. La temperatura de trabajo es de 50 y 200°C, preferiblemente de entre 100 y 150°C y a una presión de entre 2 y 136 atm. Las condiciones hacen que el CO<sub>2</sub> se evapore y deje la torre por la parte superior, relativamente limpio y con alta presión.

Además, existen precipitaciones en el absorbedor y la formación de bicarbonato de amonio desde el carbonato de amonio presente en el flujo de vapor con bajo CO<sub>2</sub> en el proceso de absorción [34].

Este proceso es el utilizado por la empresa Alstom, sin embargo, existe otro proceso con el mismo objetivo utilizado por la empresa RIST (Research Institute of Industrial Science and Technology, Republic of Korea).

En el proceso de RIST, los experimentos de absorción de CO<sub>2</sub> se realizaron en un reactor por lotes con una solución de amoníaco al 7% en peso y una mezcla de gases al 20% de volumen de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> que se suministró en la solución de amoníaco. La reacción de adsorción de CO<sub>2</sub> en solución de amoníaco se puede describir con las siguientes ecuaciones. Por orden son la disociación de amoníaco, la formación de bicarbonato, de carbonato y carbamato de amonio y la autoprotólisis del agua.



La cantidad de la formación de cada uno de los tipos de sal/ion de amonio depende de las condiciones de operación. En las primeras etapas predomina el carbamato debido al exceso de amoníaco y, en contraste, el bicarbonato predomina en la etapa final, cuando la mayor parte del amoníaco reaccionó con CO<sub>2</sub>. En ausencia de amoníaco libre, se forma bicarbonato a partir del carbamato y CO<sub>2</sub>. La concentración de carbonato fue menor que la del carbamato durante todo el proceso.

RIST ha estado utilizando el proceso de captura de CO<sub>2</sub> en solución de amoníaco desde 2009 para el gas de alto horno en la industria de fabricación de hierro en el que el gas de combustión se compone de un 20-23% de CO<sub>2</sub>, 25% de CO e impurezas menores como SO<sub>x</sub> y H<sub>2</sub>S [35].

Sin embargo, el proceso de desorción de CO<sub>2</sub> conlleva un gran gasto energético, por eso es interesante la posibilidad de trabajar con los productos de la torre de absorción para la utilización del CO<sub>2</sub> como reactivo para la obtención de productos de alto valor añadido como el ácido fórmico [34].

## Método experimental

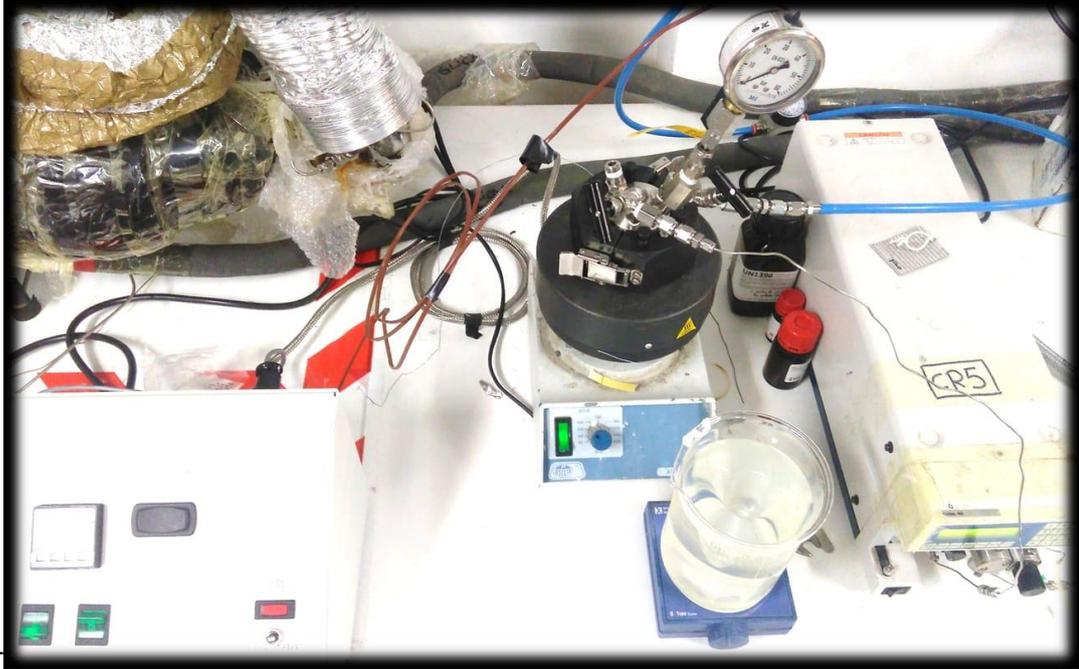
### Material

Usamos los siguientes reactivos como fuente de CO<sub>2</sub>, carbamato de amonio (AC) (99%), carbonato de amonio (ACA) ( $\geq 30.0\%$  base de NH<sub>3</sub>), bicarbonato de amonio (AB) ( $\geq 99.0\%$ ), bicarbonato de sodio (SB) (100%) y agua tipo II como diluyente. El catalizador usado es polvo de Pd/C comercial (cargado con 5 and 10 wt%). Fino polvo de aluminio (Al) ( $< 5\mu\text{m}$ , 99.5%) es usado como metal reductor. El aluminio fue comprado en Panreac, el BS en COFARCAS-Spain y el resto de los reactivos son comprados en Sigma Aldrich. Ninguno de estos reactivos fue pretratado antes de la reacción.

### Experimentos catalíticos

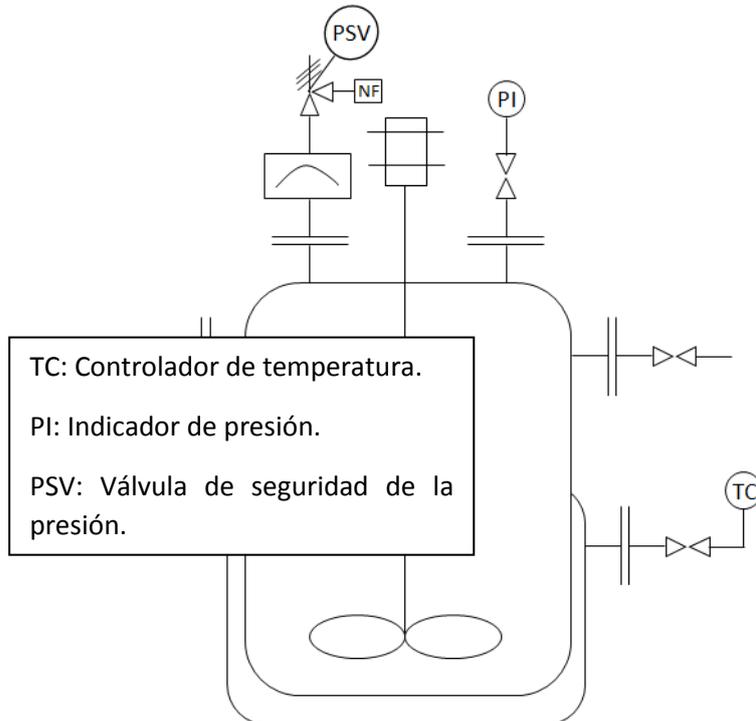
Se estudió cual era el comportamiento de derivados obtenidos después de la captura de CO<sub>2</sub> en condiciones hidrotermales para la producción de ácido fórmico. Para ello se utilizó un reactor Parr equipado con un termopar con una medida máxima de temperatura de 325°C, con dos válvulas, utilizadas una de entrada y otra de salida de gases para eliminar la atmósfera de aire inicial, con agitación magnética y con un manómetro con una medida de presión máxima de 60 bares. También tiene un sistema de sellado mediante tornillos y una resistencia eléctrica para poder calentar el reactor. En la foto siguiente se pueden observar los elementos descritos:

Figura 5: Reactor utilizado.



El diagrama del reactor utilizado en estos experimentos está representado en la siguiente figura:

Figura 6: Diagrama del reactor utilizado.



Además, se utilizó bicarbonato de sodio como punto de referencia, ya que este reactivo se usa frecuentemente como fuente de CO<sub>2</sub>. Para intentar observar el efecto que tienen distintas variables sobre la reacción de carbamato de amonio como fuente de CO<sub>2</sub> para la obtención de ácido fórmico se han realizado varios ensayos, variando la temperatura entre 120-300°C, la relación molar de aluminio entre 3-6, el tiempo entre 0,5-5h y el porcentaje de peso de catalizador entre 0-60%, incluso variando el porcentaje de carga de Pd sobre el carbón activo entre 0-10%. La concentración de carbamato de amonio de la disolución de nuestros ensayos varía entre 0,5-2 M. Todas estas variaciones se realizaron en la mayoría de las veces individualmente alrededor de un punto central, el cual tiene las siguientes variables: temperatura de 120°C, relación molar de aluminio de 6 con respecto a la fuente de CO<sub>2</sub>, tiempo de 2 horas, porcentaje de peso de catalizador de 15% con un 5% de impregnación de Pd en el carbón activo, concentración de carbamato de 0,5 M en la solución y con un porcentaje de llenado del reactor Parr del 70%. La variable de la frecuencia de agitación se fijó en 500 rpm para todos los experimentos, garantizando así homogenización de fases dentro del reactor. Los experimentos se han llevado a cabo en un reactor de acero inoxidable Parr (Series 4590 Micro Stirred Reactors of 25ml) de 25 ml de volumen, en presión autogénica, con una rampa de calentamiento de aproximadamente 14°C/min. Para realizar los experimentos se añade el agua tipo II deseada en el reactor, se pesan todos los sólidos que se van a añadir al reactor (fuente de CO<sub>2</sub>, aluminio y catalizados Pd/C) y se añaden en ese mismo orden. Posteriormente se homogeneiza la solución mediante agitación, se sella el reactor y se pasa un flujo de nitrógeno durante 5 minutos a través del reactor para eliminar el aire existente tras el sellado. Tras la reacción el reactor se sumerge en un baño de agua fría con agitación para bajar su temperatura rápidamente. La muestra líquida se recoge y se filtra mediante un filtro de 0,22 μm y el sólido es almacenado en una cámara inerte para evitar su oxidación. La fase gaseosa fue recolectada en bolsas Tedlar, y analizada por cromatografía gaseosa con detector de conductividad térmica. También se ensayaron carbonato y bicarbonato de amonio y bicarbonato de sodio para valorar su reactividad para la formación de ácido fórmico en las condiciones del punto central y algún otro caso como a 250°C. Además, el carbonato de amonio se evaluó también variando su pH fijándolo en 8, 10 y 12, siendo su pH habitual cercano al 9,1. Las variables de interés de estas reacciones son el rendimiento y selectividad basadas en el ácido fórmico y la conversión de la fuente de CO<sub>2</sub>. También se evaluó la reutilización del polvo de aluminio y de Pd/C mediante reacciones sucesivas del punto central utilizando carbamato de amonio. La mezcla de sólidos se secó en el reactor conectándolo a una bomba de vacío por la que pasaba nitrógeno a 50°C durante 30 minutos.

