



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales

Reducción hidrotermal de CO₂ usando derivados de biomasa como reductores

Autor:

Gumiel Correa, Juan

Tutora:

Bermejo Roda, M.^a Dolores
Grupo Alta Presión, Dpto. IQTMA

Co-Tutora:

Andérez Fernández, María
Grupo Alta Presión, Dpto. IQTMA

Valladolid, Julio, 2019.



Resumen

Título: Reducción hidrotermal de CO₂ usando derivados de biomasa como reductores

Autor: Juan Gumiel Correa

Palabras clave: reducción CO₂, hidrotermal, ácido fórmico, RTD, glucosa, biomasa lignocelulósica

En este trabajo el CO₂ capturado en forma de NaHCO₃ se redujo a ácido fórmico en medio hidrotermal por acción de la glucosa en una planta piloto continua. Se estudió la dependencia de la reacción del tiempo de residencia y la temperatura, obteniéndose rendimientos en la producción de ácido fórmico de hasta un 63% a 300°C y tiempo de residencia de 45 segundos. Se analizaron los principales productos y subproductos obtenidos y su dependencia de las condiciones de reacción.

Además, se realizó un análisis RDT de la planta para caracterizar el flujo, obteniéndose que el reactor se asemejaba a un flujo pistón ideal.

En este trabajo se establecen bases para el futuro desarrollo de un proceso sostenible de transformación de CO₂ en productos de valor añadido como ácido fórmico, ácido acético o ácido láctico empleando derivados de la biomasa lignocelulósica como agentes reductores.



Abstract

Title: Hydrothermal CO₂ reduction using biomass derivatives as reductants

Author: Juan Gumiel Correa

Keywords: reduction CO₂, hydrothermal, formic acid, RTD, glucose, lignocellulosic biomass

In this work, the CO₂ captured as NaHCO₃ was reduced to formic acid in hydrothermal media using glucose in a continuous pilot plant. The dependence of the reaction on the residence time and temperature was studied, achieving yields to formic acid of up to 63% at 300°C and residence time of 45 seconds. The main products and by-products and their dependence on the reaction conditions were analysed.

In addition, an RDT analysis of the plant was conducted in order to characterize the flow behaviour, obtaining that the reactor resembled an ideal plug flow.

This work set basis for the future development of a sustainable process of CO₂ conversion into value-added products such as formic acid, lactic acid or acetic acid using lignocellulosic biomass derivatives as reductants.



Índice

Lista de Figuras	3
Lista de Tablas	7
Notación.....	9
1. Introducción y objetivos.....	11
1.1. CO ₂ y cambio climático	11
1.2. CO ₂ como alternativa a los combustibles fósiles	12
1.3. Reducción del CO ₂	14
1.3.1. Reducción con H ₂	14
1.3.2. Reducción electroquímica o electrocatalítica	15
1.3.3. Fotoreducción.....	16
1.3.4. Reducción hidrotermal	16
1.4. Objetivos	16
2. Fundamento teórico	17
2.1. Propiedades del medio de reacción hidrotermal	17
2.2. Reducción hidrotermal del CO ₂	19
2.3. Conversión hidrotermal de biomasa	22
2.3.1. Hidrólisis	23
2.3.2. Fraccionamiento hidrotermal	25
2.3.3. Gasificación hidrotermal de la biomasa.....	26
2.3.4. Reacciones de interés	26
2.3.5. Aplicación de la conversión hidrotermal de biomasa en la reducción hidrotermal del CO ₂	27
2.4. Análisis RTD	28
3. Materiales y métodos	31
3.1. Materiales	31
3.2. Procedimiento experimental.....	31
3.2.1. Reducción hidrotermal de NaHCO ₃ con glucosa y sus derivados.....	31
3.2.2. Análisis RTD.....	33



3.3. Métodos analíticos	33
3.3.1. Reducción hidrotermal de NaHCO_3 con glucosa y sus derivados.....	33
3.3.2. Análisis RTD.....	34
4. Resultados y discusión	37
4.1. Efecto del tiempo de residencia y la temperatura	37
4.2. Principales productos y subproductos.....	40
4.3. Reacción con subproductos de la glucosa: ácido acético y ácido láctico.....	45
4.4. Análisis RTD de la planta	46
5. Conclusiones y trabajo futuro	51
Referencias.....	53



Lista de Figuras

Figura 1. Dos caminos para limitar el calentamiento global a 2°C. El primero (izquierda) acaba inmediatamente con el consumo de combustibles fósiles mientras impulsa las energías renovables. Otra estrategia (derecha) consiste en la captura y consumo de CO ₂ , llevando las emisiones totales por debajo de cero y permitiendo una transición más moderada [6].	12
Figura 2. El ciclo del carbono simplificado y los procesos relacionados [2].	13
Figura 3. Producto iónico del agua pura a 250 bar en función de la temperatura [16].	17
Figura 4. Densidad del agua pura en función de la temperatura para varias presiones [18].	18
Figura 5. Constante dieléctrica del agua pura en función de la temperatura para varias presiones [18].	19
Figura 6. Representación esquemática de la composición de la biomasa (A) β-D-Glucosa. Principal constituyente de la celulosa. (B) Principales monómeros constituyentes de la hemicelulosa. (C) Principales constituyentes de la lignina [36].	23
Figura 7. Principales características de los reactores hidrotermales discontinuo, semicontinuo y continuo [34].	24
Figura 8. Mecanismos de reacción de la glucosa y la fructosa en medio hidrotermal [34].	27
Figura 9. Representación esquemática del sistema experimental.	32
Figura 10. Calibrado de la concentración del trazador KOH en función de la conductividad de la disolución.	34
Figura 11. Rendimiento de producción ácido fórmico en función del tiempo de residencia y la temperatura para el Reactor 1.	37
Figura 12. Rendimiento de producción ácido fórmico en función del tiempo de residencia y la temperatura para el Reactor 2.	38
Figura 13. Rendimiento de producción ácido fórmico en función del tiempo de residencia y la temperatura para el Reactor 1 (◆■▲) y el Reactor 2(◇□△).	39



Figura 14. Comparación del rendimiento de ácido fórmico en función del tiempo de residencia en reacciones continuas (▲) y discontinuas (■) [49].	40
Figura 15. Evolución de la concentración de los principales productos en función del tiempo de residencia a 200 °C para el Reactor 1.	41
Figura 16. Evolución de la concentración de los principales productos en función del tiempo de residencia a 250 °C para el Reactor 1.	41
Figura 17. Evolución de la concentración de los principales productos en función del tiempo de residencia a 300 °C para el Reactor 1.	42
Figura 18. Evolución de la concentración de los principales productos en función del tiempo de residencia a 200 °C para el Reactor 2.	42
Figura 19. Evolución de la concentración de los principales productos en función del tiempo de residencia a 250 °C para el Reactor 2.	43
Figura 20. Evolución de la concentración de los principales productos en función del tiempo de residencia a 300 °C para el Reactor 2.	43
Figura 21. Cromatograma del análisis de los productos obtenidos a 300 °C para un τ de 10 s empleando ácido acético como agente reductor.	45
Figura 22. Cromatograma del análisis de los productos obtenidos a 300 °C para un τ de 10 s empleando ácido láctico como agente reductor.	46
Figura 23. Distribución acumulativa de tiempos de residencia, $F(t)$, para el flujo de 1:1 mL.	46
Figura 24. Distribución de tiempos de residencia, $E(t)$, para el flujo de 1:1 mL.	47
Figura 25. Distribución acumulativa de tiempos de residencia, $F(t)$, para el flujo de 2:2 mL.	47
Figura 26. Distribución de tiempos de residencia, $E(t)$, para el flujo de 2:2 mL.	48
Figura 27. Distribución acumulativa de tiempos de residencia, $F(t)$, para el flujo de 5:5 mL.	48
Figura 28. Distribución de tiempos de residencia, $E(t)$, para el flujo de 5:5 mL.	49



Figura 29. Distribución acumulativa de tiempos de residencia, $F(t)$, para el flujo de 10:10 mL.....49

Figura 30. Distribución de tiempos de residencia, $E(t)$, para el flujo de 10:10 mL.....50



Lista de Tablas

Tabla 1. Principales características de los reactores empleados.33

Tabla 2. Resumen de los parámetros RTD.50



Notación

C	Concentración
C ₀	Concentración de trazador inyectada
c(t)	Distribución de concentraciones de salida
C(t)	Distribución de concentraciones de salida normalizada
E(t)	Distribución de tiempos de residencia
F(t)	Distribución acumulativa de tiempos de residencia
FA	Ácido Fórmico
HTW	Agua a alta temperatura
IPCC	Panel Intergubernamental del Cambio Climático
K _w	Producto iónico del agua
RTD	Distribución de tiempos de residencia
\bar{t}	Tiempo residencia medio en la planta
τ	Tiempo de residencia en reactor
$\tau_{\text{teórico}}$	Tiempo de residencia teórico en la planta
σ	Conductividad
σ^2	Varianza media de la distribución RTD



1. Introducción y objetivos

1.1. CO₂ y cambio climático

El dióxido de carbono (CO₂) es un gas presente en baja proporción en la atmósfera terrestre. El CO₂ atmosférico es fundamental en el ciclo biológico, constituyendo la principal fuente de Carbono para la vida en la Tierra, usado por organismos fotosintéticos para producir carbohidratos y obteniéndose como producto cuando los organismos aeróbicos realizan la metabolización de grasas y lípidos mediante la respiración. Sin embargo, el CO₂ es uno de los principales gases de efecto invernadero debido a su capacidad de absorber radiación a longitudes de onda dentro del rango de radiación emitida por la superficie terrestre, de forma que la radiación emitida por la Tierra es absorbida y radiada de nuevo hacia la superficie [1]. La concentración de CO₂ en la atmósfera se ha mantenido sensiblemente constante hasta la revolución industrial, tras la cual ha sufrido un aumento continuado debido a la acción antropogénica como la combustión de combustibles fósiles, los procesos industriales y la deforestación [2]. La concentración de CO₂ en la atmósfera ha aumentado desde 280 ppm antes de la revolución industrial hasta más de 410 ppm en 2019 [3].

Este aumento ha convertido al CO₂ en el gas de efecto invernadero de origen antropogénico más preocupante y en uno de los principales precursores del cambio climático. El calentamiento global es el aumento de la temperatura media terrestre debido entre otros a la acción antropogénica. Además, el CO₂ presenta otros problemas medioambientales como la acidificación del océano. Cerca del 30% del CO₂ atmosférico se disuelve en el agua formando ácido carbónico (H₂CO₃), disminuyendo el pH del océano y afectando a su biosfera [4]. Asimismo el aumento de la concentración del CO₂ en el aire afecta a los ecosistemas debido a la sensibilidad de las especies vegetales a los cambios de concentración [2].

De acuerdo al último informe del Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC) [5], el calentamiento global inducido por el hombre alcanzó aproximadamente 1°C por encima de los niveles preindustriales en 2017, aumentando a un ritmo de 0,2°C por década. En el 2015 se fijó como objetivo limitar este aumento en 2°C en el tratado de Paris. Sin embargo, este objetivo es ambicioso y difícil de conseguir de acuerdo a la tendencia actual, siendo necesario una disminución inmediata en el uso de combustibles fósiles en favor de las energías renovables como se muestra en la Figura 1 (izquierda) [6].

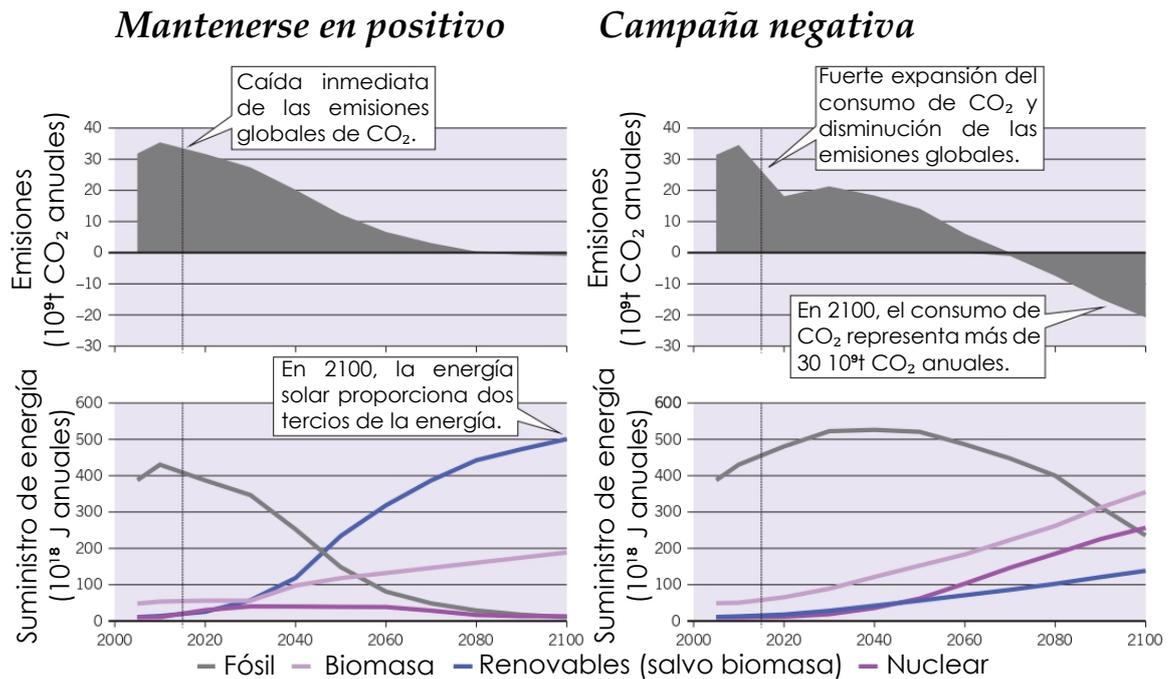


Figura 1. Dos caminos para limitar el calentamiento global a 2°C. El primero (izquierda) acaba inmediatamente con el consumo de combustibles fósiles mientras impulsa las energías renovables. Otra estrategia (derecha) consiste en la captura y consumo de CO₂, llevando las emisiones totales por debajo de cero y permitiendo una transición más moderada [6].

Una alternativa atractiva es la que se muestra en la Figura 1 (derecha). Esta consiste en no solo reducir las emisiones de CO₂ sino incrementar el consumo de CO₂, de forma que se consuma más CO₂ del emitido reintegrándolo en el ciclo a la vez que este se produce. Esto ha despertado un interés creciente en métodos de conversión de CO₂, que permiten la obtención materias primas al mismo tiempo que se consume el CO₂.

1.2. CO₂ como alternativa a los combustibles fósiles

Actualmente, la mayor parte de la energía usada en el mundo proviene de los combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural principalmente). Sin embargo, a pesar de su abundancia, con el tiempo los combustibles fósiles se agotarán mientras que la demanda energética continúa aumentando. Además, la quema de estos recursos conlleva la emisión de grandes cantidades de CO₂. Por otra parte, los combustibles fósiles también son la base y principal materia prima de otros grandes sectores industriales como la industria del plástico o la química orgánica industrial [2,7].

De esta forma, el uso de combustibles fósiles está fuertemente relacionado con dos de los grandes retos medioambientales de esta era, el cambio climático y



1.3. Reducción del CO₂

El CO₂ es una fuente de carbono renovable abundante, no tóxica y no inflamable fácilmente obtenible. Esto, unido a las ventajas medioambientales del uso del CO₂ vistas anteriormente, lo hacen una materia prima muy atractiva con la que trabajar [2]. Sin embargo, el mayor inconveniente que presenta el CO₂ es su bajo nivel energético y su alta estabilidad termodinámica. Existen varias estrategias para enfrentarse a este problema como el uso de reactivos altamente energéticos como hidrógeno (H₂), compuestos insaturados, compuestos organometálicos y compuestos de anillos pequeños o el aporte de energía externa como luz o electricidad [9]. Debido a esta demanda de energía, solo hay unos pocos procesos industriales a gran escala en los que se use CO₂ como materia prima como en la carboxilación de reactivos de Grignard, la producción de carbonatos inorgánicos, la síntesis de urea o la reacción de Kolbe-Schmitt para la síntesis de ácido salicílico [8,10].

1.3.1. Reducción con H₂

El hidrógeno es una sustancia altamente energética capaz de reducir el CO₂ a otros compuestos de mayor interés. Esta reacción se lleva a cabo en presencia de catalizadores, generalmente complejos de metales de transición o enzimas. Esta transformación a menudo requiere de alta presión y alta temperatura, aunque recientemente se han desarrollado métodos que permiten trabajar a temperaturas más moderadas, e incluso temperatura ambiente [10]. Actualmente es el proceso más factible de forma comercial. Sin embargo, es un método costoso, ya que para vencer la alta estabilidad del CO₂ se necesitan catalizadores exóticos o hidrógeno de alta pureza [11].

