



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES

Máster en Ingeniería Industrial

**MASTER EN INGENIERÍA INDUSTRIAL**  
**ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES**  
**UNIVERSIDAD DE VALLADOLID**

**TRABAJO FIN DE MÁSTER**

**REDUCCIÓN HIDROTHERMAL DE CO<sub>2</sub> USANDO SUSTANCIAS ORGÁNICAS  
COMO REDUCTORAS**

Autora: Dña. Olga del Río Alegre  
Tutora: Dña. María Dolores Bermejo Roda  
Co-tutora: Dña. María Andérez Fernández

Valladolid, Junio, 2017





Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES

Máster en Ingeniería Industrial

# **MASTER EN INGENIERÍA INDUSTRIAL**

## **ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES**

### **UNIVERSIDAD DE VALLADOLID**

## **TRABAJO FIN DE MÁSTER**

### **REDUCCIÓN HIDROTERMAL DE CO<sub>2</sub> USANDO SUSTANCIAS ORGÁNICAS COMO REDUCTORAS**

Autora: Dña. Olga del Río Alegre  
Tutora: Dña. María Dolores Bermejo Roda  
Co-tutora: Dña. María Andérez Fernández

Valladolid, Junio, 2017





## RESUMEN

En este trabajo se estudia la implantación industrial de la reducción hidrotermal de  $\text{CO}_2$  usando glucosa procedente de residuos de biomasa como sustancia reductora. La reducción hidrotermal de  $\text{CO}_2$  es una tecnología que consiste en convertir el  $\text{CO}_2$  en medio acuoso a alta presión y temperatura, preferentemente en forma de bicarbonato, en ácido fórmico. Como sustancias reductoras se han propuesto metales, residuos de polímeros o sustancias con grupos alcoholes, como es el caso de los azúcares derivados de la biomasa, que es el reductor escogido en este trabajo.

En este trabajo se ha propuesto un diagrama de flujo del proceso, calculado los balances de materia y energía y realizado la integración energética, resultando que por cada kg de  $\text{CO}_2$  capturado se obtienen 81,2 g de ácido fórmico, y se consumen 3312 kJ.

La reducción de  $\text{CO}_2$  en medio hidrotermal usando sustancias orgánicas provenientes de la biomasa lignocelulósica es un método que no sólo contribuye a reducir las emisiones de  $\text{CO}_2$ , sino que además como resultado del proceso se obtiene ácido fórmico, un compuesto químico de alto valor añadido, ampliamente utilizado en la Industria y cuyas expectativas de uso en un futuro son realmente positivas.

**Palabras clave:**  $\text{CO}_2$ , biomasa lignocelulósica, reducción hidrotermal, ácido fórmico.

## ABSTRACT

The present work studies the industrial application of hydrothermal reduction of CO<sub>2</sub> using glucose from biomass wastes as reductant. Hydrothermal reduction of CO<sub>2</sub> is a technology that converts CO<sub>2</sub>, normally as NaHCO<sub>3</sub>, to formic acid in an aqueous media at high pressure and temperature. As reductants, metals or organic compounds with alcohol groups have been suggested, like saccharides from lignocellulosic biomass, which is the reductant chosen for this work.

A process flow diagram has been proposed, mass and energy balances have been calculated as well as the energetic integration of the process. As a result, 81.2 g of formic acid are obtained from each kg of CO<sub>2</sub> captured and it is necessary to give 3312 kJ of heating to the process.

Hydrothermal reduction of CO<sub>2</sub> using organic compounds from lignocellulosic biomass is a technique that contributes not only to reduce CO<sub>2</sub> emissions, but also formic acid is obtained from the process, which is a high-value chemical compound and it is used widely in the Industry with very positive future applications.

**Keywords:** CO<sub>2</sub>, lignocellulosic biomass, hydrothermal reduction, formic acid.



## AGRADECIMIENTOS

La realización del presente trabajo no hubiera sido posible sin la inestimable ayuda y apoyo de muchas personas, a las que se lo quiero agradecer llegado este punto.