Para los experimentos en los que se varió el pH para ver el comportamiento de la reacción en función de éste, se utilizó ácido clorhídrico de concentración 2M para aumentar la acidez y una solución de NaOH en agua tipo II de concentración 4M para aumentar la basicidad. Para medir el pH se realizó mediante un pHmetro y dos soluciones patrón, una de pH 7 para calibrar el set point y otra de pH 4 para calibrar la recta de calibrado. Una vez calibrada la recta ya se podrían realizar las medidas necesarias de las soluciones de reactivos.

Por último, para los experimentos de reutilización de sólidos se realizaron con y sin lavado, por lo que se realizaron dos procedimientos diferentes. Para la reutilización sin lavado se recuperó la mayor cantidad posible de líquido sin pérdida de sólidos, después se seca durante una hora en el mismo reactor a vacío con ayuda de una bomba, con un flujo de nitrógeno para evitar la oxidación y a 55°C. El procedimiento de secado de la reutilización con lavado se realizó mediante la filtración del líquido en su recuperación, en dicho filtro se

depositaban todos los sólidos existentes en el reactor y eran filtrados a vacío mediante un sistema Büchner-Kitasato, en el cual se realizaban 3 lavados. Tras los lavados se secaban durante media hora en un horno a vacío con una presión absoluta de 0.6 bar y a 45°C y posteriormente durante otra media hora en el reactor a vacío utilizando la bomba de vacío y con un flujo de nitrógeno a 55°C, es decir, como en el procedimiento sin lavado.

### Análisis de productos

Las muestras líquidas se analizan mediante HPLC (Waters, Alliance separation module e2695) usando una columna Aminex 87H (Bio-Rad) con detector de índice de refracción (Waters, 2414 module). La fase móvil es 5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con un flujo de 0,6 ml/min. La temperatura de la columna y del detector son 60 °C y 30 °C respectivamente. El rendimiento y la selectividad del ácido fórmico y la conversión de la fuente de CO<sub>2</sub> se calculan mediante las siguientes ecuaciones:

$$YFA = \frac{C_{fa,f}}{C_{cs,i}}$$

$$XCS = \frac{C_{cs,f} - C_{cs,i}}{C_{cs,i}}$$

$$SFA = \frac{YFA}{XCS}$$

Siendo  $C_{fa,f}$  la concentración molar del ácido fórmico tras la reacción,  $C_{cs,i}$  la concentración inicial de la fuente de CO<sub>2</sub> antes de comenzar la reacción.  $C_{cs,f}$  es la concentración final de la fuente de CO<sub>2</sub>.

Para medir la cantidad de H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> presente en la fase gaseosa de la reacción se recogió la salida de gases en una bolsa inerte. Para analizarlo se utilizó un Bruker 430 GC-TCD (Palo Alto, USA) equipado con un CP-Molsieve 5<sup>a</sup> (15 m x 0,53 mm x 15 μm) y una columna CP-Pora BOND Q (25 m x 0,53 mm x 15 μm). Las temperaturas del inyector, del detector y del horno se mantuvieron en 150°C, 175°C y 40°C respectivamente. El gas portador utilizado fue helio con un flujo de 13,7 cm<sup>3</sup>/min.

### Caracterización de sólidos

Las muestras sólidas se secaron en un horno a vacío durante la noche a 45°C con el objetivo de eliminar el líquido restante. Las muestras se analizaron mediante difracción de rayos X (XRD) usando un equipo BRUKER D8 DISCOVER A25, con un generador de 3kW, un tubo de cerámica cuff FFF tipo 2,2kW, un detector LynxEye, operando a 40 Kv y 30 mA, para poder determinar las especies oxidadas en la muestra sólida después de la reacción. La base de datos usada para identificar las fases fue la PDF-2 Released 2013 (ICDD).. La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se realizó para determinar los posibles cambios en el tamaño de partícula y la forma del catalizador Pd/C después del hidrotreamiento. Para eso las muestras se dispersaron por ultrasonidos en agua-MiliQ y se suspendieron en una rejilla de cobre antes del análisis en un equipo JEOL JEM-1011 HR (JEOL, Tokio, Japón) a 100kV.

## Discusión de resultados

### Resultados del análisis de muestras líquidas

Para los análisis de muestras líquidas se calculó el error estándar de las variables rendimiento, selectividad y conversión a partir de 6 muestras realizadas en las condiciones del punto central. El error obtenido para estas 3 variables es de 1%, 3% y 5% respectivamente.

El cálculo se ha realizado calculando, para cada una de las variables, la desviación estándar (S) a partir de la siguiente fórmula:

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

Siendo x la variable en cuestión,  $\bar{x}$  la media muestral, y n=6 ya que es el número de experimentos de la muestra.

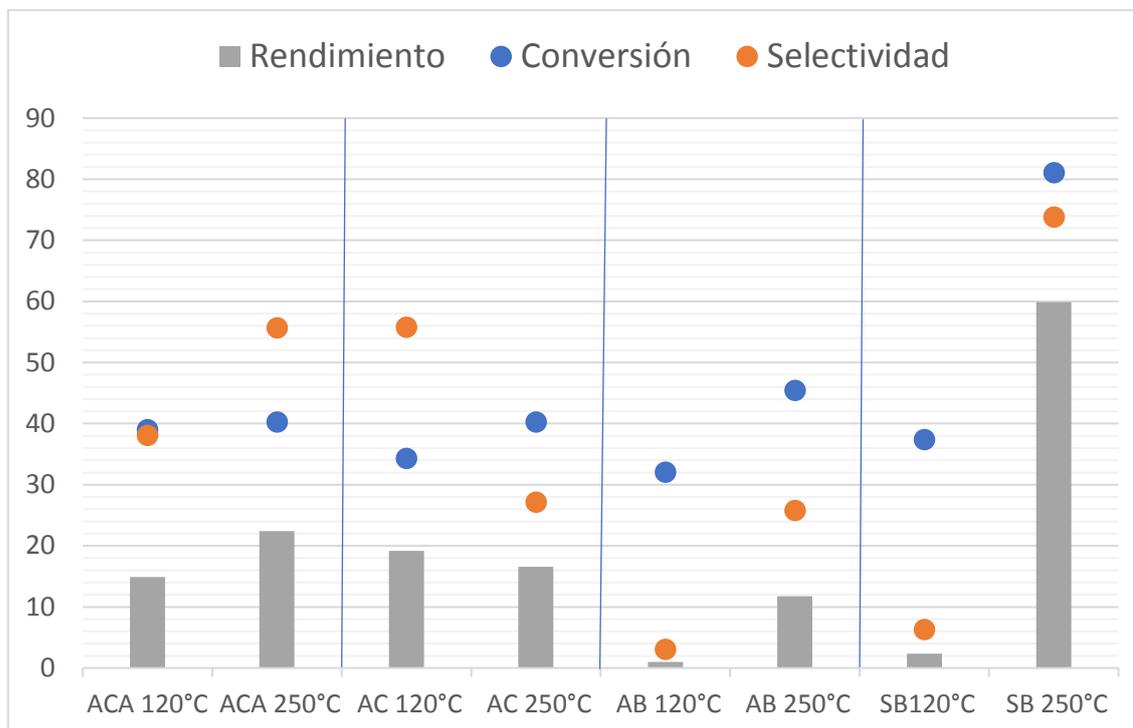
Una vez obtenida la desviación estándar podemos obtener el error estándar ( $S_x$ ) a partir de la fórmula:

$$S_x = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

Comparación de carbamato, carbonato y bicarbonato de amonio y bicarbonato de sodio como fuentes de CO<sub>2</sub>

Como se ha explicado en la introducción, nuestros principales reactivos son el carbamato de amonio seguido del carbonato y bicarbonato de amonio. La utilización, también, de bicarbonato de sodio en ciertas condiciones se realiza para poder comparar nuestros reactivos con un reactivo muy estudiado por los investigadores en el pasado para realizar la conversión hidrotermal de CO<sub>2</sub> mediante la absorción de éste en NaOH. Como ya se ha comentado anteriormente, la temperatura del punto central a partir del cual variamos ciertas condiciones es de 120°C, sin embargo, en varias publicaciones afirman que es necesaria una temperatura bastante mayor para que la reacción de bicarbonato de sodio tenga un rendimiento significativo [22, 24, 30]. Por esta razón hemos realizado las reacciones con los cuatro reactivos a 120°C y 250°C, para poder compararlas en función de la temperatura y poder comparar individualmente cómo varía en función de la temperatura.

**Figura 7: Comparación de conversión, selectividad y rendimiento de los reactivos usados como fuente de CO<sub>2</sub> en función de la temperatura.**



Como se puede observar, la premisa expuesta anteriormente de que el bicarbonato de sodio (SB) necesita una temperatura elevada para obtener un rendimiento importante se confirma, y además podemos observar que el bicarbonato de amonio (AB) se comporta de manera similar al bicarbonato de sodio, ya que, aumentan tanto conversión como selectividad y por tanto, también el rendimiento, al aumentar la temperatura. Sin embargo, su conversión, selectividad y rendimiento es inferior al del bicarbonato de sodio. Como se observa en la gráfica el rendimiento baja de un 59,87% del bicarbonato de sodio a un 11,75% del bicarbonato de amonio.

Sin embargo, el carbamato y carbonato de amonio no se comportan de manera similar a los bicarbonatos. A diferencia de éstos, ambos reaccionan de forma significativa a una temperatura de 120°C, además de tener una conversión y selectividad muy parecida. El rendimiento final de cada uno es de 14,9% para el carbonato de amonio (ACA) y de 16,8% para el carbamato de amonio (AC). En cambio, al aumentar la temperatura a 250°C el carbonato mejora su rendimiento, ya que mejora su selectividad, pero en el caso del carbamato disminuye el rendimiento, ya que aunque se incrementa la conversión disminuye en mayor medida la selectividad.