Existen varias variantes atendiendo al producto obtenido y a si el proceso de hidrogenación es heterogéneo o homogéneo [12].

Hidrogenación a ácido fórmico [8,12]

El producto obtenido es ácido fórmico de acuerdo a la Ec. (3):



La reacción es exotérmica pero el equilibrio está fuertemente desplazado hacia la izquierda debido a la participación de dos sustancias gaseosas y una líquida con fuertes fuerzas intermoleculares (puentes de hidrógeno).

Hidrogenación a metanol [8,12]

El producto obtenido es metanol, una de las materias primas más importantes en la industria química orgánica y un potencial combustible. Sin embargo, esta reacción es más complicada que las anterior, exigiendo un grado de reducción



del CO₂ mayor. La reacción de hidrogenación del CO₂ se lleva a cabo de acuerdo a la Ec. (4):



Una gran desventaja de este método es el consumo de H₂ adicional en la formación de agua.

Bireformado (Bireforming) [13]

El producto obtenido de gas de síntesis, una mezcla de H₂/CO que constituye una materia fundamental de la industria del carbono. El proceso se denomina bireformado (*bireforming*) ya que combina dos reformados, un reformado húmedo Ec. (5) y un reformado seco Ec. (6) en un solo paso Ec. (7)

Reformado húmedo



Reformado seco



Bireforming



Sin embargo, las tres reacciones son endotérmicas por lo que se requiere una fuerte externa de energía.

Metanación [12]

Consiste en la hidrogenación selectiva del CO₂ a metano de acuerdo a la Ec. (8):



El proceso actualmente no es eficiente debido a un elevado consumo de H₂, la mitad del cual se consume en la producción de agua.

El mayor inconveniente de estos métodos es la necesidad de H₂. El H₂ es principalmente obtenido a partir de combustibles fósiles por lo que la ventaja medioambiental se pierde, aspirando idealmente a un proceso de carbono neutro de reciclaje del CO₂. No obstante, en los últimos años se ha investigado la producción de “hidrógeno verde”, hidrogeno obtenido a partir de fuentes renovables.

1.3.2. Reducción electroquímica o electrocatalítica

La reducción electrocatalítica y electroquímica del CO₂ ha sido extensamente estudiada. El CO₂ se reduce en un proceso electroquímico pudiendo obtenerse

formato, fórmico, CO, metanol o metano. La electrólisis en presencia de un catalizador es posible a menores voltajes, pero aun así requiere un consumo elevado de energía eléctrica [12].

1.3.3. Fotoreducción

La fotoreducción consiste en la reducción del CO₂ por acción de la luz. Sin embargo, debido a su alta estabilidad su reducción es difícil por medio fotoquímico. La fotoreducción del CO₂ a fórmico se puede conseguir mediante la suspensión de polvos semiconductores fotosensitivos bajo irradiación, generalmente ultravioleta. Sin embargo, la fotoreducción compite con la formación de H₂ debido a la descomposición del agua, generando a problemas de selectividad [12].

1.3.4. Reducción hidrotermal

Consiste en el uso de agua a alta temperatura (*High Temperature Water, HTW*) como solvente en el que llevar a cabo la reducción. El HTW presenta propiedades muy distintas a las del agua líquida a temperatura ambiente que lo hacen muy atractivo como medio de reacción [14]. De esta manera, se logra la reducción del CO₂ empleando un solvente respetuoso con el medio ambiente y con un menor consumo de recursos [15]. Este es el método estudiado y que se desarrollará en profundidad a continuación.

1.4. Objetivos

El objetivo de este trabajo es investigar la reducción hidrotermal de bicarbonato de sodio como fuente de CO₂ en una planta piloto en continuo, usando derivados de biomasa como reductores. Para ello se plantea estudiar la influencia de la temperatura de reacción y del tiempo de residencia usando glucosa como compuesto modelo de la biomasa, analizando también los productos y subproductos obtenidos.

Asimismo, se pretende llevar a cabo un análisis de distribución de tiempos de residencia para determinar el régimen del flujo característico de la planta.



2. Fundamento teórico

2.1. Propiedades del medio de reacción hidrotermal

Se define agua a alta temperatura (HTW) como agua líquida por encima de 200 °C [16]. Se clasifica en agua subcrítica y agua supercrítica en función de si se encuentra por encima o por debajo del punto crítico ($T_c = 373\text{ °C}$, $P_c = 22.1\text{ MPa}$). A continuación, se desarrollan algunas de sus propiedades:

Producto iónico

El producto iónico (K_w) es el producto de la concentración de H^+ y OH^- . A medida que se aumenta la temperatura aumenta desde $K_w = 10^{-14}\text{ mol}^2/\text{kg}^{-2}$ a temperatura ambiente hasta un máximo $K_w = 10^{-11}\text{ mol}^2/\text{kg}^{-2}$ a alrededor de 300 °C y presión de 250 bar como se observa en la Figura 3. El aumento del valor de K_w provoca que el agua presente una mayor actividad catalítica ácida o básica, debido a la alta concentración de iones H^+ y OH^- . De esta manera pueden obtener mayores rendimientos de productos químicos introduciendo catálisis ácida o básica [17]. Por encima de la temperatura supercrítica, el K_w disminuye abruptamente hasta llegar a valores de $K_w = 10^{-25}\text{ mol}^2/\text{kg}^{-2}$.

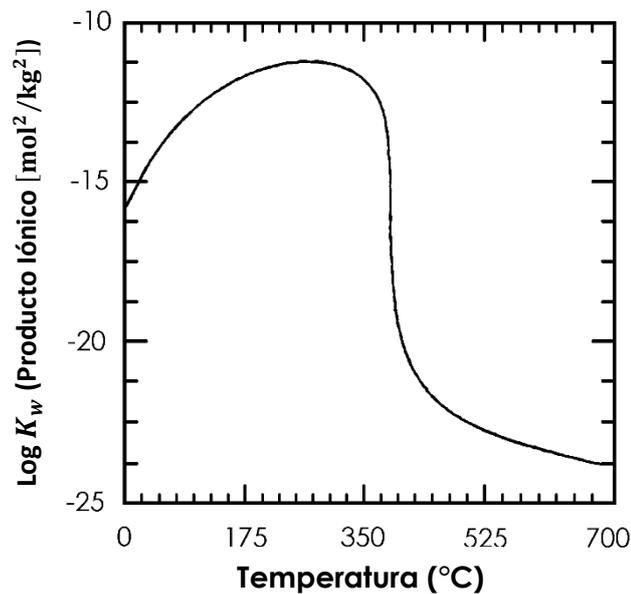


Figura 3. Producto iónico del agua pura a 250 bar en función de la temperatura [16].

Densidad

La densidad del agua disminuye a medida que se aumenta la temperatura a una presión constante como se muestra en la Figura 4. Este cambio de densidad refleja cambios del agua a nivel molecular como solvatación, puentes de hidrógeno, polaridad, constante dieléctrica, difusividad molecular y viscosidad [17].

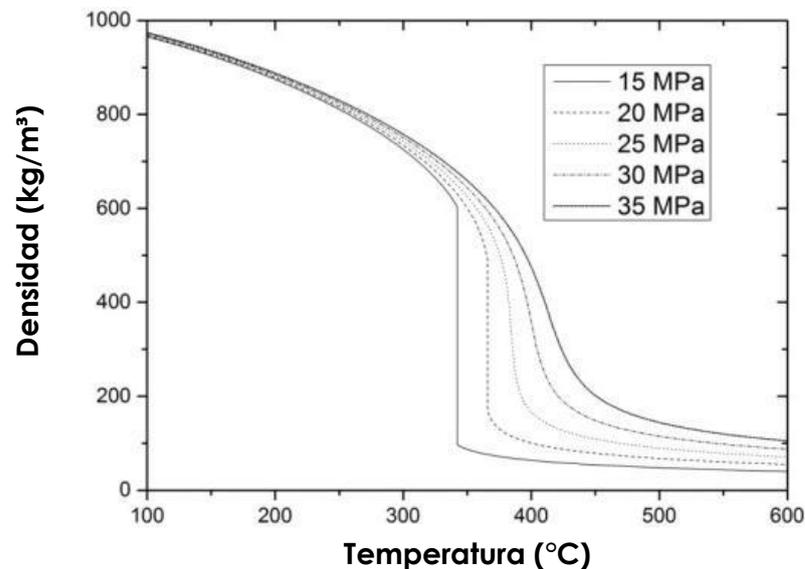


Figura 4. Densidad del agua pura en función de la temperatura para varias presiones [18].

Constante dieléctrica

La constante dieléctrica es la relación entre la permitividad de un material y la permitividad del vacío. La constante eléctrica del agua a temperatura ambiente es 78,5. El agua en estas condiciones es un buen solvente para sustancias polares, sin embargo, no es apropiada para sustancias como gases e hidrocarburos. La constante dieléctrica del agua desciende bruscamente con el aumento de la temperatura como se muestra en la Figura 5. De esta forma, el HTW puede comportarse como otros solventes orgánicos disolviendo completamente compuestos orgánicos. Además, el agua sobrecalentada es disponible, reusable, no tóxica y sostenible, lo que permite su uso como solvente en la extracción de contaminantes sustituyendo solventes orgánicos [17]. Por otra parte, la solubilidad de los gases disminuye hasta alcanzar un mínimo, a partir del cual aumenta. Por ejemplo para el CO_2 este mínimo se da a 150°C [19].

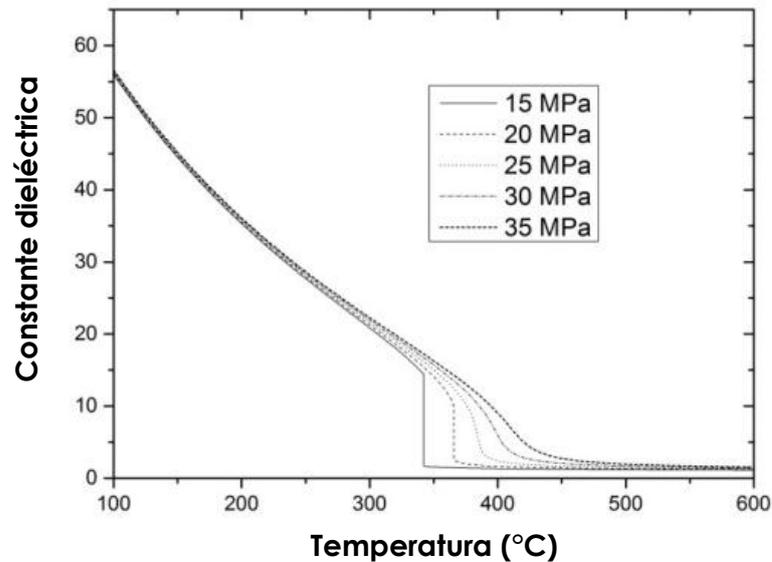


Figura 5. Constante dieléctrica del agua pura en función de la temperatura para varias presiones [18].

Puentes de Hidrógeno

Con el aumento de la temperatura y la disminución de la densidad los puentes de hidrógeno en el agua se vuelven más débiles y menos persistentes. De esta forma la red de puentes de hidrógeno pasa de estar formadas por grandes grupos de moléculas enlazadas por puentes de hidrógeno a grupos mucho menores. Esto se traduce en una estructura mucho menos ordenada que la del agua a temperatura ambiente. Esto permite que en el HTW las moléculas de agua puedan participar con mayor facilidad en reacciones elementales como fuente de hidrógeno o catalizador [17].

2.2. Reducción hidrotermal del CO₂

Entre las alternativas vistas anteriormente, el medio de reacción hidrotermal resulta una opción atractiva. Mediante HTW se logra la reducción del CO₂ sin emplear reductores como el H₂, ya que el agua no actúa sólo como medio de reacción, sino que es también una fuente de hidrógeno. En los métodos de reducción alternativos al hidrotermal, el H₂ gaseoso empleado es generalmente un derivado de los combustibles fósiles, por lo que su uso como reductor conlleva la dependencia de estos. Asimismo, el uso H₂ gaseoso conlleva problemas de seguridad debido a su alta inflamabilidad y reactividad.

El principal producto obtenido en la reducción hidrotermal es el ácido fórmico (HCOOH). El ácido fórmico tiene numerosas aplicaciones industriales. Principalmente se emplea en la industria textil, del cuero y tintorera, ya que diferencia de los ácidos inorgánicos, el ácido fórmico se evapora sin dejar



restos. Asimismo, el ácido fórmico se emplea también en la elaboración de caucho, como preservativo y antibacteriano, en la elaboración de fármacos y como alternativa ecológica a otros ácidos en pesticidas [20]. Una aplicación novedosa es su empleo como sistema de almacenaje de hidrógeno para su consumo en pilas de hidrógeno como fuente de energía alternativa [21–24].

En la reducción en medio hidrotermal, el agente reductor empleado es menos exigente que empleando otros métodos debido al aporte de hidrógeno y las condiciones que provee el medio hidrotermal.

La reducción del CO_2 en medio hidrotermal con metales cero-valentes ha sido extensamente estudiada. En la presencia de estos, el CO_2 se puede reducir a ácido fórmico con el aporte de hidrógeno de la disociación del agua, mientras que los metales se oxidan a óxidos metálicos [25]. Los metales más empleados son el Al, el Zn, el Mn, y el Fe [11,25–27]. A pesar de obtener rendimientos aceptables, el principal inconveniente es la oxidación del metal, que tiene que ser reducido de nuevo para su reciclado [28]. Por tanto, existe un creciente interés en la obtención de un agente reductor alternativo más económico y preferiblemente renovable.

Un enfoque alternativo es el uso de biomasa. La biomasa es un recurso renovable, económico y disponible en todo el mundo. Frente a las alternativas tradicionales no renovables, las nuevas tecnologías que emplean biomasa permiten la obtención de productos de valor añadido o biocombustibles de forma sostenible. La biomasa presenta grupos funcionales altamente reactivos como $-\text{OH}$, $-\text{CHO}$ o $\text{C}=\text{C}$. En medio hidrotermal, la biomasa se puede transformar en un amplio rango de productos intermedios y/o productos valiosos, siendo muchas de estas reacciones de oxidación. De esta forma es posible integrar ambos procesos en uno sólo [29].

Sin embargo, este enfoque no ha sido extensamente estudiado. Algunos autores se centran en la reducción de bicarbonato con isopropanol o glicerol [15,19,30,31]. De acuerdo a estos, los grupos $-\text{OH}$ primarios o secundarios actúan como reductores del CO_2 , oxidándose a aldehídos y cetonas. No obstante, debe haber mecanismos adicionales ya que la oxidación de la glicerina también produce ácido láctico. Jin et al. demostró que la glucosa puede actuar como agente reductor transformando el bicarbonato como fuente de CO_2 en ácido fórmico [14], pero el mecanismo de reacción no se identifica. Su et al. [32] probó otros derivados de la biomasa a 240°C con catálisis heterogénea basada en el Pd obteniendo un rendimiento de hasta un 40% empleando glicerol como reductor. Asimismo, obtuvo que con la reducción del CO_2 , los alcoholes primarios se oxidaron a los correspondientes ácidos carboxílicos, los secundarios a cetonas, los terciarios no reaccionaron y los polioles produjeron ácido láctico.



Andérez-Fernández et al. experimentó en un reactor discontinuo la reducción hidrotermal de CO_2 en forma de NaHCO_3 con distintos compuestos lignocelulósicos derivados de la biomasa [29]. Todos los compuestos testados lograron, en mayor o menor medida la reducción del NaHCO_3 a ácido fórmico. Se comprobó la participación de alcoholes primarios y secundarios en la reducción como habían sugerido otros autores [19,30] obteniendo buenos rendimientos en compuestos como el etilenglicol. Sin embargo, se observó la presencia de mecanismos de reacción adicionales, y aunque se proponen algunos caminos de reacción, el mecanismo de reacción detallado sigue siendo desconocido. El mayor rendimiento de formación de ácido fórmico se obtuvo para la glucosa con un 65%.