A mi tutora Lola, por su comprensión, su amabilidad, su cercanía, su paciencia y sus ánimos en aquellas tardes de tutorías en las que salía siempre con la cabeza hecha un lío y con todas las ideas del revés.

A mi co-tutora María por ser no sólo mi ayuda en el día a día, sino también mi compañera de frustraciones. Gracias por sacar siempre a cualquier hora un rato para mí y por las tardes poniendo en orden todas las ideas que Lola nos acababa de desordenar.

A mi madre por haber sido, ser, y siempre serás mi gran apoyo, la fuerza que me hace seguir día a día y que me acompaña en todas mis locuras. Gracias, gracias y mil gracias por enseñarme a luchar y nunca rendirme por muy mal dadas que vengan.

Y por último, a mi padre, porque descubrí mi vocación gracias a él, porque a pesar de que daría todo lo que tengo por que pudiera estar a mi lado, sé que siempre lo está a pesar de esta distancia infinita y que estaría muy orgulloso de mí.







## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN .....	1
2. OBJETIVOS .....	5
3. ESTADO DEL ARTE .....	7
3.1. TÉCNICAS PARA EL TRATAMIENTO DE LAS EMISIONES DE CO <sub>2</sub> .....	7
3.1.1 CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO <sub>2</sub> (CCS) .....	7
3.1.2 REDUCCIÓN BIOTECNOLÓGICA DE CO <sub>2</sub> .....	10
3.1.3 CALCIFICACIÓN COMO MECANISMO REDUCTOR DE CO <sub>2</sub> .....	11
3.1.4 CONVERSIÓN QUÍMICA DEL CO <sub>2</sub> .....	11
3.2. REDUCCIÓN HIDROTERMAL DE CO <sub>2</sub> .....	12
3.2.1 ÁCIDO FÓRMICO COMO PRODUCTO DE VALOR AÑADIDO .....	12
3.2.2 REACCIONES IMPLICADAS EN EL PROCESO DE REDUCCIÓN HIDROTERMAL .....	13
3.3. MATERIAS PRIMAS NECESARIAS PARA EL PROCESO .....	15
3.3.1 BIOMASA LIGNOCELULÓSICA COMO FUENTE DE GLUCOSA .....	15
3.3.2 AGUA EN ESTADO SUPERCRÍTICO .....	18
3.3.3 BICARBONATO DE SODIO COMO FUENTE DE CO <sub>2</sub> .....	20
4. PLANTEAMIENTO DE LA TÉCNICA .....	23
5. SELECCIÓN DE ALTERNATIVAS .....	33
6. RESULTADOS .....	35
6.1. RESULTADOS DEL PROCESO .....	35
6.2. CONTINUACIÓN DEL TRABAJO .....	35
7. CONCLUSIONES .....	37
BIBLIOGRAFÍA .....	39
ANEXO I: CÁLCULOS DETALLADOS .....	47
ANEXO II: ESPECIFICACIONES .....	57







## 1. INTRODUCCIÓN

El **efecto invernadero**, como se muestra en la Figura 1, es un fenómeno natural mediante el cual determinados gases presentes en la atmósfera retienen parte de la energía que ha sido emitida por la superficie terrestre tras haber sido calentada por radiación solar, permitiendo al planeta mantener una temperatura con la que es posible el desarrollo y el mantenimiento de la vida. [1]