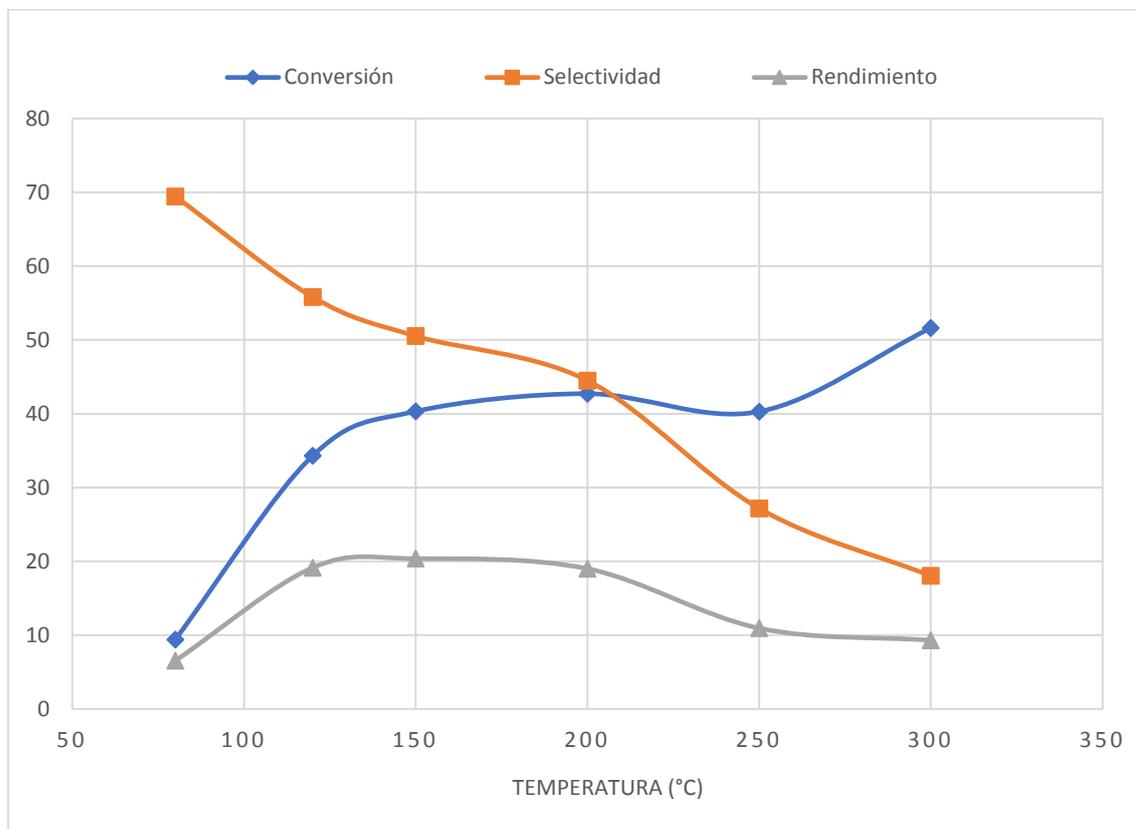
La razón por la que el bicarbonato de amonio tiene un rendimiento menor que los bicarbonatos inorgánicos con los que se ha trabajado habitualmente en la bibliografía, como, por ejemplo, el bicarbonato de sodio, se debe a que el formato de amonio tiene más facilidad para descomponerse en NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>. [24].

#### Influencia de la temperatura y el tiempo de reacción

Para estudiar el comportamiento del carbamato de amonio en función de la temperatura se ha realizado la reacción con las mismas condiciones, las del punto central, a excepción de

la temperatura, que se ha variado a los valores de 80°C, 150°C, 250°C y 300°C, además del valor del punto central de 120°C.

**Figura 8: Influencia de la temperatura en la conversión, selectividad y el rendimiento del carbamato de amonio.**



Con el aumento de la temperatura hay una tendencia clara en cuanto a la conversión y la selectividad. Como se observa en la gráfica, la conversión aumenta significativamente al aumentar la temperatura entre 80°C y 150°C y se mantiene relativamente estable hasta los 250°C. Después de los 250° vuelve a aumentar de forma significativa. Sin embargo, la selectividad disminuye incluso más significativamente de lo que aumenta la conversión con el aumento de la temperatura. Esto provoca un máximo en el rendimiento a 150°C de 20,37%, sin embargo, este máximo es estable entre 120°C que proporciona un rendimiento de 19,15% y 200°C cuyo rendimiento es de 19,01%.

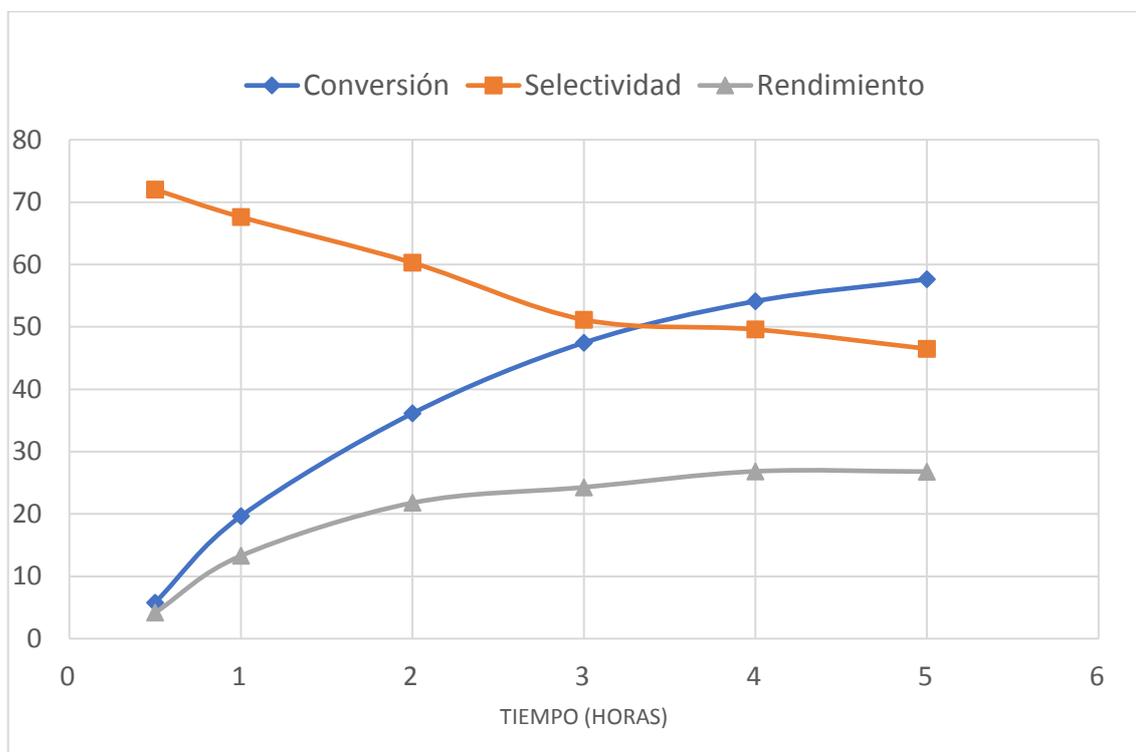
El comportamiento del aumento del rendimiento con el aumento de la temperatura ha sido confirmado en numerosas publicaciones [13, 14, 20, 24, 30].

Además en la publicación de G. Yao y otros [14] presentan un rendimiento máximo a 325°C después del cual el rendimiento baja de forma importante debido, probablemente, al aumento de la velocidad de descomposición de AF. Ji Su y otros [21] también afirman en su publicación que, al igual que ocurre en los experimentos realizados, el rendimiento aumenta con la temperatura hasta un máximo por encima del cual disminuye el rendimiento.

Al igual que con la temperatura, con el tiempo se ha realizado el mismo procedimiento para ver la influencia de éste. Se ha tomado el punto central de la reacción y se ha variado

solamente el tiempo de reacción. Además de las 2 horas de reacción del punto central, se ha llevado a cabo esta reacción durante 0,5, 1, 3, 4 y 5 horas.

**Figura 9: Influencia del tiempo en la conversión, selectividad y el rendimiento del carbamato de amonio.**



Como vemos en la gráfica, la tendencia de la conversión es que aumenta al aumentar el tiempo de reacción, sin embargo, la selectividad de la reacción disminuye cuando aumentamos dicho tiempo. Por el contrario, el rendimiento aumenta rápidamente al aumentar el tiempo hasta las 4 horas de reacción. Aumentando el tiempo por encima de 4 horas también aumenta el rendimiento, pero no es significativo, por lo que, si se desea implantar este proceso en un proceso continuo podría ser interesante empezar a realizar el estudio de éste estableciendo el tiempo de residencia en 4 horas, ya que el rendimiento no varía demasiado y la selectividad es significativamente mayor que a tiempos mayores, por lo que, si se puede recuperar el reactivo, el gasto de éste en el proceso continuo sería mucho menor.

Varias fuentes confirman el comportamiento del rendimiento respecto del tiempo obtenido en estos experimentos [13, 14, 20, 30].

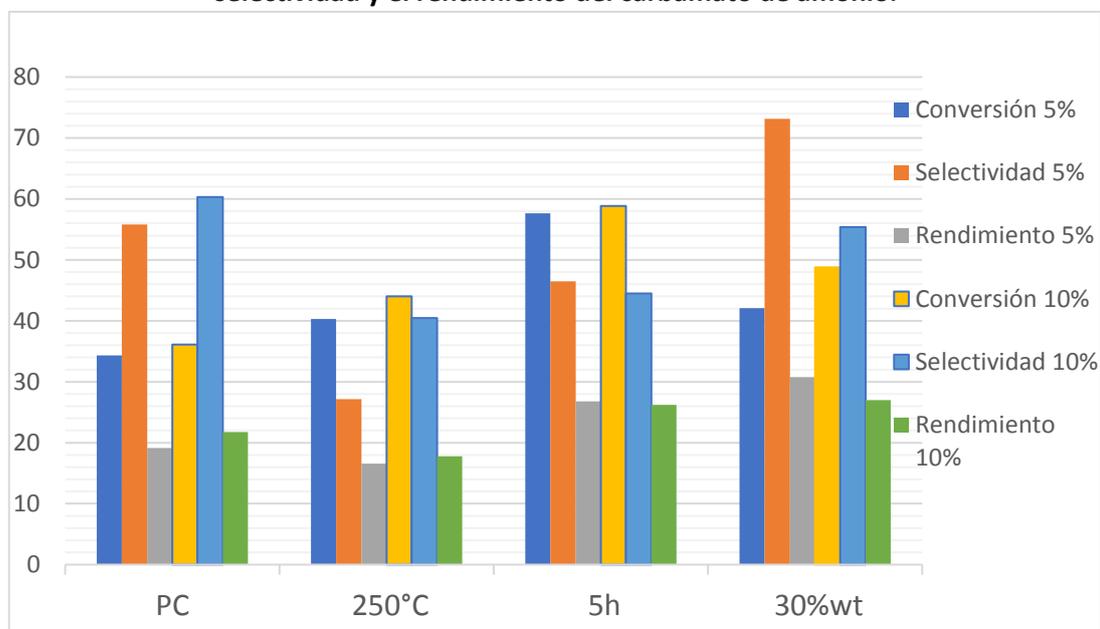
Ji Su y otros [21] confirma el comportamiento obtenido en los experimentos realizados. En su publicación, con un proceso similar, afirma que el rendimiento aumenta al aumentar el tiempo, pero llega un punto en el que al aumentar el tiempo el rendimiento se mantiene estable, a partir de 9 horas.