Se contempla la posibilidad de que el ácido fórmico producido no sea producto de la reducción del NaHCO_3 . En trabajos previos, se observa la formación de ácido fórmico a partir de la biomasa y sus derivados, como la glucosa, en medio hidrotermal [24]. Esta reacción es catalizada en medio básico. Por tanto, la formación de ácido fórmico a partir del reductor orgánico es posible. Para comprobar si el ácido fórmico formado era producto de la reducción del compuesto orgánico Andérez-Fernández et al. llevó a cabo experimentos con glucosa en medio hidrotermal en ausencia de NaHCO_3 ajustando el pH con disoluciones de NaOH a distintas concentraciones [29]. Por otra parte, Jin et al. llevó a cabo un experimento similar estudiando la producción de ácido fórmico a partir de glucosa cuando se variaba el pH en ausencia de NaHCO_3 [33]. En ambos experimentos se obtiene una producción de ácido fórmico de acuerdo a lo indicado en literatura previa, sin embargo, esta es mucho menor que la obtenida en presencia de NaHCO_3 .

Para obtener una prueba experimental directa, Jin et al. llevó a cabo medidas ^{13}C -NMR de la reducción de NaHCO_3 con glucosa [33]. Dada la baja presencia natural del isótopo ^{13}C , si se emplea $\text{NaH}^{13}\text{CO}_3$ la presencia de ^{13}C en el ácido fórmico producido sería una evidencia experimental directa de la reducción del $\text{NaH}^{13}\text{CO}_3$ a ácido fórmico. Cuando se empleó $\text{NaH}^{12}\text{CO}_3$ no se observó señal NMR de $\text{H}^{13}\text{COO}^-$. Sin embargo, cuando se utilizó $\text{NaH}^{13}\text{CO}_3$ se observó una fuerte señal NMR de $\text{H}^{13}\text{COO}^-$, demostrando así la reducción del NaHCO_3 . De esta forma, se demuestra que la biomasa y sus derivados, particularmente la glucosa, tienen capacidad de reducir el CO_2 en forma de NaHCO_3 en medio hidrotermal.

Por otra parte, Jin et al. estudió la reducción hidrotermal empleando CO_2 gaseoso como fuente de CO_2 [33]. En ausencia de NaOH no se formó fórmico. En contraste, en presencia de NaOH se obtuvo un rendimiento de hasta un 30%. Esto indica que la hidrogenación se produce con HCO_3^- en vez de CO_2 , y es favorecida en medio básico.



Por todo esto la biomasa y sus derivados son potenciales reductores de interés en medio hidrotermal. Sin embargo, el mecanismo de reacción detallado sigue siendo incierto en parte debido a que medio hidrotermal se produce un gran número de reacciones de descomposición de la biomasa, obteniéndose un amplio abanico de productos y subproductos. A continuación, se estudian en mayor profundidad la conversión de la biomasa en medio hidrotermal.

2.3. Conversión hidrotermal de biomasa

La biomasa es un recurso renovable, económico y disponible en todo el mundo. Debido a la dependencia actual de fuentes de energía no renovables, el desarrollo de tecnología para el aprovechamiento y conversión de la biomasa es una tendencia global. Sin embargo, la biomasa en su estado natural no es de gran interés, siendo generalmente necesaria su conversión en productos de valor añadido y biocombustibles. A menudo la viabilidad del uso de la biomasa está condicionada al uso de tecnologías de conversión con alto rendimiento y alta selectividad [34]. Siguiendo esta línea, mediante la conversión hidrotermal se aprovechan las propiedades del medio hidrotermal para llevar a cabo la conversión. La conversión de la biomasa en medio hidrotermal aprovecha las excelentes propiedades del HTW para llevar a cabo la reducción. Sus principales ventajas son que no es necesario reducir el contenido en agua de la materia prima, que el mismo medio de reacción es apropiado para la transformación de fracciones distintas de biomasa y que se reducen las limitaciones en la transferencia de masa, resultando en reacciones más rápidas [34].

La biomasa vegetal está principalmente compuesta de celulosa, hemicelulosa y lignina. En la Figura 6 se muestra de forma esquemática la estructura de la biomasa lignocelulósica. Estos biopolímeros pueden ser aislados y despolimerizados a sus monómeros como monosacáridos y fenoles. En medio hidrotermal, la biomasa puede ser procesada para producir un amplio rango de compuestos intermedios y compuestos de interés como ácido láctico, ácido acético, 5-Hidroximetilfurfural (5-HMF), fenol y vanilina. La biomasa lignocelulósica se puede obtener a partir de muchas especies vegetales distintas, pudiendo variar en gran medida su composición en función del origen. Un enfoque muy atractivo es el aprovechamiento de biomasa residual de otras industrias como la cascara de coco o el bagazo de caña de azúcar. Mediante su procesamiento en medio hidrotermal se puede lograr la valorización de los residuos [35].

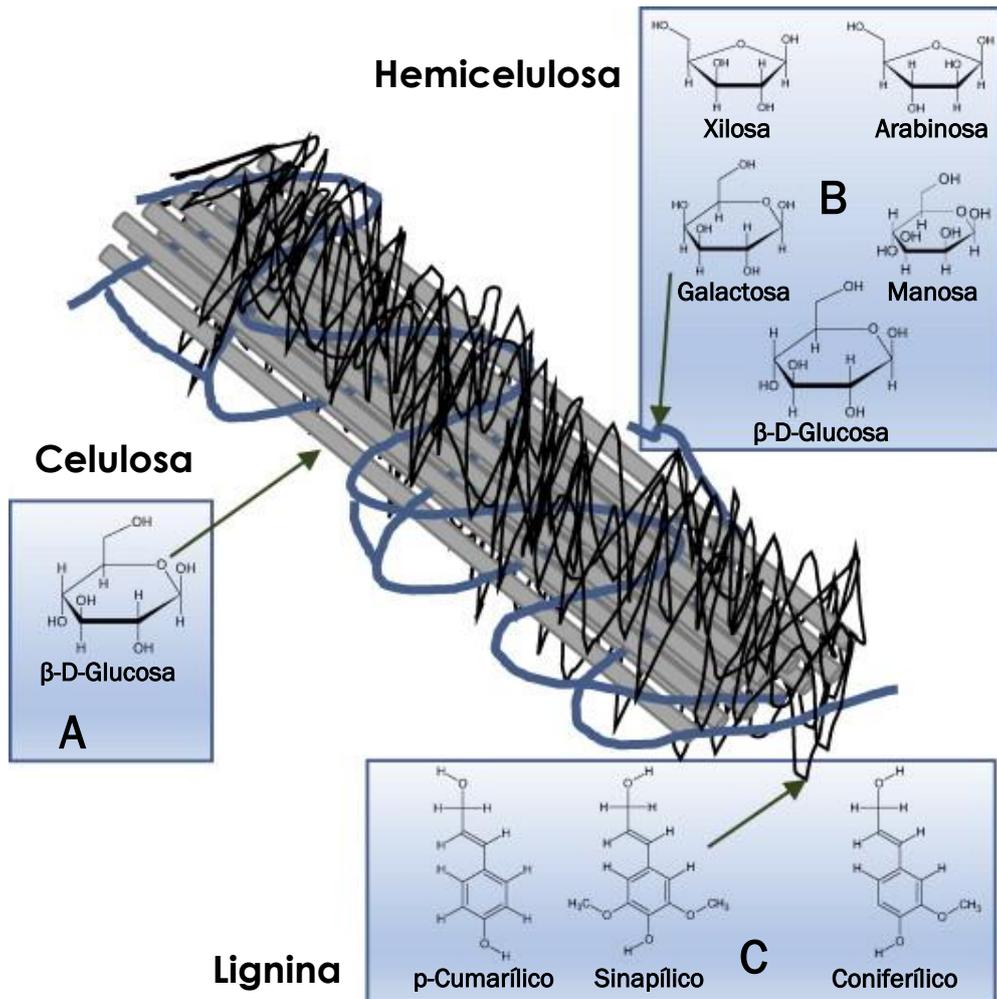


Figura 6. Representación esquemática de la composición de la biomasa (A) β -D-Glucosa. Principal constituyente de la celulosa. (B) Principales monómeros constituyentes de la hemicelulosa. (C) Principales constituyentes de la lignina [36].

2.3.1. Hidrólisis

La hidrólisis se define como el proceso en que una molécula se separa en dos moléculas por acción de una molécula de agua como se muestra en la Ec. (9):



La hidrólisis de la biomasa permite la producción de compuestos químicos a partir de polímeros naturales. El medio hidrotérmal favorece esta reacción debido a la mayor actividad de las moléculas de agua fruto del debilitamiento de los puentes de hidrógeno.

A continuación, se estudia la hidrólisis de los principales constituyentes de la biomasa:

Hidrólisis de celulosa

La celulosa es el principal componente de la biomasa lignocelulósica, representando alrededor del 50% en masa. Es un biopolímero formado por el monómero β -D-Glucosa unida mediante enlaces glicosídicos β -1,4 (β -D-glucano).

En medio hidrotermal la celulosa se hidroliza a glucosa [34]. Las características del proceso se resumen en la Figura 7. La hidrólisis de la celulosa en medio hidrotermal ha sido extensamente estudiada en procesos continuos y discontinuos [37–40], logrando buenos rendimientos y una alta selectividad.

	Discontinuo	Semicontinuo	Continuo
Tiempo de residencia	Minutos - horas	Minutos	Milisegundos - Segundos
Temperatura	100 – 380°C	170 – 310°C	250 – 450°C
Presión	0,1 – 22 MPa	10 – 20 MPa	23 – 100 MPa
Control del proceso	Bajos	Medios	Altos
Requisitos del equipo	Bajos	Medios	Altos

Figura 7. Principales características de los reactores hidrotermales discontinuo, semicontinuo y continuo [34].

Hidrólisis de la hemicelulosa

La hemicelulosa es el segundo compuesto más abundante en la biomasa lignocelulósica, siendo en general alrededor del 25% en masa. Es un heteropolímero formado por pentosas: xilosa y arabinosa, y hexosas: glucosa, galactosa y manosa. Además, los ácidos glucurónico, acético y ferúlico están presentes en la estructura polimérica.

La hidrólisis de la hemicelulosa produce principalmente glucosa, galactosa, manosa, xilosa y ácidos orgánicos [34]. La hidrólisis de la hemicelulosa es más sencilla que la de la celulosa debido a su menor estabilidad térmica, por lo que se puede conseguir su reducción a temperaturas de entre 100 °C y 200 °C. Sin embargo, la hidrólisis de la hemicelulosa en medio hidrotermal ha sido menos



estudiada debido a que presenta una estructura parecida a la de la celulosa (carbohidratos) pero es más difícil de aislar y obtener.

Hidrólisis de la lignina

La lignina representa alrededor del 20% de la biomasa lignocelulósica. Es un polímero altamente amorfo principalmente formado por unidades fenólicas.

La hidrólisis de la lignina produce principalmente fenoles, catecol, alcoholes, aldehídos y ácidos entre otros. La naturaleza de la lignina es más compleja que la de los compuestos anteriores, debido a su carácter amorfo y su mayor estabilidad. Debido a esto para la hidrólisis de la lignina son necesarias mayores temperaturas de entre 300 °C y 400 °C. Además, algunos productos de la hidrólisis de la lignina (principalmente guayacol) pueden reaccionar con compuestos de mayor peso molecular para formar nuevos polímeros indeseados, siendo necesaria la adición de otros compuestos o un control mucho más preciso. Por todo ello la hidrolisis de la lignina es más compleja que las anteriores, siendo más difícil obtener compuestos con alta selectividad [34].

2.3.2. Fraccionamiento hidrotermal

Los biopolímeros que constituyen la biomasa (principalmente celulosa, hemicelulosa y lignina) se encuentran asociados. La interacción entre ellos ocurre mediante enlaces covalentes (hemicelulosa-lignina), fuerzas de Van der Waals (hemicelulosa-celulosa) o puentes de hidrógeno (celulosa-celulosa). El fraccionamiento de la biomasa es el proceso en que se separa en los biopolímeros que la constituyen. De esta forma se obtienen principalmente tres productos, un líquido rico en monómeros y oligómeros de celulosa, un líquido rico en monómeros y oligómeros de hemicelulosa y un sólido enriquecido en lignina [34].

El medio de reacción hidrotermal es un medio prometedor en el que llevar a cabo la reacción ya que permite modificar las condiciones del medio cambiando las condiciones de temperatura y presión. Así, se puede enfocar el medio a las distintas fracciones de la biomasa. La hemicelulosa se separa trabajando generalmente entre 180 °C y 220 °C. Por debajo de 220 °C, el fraccionamiento de la celulosa y la lignina es lo suficientemente lento como para que no se descompongan, recuperándose después un sólido enriquecido en celulosa y lignina. La celulosa se empieza despolimeriza a partir de 250 °C. En general, el fraccionamiento se lleva a cabo a temperaturas por debajo de 320 °C. En esas condiciones la lignina se degrada ligeramente. Al final del fraccionamiento, se obtiene una fase sólida formada principalmente por lignina. Por todo ello, para conseguir una buena selectividad es necesario un correcto control del proceso, controlando la temperatura y tiempos de



residencia. El fraccionamiento de biomasa en medio hidrotermal es una tecnología competitiva, que tiene incluso aplicación a nivel industrial [34].

2.3.3. Gasificación hidrotermal de la biomasa

La gasificación hidrotermal de la biomasa es el proceso en el que la biomasa se transforma en moléculas gaseosas como CH₄, H₂, CO Y CO₂ en un medio de reacción hidrotermal.

La Ec. (10) muestra una reacción de gasificación simplificado para la producción de metano. La reacción de gasificación del hidrógeno se muestra en la Ec. (11):



La reacción de gasificación es de especial interés a temperaturas supercríticas, pudiendo obtenerse un buen rendimiento y selectividad. Sin embargo, a temperaturas subcríticas se necesita de catálisis para la producción de gas [34].

2.3.4. Reacciones de interés

En apartados anteriores se describe la conversión de la biomasa a azúcares. Alrededor del 70 % de la biomasa está formada por azúcares como la glucosa, fructosa, xilosa, arabinosa, manosa y galactosa [34]. El objetivo de la transformación de la biomasa en azúcares es su conversión en combustibles (etanol) o compuestos químicos de interés (ácido láctico, glicolaldehído, polialcoholes, 5-HMF...). Las principales reacciones en medio hidrotermal son deshidratación, condensación retro-aldólica e isomerización.

La condensación retro-aldólica es una reacción en la cual el azúcar se divide en dos moléculas. Una aldosa, como la glucosa produce una molécula de dos carbonos (C-2) y una molécula de cuatro carbonos (C-4). Por otra parte, una cetosa, como la fructosa se divide en dos moléculas de tres carbonos (C-3). Adicionalmente, una molécula C-4 se puede dividir en dos moléculas C-2 por lo que una aldosa puede producir tres moléculas C-2 y una cetosa puede producir dos moléculas C-3.

Conversión de glucosa

En medio hidrotermal, la glucosa se puede isomerizar a la fructosa, aunque la reacción inversa es inhibida. Alternativamente, la glucosa se puede transformar en 1,6-anhidro glucosa por medio de una deshidratación. Por otra parte, conversión de la glucosa se puede producir mediante la condensación retro-aldólica para producir glicolaldehído y eritrosa.

La conversión hidrotermal de la glucosa ha sido extensamente estudiada [37,40–43]. El principal producto de la conversión hidrotermal de la glucosa es el glicolaldehído. No obstante, puede producir ácido láctico a partir de la glucosa mediante la adición de un catalizador básico. El catalizador favorece la isomerización de la glucosa a fructosa y la transformación del piruvaldehído a ácido láctico. En trabajos anteriores, se observa que la conversión de la glucosa en medio hidrotermal es muy rápida, pudiendo presentar conversiones del 97% tras 1,2 s de reacción [41]. En la Figura 8 se resumen de forma esquemática las principales reacciones que sufren la glucosa y la fructosa en medio hidrotermal.

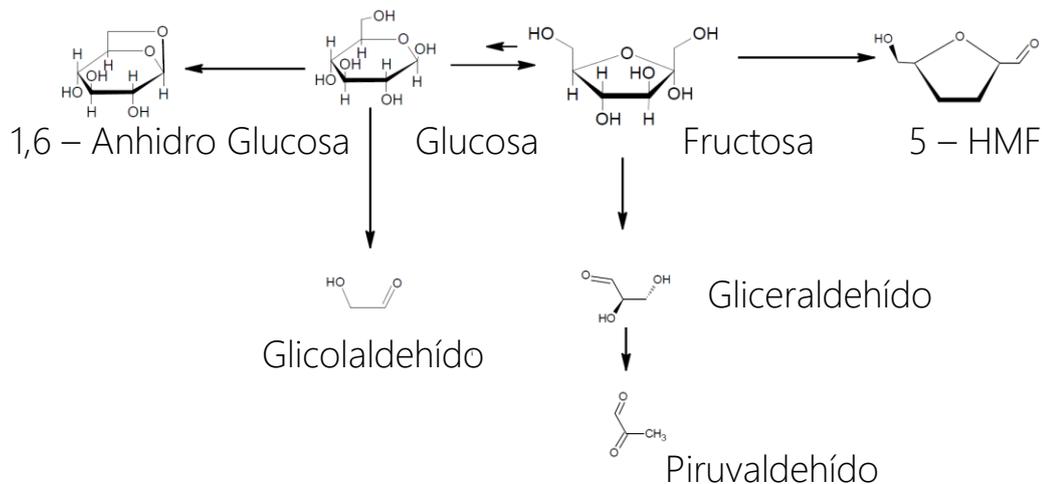


Figura 8. Mecanismos de reacción de la glucosa y la fructosa en medio hidrotermal [34].