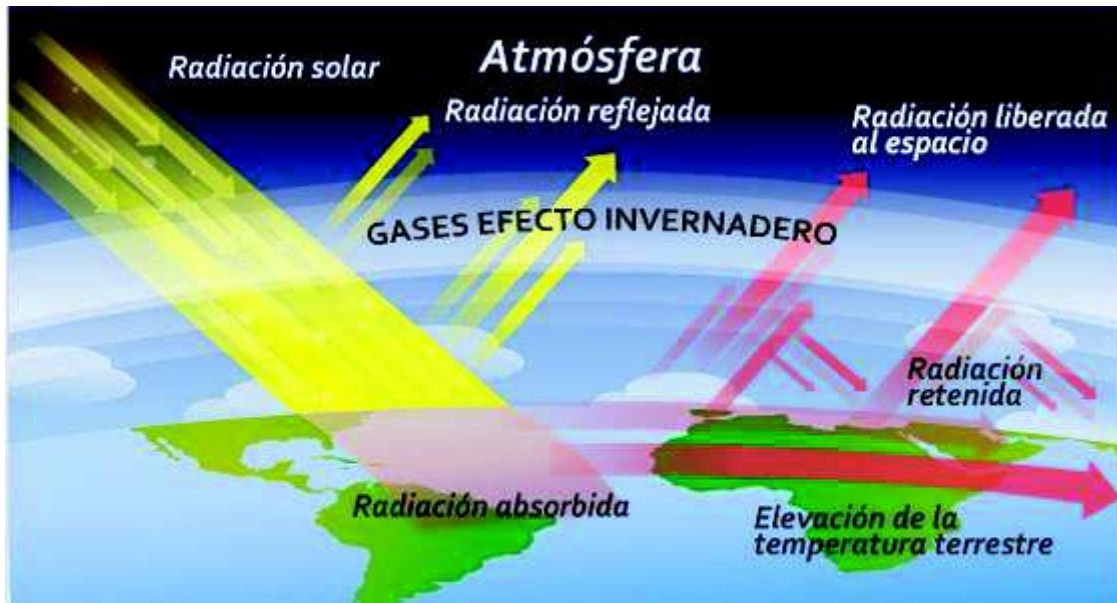


Figura 1. Efecto invernadero [2]

Estos gases de efecto invernadero son:

- Vapor de agua ( $H_2O$ )
- Dióxido de carbono ( $CO_2$ )
- Metano ( $CH_4$ )
- Óxido de nitrógeno ( $N_2O$ )
- Ozono ( $O_3$ )
- Clorofluorocarbonados (CFC)

La mayoría de estos gases se producen de manera natural, pero el rápido aumento de la población mundial del último siglo (superando los 7000 millones de habitantes en 2011) unido a la masiva utilización de combustibles fósiles en actividades industriales y a la deforestación por la tala masiva de selvas tropicales han provocado un aumento considerable en la concentración de los gases de efecto invernadero presentes en la atmósfera. [3, 4]

Como consecuencia, la temperatura media global del planeta se está elevando considerablemente, siendo actualmente 0,85°C mayor que a finales del siglo XIX, alterando la vida y el planeta de forma irreversible, provocando diferentes defectos tales como: [3, 4]

- **Deshielo y aumento del nivel del mar.** Al ser la temperatura mayor, los casquetes polares y los glaciares se están derritiendo, provocando un aumento del nivel del mar que, de no frenarse, podría sumergir ciudades costeras e islas de todo el planeta.
- **Condiciones meteorológicas extremas y aumento de las precipitaciones.** Fuertes lluvias y otros fenómenos climatológicos extremos son provocados por este desajuste de temperatura, que además de provocar catástrofes como inundaciones, deterioran la calidad del agua disponible. También son más frecuentes las largas sequías, las olas de calor y los incendios forestales. Estos fenómenos tienen también un gran impacto sobre la sociedad y la economía, afectando principalmente a sectores como la agricultura, la silvicultura, la energía y el turismo.
- **Riesgos para la naturaleza.** El aumento de temperatura se está produciendo tan deprisa que muchas especies de plantas y animales no son capaces de adaptarse y sobrevivir, mientras que otras se han trasladado a nuevos hábitats donde garantizar su supervivencia.