#### Influencia de la carga de paladio en el proceso

También se ha estudiado la influencia de la impregnación de paladio en el carbón activo para ver cómo se comportan las variables de la reacción del carbamato de amonio en función de esta impregnación. Para ello se han realizado experimentos con catalizador con un 10% de impregnación de paladio en el punto central (PC) y cambiando las siguientes variables

individualmente: temperatura a 250°C, tiempo a 5 horas y la cantidad de catalizador añadida al reactor a 30% en peso. Además, se ha experimentado para el punto central con 0% de impregnación, es decir, solamente carbón activo en polvo como catalizador. Dado su bajo rendimiento, explicado más adelante, no se realizaron más experimentos que el punto central con carbón activo como catalizador.

**Figura 10: Influencia de la carga de paladio en el catalizador en la conversión, selectividad y el rendimiento del carbamato de amonio.**



Observamos que la conversión se mantiene más o menos constante para ambos catalizadores, aunque es un poco más baja para el catalizador con un 5% de impregnación de Pd, sin embargo, la selectividad varía algo más. Para el punto central y para la reacción de 5 horas son muy parecidos, para la reacción a 250°C la selectividad con el catalizador de 10% de impregnación de Pd aumenta en un 13,26% pero para la reacción con una carga de un 30% en peso de catalizador, se obtiene mejor selectividad con el catalizador de 5% de impregnación, aumentando la selectividad en un 17,76%. A pesar de estas diferencias los rendimientos son realmente parecidos para ambos catalizadores por lo que podemos suponer que este parámetro no es determinante en la velocidad de reacción. Sin embargo, para implementar la reacción en un proceso continuo sería interesante utilizar el catalizador con un 10% de impregnación de Pd, ya que, se esperaría que una pequeña parte de éste se oxide con el agua y tendría mayor vida útil que el catalizador con un 5% de carga.

Además de este estudio, también se realizó el experimento con un 0% de carga de Pd para el punto central, es decir, con carbón activo como catalizador, como se comentó anteriormente. El resultado de este experimento fue de un 31,3% de conversión, pero solamente un 5,5% de selectividad. Por lo tanto, el rendimiento fue solamente de 1,7% y podemos afirmar que, aunque entre 5% y 10% no hay una diferencia significativa en el resultado de la reacción, sí que es necesario el paladio para el buen funcionamiento de la reacción.

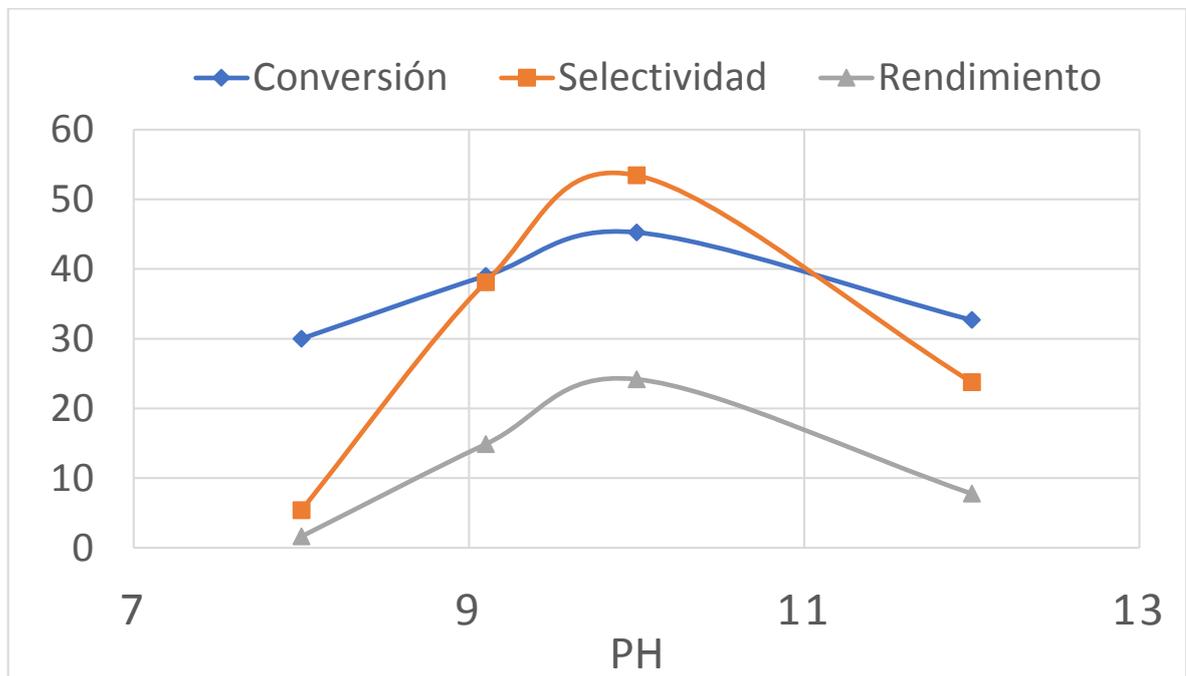
Esto no concuerda con la publicación de H. Zhong y otros [30], en la que afirma que, añadiendo solamente el soporte de carbón activo a la reacción con bicarbonato de sodio como fuente de CO<sub>2</sub>, no se forma ácido acético, pero sí ácido fórmico con un rendimiento del

60%, lo que sugiere que el aluminio tiene la capacidad de reducir el  $\text{HCO}_3^-$  a formiato. Sin embargo, en nuestra experiencia con carbamato no es posible obtener ácido fórmico en ausencia del catalizador, lo que indica que el catión  $\text{Na}^+$  tiene un papel de promoción de la reducción del  $\text{HCO}_3^-$ .

#### Influencia del valor de pH de la solución

Otro de los parámetros que se ha estudiado para ver cómo varía en función de éste la reacción de carbamato de amonio, es el pH. Para ello se ha valorado el pH de la solución del punto central, la cual es aproximadamente de 9,1. Se quiso realizar el estudio con valores de pH de 6, 8, 10 y 12. Para ello se utilizó ácido clorhídrico de concentración 2M para aumentar la acidez y una solución de NaOH en agua tipo II y de concentración 4M para aumentar la basicidad. Finalmente, no se pudo realizar la reacción con un valor de pH de 6, ya que cuando el pH estaba cercano a 8 se podía observar burbujeo, por lo que supusimos que el reactivo se estaba desorbiendo. Por esta razón sólo se realizaron los experimentos con valor de pH de 8, 10 y 12, tomando previamente a la reacción una muestra de la mezcla de reacción para analizar y observar si realmente el reactivo se desorbe variando el pH. Como suponíamos, después de analizar estas mezclas previas a la reacción podemos afirmar que el reactivo se desorbe, ya que obtenemos una concentración inicial de 0,41M para pH 8, de 0,47M para pH 10 y 0,43M para pH 12, cuando la concentración inicial a la que cargamos el reactor es de 0,5M. Los resultados de este experimento son los siguientes:

**Figura 11: Influencia del valor del pH de la solución en la conversión, selectividad y el rendimiento del carbamato de amonio.**



Podemos observar que existe un máximo tanto para la conversión como para la selectividad y por tanto también para el rendimiento en un valor de pH cercano al 9,8. Estos datos concuerdan con los publicados por H. Takahashi y otros [12], publicación en la que afirman que ella selectividad de ácido fórmico aumenta en solución básica.

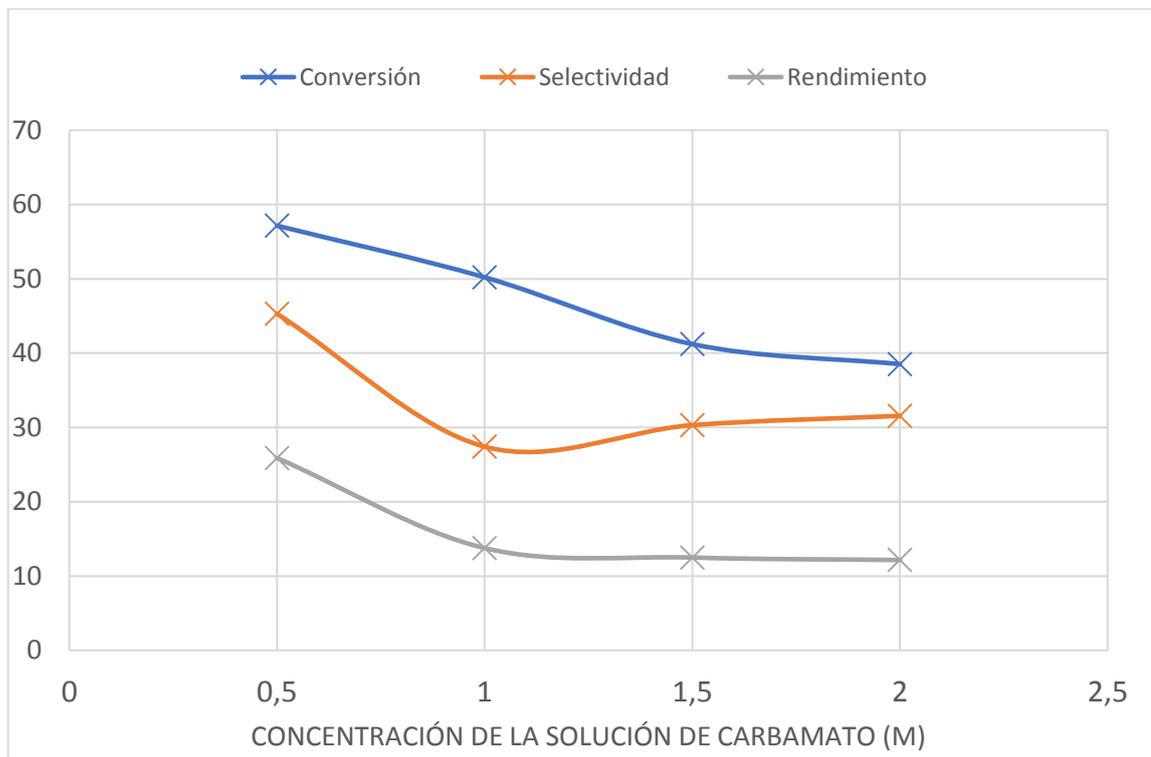
### Influencia de la cantidad de carbamato de amonio añadido al reactor

Este experimento se ha realizado en un segundo reactor de 29 ml similar al utilizado en el resto de los experimentos, con control de temperatura, indicador de presión, válvulas de admisión y descarga y agitación magnética. Se utilizó este reactor porque el reactor habitual tenía dificultades en la agitación debido a la gran cantidad de sólidos que había que añadir al aumentar la cantidad de carbamato. Dado que se ha realizado en otro reactor, los datos obtenidos para el punto central, es decir, 0,5M y para 1M no son los mismos que los expresados en el resto del trabajo. En cuanto a la reacción en dicho reactor, no se ha podido cuantificar la velocidad de agitación, aunque para todas las reacciones de este experimento ha sido la misma y se ha intentado que sea cercana a 500 rpm, que es la velocidad de trabajo con la que se trabajaba en el reactor Parr de 25 ml.