Conversión de fructosa

En medio hidrotermal, la fructosa se puede transformar en 5-HMF por medio de una deshidratación. Por otra parte, puede sufrir una condensación retroaldólica para producir gliceraldehído y dihidroxiacetona. Estos compuestos se isomerizan a piruvaldehído, considerado un precursor del ácido láctico

Los principales productos de la conversión hidrotermal de la glucosa son el 5-HMF y el piruvaldehído. El piruvaldehído puede sufrir una mayor isomerización a ácido láctico favorecida en condiciones de alta presión y alta temperatura. Adicionalmente, esta isomerización es catalizada en medio básico.

2.3.5. Aplicación de la conversión hidrotermal de biomasa en la reducción hidrotermal del CO₂

En estudios previos [29] se determinó que el compuesto derivado de la biomasa con mayor rendimiento en la reducción del CO₂ era la glucosa. En los apartados anteriores, se observa que la glucosa puede ser obtenida a partir de



la biomasa mediante su fraccionamiento e hidrólisis también en medio hidrotermal. Por lo tanto, la implementación de un proceso simultáneo de reducción de CO₂ y valorización de biomasa es posible [44].

Asimismo, se han mostrado las reacciones principales que sufre la glucosa en medio hidrotermal. Estas ofrecen indicios de algunos de los mecanismos de reacción que pueden llevar a la producción de varios de los compuestos secundarios formados en la reducción hidrotermal del CO₂, como el glicolaldehído o el ácido acético.

2.4. Análisis RTD

El análisis RTD (del inglés, *Residence Time Distribution*) sirve como herramienta de diagnóstico para caracterizar el comportamiento del flujo [45–47]. La distribución de tiempos de residencia es una distribución que describe estadísticamente el tiempo que pasa un elemento fluido en el reactor. El método se basa en la respuesta del sistema a un estímulo. Este estímulo consiste en introducir un material trazador a la entrada que es experimentalmente distinguible del fluido estudiado, y monitorizar su concentración a la salida.

Para realizar el análisis se emplean principalmente dos conceptos. La distribución de los tiempos de residencia, $E(t)$, es la distribución que describe el tiempo de permanencia de elementos fluidos en el reactor. $E(t)$ tiene unidades de tiempo⁻¹ y se verifica que el área bajo la curva es 1 de acuerdo a la Ec. (12) [45–47]:

$$\int_0^{\infty} E(t)dt = 1 \quad (12)$$

De acuerdo a la definición de $E(t)$ para un t_1 se puede asociar el significado físico como se indica en la Ec. (13) y la Ec. (14)

$$\int_0^{t_1} E(t)dt = \text{fracción del flujo de salida con } \tau \leq t_1 \quad (13)$$

$$\int_{t_1}^{\infty} E(t)dt = \text{fracción del flujo de salida con } \tau \geq t_1 \quad (14)$$

Por otra parte, la distribución acumulativa de tiempos de residencia, $F(t)$, representa la probabilidad de que un elemento fluido que entró en $t=0$ haya abandonado el sistema en el tiempo t . $F(t)$ es adimensional y de acuerdo a su definición se tiene que $F(0)=0$ (todavía no entrado el fluido en el sistema) y $F(\infty)=1$ (todo el fluido ha abandonado el sistema).



E(t) y F(t) están relacionados por la Ec. (15):

$$F(t) = \int_0^t E(t)dt \Leftrightarrow E(t) = \frac{dF(t)}{dt} \quad (15)$$

E(t) y F(t) se pueden determinar experimentalmente introduciendo en el sistema un pulso o un escalón. Si se introdujera en el sistema un pulso la concentración observada a la salida normalizada C(t) coincidiría con E(t). Por otra parte, si el estímulo fuera un escalón C(t) coincidiría con F(t). En ambos casos se podría hallar la otra función empleando la relación de la Ec. (15).

A partir de E(t) se puede obtener el tiempo residencia medio, \bar{t} , y la varianza media de la distribución, σ^2 de acuerdo a la Ec. (16) y Ec. (17) [46]:

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} tE(t)dt \quad (16)$$

$$\sigma^2 = \left[\int_0^{\infty} t^2 E(t)dt \right] - \bar{t}^2 \quad (17)$$



3. Materiales y métodos

3.1. Materiales

La experimentación se usó:

NaHCO₃ se obtuvo de COFARCAS (España). Ácido láctico (≥ 85%) y D-(+)-glucosa (> 99%) fueron comprados a Sigma Aldrich (España). El ácido acético (99,8%) y el hidróxido de potasio (KOH, 85%) se adquirieron de Panreac (España).

En la elaboración de patrones se empleó:

Glicerina (99,5%, España), n-propanol (> 99,7%, España), gliceraldehído (90%, España), glicolaldehído dímero (99%, Alemania) piruvaldehído (40%, España), 5-HMF (99%, España), furfural (99%, España), fructosa (99%, España) ramnosa (99%, Estados Unidos), resorcinol (99%, España), ácido glucurónico (> 98%, España), ácido oxálico (≥ 99%, Alemania), ácido acrílico (99%, Corea del Sur), sal de calcio del ácido D-glicérico dihidratado (99%, India), catecol (99%, España) y guayacol (> 99%, España) se compraron a Sigma Aldrich. Etanol (EtOH, 99,5%), acetona (99,5%), isopropanol (iPrOH, 99,9%), formaldehído estabilizado en metanol (37-38% en masa), ácido propanóico (99%) y ácido sulfúrico (H₂SO₄, 96%) se obtuvieron de Panreac (España). Ácido fórmico (98%, Alemania) y ácido galacturónico (≥ 97%, Eslovaquia) se compraron a Fluka. Metanol (99,99%) se obtuvo de Fisher Scientific (Reino Unido). Etilenglicol (≥ 99,5%) se obtuvo de Merck (Alemania).

Los reactivos fueron utilizados sin pretratamiento o purificación previa.

3.2. Procedimiento experimental

3.2.1. Reducción hidrotermal de NaHCO₃ con glucosa y sus derivados

Las reacciones se llevaron a cabo en una planta piloto en continuo, construida con tubing de acero inoxidable SS 316. En la Figura 9 se muestra el esquema de la planta. Se preparan disoluciones en agua ultrapura (MilliQ) de NaHCO₃ y glucosa (1,0M y 0,1M respectivamente) y se bombean hasta la presión de trabajo (manteniendo 200 bar en todas las reacciones) con una bomba de flujo pistón (Gilson, modelo 25.SC). A continuación, se mezclan con un flujo de agua (MilliQ) precalentada, empleando una segunda bomba de flujo pistón (Gilson, modelo 10.WSC) consiguiendo un calentamiento casi instantáneo de los reactivos, evitando así las posibles reacciones indeseadas que se podrían dar en una rampa de calentamiento. Después, los reactivos entran en el reactor donde se inicia la reacción. Las condiciones de presión y temperatura se mantuvieron constantes a lo largo del reactor situado en interior de la mufla.

La reacción se detiene mediante la descompresión y el enfriamiento a la salida. A continuación, se separa la fracción gaseosa de la líquida en un intercambiador flash. Por último, mediante una válvula se toman muestras líquidas o se llevan a un depósito.

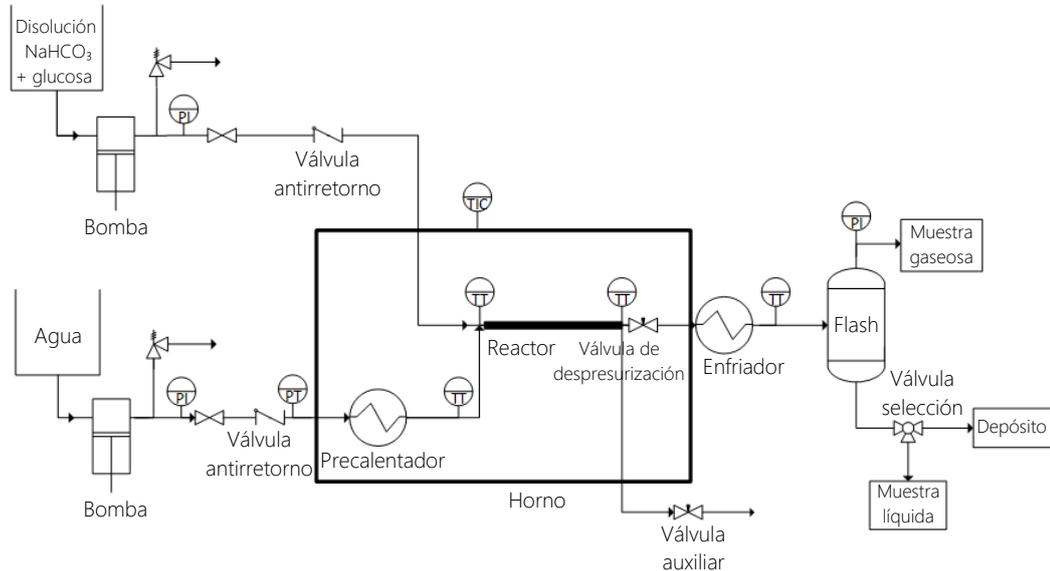


Figura 9. Representación esquemática del sistema experimental.

Las temperaturas del proceso se monitorizaron mediante cinco termopares, situados en la mufla, a la salida del precalentador de agua, a la entrada del reactor (después de la mezcla), a la salida del reactor y antes del intercambiador flash. Asimismo, se midió la presión después del bombeo y del gas de salida del intercambiador flash.

De esta forma se controlaron las variables del proceso y se tomaron las muestras cuando se alcanzaba el estado estacionario, manteniendo la presión y la temperatura constantes. Para cada tiempo de residencia y temperatura estudiada, se tomaron al menos tres muestras dejando pasar entre la toma de cada muestra un tiempo mínimo de cinco veces el tiempo de residencia de la planta.

Se experimentó empleando el mismo flujo de agua precalentada que de reactivos en todos los casos, de forma que la concentración final de los reactivos en el reactor es la mitad de la alimentada (0,5M de NaHCO_3 y 0,05M de glucosa). Las reacciones se llevaron a cabo variando los flujos para modificar el tiempo de residencia (τ) en el reactor y estudiar los la producción de ácido fórmico en función de este. Para cubrir un mayor rango de tiempos de residencia, dados los flujos mínimos y máximos con los que es posible trabajar en la planta (entre 0,995 mL/min y 10 mL/min para cada bomba), se han empleado dos reactores de distinto volumen. En la Tabla 1 se resumen las principales características de cada reactor.

**Tabla 1.** Principales características de los reactores empleados.

Reactor	Ø _{ext} (in)	Longitud (cm)	Volumen (mL)	Tiempo de residencia (s)
Reactor 1	1/8	19,5	0,47	[1 - 10]
Reactor 2	1/4	22,8	3,74	[8 - 60]

Las reacciones se llevaron a cabo a 200 °C, 250 °C y 300 °C.

Asimismo, se probaron también reacciones sustituyendo la glucosa por ácido láctico y ácido acético en el Reactor 1 a una temperatura de reacción de 300 °C y variando el tiempo de residencia entre 1 s y 10 s.

Todas las reacciones se han llevado a cabo como mínimo dos veces a fin de asegurar la repetitividad.

3.2.2. Análisis RTD

El experimento se realizó midiendo la conductividad de la salida ante un salto escalón empleando el Reactor 1. Se decidió realizar la caracterización mediante un salto escalón dada la dificultad de obtener un impulso ideal de forma experimental. Para ello se preparó una disolución de hidróxido de potasio (0,2M de KOH) y se introdujo en el depósito de la disolución orgánica mientras que en el otro se introdujo sólo agua (MilliQ). Inicialmente se bombeó agua por sólo una de las bombas, mientras la bomba de la disolución de KOH se encontraba detenida. En el instante inicial se redujo el flujo de agua de la primera bomba a la mitad y se empezó a bombear KOH, de forma que el flujo total no varía. A continuación, se tomaron muestras de forma periódica a intervalos de tiempo conocidos para monitorizar la salida y se midió su conductividad con un conductímetro (Crison, conductivimeter basics 30).

Todos los experimentos fueron repetidos al menos dos veces para asegurar la repetitividad.

3.3. Métodos analíticos

3.3.1. Reducción hidrotermal de NaHCO₃ con glucosa y sus derivados

Las muestras líquidas se filtraron mediante un filtro de 0,22 µm. A continuación, se analizaron mediante HPLC (Waters, Alliance separation module e2695) usando una columna Aminex 87H (Bio-Rad) y dos detectores: IR (Waters, 2414 module) y UV (210 nm, Waters, 2998 module). La fase móvil era 5 mM H₂SO₄ con un flujo de 0,6 mL/min. Las temperaturas de la columna y el detector eran 60 °C y 30 °C, respectivamente.



El rendimiento de ácido fórmico (Y_{FA}) se calculó de acuerdo a la Ec. (18):

$$Y_{FA} = \frac{C_{FA,f}}{C_{gluc,i}} \cdot 100 \quad (18)$$

Donde $C_{FA,f}$ es la concentración molar de ácido fórmico al final de la reacción y $C_{gluc,i}$ es la concentración molar inicial de la disolución de glucosa.

3.3.2. Análisis RTD

La concentración de salida se obtuvo realizando medidas sobre las muestras tomadas con un conductivímetro, dado que los cambios en la conductividad de la disolución de salida serán directamente proporcionales a la concentración de KOH de acuerdo a la Ec. (19):

$$[\text{OH}^-] = k \cdot \sigma \quad k = 4,33 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol/L}}{\mu\text{S/cm}} \quad R^2 = 0,9975 \quad (19)$$

Donde σ es la conductividad medida en la disolución y k es la pendiente de la recta de calibrado.

Para determinar esta relación se prepararon disoluciones de trazador (KOH) de concentración conocida y se realizó la recta de calibrado que se muestra en la Figura 10.

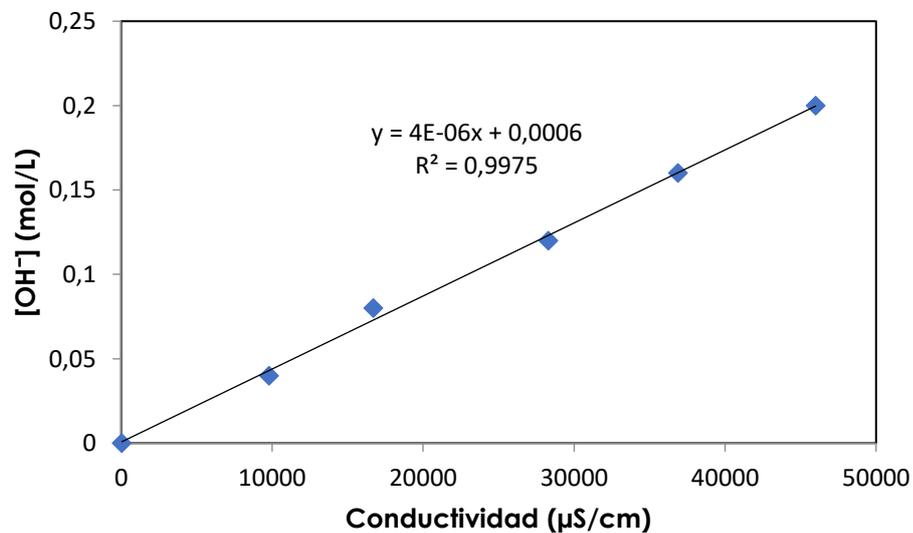


Figura 10. Calibrado de la concentración del trazador KOH en función de la conductividad de la disolución.

Una vez obtenida la distribución de concentraciones de salida $c(t)$ se normalizó dividiéndola entre la concentración final de trazador C_0 de acuerdo a la Ec. (20) para obtener $C(t)$:



$$C(t) = \frac{c(t)}{C_0} \quad (20)$$

Lo obtenido es la fracción de flujo que ha salido para un tiempo t, es decir, la definición de F(t), por lo que se tiene:

$$C(t) = F(t) \quad (21)$$

Si la entrada empleada hubiera sido un impulso se habría obtenido E(t) en su lugar.