Por estas razones, la preocupación a nivel mundial sobre el cambio climático está presente y va en aumento. Desde la década de los 70 han tenido lugar tres acontecimientos importantes donde se establecieron pautas para intentar frenar las consecuencias del efecto invernadero inducido: [5, 6]

- **1987 – Protocolo de Montreal.** El objetivo fue la restricción en el uso de productos químicos que pudieran dañar la capa de ozono, principalmente los CFC. Aunque el Protocolo no se centró en el efecto invernadero, sus consecuencias han sido realmente efectivas para dicho efecto.
- **1997 – Protocolo de Kyoto.** Los países desarrollados se comprometen a disminuir sus emisiones en un 5% en el periodo 2008 – 2012.
- **2015 – Acuerdo de París.** 195 países firmaron el primer acuerdo vinculante mundial sobre el clima. En él se comprometen a establecer un plan de acción mundial para evitar que la temperatura media del planeta sea 2°C mayor.



Fundamentalmente tras el acuerdo de París, los países han adoptado medidas rápidamente para reducir sus emisiones, principalmente las de CO<sub>2</sub>, que es el gas responsable en un 63% del efecto invernadero inducido y que actualmente se encuentra en niveles de un 40% superiores a los existentes en la época preindustrial. [3]

La gran mayoría de las acciones adoptadas han ido encaminadas a la reducción del uso de combustibles fósiles que, aparte de no ser un recurso renovable, su quema emite una gran cantidad de CO<sub>2</sub>. Por ello, en los últimos años, el uso de fuentes de energía y combustibles alternativos ha ido tomando una gran importancia, unido al aumento del coste de las emisiones. Otras acciones tomadas se han orientado a reducir las deforestaciones y a transformar los sistemas de transporte. [7]

Sin embargo, las tecnologías renovables aún no están totalmente desarrolladas y de momento no son capaces de abastecer por completo las necesidades energéticas, además de que su coste es mayor que el uso de carbón, petróleo y gas natural, por lo que las acciones encaminadas al tratamiento de las emisiones también se han ido desarrollando en los últimos tiempos, llegando a ser tan importantes como el uso de fuentes alternativas de energía.







## 2. OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es realizar un estudio preliminar de la posible implantación industrial del proceso de reducción hidrotermal de CO<sub>2</sub> usando azúcares procedentes de la biomasa como agente reductor. Para ello se pretenden conseguir los objetivos más concretos:

- Proponer un diagrama de flujo del proceso.
- Realizar los balances de materia y energía del mismo.
- Realizar la integración energética.
- Determinar los principales parámetros del proceso propuestos: producto obtenido, materias primas y energía empleada por kg de CO<sub>2</sub>.





### 3. ESTADO DEL ARTE

#### 3.1. TÉCNICAS PARA EL TRATAMIENTO DE LAS EMISIONES DE CO<sub>2</sub>

Ante la notable preocupación a nivel mundial sobre el calentamiento global y las emisiones de CO<sub>2</sub>, las técnicas para el tratamiento de estos efluentes gaseosos han ido tomando importancia en los últimos tiempos. Algunas de estas técnicas son las que se exponen a continuación.

##### 3.1.1 CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO<sub>2</sub> (CCS)

**Carbon Capture and Storage (CCS)** engloba el conjunto de tecnologías desarrolladas para capturar el CO<sub>2</sub> de las emisiones y almacenarlo en un lugar geológicamente seguro en lugar de emitirlo a la atmósfera. [8, 9]

Puesto que el CO<sub>2</sub> es el principal causante del aumento de temperatura del planeta debido al efecto invernadero inducido, las CCS se posicionan como una de las tecnologías clave para mitigar el calentamiento global por las siguientes razones: [4, 10]

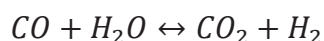
- Se pueden establecer a gran escala.
- La mayoría de las áreas que pueden ser utilizadas para el almacenamiento de CO<sub>2</sub> se encuentran a menos de 300 km de los puntos de mayores emisiones.
- La capacidad global de almacenamiento estimada actualmente es realmente elevada, superando los 2 trillones de toneladas.
- Es posible mantener almacenado el CO<sub>2</sub> durante periodos de aproximadamente 1000 años.