En cuanto al experimento se ha estudiado la variación de la conversión, selectividad y rendimiento de la reacción variando la concentración de carbamato y por tanto la cantidad de catalizador y aluminio añadido, ya que el catalizador se añade en un 15% en peso respecto del carbamato de amonio y el aluminio con una relación molar de 6:1 moles de aluminio respecto los moles de carbamato.

Los resultados obtenidos de este experimento son los siguientes:

**Figura 12: Influencia de la concentración de la solución en la conversión, selectividad y el rendimiento del carbamato de amonio.**



Como se puede observar, la conversión disminuye con el aumento de la concentración y la selectividad disminuye de forma importante de 0,5M a 1M y se mantiene en torno al 30% con concentraciones mayores a 1M. Dado este comportamiento, el rendimiento disminuye con el aumento de la concentración. Sin embargo, la concentración de carbamato en la solución final es mayor cuanto mayor concentración inicial tiene la solución de carbamato,

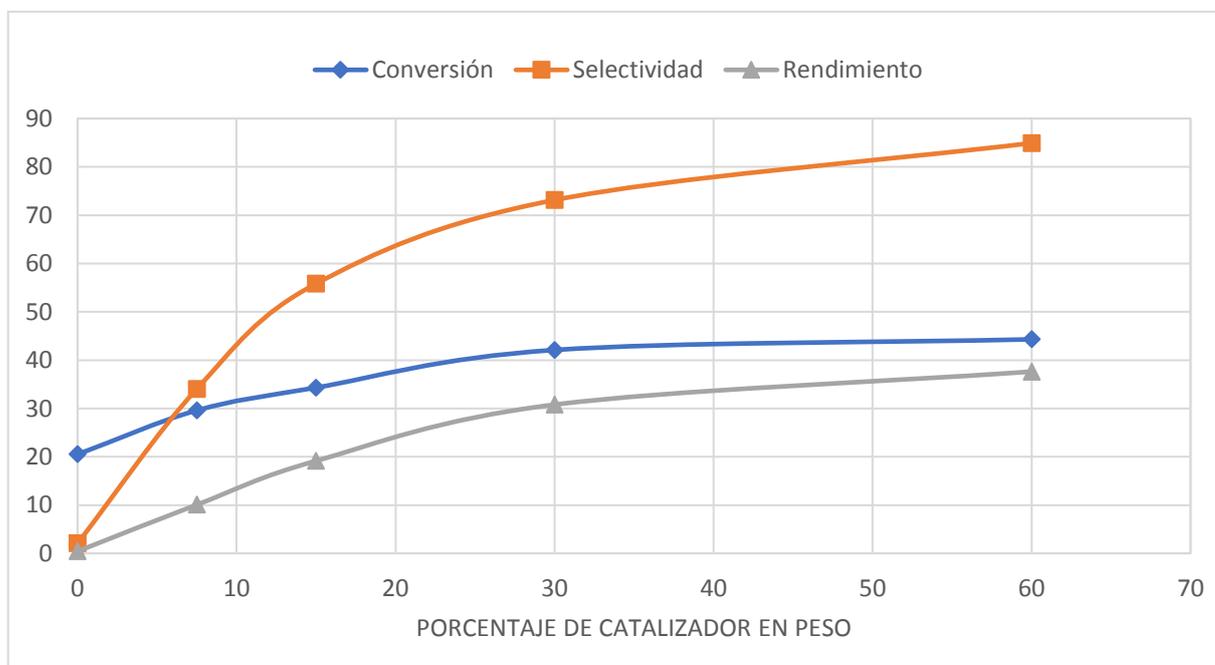
aun disminuyendo el rendimiento de la reacción debido al aumento de la concentración inicial de carbamato.

Y. Zhu y otros [20] confirman este comportamiento en sus experimentos con bicarbonato de sodio, en dicha publicación, al aumentar la concentración de la solución de bicarbonato de sodio, aumenta la cantidad de ácido fórmico, pero disminuye el rendimiento de la reacción. G. Yao y otros [14], también afirman que al aumentar la concentración de la solución de bicarbonato de sodio disminuye el rendimiento de la reacción.

#### Influencia de la cantidad de catalizador añadida al reactor

Para estudiar la influencia de la cantidad de catalizador que añadimos en el reactor se ha realizado además de con un 15% en peso de catalizador respecto del peso de carbamato de amonio, con un porcentaje de 0%, 7,5%, 30% y 60%. La carga de paladio en este catalizador es el utilizado para el punto central, es decir, un 5% de peso en paladio. Los resultados obtenidos de este estudio son los siguientes:

**Figura 13: Influencia de la cantidad de catalizador añadida al reactor en la conversión, selectividad y el rendimiento del carbamato de amonio.**



Como se puede observar la conversión aumenta desde un porcentaje en peso de 0% hasta un 30%, al aumentar la cantidad de catalizador por encima de 30% en peso, la conversión se mantiene constante. Sin embargo, la selectividad aumenta de forma significativa cuanto más aumenta dicha cantidad. Por lo que el rendimiento, aunque en menor medida, también aumenta al aumentar dicha cantidad.

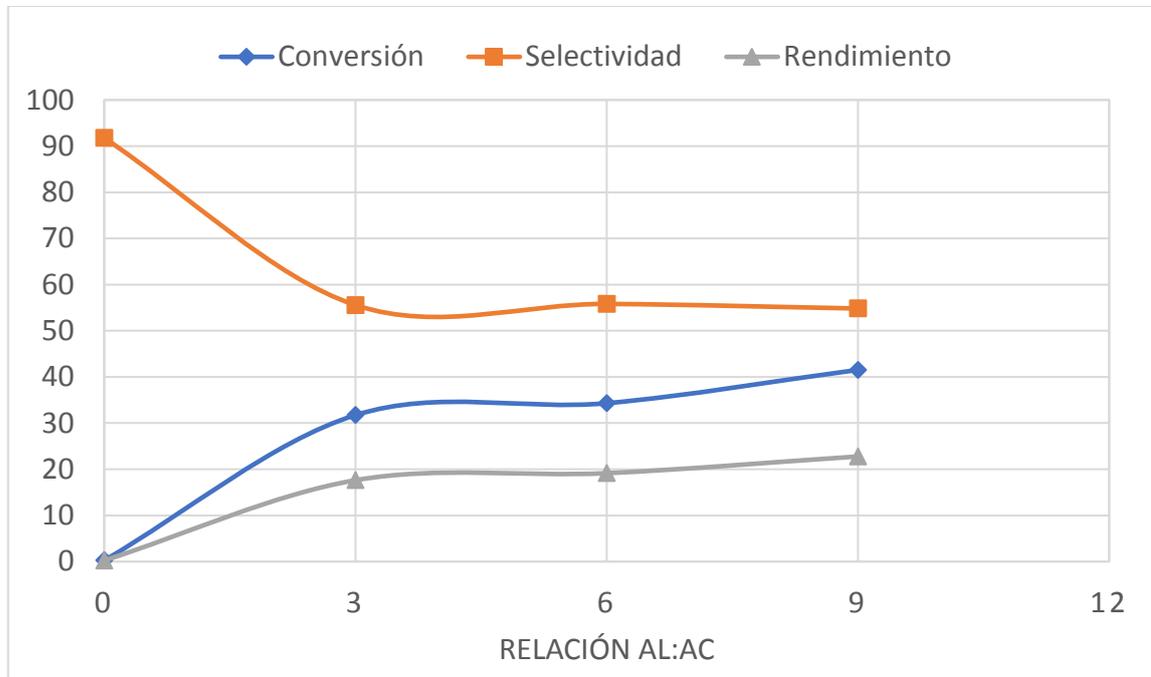
Aunque H. Zhong y otros [30] reportó que sin catalizador se forma producto, por lo que el catalizador de paladio sobre carbón activo actúa reduciendo el carbamato. H. Wiener y otros [29] también realizaron el experimento sin catalizador y el resultado fue el mismo que se ha obtenido en estos experimentos, no se obtuvo producto.

#### Influencia de la cantidad de aluminio añadida al reactor

Se ha estudiado la influencia de la cantidad de aluminio que se añade al reactor en la reacción con carbamato de amonio. Para ello, se ha variado la relación molar Al:AC. Sabiendo

que la relación molar en el punto central es de 6 moles de aluminio respecto de los moles de carbamato de amonio, también se ha realizado la reacción con una relación de 0, de 3 y de 9 moles. Los datos obtenidos son los siguientes:

**Figura 14: Influencia de la cantidad de aluminio añadida al reactor en la conversión, selectividad y el rendimiento del carbamato de amonio.**



Se puede observar que, para un valor de 0, es decir, sin aluminio, la selectividad es de 91,8%, sin embargo, la conversión es de 0,26%, por lo que podemos concluir que sin aluminio la reacción no tiene lugar, debido a que no se produce hidrógeno necesario para reducir el carbamato. Por esta razón, valoramos solamente los resultados con un valor de entre 3 y 9 de relación de Al:AC. Esta variable apenas tiene influencia en el valor de la selectividad, sin embargo, aumentando dicha relación aumenta la conversión desde un 31,73% para una relación de 3, pasando por 34,31% con relación de 6 hasta un 41,53% con una relación de 9. Por lo que el rendimiento también aumenta al aumentar dicha relación, aunque en menor medida, los rendimientos tienen un valor de 17,63%, 19,15% y 22,77% respectivamente. Por esta razón no son necesarias grandes cantidades de aluminio ya que se estabiliza con una relación molar de 6.

G. Yao y otros [14] reportaron un aumento significativo del rendimiento con el aumento del aluminio hasta una relación molar de 6 en el que se obtiene un máximo, y aunque sus experimentos se realizaron con bicarbonato de sodio, sus datos reportados concuerdan con los datos obtenidos en los experimentos realizados.

#### Influencia de la reutilización del catalizador y el aluminio

También se ha estudiado la influencia de la reutilización de los sólidos añadidos al reactor en el rendimiento, conversión y selectividad de la reacción. Como se ha explicado en el método experimental, este experimento se ha realizado mediante dos procedimientos, uno de ellos con lavado y otro sin lavado de los sólidos. En ambos casos se ha realizado con las condiciones del punto central y con 5 reutilizaciones.