Usando la relación de la Ec. (15) se puede obtener E(t) a partir de F(t) aproximando la derivada para una función discreta de acuerdo a la Ec. (22):

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} \approx \frac{F_i - F_{i-1}}{t_i - t_{i-1}} \quad i = 2,3,4, \dots \quad (22)$$

A continuación, se obtiene el tiempo residencia medio, \bar{t} , y la varianza media de la distribución, σ^2 . Las integrales de la Ec. (16) y la Ec. (17) se aproximan usando la regla del trapecio como se indica en las Ec. (23) y Ec. (24) [46]:

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} tE(t)dt \approx \sum_{i=1}^{n-1} [t_i E_i(t)]_{av} \Delta t_i \quad (23)$$

$$\sigma^2 = \left[\int_0^{\infty} t^2 E(t)dt \right] - \bar{t}^2 \approx \left[\sum_i [t_i^2 E_i(t)]_{av} \Delta t_i \right] - \bar{t}^2 \quad (24)$$

Donde av representa el promedio de acuerdo a la Ec. (25)

$$[x]_{av} = \frac{x_i + x_{i+1}}{2} \quad (25)$$

Por último, se calcula el tiempo de residencia teórico de la planta para cada flujo de acuerdo a la Ec. (26):

$$\tau_{teórico} = \frac{V_0}{\dot{V}} \quad (26)$$

Donde V₀ es el volumen de la planta y \dot{V} es el flujo volumétrico alimentado.



4. Resultados y discusión

4.1. Efecto del tiempo de residencia y la temperatura

En primer lugar, se analizó el rendimiento de producción de ácido fórmico, el principal producto de interés. Para ello se llevaron a cabo experimentos variando el tiempo de residencia a temperaturas de 200°C, 250°C y 300°C. Inicialmente, cabría esperar que al aumentar la temperatura la cinética de la reacción fuera más rápida y el rendimiento aumentara. Sin embargo, se ha observado la descomposición del el ácido fórmico en CO₂ y H₂ a temperaturas mayores de 320°C [48], por lo que una mayor temperatura que la estudiada podría provocar que se iniciara su descomposición. En las Figuras 11 y 12 se muestra la evolución del rendimiento de ácido fórmico frente al tiempo de residencia para el Reactor 1 y Reactor 2 respectivamente.

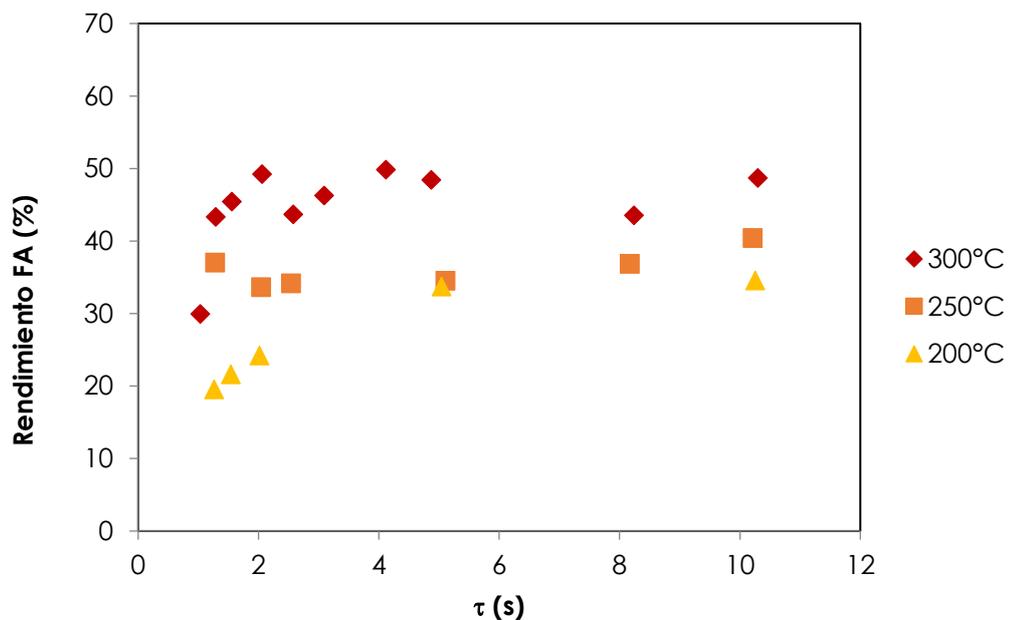


Figura 11. Rendimiento de producción ácido fórmico en función del tiempo de residencia y la temperatura para el Reactor 1.

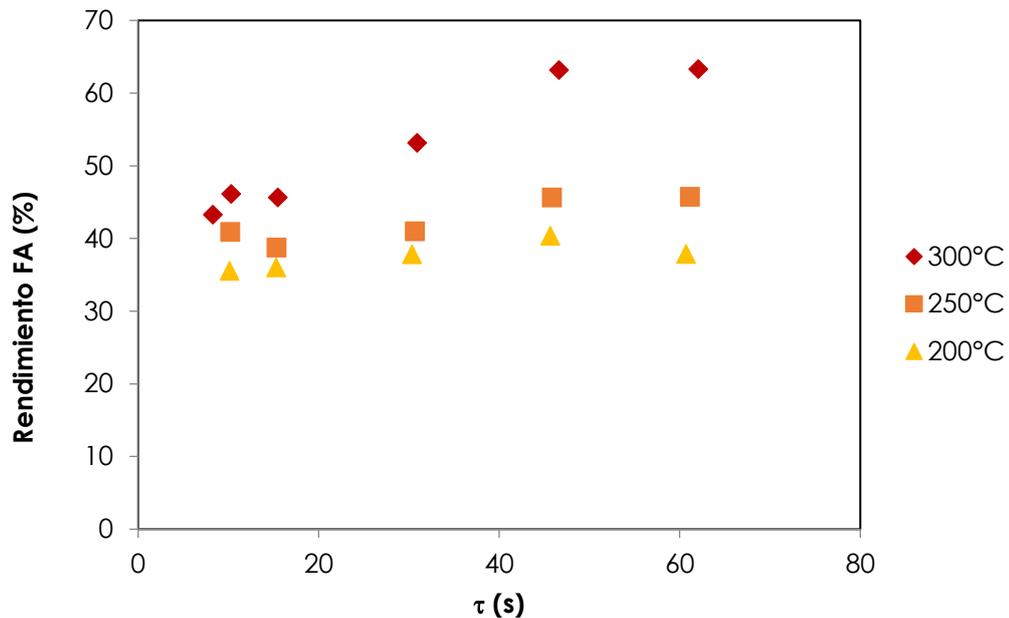


Figura 12. Rendimiento de producción ácido fórmico en función del tiempo de residencia y la temperatura para el Reactor 2.

Como cabría esperar, el rendimiento aumentó con la temperatura llegando a un rendimiento máximo del 63% a 300°C y tiempo de residencia de 45 s. Asimismo, el rendimiento aumentó con el tiempo de residencia dado que la reacción tiene más tiempo para desarrollarse. Sin embargo, el rendimiento fue relativamente alto a tiempos de residencia cortos lo que parece indicar que la cinética de la reacción es muy rápida.

Además, se observó continuidad entre los dos reactores representada en la Figura 13, obteniéndose valores similares en aquellos puntos donde su rango de τ de trabajo se solapa.

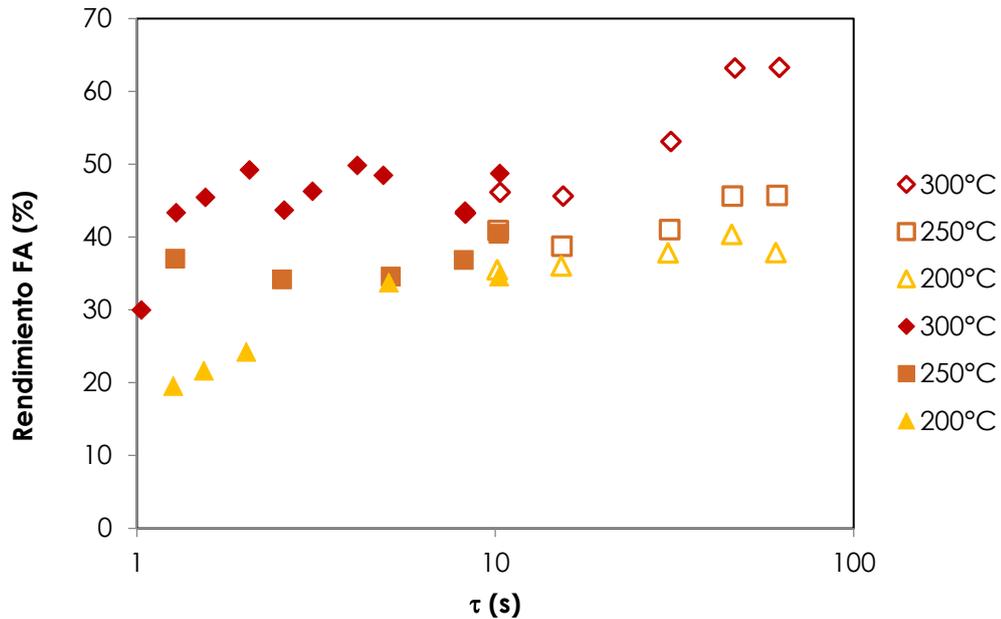


Figura 13. Rendimiento de producción ácido fórmico en función del tiempo de residencia y la temperatura para el Reactor 1 (◆■▲) y el Reactor 2 (◇□△).

No existen muchos informes en la literatura acerca de la reducción hidrotermal del CO₂ con glucosa. Jin et al. consiguió un rendimiento del 55 % empleando un reactor discontinuo a 300 °C. Andérez-Fernández et al. estudió la reducción del CO₂ empleando diversos compuestos derivados de la biomasa [29] en un reactor discontinuo a 300 °C, obteniendo el máximo rendimiento para la glucosa con un 65%.

Más recientemente, Andérez-Fernández et al. implementó la reacción de reducción de CO₂ con glucosa en una planta piloto continua a 300 °C y 200 bar [49]. Comparando los resultados de la planta continua frente a los del reactor discontinuo mencionado previamente (Figura 14) se observa que, aunque existe una diferencia en el rendimiento, la tendencia de ambos métodos es la misma. Esta diferencia probablemente se debe a la diferencia del perfil de calentamiento entre el proceso continuo y el discontinuo.

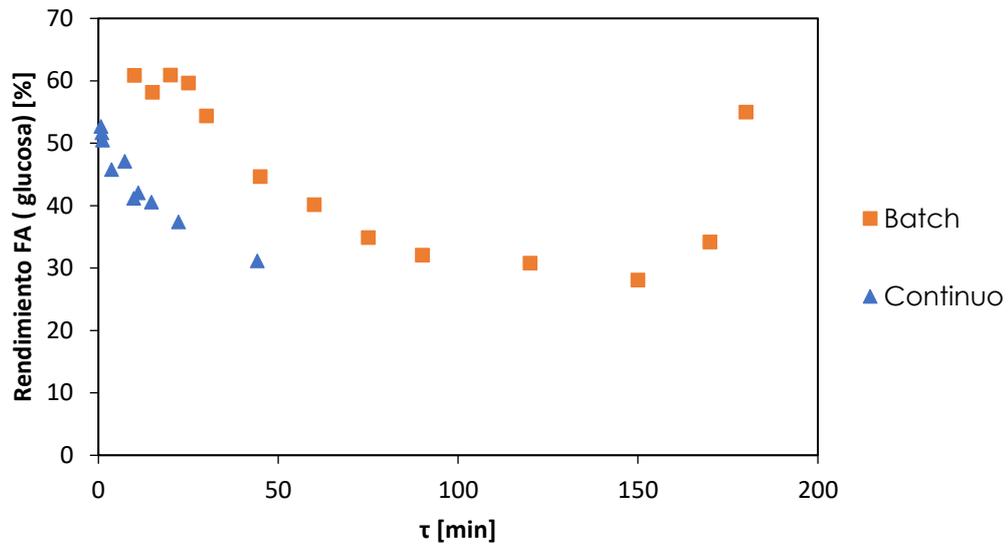


Figura 14. Comparación del rendimiento de ácido fórmico en función del tiempo de residencia en reacciones continuas (▲) y discontinuas (■) [49].

A pesar de que la conversión lograda es menor, la implementación en continuo es interesante ya que permite trabajar con tiempos de residencia menores y facilita su posible implementación en un proceso industrial.

En las pruebas realizadas se han obtenidos rendimientos similares a los de trabajos anteriores, pero se ha logrado trabajar en continuo con tiempos de residencia menores [1 s - 60 s].

4.2. Principales productos y subproductos

En las Figuras 15, 16 y 17 se muestran los principales productos obtenidos empleando el Reactor 1 a 200 °C, 250 °C y 300 °C respectivamente. Por otra parte, en las Figuras 18, 19 y 20 se muestran los principales productos obtenidos empleando el Reactor 2 a 200 °C, 250 °C y 300 °C respectivamente. El principal producto de la reacción es el ácido fórmico. Los principales subproductos son el ácido acético, el ácido láctico, el glicolaldehído y el gliceraldehído. La glucosa y su isómero la fructosa aparecieron en una proporción muy reducida, es decir, la glucosa ha reaccionado casi completamente en medio hidrotermal a tiempos de residencia muy cortos.

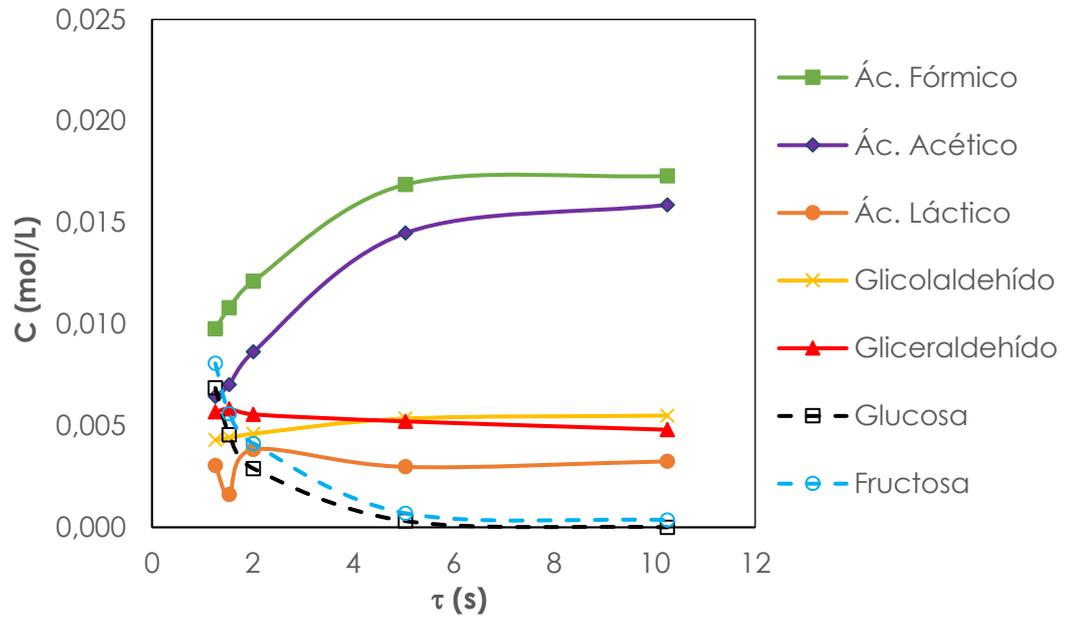


Figura 15. Evolución de la concentración de los principales productos en función del tiempo de residencia a 200°C para el Reactor 1.