Actualmente, el mayor coste del proceso tiene lugar en la etapa de captura del CO<sub>2</sub> y por ello, las industrias deben valorar si es interesante realizar la inversión económica que supone esta tecnología comparado con la reducción que lograrán en las emisiones a largo plazo.

En el caso de las centrales térmicas, esta inversión está justificada, ya que aunque los costes de generación aumentan en un 50%, las emisiones de CO<sub>2</sub> se reducen entre un 75% y un 90%. [8, 10] Otras industrias cuyas emisiones son también muy elevadas son aquellas relacionadas con la producción de cemento, hormigón y acero, así como otras industrias pesadas y las refinerías, por lo que la implantación de estas técnicas también sería recomendable. [9]

Las tres técnicas disponibles más utilizadas para capturar CO<sub>2</sub>, resumidas en la Figura 2, son: [8, 9, 11]

- **Captura post-combustión:** el CO<sub>2</sub> de los gases de combustión es llevado a través de una columna de absorción donde se pone en contacto con una disolución acuosa que absorbe selectivamente el dióxido de carbono. El disolvente se puede regenerar fácilmente calentándolo o reduciendo su presión. Estos disolventes suelen ser NaOH o aminas. Tras capturar el CO<sub>2</sub>, éste es secado, presurizado y transportado hacia un almacenamiento geológicamente seguro.
- **Captura pre-combustión:** todos los combustibles fósiles pueden ser gasificados o parcialmente quemados a alta presión, con presencia de agua y con cantidades de aire inferiores a la estequiométrica, de tal manera que se obtiene una mezcla de CO y H<sub>2</sub>. Esta mezcla se hace pasar por unos lechos para que entre en contacto con otra corriente de vapor de agua, consiguiéndose el siguiente equilibrio:



Este equilibrio se ve favorecido hacia la formación de CO<sub>2</sub> añadiendo vapor y reduciendo la temperatura, así como eliminando una mezcla rica en hidrógeno que puede utilizarse como combustible.

- **Oxyfuel capture:** este método consiste en separar previamente el oxígeno y el nitrógeno del aire para introducir en la combustión una mezcla de combustible, oxígeno y parte de los gases de combustión, que se recirculan al proceso. De esta manera se obtiene una mezcla de CO<sub>2</sub> y vapor de agua que pueden separarse con cierta facilidad durante el proceso de compresión. El problema de este método es que cuando el combustible es carbón, se generan también óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y de azufre (SO<sub>x</sub>) que es necesario eliminar del proceso para no dañar los equipos con la recirculación.

Otras técnicas de captura de CO<sub>2</sub> son la separación con membranas y la separación criogénica, pero aún se encuentran en una etapa muy inicial de desarrollo y no son viables para la aplicación a gran escala ni para el tratamiento de efluentes gaseosos con poca concentración de CO<sub>2</sub>. [10]