**Tabla 1: Conversión, selectividad y rendimiento de todos los experimentos realizados en el estudio de la reutilización del sólido de reacción.**

Usos	EXPERIENCIA SIN LAVADO			EXPERIENCIA CON LAVADO		
	Conversión	Selectividad	Rendimiento	Conversión	Selectividad	Rendimiento
1	42,2	54,0	22,8	66,6	35,8	23,8
2	26,9	35,7	9,6	18,5	18,7	3,5
3	28,7	26,0	7,5	21,9	24,0	5,3
4	24,2	27,6	6,7	16,0	12,2	2,0
5	25,5	23,7	6,0	17,0	9,0	1,5
6	23,6	20,7	4,9	17,7	7,7	1,4

El hecho de repetir los experimentos con lavado se decidió debido a la diferencia que existía con las referencias bibliográficas en los que usaban este mismo catalizador [22, 24]. En todas estas referencias afirmaban que el comportamiento podría descender un poco pero no tan significativamente como en los experimentos realizados. Pero existe una diferencia importante entre esos experimentos y los que se han realizado, el hecho de que su único sólido es el catalizador de paladio en el soporte de carbón activo, ya que como fuente de hidrógeno utilizan hidrógeno gaseoso, u otros reductores como la 2-pirrolidona, compuesto orgánico miscible en agua [20].

Observando los datos podemos ver que, aun realizando los experimentos con lavado intermedio, con la esperanza de poder obtener mejores rendimientos. Éstos son incluso peores.

Esto se puede deber a que, al realizar los lavados, el agua, haya oxidado parte del aluminio que aún no se había oxidado en reacciones anteriores, el cual es necesario para su oxidación y la consecuente formación del hidrógeno gaseoso. Además, los lavados pueden producir lixiviación del catalizador y mermar la cantidad disponible de sitios activos para cada reutilización.

Aunque también se puede deber a errores debidos a la gran cantidad de operaciones que son necesarias durante los experimentos o incluso puede que la dawsonita y/o la bohemita (como se verá más adelante en los análisis DRX) puedan estar protegiendo el sólido de más oxidación y las eliminemos con los lavados.

Por otra parte, G. Yao y otros [14] afirman que es probable que el óxido de aluminio promueva la descomposición de ácido fórmico.

Lo que está claro es que el rendimiento baja de manera importante en los experimentos de reutilización de sólidos, con y sin lavado, indicando que el aluminio se consume casi totalmente antes de la primera reutilización (ver uso 2 en la tabla 1).

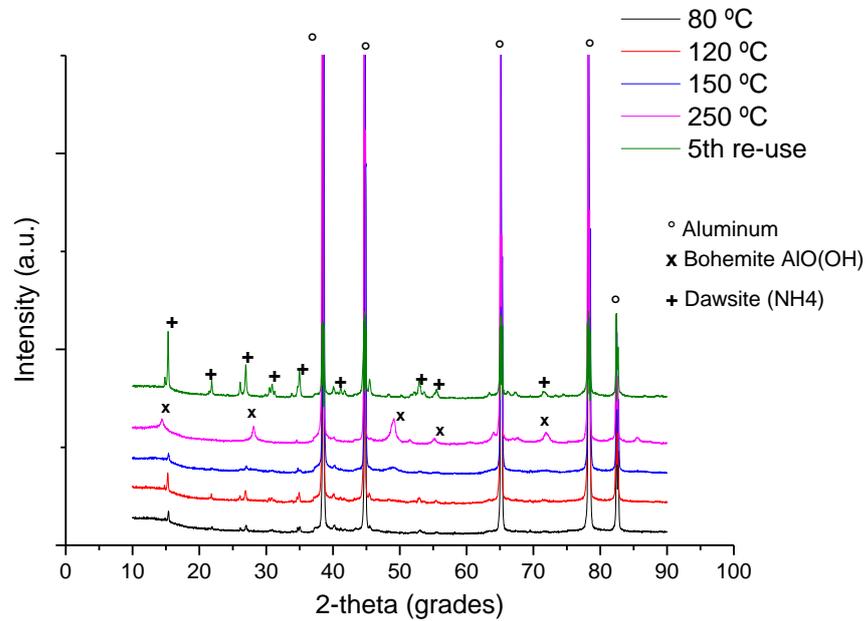
## Resultados de las muestras sólidas

### Análisis mediante DRX

Se ha realizado el análisis mediante difracción de rayos X (DRX) del sólido obtenido tras la reacción a 4 temperaturas diferentes con las demás variables acordes con el punto central.

Las temperaturas a las que se ha realizado son 80°C, 120°C, 150°C y 250°C. También se ha realizado el análisis mediante DRX del sólido obtenido tras 5 reutilizaciones sin lavado de éste, es decir, después de realizar 6 usos en las condiciones del punto central con los mismos sólidos. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente figura.

**Figura 15: Resultados obtenidos del análisis mediante DRX.**



En todas las reacciones analizadas se observan picos de difracción a 38°, 45°, 65° y 78° correspondientes a la estructura cúbica del polvo de aluminio. Estos resultados son compatibles con el estandar PDF-2 versión 2013 ICDD, número 00-004-0787 y en trabajos anteriores [36, 37].

Aunque la señal de aluminio permanece con alta intensidad, a todas las temperaturas, hay evidencia de oxidación de aluminio, la cual se refleja en los picos a 14.5°, 25°, 49°, 55° y 72°, que corresponde principalmente a la bohemita (PDF 00-021-1307), explicando así la caída de rendimiento en las reutilizaciones comentadas anteriormente.

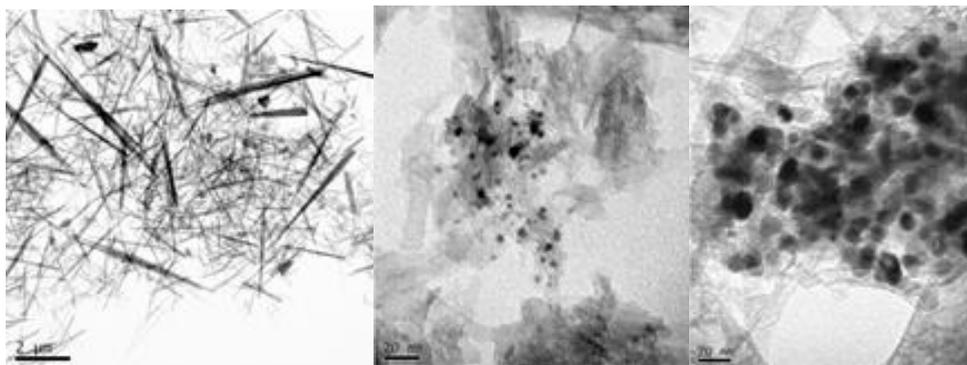
Se advierte a 120°C la presencia de hidróxido de aluminio y amonio ( $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$  o  $\text{NH}_4$ -dawsanita) (PDF 00-042-0250), que es un precursor alternativo con potencial en la síntesis de alúmina [38]. Esto indica que, además de someterse a la oxidación, el aluminio puede reaccionar con los cationes  $\text{NH}_4$  y el  $\text{CO}_2$  capturado para formar ese nuevo compuesto que afecta negativamente al rendimiento a formato.

No se observan picos de paladio, lo que probablemente se debe al pequeño tamaño de estas partículas y a que, además, hay bajo contenido de estas partículas y están muy dispersas sobre el soporte de carbón activo [30].

#### Análisis mediante TEM

La morfología del sólido de reacción se analizó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).

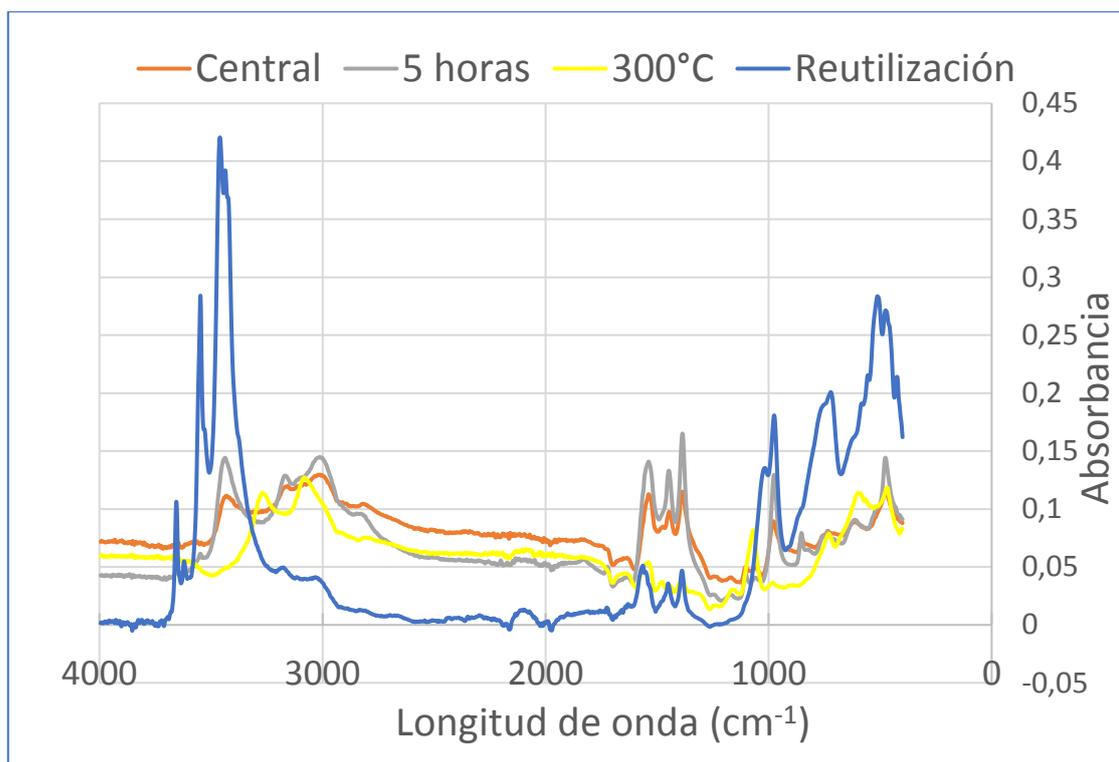
**Figura 16: Resultados obtenidos del análisis mediante TEM.**



En la imagen izquierda observamos el sólido de reacción que resulta de las condiciones de reacción del sólido del punto central a  $2\ \mu\text{m}$ , mostrando una morfología en forma de aguja correspondiente al polvo de aluminio, y se mezcla con partículas de catalizador de forma granular. A  $20\ \text{nm}$ , en la imagen central, se observan las nanopartículas de los sitios activos de paladio, bien distribuidas, con un tamaño de partícula promedio de  $4,3 \pm 1,02\ \text{nm}$ , calculado con el software ImageJ 1.52a. A partir de la imagen colocada a la derecha se puede observar a  $20\ \text{nm}$  que la dispersión metálica del catalizador después del quinto uso no se ha comprometido seriamente, pero se advierten crecimiento de grano de partículas de paladio, lo que hace que el tamaño promedio de partículas aumente a  $7,6 \pm 3,1\ \text{nm}$ , lo cual se traduce en pérdida de actividad catalítica.