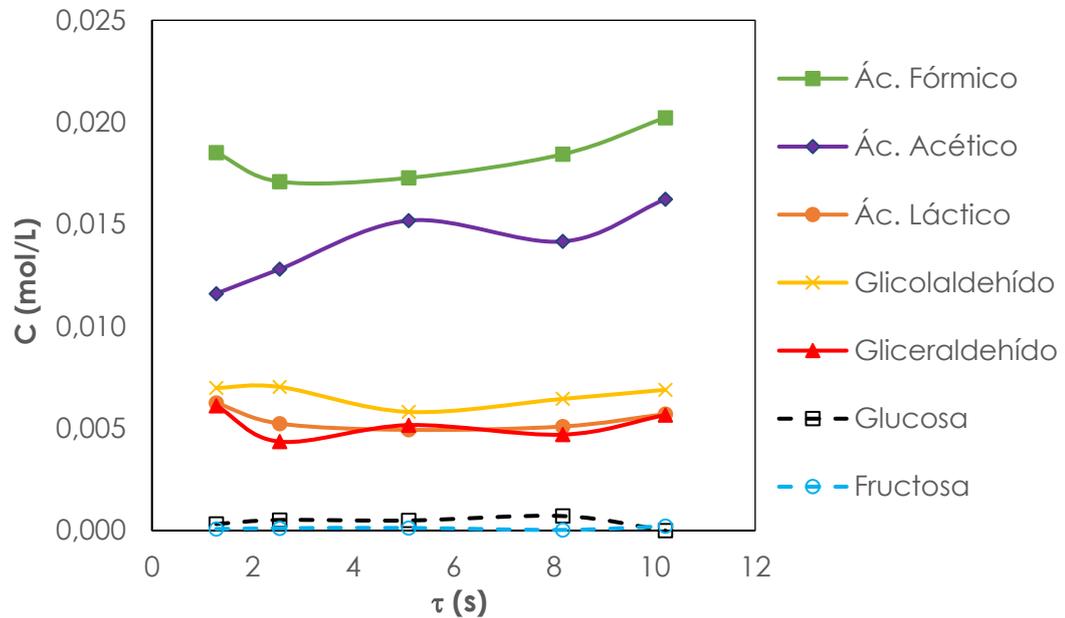


Figura 16. Evolución de la concentración de los principales productos en función del tiempo de residencia a 250°C para el Reactor 1.

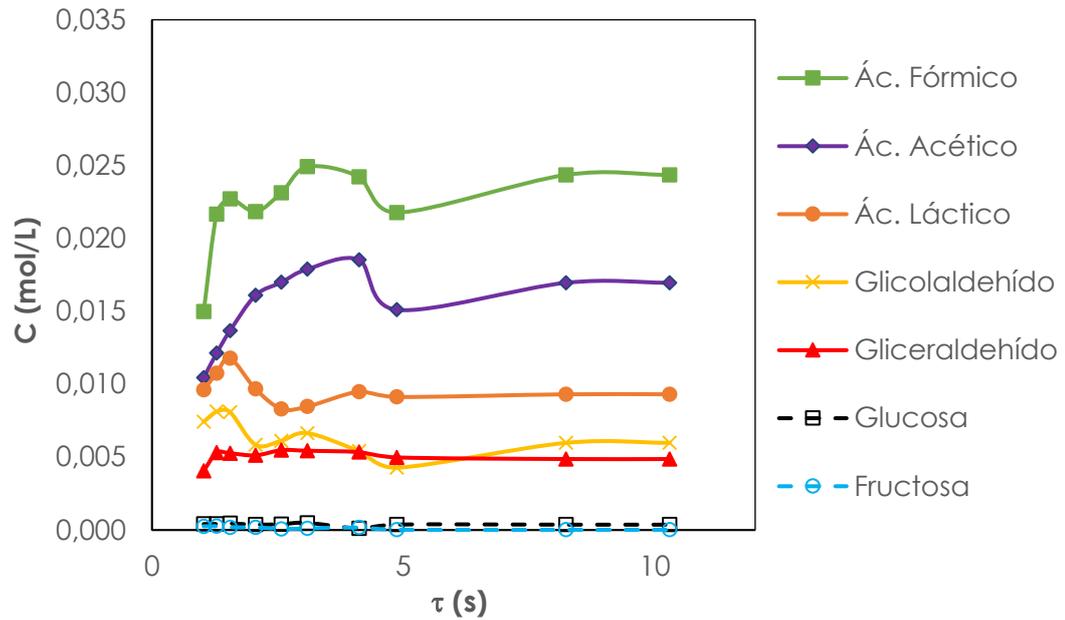


Figura 17. Evolución de la concentración de los principales productos en función del tiempo de residencia a 300 °C para el Reactor 1.

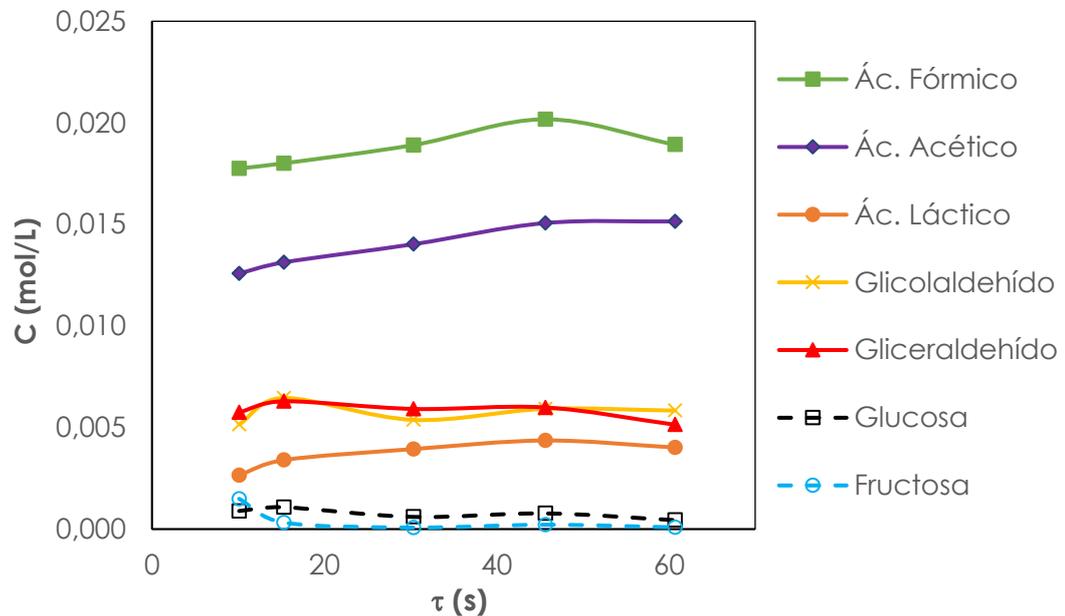


Figura 18. Evolución de la concentración de los principales productos en función del tiempo de residencia a 200 °C para el Reactor 2.

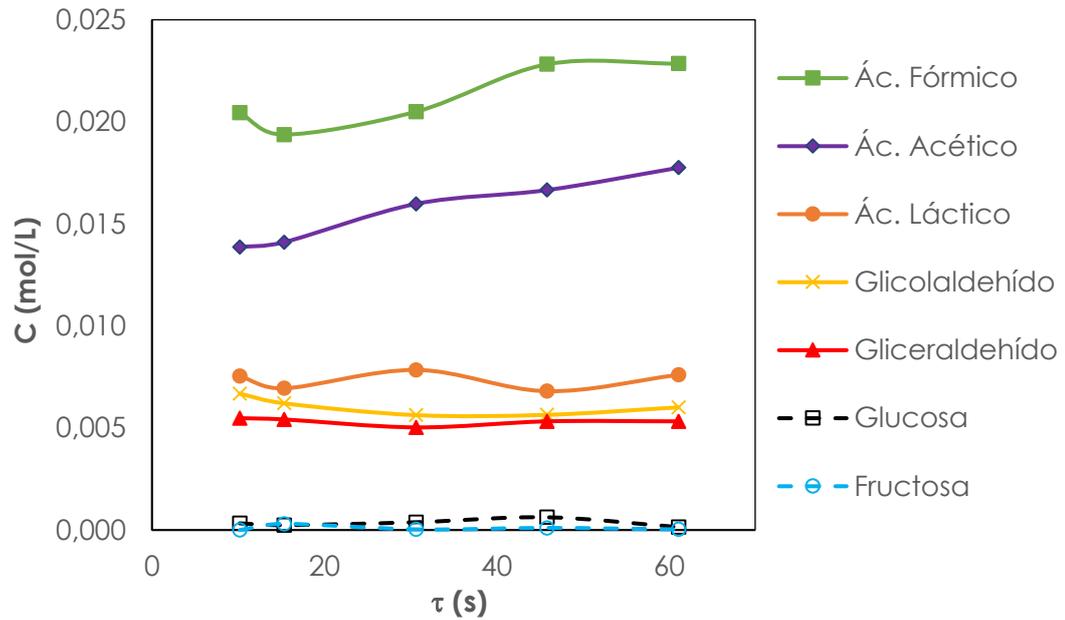


Figura 19. Evolución de la concentración de los principales productos en función del tiempo de residencia a 250 °C para el Reactor 2.

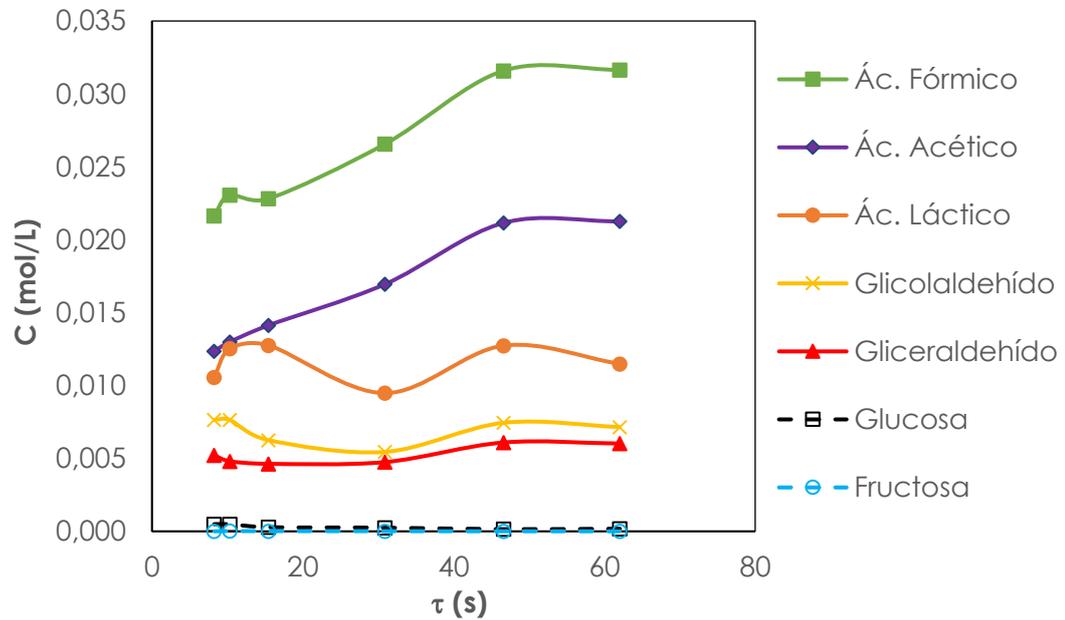


Figura 20. Evolución de la concentración de los principales productos en función del tiempo de residencia a 300 °C para el Reactor 2.



Se comprobó que el ácido fórmico y el ácido acético siguieron aproximadamente la misma tendencia en todos los casos, por lo que su mecanismo de producción podría estar relacionado. Como se observó anteriormente para el ácido fórmico, la producción de ambos compuestos se vio favorecida con el aumento de la temperatura y el tiempo de residencia.

Por otra parte, la producción de ácido láctico fue más sensible al cambio de temperatura que la producción de otras sustancias, como se puede observar comparando la Figura 18 y la Figura 19. Además, la producción de ácido láctico no se vio afectada por los cambios en el tiempo de residencia, lo cual podría indicar que su formación es muy rápida y se produce en los primeros instantes de reacción.

La producción de glicolaldehído y el gliceraldehído siguió aproximadamente la misma tendencia, por lo que su mecanismo de reacción podría estar relacionado. Por otra parte, no se vio afectada por cambios ni en el tiempo de residencia ni en la temperatura, por lo que el glicolaldehído y el gliceraldehído podrían haber alcanzado un equilibrio.

Por último, la glucosa y la fructosa reaccionan casi completamente en todos los casos, observándose que su conversión aumenta con el tiempo de residencia y la temperatura. Sin embargo, en la reacción a 200 °C con el Reactor 1 (Figura 15) se observa una mayor concentración de la glucosa y la fructosa en tiempos de residencia bajos ya que a esta temperatura la cinética de la reacción no es lo suficientemente rápida como para que se produzca su conversión total. De esta forma en esta figura se observa que a medida que el tiempo de residencia aumenta la concentración de fructosa y glucosa disminuye y aumenta la producción de ácido acético y ácido fórmico.

El mecanismo general de la reacción aún no está claro, ya que en estudios previos, empleando glucosa, fructosa (isómero de la glucosa) y dímeros de estos (sacarosa y celobiosa) como reductores, se obtuvo una composición similar de subproductos [29]. El ácido fórmico es el objetivo de la reacción y principal producto de la reducción del bicarbonato, aunque pueda producirse en menor medida de la conversión de la glucosa [33].

El ácido acético podría ser un producto de la conversión de alcoholes y aldehídos [14,29]. En trabajos anteriores [29] se obtuvo como principal subproducto de la reducción de NaHCO_3 con compuestos como gliceraldehído, glicolaldehído o piruvaldehído. De ser este su origen, podría ser el resultado de la oxidación del agente reductor durante la reducción del CO_2 .

El ácido láctico puede deberse a la isomerización de la glucosa a fructosa, la condensación retro-aldólica a piruvaldehído y su posterior isomerización a ácido láctico. Esto se ve favorecido por las condiciones de alta presión y alta



temperatura y por el medio básico proporcionado por el NaHCO₃ [34], por lo que la aparición de láctico siguiendo esta senda debería ser posible. Por otra parte, también puede producirse durante la reducción del CO₂, producto de la oxidación de otros compuestos. En trabajos anteriores [29] se obtuvo como principal subproducto de la reducción de NaHCO₃ con compuestos como glicerol, etilenglicol, o de forma secundaria con gliceraldehído, glicolaldehído o piruvaldehído.

La presencia de glicolaldehído podría indicar que se produce la condensación retro-aldólica de la glucosa. Dado que cada molécula de glucosa que sufre una condensación retro-aldólica puede dividirse en hasta tres moléculas de glicolaldehído, puede ser un potencial reductor del CO₂ oxidándose a ácido acético como se muestra en trabajos anteriores [29].

El gliceraldehído puede producirse por la condensación retro-aldólica de la fructosa. Al igual que el glicolaldehído, podría estar participando en la reducción del CO₂.

4.3. Reacción con subproductos de la glucosa: ácido acético y ácido láctico

Adicionalmente, se investigó la reducción de NaHCO₃ empleando ácido láctico y ácido acético a 300 °C y tiempos de residencia de entre 1 s y 10 s, empleando el Reactor 1, para tratar de esclarecer el mecanismo de reacción. En ambos casos no se logra la reducción del CO₂ no apreciándose formación de fórmico (Figura 21 y Figura 22), lo que podría indicar que estos compuestos no participan de forma directa en esta en tiempos de residencia menores de un minuto. Además, el ácido láctico alimentado (>85%) contenía principalmente impurezas de gliceraldehído y piruvaldehído. A la salida esas impurezas desaparecen y sólo se obtiene ácido láctico y el NaHCO₃ alimentado, lo que apoya la teoría de que en las condiciones de reacción el ácido láctico se forma a partir de estos compuestos.

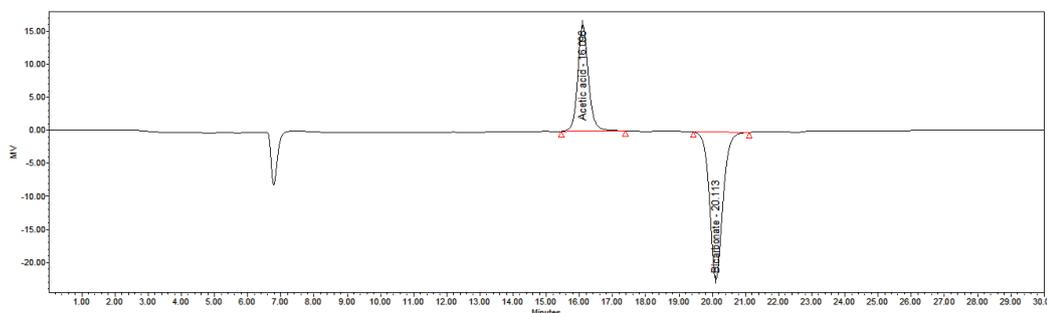


Figura 21. Cromatograma del análisis de los productos obtenidos a 300 °C para un τ de 10 s empleando ácido acético como agente reductor.