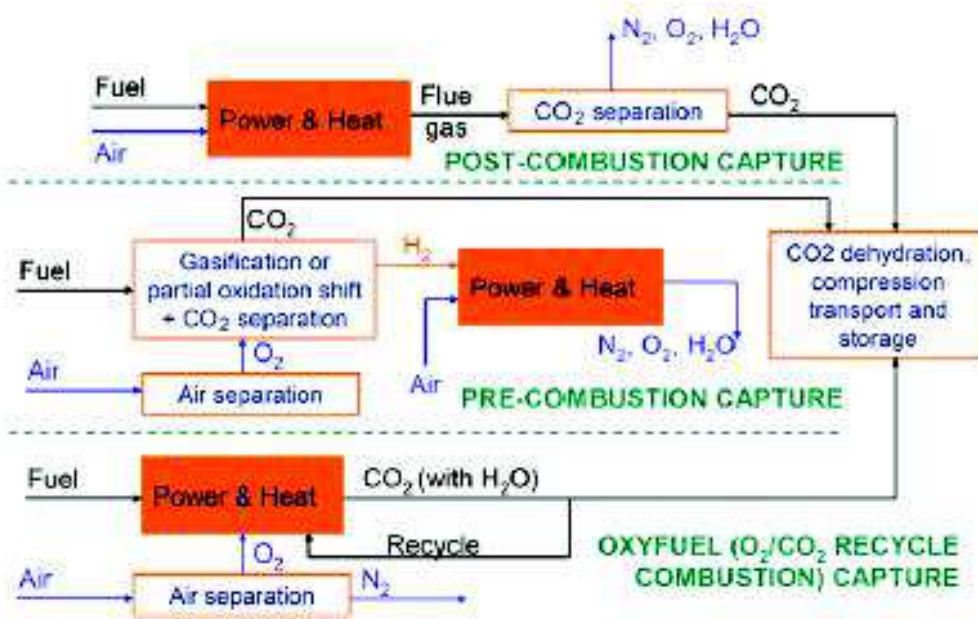


Figura 2: Resumen de las tres técnicas principales de captura de CO<sub>2</sub> [8]

Una vez que recuperado el CO<sub>2</sub>, es necesario comprimirlo y transportarlo hasta un lugar geológicamente seguro. Esto consiste en inyectar el CO<sub>2</sub> a profundidades de más de 1 km, a temperaturas por encima de 31°C y a presiones superiores a 100 atmósferas, tal y como muestra la Figura 3. Los lugares adecuados para este almacenamiento son reservas de petróleo (de las que posteriormente se puede obtener petróleo mejorado puesto que se favorece la formación de hidrocarburos), antiguos depósitos de gas natural, acuíferos en las profundidades de mares y océanos y estratos relativamente impermeables. [4, 8, 9, 10]

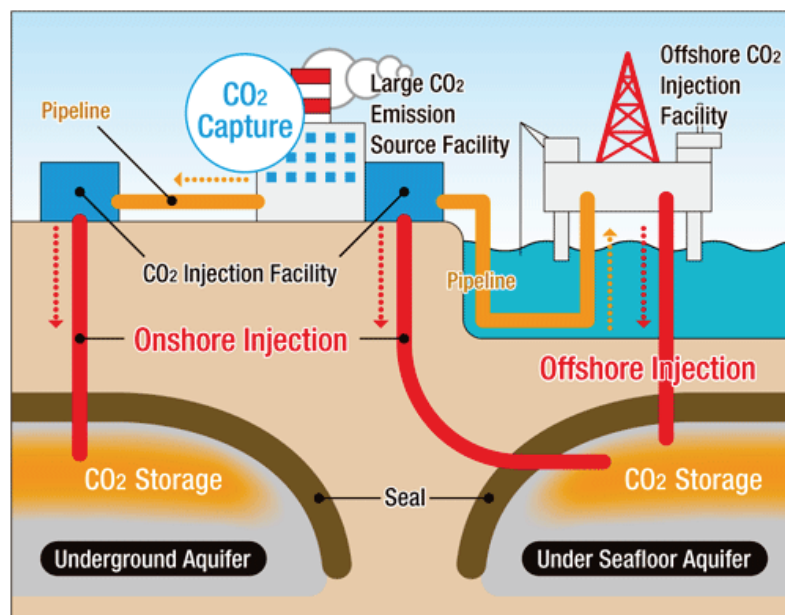


Figura 3: Transporte y almacenamiento del CO<sub>2</sub> capturado [12]