#### Análisis mediante FTIR (ATR)

Se ha realizado un análisis mediante la técnica de muestreo de FTIR con reflectancia total atenuada (ATR) (usando un equipo Bruker ALPHA ATR-FTIR) de varias muestras sólidas. Antes de realizar estas pruebas es necesario secar los sólidos que se van a analizar. Para ello se introducen en un horno que trabaja a vacío con una presión absoluta de  $0,6\ \text{bar}$  y a una temperatura de  $45^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. Se ha realizado para los sólidos obtenidos al final de las experiencias del punto central, de la experiencia de 5 horas, de  $300^\circ\text{C}$  y la de reutilización de 5 veces del sólido. Los resultados obtenidos se observan en la siguiente gráfica.

**Figura 17: Resultados obtenidos del análisis mediante FTIR (ATR).**

Los compuestos analizados son los sólidos obtenidos tras las dichas reacciones, por lo que cabría de esperar encontrar aluminio, bohemita y el catalizador de paladio en soporte de carbono activo posiblemente con una ligera oxidación del paladio.

Podemos observar picos en las mismas zonas para las cuatro experiencias y especialmente parecidos para las del punto central, el de 5 horas y el de 300°C. En la longitud de onda de 3500  $\text{cm}^{-1}$  podemos observar un aumento importante en el pico de reutilización. Esto se debe a que esa zona pertenece a los grupos hidroxilo, es decir, el enlace O-H de la bohemita, por lo que tiene sentido que sea mayor para la reutilización debido a la mayor oxidación del aluminio por el mayor uso de éste. Entre 3500 y 3000  $\text{cm}^{-1}$  también se pueden observar algunos picos. Éstos podrían pertenecer al enlace Al-O también de la bohemita, ya que, al igual que el enlace hidroxilo, son enlaces muy lábiles y aparecen a frecuencias altas.

Los grupos insaturados unidos a metales tienden a aparecer en frecuencias más bajas, por lo que cabría esperar que en frecuencias menores de 900  $\text{cm}^{-1}$  pertenezca al enlace Al=O también de la bohemita. Esto es lógico debido al aumento de absorbancia también en la experiencia de reutilización. Por último, la región en torno a 1500  $\text{cm}^{-1}$  cabría de esperar que pertenezca al aluminio metálico, porque para la experiencia de reutilización la absorbancia es menor. Esto tiene sentido debido a la mayor utilización del aluminio en la experiencia de reutilización.

No observamos el paladio ya que cabría de esperar su actividad en longitudes de onda de menor valor a las analizadas [43].

## Resultados de las muestras gaseosas

### Análisis mediante cromatografía de gases

Se han realizado análisis de la fase gaseosa a las condiciones del punto central y otra cambiando la temperatura a 300°C. Los resultados de estos análisis cromatográficos se muestran en la siguiente tabla.

**Tabla 2: Porcentaje de los gases obtenidos tras la reacción en condiciones de punto central y a 300°C.**

	Punto central	300°C
<b>H<sub>2</sub> (%)</b>	73,2	66,7
<b>NH<sub>3</sub> (%)</b>	25,4	30,2
<b>CO<sub>2</sub> (%)</b>	0,67	1,1
<b>O<sub>2</sub> (%)</b>	0,67	1,97

Como podemos observar en la tabla la formación de hidrógeno es mucho mayor que la formación de CO<sub>2</sub>, ya que vemos que este último es el reactivo limitante. Esto concuerda con los datos obtenidos en la reutilización, ya que vemos que la cantidad de hidrógeno se debe a una gran oxidación por parte del aluminio desde la primera reacción. A 300°C da menos hidrogeno porque el aluminio tiene temperatura optima entre 70-90°C para la separación del hidrógeno del agua [44].

## Conclusiones

Hemos demostrado que es viable la obtención de ácido fórmico mediante la conversión en condiciones hidrotermales suaves de presión y temperatura, en comparación con las necesarias para bicarbonatos, de soluciones de carbamato y carbonato de amonio y, también del bicarbonato de amonio con un aumento de la temperatura, con aluminio como reductor y paladio como catalizador.

En esta reacción es necesario catalizador, ya que, en las experiencias sin éste o sin impregnación de paladio en el carbón activo se obtuvo un rendimiento menor del 1%, por lo que el paladio es un catalizador activo de hidrogenación.

No es viable reutilizar el sólido, probablemente debido a la oxidación excesiva del aluminio en la primera reacción, ya que, en bibliografía la reutilización del mismo catalizador que se ha utilizado en estos experimentos sí que es viable.

Dado el bajo rendimiento entorno al 20-25% de gran parte de las reacciones realizadas, y que éstos son los valores más altos de rendimiento obtenidos para este proceso, sería interesante priorizar la selectividad frente al rendimiento, sin que éste baje demasiado, para la implantación de esta reacción en un proceso continuo. Además, así facilitaría la separación posterior de los productos ya que estará más concentrado y habrá menos productos que eliminar.

Atendiendo al estudio realizado de optimización del rendimiento y teniendo en cuenta la conclusión anterior de maximizar la selectividad, las condiciones óptimas de operación sugeridas de esta reacción son  $T \sim 130^\circ\text{C}$ ,  $t \sim 4\text{h}$ ,  $\text{pH} \sim 9,8$ ,  $[\text{AC}] = 0,5\text{M}$ , relación de catalizador en peso del 60% y relación de moles de aluminio frente a moles de carbamato de amonio de 9.

## Futuras líneas de trabajo

Sería interesante realizar este mismo estudio para las otras dos fuentes de CO<sub>2</sub> obtenidas del proceso "Chilled Ammonium", ya que a la salida de este proceso se obtiene una mezcla de carbamato, carbonato y bicarbonato de amonio y podría ser interesante estudiar individualmente todos estos reactivos para utilizar la mezcla obtenida en este proceso sin necesidad de separarlos.

También, se está empezando a trabajar con aminas como monoetanolamina y dimonoetanolamina obtenidas mediante absorción de CO<sub>2</sub> en diferentes aminas en el laboratorio Termocal.

Además, debería estudiarse el equilibrio de las especies derivadas del proceso de absorción tanto en amoníaco como en aminas mediante RMN.

Por último, se está estudiando la posibilidad de llevar este proceso a cabo en un proceso continuo mediante lechos catalíticos fijos, pero aún existen varios problemas, como el bombeo de aluminio junto con la solución de la fuente de CO<sub>2</sub>.

## Bibliografía

- [1] World Meteorological Organization. (2019). Greenhouse gas concentrations surge to new record. [online] Available at: <https://public.wmo.int/en/media/press-release/greenhouse-gas-concentrations-surge-new-record> [Accessed 26 Jun. 2019].
- [2] World Meteorological Organization. (2019). Greenhouse gas concentrations surge to new record. [online] Available at: <https://public.wmo.int/en/media/press-release/greenhouse-gas-concentrations-surge-new-record> [Accessed 26 Jun. 2019].
- [3] J. Rogelj, M. Den Elzen, N. Höhne, T. Fransen, H. Fekete, H. Winkler, R. Schaeffer, F. Sha, K. Riahi, M. Meinshausen, Paris Agreement climate proposals need a boost to keep warming well below 2 C, *Nature*, 534 (2016) 631.
- [4] E.J. Maginn, *What to Do with CO<sub>2</sub>*, ACS Publications, 2010.
- [5] P. Styring, E.A. Quadrelli, K. Armstrong, *Carbon dioxide utilisation: closing the carbon cycle*, Elsevier 2014.
- [6] T. Covert, M. Greenstone, C.R. Knittel, Will we ever stop using fossil fuels?, *Journal of Economic Perspectives*, 30 (2016) 117-138.
- [7] H. Yang, Z. Xu, M. Fan, R. Gupta, R.B. Slimane, A.E. Bland, I. Wright, Progress in carbon dioxide separation and capture: A review, *Journal of environmental sciences*, 20 (2008) 14-27.
- [8] B. Llamas, B. Navarrete, F. Vega, E. Rodriguez, L.F. Mazadiego, Á. Cámara, P. Otero, Greenhouse Gas Emissions–Carbon Capture, Storage and Utilisation, *Greenhouse Gases, InTech* 2016.
- [9] E. Gal, Ultra Cleaning Combustion Gas Including the Removal of CO<sub>2</sub>, Patent No, WO2006022885, (2006).
- [10] H.B. Gray, Powering the planet with solar fuel, *Nature chemistry*, 1 (2009) 112.
- [11] Q.-W. Song, Z.-H. Zhou, L.-N. He, Efficient, selective and sustainable catalysis of carbon dioxide, *Green Chemistry*, 19 (2017) 3707-3728.
- [12] H. Takahashi, L.H. Liu, Y. Yashiro, K. Ioku, G. Bignall, N. Yamasaki, T. Kori, CO<sub>2</sub> reduction using hydrothermal method for the selective formation of organic compounds, *Journal of Materials Science*, 41 (2006) 1585-1589.
- [13] C. He, G. Tian, Z. Liu, S. Feng, A Mild Hydrothermal Route to Fix Carbon Dioxide to Simple Carboxylic Acids, *Organic Letters*, 12 (2010) 649-651.
- [14] G. Yao, X. Zeng, Y. Jin, H. Zhong, J. Duo, F. Jin, Hydrogen production by water splitting with Al and in-situ reduction of CO<sub>2</sub> into formic acid, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 14284-14289.
- [15] K. Nakano, K. Kobayashi, T. Ohkawara, H. Imoto, K. Nozaki, Copolymerization of epoxides with carbon dioxide catalyzed by iron–corrole complexes: synthesis of a crystalline copolymer, *Journal of the American Chemical Society*, 135 (2013) 8456-8459.
- [16] G. Bredig, S.R. Carter, Katalytische Synthese der Ameisensäure unter Druck, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 47 (1914) 541-545.