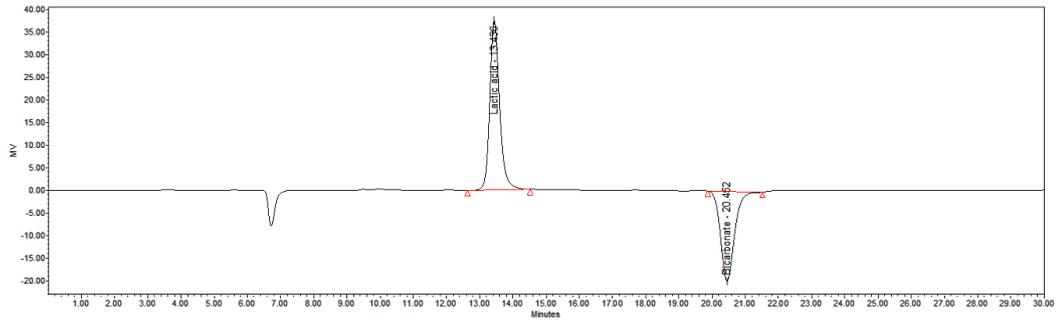


Figura 22. Cromatograma del análisis de los productos obtenidos a 300 °C para un τ de 10 s empleando ácido láctico como agente reductor.

4.4. Análisis RTD de la planta

Debido a la dispersión que mostraban los datos obtenidos se decidió realizar un análisis RTD del Reactor 1 para detectar la posible presencia de anomalías, como volúmenes muertos o retromezcla.

Experimentalmente se obtuvo la evolución de la concentración a partir del instante inicial en el que se dio el salto para el flujo 1:1, 2:2, 5:5, y 10:10, donde cada número representa el flujo de cada una de las bombas en mL/min. A partir de la distribución temporal de concentración se realizan $F(t)$ y su derivada $E(t)$ para cada flujo estudiado de acuerdo a lo visto en la sección de métodos, obteniendo los siguientes resultados (Figuras 23-30):

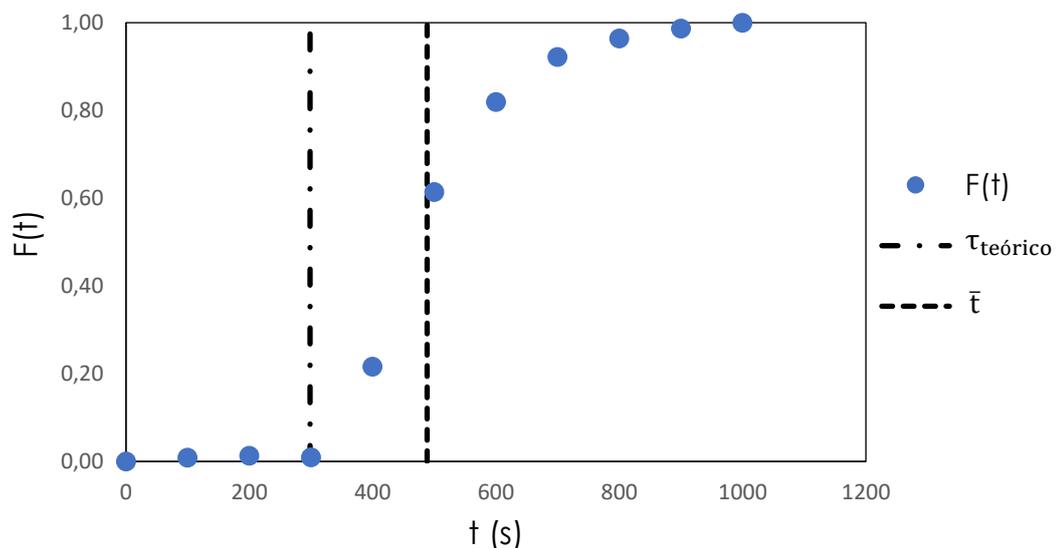


Figura 23. Distribución acumulativa de tiempos de residencia, $F(t)$, para el flujo de 1:1 mL.

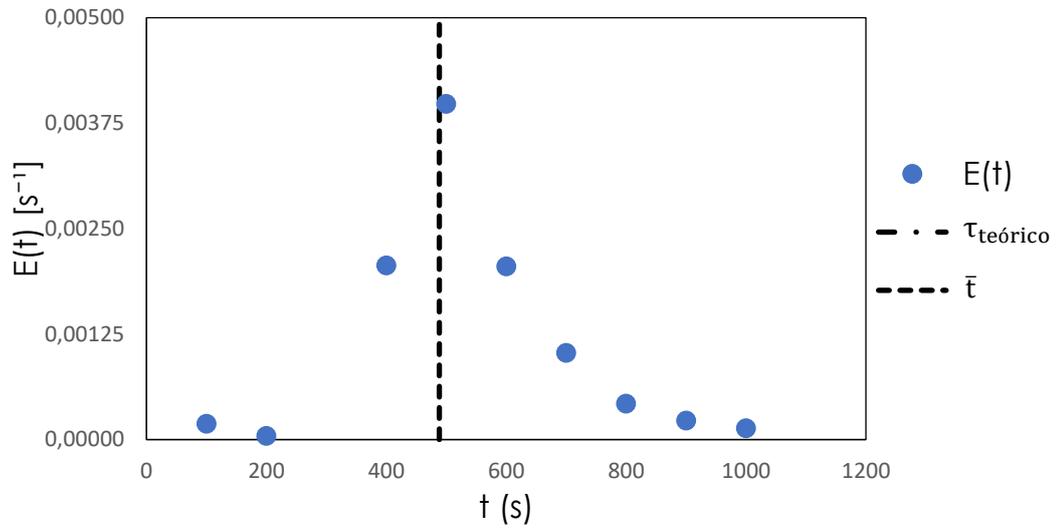


Figura 24. Distribución de tiempos de residencia, E(t), para el flujo de 1:1 mL.

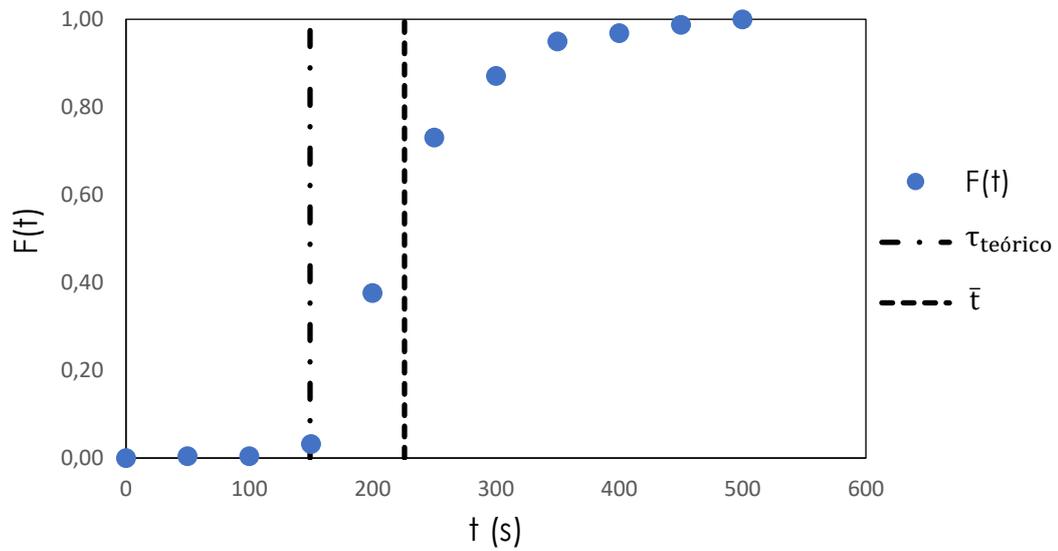


Figura 25. Distribución acumulativa de tiempos de residencia, F(t), para el flujo de 2:2 mL.

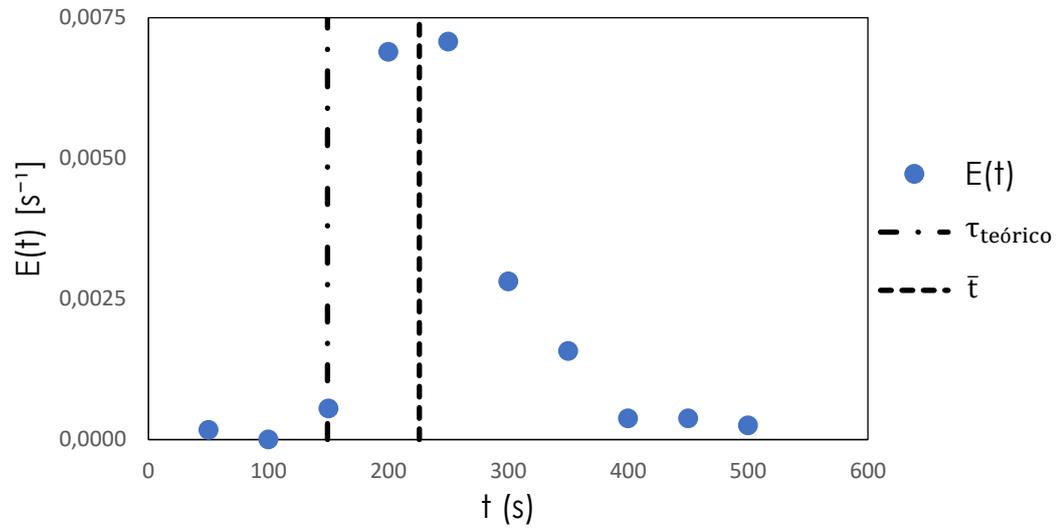


Figura 26. Distribución de tiempos de residencia, $E(t)$, para el flujo de 2:2 mL.

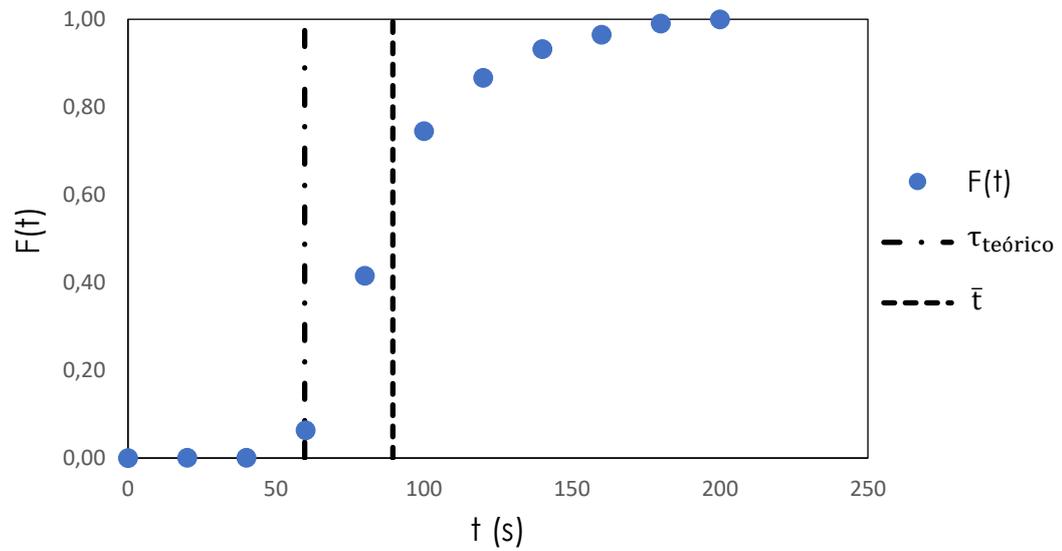


Figura 27. Distribución acumulativa de tiempos de residencia, $F(t)$, para el flujo de 5:5 mL.

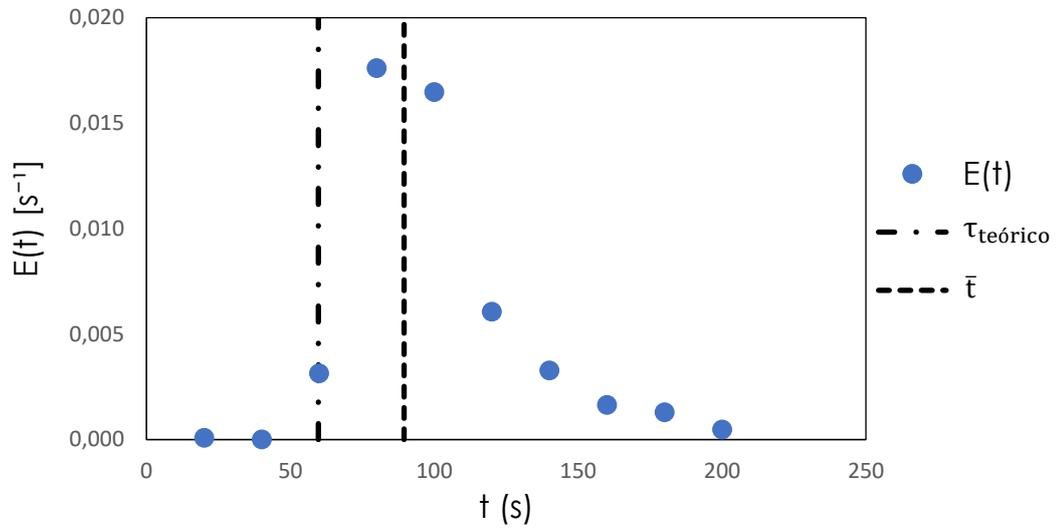


Figura 28. Distribución de tiempos de residencia, $E(t)$, para el flujo de 5:5 mL.

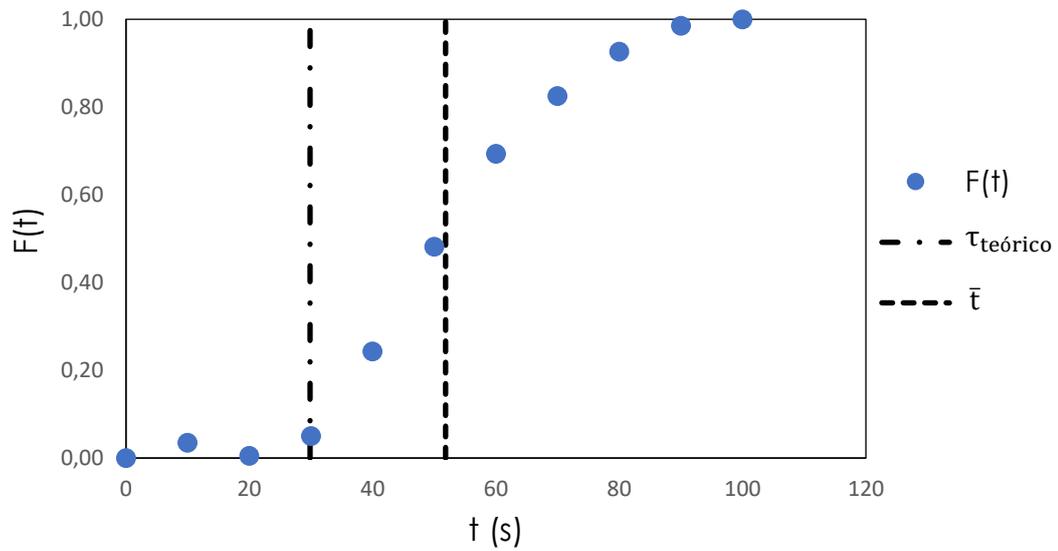


Figura 29. Distribución acumulativa de tiempos de residencia, $F(t)$, para el flujo de 10:10 mL.

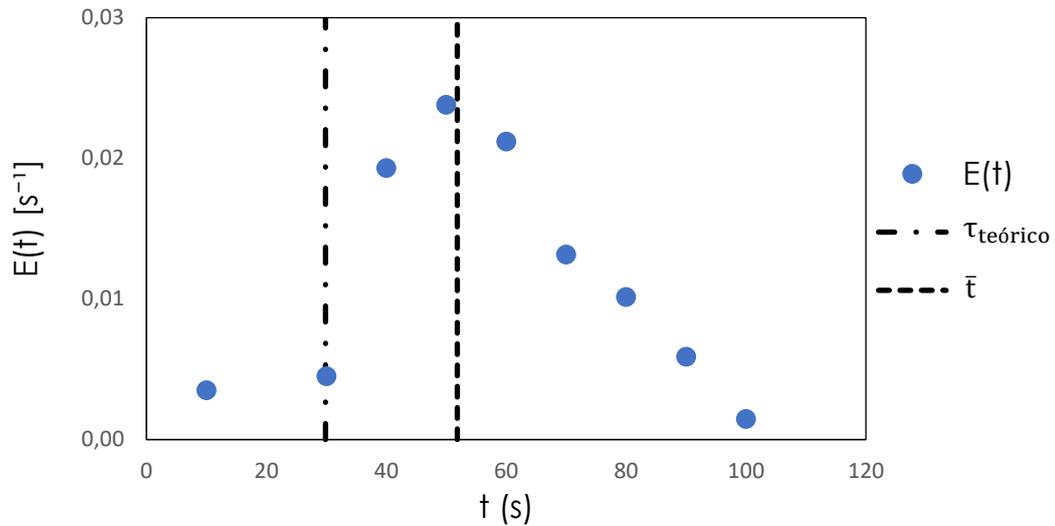


Figura 30. Distribución de tiempos de residencia, $E(t)$, para el flujo de 10:10 mL.