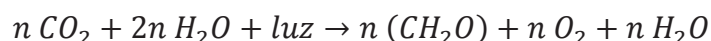
En esta etapa de transporte y almacenamiento las investigaciones van encaminadas principalmente a la monitorización del CO<sub>2</sub> almacenado, de tal manera que se puedan detectar posibles fugas y determinar condiciones estándares de almacenamiento. El desarrollo es algo complicado puesto que son necesarias mediciones continuas a larga distancia y durante largos periodos de tiempo, todo ello sin que el coste de la monitorización sea considerablemente elevado. [8]

Otro problema añadido es el diseño del almacenamiento en zonas marinas o almacenamiento offshore, puesto que las condiciones son aún más complicadas y estrictas, no sólo porque las profundidades son mayores y porque los equipos tienen que ser capaces de no deteriorarse en ambientes salados, sino porque pequeñas fugas de CO<sub>2</sub> pueden alterar la vida marina colindante.

No obstante, las expectativas de desarrollo son favorables ya que es posible la aplicación de conocimientos existentes en la tecnología del petróleo y del gas natural. Así mismo, la electrónica y el campo de los sensores está en rápido y continuo desarrollo, por lo que se espera que en un futuro cercano se disponga de la tecnología apropiada para continuar con la mejora en la monitorización del CO<sub>2</sub>.

### 3.1.2 REDUCCIÓN BIOTECNOLÓGICA DE CO<sub>2</sub>

Esta técnica se basa en el proceso biológico de la **fotosíntesis** como método para fijar el CO<sub>2</sub> y disminuir las emisiones, es decir, utilizando organismos fotosintéticos se pueden producir compuestos orgánicos utilizando CO<sub>2</sub>, agua y energía solar, emitiéndose oxígeno a la atmósfera: [9]

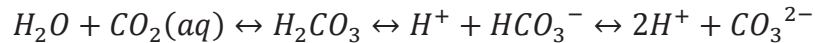


Las microalgas se presentan como el agente biológico más viable puesto que presentan mayores conversiones de CO<sub>2</sub> por unidad de biomasa que otras plantas con estructuras mayores. Estas microalgas pueden utilizarse a gran escala de una manera energéticamente económica adaptando las técnicas de cultivo existentes. [1]

Sin embargo, la utilización de microalgas no se ha desarrollado especialmente para la captura de CO<sub>2</sub>, sino que las investigaciones se centran en obtener determinados productos orgánicos como resultado de su crecimiento y es necesario un estudio en profundidad para ver la posibilidad de su implantación a gran escala, puesto que estos procesos suelen desarrollarse de manera discontinua en reactores biológicos manteniendo minuciosamente las condiciones necesarias de crecimiento, mientras que los procesos industriales son en su mayoría procesos continuos.

### 3.1.3 CALCIFICACIÓN COMO MECANISMO REDUCTOR DE CO<sub>2</sub>

La calcificación consiste en la precipitación del CO<sub>2</sub> en forma de carbonatos, principalmente de calcio y de magnesio. Este proceso ocurre de manera natural a lo largo de los años y es el responsable de la formación de las rocas. Sin embargo, este proceso se puede acelerar utilizando organismos calcificadores, siendo los más rápidos aquellos asociados a la formación de los arrecifes de coral, que combinan la fotosíntesis con este proceso de precipitación.



La reacción descrita tiene lugar a pH ácido, por lo que habría que estudiar si los organismos soportan pH tan bajos y altas concentraciones de carbonatos para que el equilibrio se decline hacia la formación de estos carbonatos. Esta técnica biológica apenas se ha desarrollado y la información disponible es mínima, más teórica que práctica. [1]

Aprovechando la misma idea base, es decir, convertir el CO<sub>2</sub> en carbonatos, pero en este caso sin utilizar organismos vivos para la conversión, se desarrolla una técnica denominada **mineralización**, en el que los carbonatos obtenidos pueden incluirse en la alimentación a procesos de fabricación de materiales de construcción. [9]

### 3.1.4 CONVERSIÓN QUÍMICA DEL CO<sub>2</sub>

La **conversión química** consiste en hacer reaccionar el CO<sub>2</sub> para obtener moléculas de valor añadido, bien sean combustibles líquidos convencionales como el metanol, el butanol, la gasolina o el diésel, bien sean otros productos industriales valiosos, como puede ser el **ácido fórmico**. [9]

Existe una variante denominada **conversión electroquímica**, cuyo fundamento es el explicado anteriormente, pero que necesita energía eléctrica para que una o varias reacciones puedan llevarse a cabo.