- [17] Á. Martín, A. Navarrete, M.D. Bermejo, Applications of supercritical technologies to CO<sub>2</sub> reduction: Catalyst development and process intensification, *The Journal of Supercritical Fluids*, 134 (2018) 141-149.
- [18] F. Jin, X. Zeng, Z. Jing, H. Enomoto, A Potentially Useful Technology by Mimicking Nature—Rapid Conversion of Biomass and CO<sub>2</sub> into Chemicals and Fuels under Hydrothermal Conditions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 9921-9937.
- [19] F. Jin, Y. Gao, Y. Jin, Y. Zhang, J. Cao, Z. Wei, R.L. Smith Jr, High-yield reduction of carbon dioxide into formic acid by zero-valent metal/metal oxide redox cycles, *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 881-884.
- [20] Y. Zhu, Y. Yang, X. Wang, H. Zhong, F. Jin, Pd/C-catalyzed reduction of NaHCO<sub>3</sub> into formate with 2-pyrrolidone under hydrothermal conditions, *Energy Science & Engineering*, (2019).
- [21] J. Su, L. Yang, X. Yang, M. Lu, B. Luo, and H. Lin. Simultaneously Converting Carbonate/Bicarbonate and Biomass to Value-added Carboxylic Acid Salts by Aqueous-phase Hydrogen Transfer. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3(1), pp.195-203. (2014).
- [22] J. Su, M. Lu, H. Lin, High yield production of formate by hydrogenating CO<sub>2</sub> derived ammonium carbamate/carbonate at room temperature, *Green Chemistry*, 17 (2015) 2769-2773.
- [23] Y.E. Kim, J.A. Lim, S.K. Jeong, Y.I. Yoon, S.T. Bae, S.C. Nam, Comparison of carbon dioxide absorption in aqueous MEA, DEA, TEA, and AMP solutions, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 34 (2013) 783-787.
- [24] T. Wang, D. Ren, Z. Huo, Z. Song, F. Jin, M. Chen, L. Chen, A nanoporous nickel catalyst for selective hydrogenation of carbonates into formic acid in water, *Green Chemistry*, 19 (2017) 716-721.
- [25] S. Uhm, S.T. Chung, J. Lee, Characterization of direct formic acid fuel cells by Impedance Studies: In comparison of direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 178 (2008) 34-43.
- [26] Azadi, F. (2019). Catalytic Conversion of Biomass for the Production of Hydrogen; Decomposition of Formic Acid Available at: <https://pdfs.semanticscholar.org/db96/8dbc750d9dc86321e9f46572036c20a46601.pdf> [Accessed 26 Jun. 2019].
- [27] REUTEMANN, W. and KIECZKA, H. (2019). Formic Acid. [online] Ugr.es. Available at: [https://www.ugr.es/~tep028/pqi/descargas/Industria%20quimica%20organica/tema\\_1/documentos\\_adicionales/a12\\_013-Acido%20formico.pdf](https://www.ugr.es/~tep028/pqi/descargas/Industria%20quimica%20organica/tema_1/documentos_adicionales/a12_013-Acido%20formico.pdf) [Accessed 26 Jun. 2019].
- [28] W.-H. Wang, X. Feng, M. Bao, Transformation of carbon dioxide to formic acid and methanol, Springer 2018.
- [29] H. Wiener, J. Blum, H. Feilchenfeld, Y. Sasson, N. Zalmanov, The heterogeneous catalytic hydrogenation of bicarbonate to formate in aqueous solutions, *Journal of Catalysis*, 110 (1988) 184-190.
- [30] H. Zhong, H. Yao, J. Duo, G. Yao, F. Jin, Pd/C-catalyzed reduction of NaHCO<sub>3</sub> into CH<sub>3</sub>COOH with water as a hydrogen source, *Catalysis Today*, 274 (2016) 28-34.

- [31] F. Jin, X. Zeng, J. Liu, Y. Jin, L. Wang, H. Zhong, G. Yao, Z. Huo, Highly efficient and autocatalytic H<sub>2</sub>O dissociation for CO<sub>2</sub> reduction into formic acid with zinc, *Scientific Reports*, 4 (2014) 4503.
- [32] C.J. Stalder, S. Chao, D.P. Summers, M.S. Wrighton, Supported palladium catalysts for the reduction of sodium bicarbonate to sodium formate in aqueous solution at room temperature and one atmosphere of hydrogen, *Journal of the American Chemical Society*, 105 (1983) 6318-6320.
- [33] Darde, V., Thomsen, K., van Well, W. and Stenby, E. (2009). Chilled ammonia process for CO<sub>2</sub> capture. *Energy Procedia*, 1(1), pp.1035-1042.
- [34] Kozak, F., Petig, A., Morris, E., Rhudy, R. and Thimsen, D. (2009). Chilled ammonia process for CO<sub>2</sub> capture. *Energy Procedia*, 1(1), pp.1419-1426.
- [35] Ahn, C., Lee, H., Lee, M., Chang, Y., Han, K., Rhee, C., Kim, J., Chun, H. and Park, J. (2011). Determination of ammonium salt/ion speciation in the CO<sub>2</sub> absorption process using ammonia solution: Modeling and experimental approaches. *Energy Procedia*, 4, pp.541-547.
- [36] M. Ravichandran, A. Naveen Sait, V. Anandkrishnan, Densification and deformation studies on powder metallurgy Al-TiO<sub>2</sub>-Gr composite during cold upsetting, *Journal of Materials Research*, 29 (2014) 1480-1487.
- [37] H. Kwon, M. Leparoux, Hot extruded carbon nanotube reinforced aluminum matrix composite materials, *Nanotechnology*, 23 (2012) 415701.
- [38] R. Lafficher, M. Digne, F. Salvatori, M. Boualleg, D. Colson, F. Puel, Ammonium aluminium carbonate hydroxide NH<sub>4</sub>Al(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as an alternative route for alumina preparation: Comparison with the classical boehmite precursor, *Powder Technology*, 320 (2017) 565-573.
- [39] M. Reiche, M. Maciejewski, A. Baiker, Characterization by temperature programmed reduction, *Catalysis today*, 56 (2000) 347-355.
- [40] S.T. Thompson, Palladium-Rhenium Catalysts for Production of Chemicals and Fuels from Biomass, (2015).
- [41] A. Aznarez, A. Gil, S. Korili, Performance of palladium and platinum supported on alumina pillared clays in the catalytic combustion of propene, *RSC Advances*, 5 (2015) 82296-82309.
- [42] E. Genty, J. Brunet, C. Poupin, S. Casale, S. Capelle, P. Massiani, S. Siffert, R. Cousin, Co-Al mixed oxides prepared via LDH route using microwaves or ultrasound: application for catalytic toluene total oxidation, *Catalysts*, 5 (2015) 851-867.
- [43] Uco.es. (2019). [online] Available at: <http://www.uco.es/~iq2sagrl/TranspEspectrosc.pdf> [Accessed 28 Jun. 2019].
- [44] D. Stockburger, J. Stannard, B. Rao, W. Kobasz, C. Tuck, On-line hydrogen generation from aluminum in an alkaline solution, *Proc Symp Hydrogen Storage Mater Batteries Electrochem*, 1992, pp. 431-444.

## Anexo I

### Datos representados en gráficas.

Datos de la figura 7: Comparación de conversión, selectividad y rendimiento de los reactivos usados como fuente de CO<sub>2</sub> en función de la temperatura:

	ACA		AC		AB		SB	
	120°C	250°C	120°C	250°C	120°C	250°C	120°C	250°C
<b>Conversión</b>	39,03	40,28	34,31	40,29	32,10	45,46	37,40	81,10
<b>Selectividad</b>	38,10	55,69	55,81	27,18	3,10	25,84	6,30	73,83
<b>Rendimiento</b>	14,87	22,44	19,15	16,58	1,00	11,75	2,36	59,87

Datos de la figura 8: Influencia de la temperatura en la conversión, selectividad y el rendimiento del carbamato de amonio:

	80°C	120°C	150°C	200°C	250°C	300°C
<b>Conversión</b>	9,42	34,31	40,32	42,72	40,29	51,61
<b>Selectividad</b>	69,43	55,81	50,52	44,50	27,18	18,04
<b>Rendimiento</b>	6,54	19,15	20,37	19,01	10,95	9,31

Datos de la figura 9: Influencia del tiempo en la conversión, selectividad y el rendimiento del carbamato de amonio:

	0,5 h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
<b>Conversión</b>	5,79	19,64	36,12	47,46	54,11	57,63
<b>Selectividad</b>	72,02	67,62	60,29	51,15	49,58	46,49
<b>Rendimiento</b>	4,17	13,28	21,78	24,27	26,83	26,79

Datos de la figura 10: Influencia del tiempo en la conversión, selectividad y el rendimiento del carbamato de amonio:

	0%	7,50%	15%	30%	60%
<b>Conversión</b>	20,51	29,59	34,31	42,10	44,30
<b>Selectividad</b>	2,10	34,03	55,81	73,14	84,92
<b>Rendimiento</b>	0,43	10,07	19,15	30,79	37,62

Datos de la figura 11: Influencia del valor del pH de la solución en la conversión, selectividad y el rendimiento del carbamato de amonio.

pH	8	9,1	10	12
<b>Conversión</b>	30,00	39,03	45,25	32,68
<b>Selectividad</b>	5,39	38,10	53,43	23,75
<b>Rendimiento</b>	1,62	14,87	24,18	7,76

Datos de la figura 12: Influencia de la concentración de la solución en la conversión, selectividad y el rendimiento del carbamato de amonio:

	<b>0,5 M</b>	<b>1 M</b>	<b>1,5 M</b>	<b>2 M</b>
<b>Conversión</b>	57,15	50,21	41,21	38,51
<b>Selectividad</b>	45,30	27,41	30,31	31,56
<b>Rendimiento</b>	25,89	13,76	12,49	12,16

Datos de la figura 13: Influencia de la cantidad de catalizador añadida al reactor en la conversión, selectividad y el rendimiento del carbamato de amonio:

	<b>PC</b>		<b>250°C</b>		<b>5 h</b>		<b>30%wt</b>	
	<b>5% Pd/C</b>	<b>10% Pd/C</b>						
<b>Conversión</b>	34,31	36,12	40,29	44,01	57,63	58,85	42,10	48,78
<b>Selectividad</b>	55,81	60,29	27,18	40,44	46,49	44,51	73,14	55,39
<b>Rendimiento</b>	19,15	21,78	16,58	17,80	26,79	26,20	30,79	27,01

Datos de la figura 14: Influencia de la relación molar de aluminio respecto del carbamato de amonio añadida al reactor en la conversión, selectividad y el rendimiento del carbamato de amonio:

	<b>0</b>	<b>3</b>	<b>6</b>	<b>9</b>
<b>Conversión</b>	0,26	31,73	34,31	41,53
<b>Selectividad</b>	91,77	55,56	55,81	54,83
<b>Rendimiento</b>	0,24	17,63	19,15	22,77