Se observa que a partir del tiempo de residencia teórico ($\tau_{\text{teórico}}$), la concentración de trazador a la salida empieza a aumentar. Sin embargo, el tiempo medio, \bar{t} , es mayor que $\tau_{\text{teórico}}$, por lo que existe un retraso.

Por otra parte, las curvas no muestran las irregularidades que podrían desencadenar algunos de los defectos más comunes como estancamientos, sino que el flujo se podría asemejar a un reactor de flujo pistón. Sin embargo, el análisis RDT se ha realizado sobre toda la planta y no sólo el reactor por lo que su caracterización precisa no se puede realizar en base a estos datos.

En la Tabla 2 se resumen los parámetros obtenidos del análisis RTD.

Tabla 2. Resumen de los parámetros RTD.

Flujo	$\tau_{\text{teórico}}$ (s)	\bar{t} (s)	σ^2 (s ²)
1:1	298,56	488,38	18687,60
2:2	149,28	225,86	4319,20
5:5	59,71	89,50	767,03
10:10	29,86	51,83	312,31



5. Conclusiones y trabajo futuro

En este trabajo se logró la reducción hidrotermal de NaHCO₃ a ácido fórmico empleando glucosa como agente reductor en una planta piloto continua. Se obtuvieron rendimientos de hasta un 63% con un tiempo de residencia de 45 s a 300°C. Se analizó la influencia del tiempo de residencia en la reacción, observándose que la reacción se produce incluso a tiempos de residencia cortos y la conversión de la glucosa es casi total. Asimismo, se estudió el efecto de la temperatura observándose que afecta en gran medida a la cinética de la reacción, siendo mayor la producción de fórmico a temperaturas mayores. Del mismo modo, se examinó el efecto de las condiciones de reacción en la producción de los principales productos y subproductos.

Se aportaron algunos indicios del posible mecanismo de reacción y del papel que podrían desempeñar distintas sustancias en él, descartando como agentes reductores en las condiciones estudiadas al ácido láctico y el ácido acético, aunque el mecanismo de reacción concreto sigue siendo desconocido.

Se realizó un análisis RDT para caracteriza el flujo, obteniéndose que el reactor se asemejaba a un reactor de flujo pistón.

En el futuro, podría resultar interesante estudiar la reacción a tiempos de residencia aún menores. A 200°C y tiempo de residencia de 1 s (las condiciones menos favorables para la reacción de entre las estudiadas) se observó que la conversión de la glucosa y fructosa había sido menor. Por lo tanto, estudiando tiempos de residencia menores se podría llegar a analizar la evolución de la reacción en los instantes iniciales en vez de estudiar un estado ya avanzado de esta.

Por otra parte, para determinar el mecanismo de la reacción se podría estudiar la reducción hidrotermal de NaHCO₃ en continuo con glicolaldehído y gliceraldehído, ya que se observó que estos compuestos podrían participar en la reducción del ácido fórmico.

Por último, la implantación del método en una planta continúa usando biomasa lignocelulósica en vez de glucosa resultaría muy atractiva por ser un recurso económico y de disponibilidad global, muchas veces residuo de otras industrias. Por lo tanto, el desarrollo de un proceso donde se desarrollen simultáneamente la conversión de la biomasa y la reducción del CO₂ sería altamente deseable.



Referencias

- [1] IPCC, Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, 2013.
- [2] M. He, Y. Sun, B. Han, Green carbon science: Scientific basis for integrating carbon resource processing, utilization, and recycling, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 52 (2013) 9620–9633. doi:10.1002/anie.201209384.
- [3] N.E.S.R.L. US Department of Commerce, ESRL Global Monitoring Division - Global Greenhouse Gas Reference Network, (n.d.). https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/gl_data.html (Última vez visitada 26 Abril 2019).
- [4] W.J. Cai, L. Chen, B. Chen, Z. Gao, S.H. Lee, J. Chen, D. Pierrot, K. Sullivan, Y. Wang, X. Hu, W.J. Huang, Y. Zhang, S. Xu, A. Murata, J.M. Grebmeier, E.P. Jones, H. Zhang, Decrease in the CO₂ uptake capacity in an ice-free Arctic Ocean basin, *Science* (80-.). 329 (2010) 556–559. doi:10.1126/science.1189338.
- [5] IPCC, Chapter 1: Framing and Context, en: *Glob. Warm. 1.5°C. An IPCC Spec. Rep. Impacts Glob. Warm. 1.5°C above Pre-Industrial Levels Relat. Glob. Greenh. Gas Emiss. Pathways, Context Strength. Glob. Response to Threat Clim. Chang.*, 2018.
- [6] J. Tollefson, Is the 2°C world a fantasy?, *Nature*. 527 (2015) 436–438. doi:10.1038/527436a.
- [7] A. Goepfert, M. Czaun, J. Jones, G.K.S. Prakash, G.A. Olah, Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products – closing the loop, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7995–8048. doi:10.1039/c4cs00122b.
- [8] M. Mikkelsen, M. Jørgensen, F.C. Krebs, The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide, *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 43–81. doi:10.1039/b912904a.
- [9] T. Sakakura, J. Choi, H. Yasuda, Transformation of Carbon Dioxide, *Chem.Rev.* 107 (2007) 2365–2387. doi:10.1021/cr068357u.
- [10] M. Beller, U.T. Bornscheuer, CO₂ Fixation through Hydrogenation by Chemical or Enzymatic Methods, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 53 (2014) 4527–4528. doi:10.1002/anie.201402963.
- [11] S. Nakamura, X. Zeng, K. Fujii, K. Ogata, Q. Gao, M. Fujihira, M. Hatakeyama, Y. Wang, J. Liu, F. Jin, New insights into highly efficient reduction of CO₂ to formic acid by using zinc under mild hydrothermal conditions: a joint experimental and theoretical study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 19836. doi:10.1039/c4cp03388d.
- [12] G.A. Olah, Á. Molnár, G.K.S. Prakash, Synthesis from C1 Sources, en:



- Hydrocarb. Chem., Third Edit, Wiley, 2018.
- [13] G.A. Olah, A. Goeppert, M. Czaun, T. Mathew, R.B. May, G.K.S. Prakash, G.K.S. Prakash, Single Step Bi-reforming and Oxidative Bi-reforming of Methane (Natural Gas) with Steam and Carbon Dioxide to Metgas (CO-2H₂) for Methanol Synthesis. Self Sufficient Effective and Exclusive Oxygenation of Methane to Methanol with Oxygen, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 8720–8729. doi:10.1021/jacs.5b02029.
- [14] F. Jin, Z. Huo, X. Zeng, H. Enomoto, Hydrothermal Conversion of CO₂ into Value-Added Products: A Potential Technology Improving Global Carbon Cycle Improving Global Carbon Cycle, en: Y. Hu (Ed.), *Adv. CO₂ Convers. Util.*, American Chemical Society, 2010. doi:10.1021/bk-2010-1056.
- [15] Z. Shen, M. Gu, M. Zhang, W. Sang, X. Zhou, Y. Zhang, F. Jin, The mechanism for production of abiogenic formate from CO₂ and lactate from glycerine: Uncatalyzed transfer hydrogenation of CO₂ with glycerine under alkaline hydrothermal conditions, *RSC Adv.* 4 (2014) 15256–15263. doi:10.1039/c4ra00777h.
- [16] N. Akiya, P.E. Savage, Roles of Water for Chemical Reactions in High-Temperature Water, *Chem. Rev.* 102 (2002) 2725–2750. doi:10.1021/cr000668w.
- [17] F. Jin, Water under High-Temperature and High-Pressure Conditions and Some Special Reactions under Hydrothermal Conditions, en: *Hydrothermal Reduct. Carbon Dioxide to Low-Carbon Fuels*, 2017: pp. 1–21. doi:10.1201/9781351262842.
- [18] O. Yakaboylu, J. Harinck, K.G. Smit, W. de Jong, Supercritical water gasification of biomass: A literature and technology overview, *Energies.* 8 (2015) 859–894. doi:10.3390/en8020859.
- [19] Z. Shen, Y. Zhang, F. Jin, The alcohol-mediated reduction of CO₂ and NaHCO₃ into formate: A hydrogen transfer reduction of NaHCO₃ with glycerine under alkaline hydrothermal conditions, *RSC Adv.* 2 (2012) 797–801. doi:10.1039/c1ra00886b.
- [20] J. Hietala, A. Vuori, P. Johnsson, I. Pollari, W. Reutemann, H. Kieczka, Formic Acid, *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* (2016). doi:10.1002/14356007.a12_013.pub3.
- [21] A. Boddien, F. Gärtner, C. Federsel, P. Sponholz, D. Mellmann, R. Jackstell, H. Junge, M. Beller, CO₂-"Neutral" hydrogen storage based on bicarbonates and formates, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50 (2011) 6411–6414. doi:10.1002/anie.201101995.
- [22] J. Andersson, S. Grönkvist, Large-scale storage of hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 11901–11919. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.03.063.
- [23] M.H. Jin, J.H. Park, D. Oh, S.W. Lee, J.S. Park, K.Y. Lee, D.W. Lee, Pd/NH₂-KIE-6 catalysts with exceptional catalytic activity for additive-free formic



- acid dehydrogenation at room temperature: Controlling Pd nanoparticle size by stirring time and types of Pd precursors, *Int. J. Hydrogen Energy*. (2018). doi:10.1016/j.ijhydene.2017.10.117.
- [24] D.A. Bulushev, J.R.H. Ross, Towards Sustainable Production of Formic Acid, *ChemSusChem*. 11 (2018) 821–836. doi:10.1002/cssc.201702075.
- [25] G. Yao, J. Duo, B. Jin, H. Zhong, L. Lyu, Z. Ma, F. Jin, Highly-efficient and autocatalytic reduction of NaHCO₃ into formate by in situ hydrogen from water splitting with metal/metal oxide redox cycle, *J. Energy Chem*. 26 (2017) 881–890. doi:10.1016/j.jechem.2017.08.011.
- [26] C. Jiang, H. Zhong, G. Yao, J. Duo, F. Jin, One-step water splitting and NaHCO₃ reduction into hydrogen storage material of formate with Fe as the reductant under hydrothermal conditions, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 17476–17487. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.03.022.
- [27] L. Lyu, F. Jin, H. Zhong, H. Chen, G. Yao, A novel approach to reduction of CO₂ into methanol by water splitting with aluminum over a copper catalyst, *RSC Adv*. 5 (2015) 31450–31453. doi:10.1039/c5ra02872h.
- [28] Á. Martín, A. Navarrete, M.D. Bermejo, Applications of supercritical technologies to CO₂ reduction: Catalyst development and process intensification, *J. Supercrit. Fluids*. (2018). doi:10.1016/j.supflu.2017.11.021.
- [29] M. Andérez-Fernández, E. Pérez, A. Martín, M.D. Bermejo, Hydrothermal CO₂ reduction using biomass derivatives as reductants, *J. Supercrit. Fluids*. 133 (2018) 658–664. doi:10.1016/j.supflu.2017.10.010.
- [30] Z. Shen, Y. Zhang, F. Jin, From NaHCO₃ into formate and from isopropanol into acetone: Hydrogen-transfer reduction of NaHCO₃ with isopropanol in high-temperature water, *Green Chem*. 13 (2011) 820–823. doi:10.1039/c0gc00627k.
- [31] Y. Wang, F. Wang, C. Li, F. Jin, Kinetics and mechanism of reduction of CO₂ by glycerol under alkaline hydrothermal conditions, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016) 9128–9134. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.02.009.
- [32] J. Su, L. Yang, X. Yang, M. Lu, B. Luo, H. Lin, Simultaneously converting carbonate/bicarbonate and biomass to value-added carboxylic acid salts by aqueous-phase hydrogen transfer, *ACS Sustain. Chem. Eng*. 3 (2015) 195–203. doi:10.1021/sc5007158.
- [33] F. Jin, Y. Yang, Y. Wang, H. Zhong, H. Zhou, J. Wang, G. Yao, Z. Huo, Y. Hu, A New Strategy for Greenhouse Gas Utilization: CO₂ Conversion to Formate in Water With Renewable Biomass, *Ssrn*. (2018). doi:10.2139/ssrn.3155825.
- [34] D.A. Cantero Sposetti, Intensification of Cellulose Hydrolysis Process by Supercritical Water. Obtaining of Added Value Products, Universidad de Valladolid, 2014. doi:10.35376/10324/5374.



- [35] J.M. Prado, R. Vardanega, G.C. Nogueira, T. Forster-Carneiro, M.A. Rostagno, F. Maugeri Filho, M.A.A. Meireles, Valorization of Residual Biomasses from the Agri-Food Industry by Subcritical Water Hydrolysis Assisted by CO₂, *Energy and Fuels*. 31 (2017) 2838–2846. doi:10.1021/acs.energyfuels.6b02670.
- [36] D.A. Cantero, M. Dolores Bermejo, M. José Cocero, Reaction engineering for process intensification of supercritical water biomass refining, *J. Supercrit. Fluids*. (2015). doi:10.1016/j.supflu.2014.07.003.
- [37] F. Jin, H. Enomoto, Hydrothermal conversion of biomass into value added products: Technology that mimics nature, *BioResources*. 4 (2009) 704–713.
- [38] M. Sasaki, Z. Fang, Y. Fukushima, T. Adschiri, K. Arai, Dissolution and hydrolysis of cellulose in subcritical and supercritical water, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 2883–2890. doi:10.1021/ie990690j.
- [39] F. Buendia-Kandia, G. Mauviel, E. Guedon, E. Rondags, D. Petitjean, A. Dufour, Decomposition of Cellulose in Hot-Compressed Water: Detailed Analysis of the Products and Effect of Operating Conditions, *Energy and Fuels*. 32 (2018) 4127–4138. doi:10.1021/acs.energyfuels.7b02994.
- [40] D. Knežević, Hydrothermal Conversion, Universiteit Twente, 2009. doi:10.3990/1/9789036528719.
- [41] D.A. Cantero, A. Álvarez, M.D. Bermejo, M.J. Cocero, Transformation of glucose into added value compounds in a hydrothermal reaction media, *J. Supercrit. Fluids*. 98 (2015) 204–210. doi:10.1016/j.supflu.2014.12.015.
- [42] D. Klingler, H. Vogel, Influence of process parameters on the hydrothermal decomposition and oxidation of glucose in sub- and supercritical water, *J. Supercrit. Fluids*. 55 (2010) 259–270. doi:10.1016/j.supflu.2010.06.004.
- [43] W.P.M. van S. D. Knežević, and S. R. A. Kersten, Hydrothermal Conversion of Biomass: I, Glucose Conversion in Hot Compressed Water, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 4731–4743. doi:10.1021/ie801387v.
- [44] M. Andérez-fernández, G. Davies, J. Driver, C. Kartey, E. Pérez, Á. Martín, J. McGregor, M.D. Bermejo, One-pot hydrothermal CO₂ reduction and biomass valorization process, en: 17th Eur. Meet. Supercrit. Fluids; 7th Eur. Meet. High Press. Technol., Ciudad Real, España, Abril 8-11, 2019: pp. 109–110.
- [45] A.K. Coker, Residence Time Distributions in Flow Reactors, en: Gulf Publishing Company (Ed.), *Model. Chem. Kinet. React. Des.*, 2001: pp. 663–761. doi:10.1021/i260051a007.
- [46] R.W. Missen, C.A. Mims, B.A. Saville, Nonideal Flow, en: John Wiley & Sons (Ed.), *Introd. To Eng. Chem. React. Kinet.*, 2008: pp. 453–494. doi:10.1007/978-3-319-05092-8.



- [47] L. Octave, Basics of Non-Ideal Flow, en: John Wiley & Sons (Ed.), Chem. React. Eng., Third Edit, 1998: pp. 257–282. doi:10.1016/0009-2509(64)85017-X.
- [48] J. Yu, P.E. Savage, Decomposition of Formic Acid under Hydrothermal Conditions, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 2–10. doi:10.1021/ie970182e.
- [49] M. Andérez-Fernández, J.P.S. Queiroz, E. Pérez, A. Martín, M.D. Bermejo, CO₂ hydrothermal reduction using glucose in a continuous pilot plant, en: 17th Eur. Meet. Supercrit. Fluids; 7th Eur. Meet. High Press. Technol., Ciudad Real, España, Abril 8-11, 2019: pp. 208–209.