Esta técnica en realidad no es novedosa puesto que ya en la Segunda Guerra Mundial se utilizaba dióxido de carbono para obtener metanol y urea, pero existía la creencia popular de que era una técnica cara y que necesitaba una gran cantidad de energía, por lo que no era rentable. No obstante, con los grandes avances que se han realizado en las últimas décadas, acompañado de las nuevas políticas gubernamentales en materia de Medio Ambiente, esta idea puede ser desestimada. [9]



Otro aspecto que hace realmente interesante dicha técnica es que se puede combinar fácilmente con el uso de energías alternativas. Esto es una gran ventaja puesto que aunque la problemática sobre el cambio climático ha provocado un cambio de mentalidad hacia el uso de fuentes de energía alternativas a la de los combustibles fósiles, la transición va a ser realmente lenta, por lo que se tendrá que convivir con la generación de energía tradicional durante algunas décadas más. Por ello, el desarrollo de técnicas que no sólo tratan las emisiones existentes sino que además las reducen es realmente atractivo.

Las posibilidades de conversión de CO<sub>2</sub> asociadas a esta técnica son tan variadas como la propia química, puesto que se pueden realizar investigaciones para mejorar los materiales, el uso de catalizadores o el propio diseño del proceso, con el objetivo de mejorar la eficacia global de la conversión. [9]

Puesto que ésta es la técnica elegida para la realización del presente trabajo, se desarrollará en profundidad en los siguientes apartados.

## 3.2. REDUCCIÓN HIDROTERMAL DE CO<sub>2</sub>

### 3.2.1 ÁCIDO FÓRMICO COMO PRODUCTO DE VALOR AÑADIDO

El **ácido fórmico** es un ácido orgánico de un solo átomo de carbono, lo que le convierte en el ácido más simple de todos. De manera natural se encuentra en plantas como la ortiga, en insectos, principalmente en las hormigas y en las abejas, y es un componente natural de la miel.

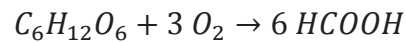
Es un producto de gran valor añadido en la industria puesto que es ampliamente utilizado en un gran número de campos, como por ejemplo: [13]

- En la industria del cuero se utiliza en las operaciones de curtido y de teñido de las pieles.
- Es un buen acelerador del proceso de curado del hormigón.
- En el área del petróleo y del gas natural puede ser utilizado, tanto en forma ácida como en salmueras, como fluidos en la perforación de los pozos cuando se producen hundimientos.
- En la alimentación animal y en veterinaria se utiliza como conservante de los granos de alimentación de ganado y aves, así como agente biodegradable respetuoso con el Medio Ambiente.



Además, las expectativas de futuro son realmente buenas puesto que se espera que se utilice como materia prima en la producción de hidrógeno debido a su facilidad para disolverse en agua, así como en la generación de energía mediante la pila de combustible. [14]

El ácido fórmico (Figura 4) es el producto de reacción básico obtenido mediante la oxidación hidrotermal de carbohidratos provenientes de biomasa, principalmente glucosa. [13]



Sin embargo, es importante que el oxígeno se encuentre en exceso para tratar de evitar la deshidratación del carbohidrato, obteniéndose como producto intermedio HMF (5-hidroximetil-2-furaldehido) que rápidamente se oxida produciendo ácido acético. Sus estructuras moleculares se representan en la Figura 4 junto con la del ácido fórmico. [14]

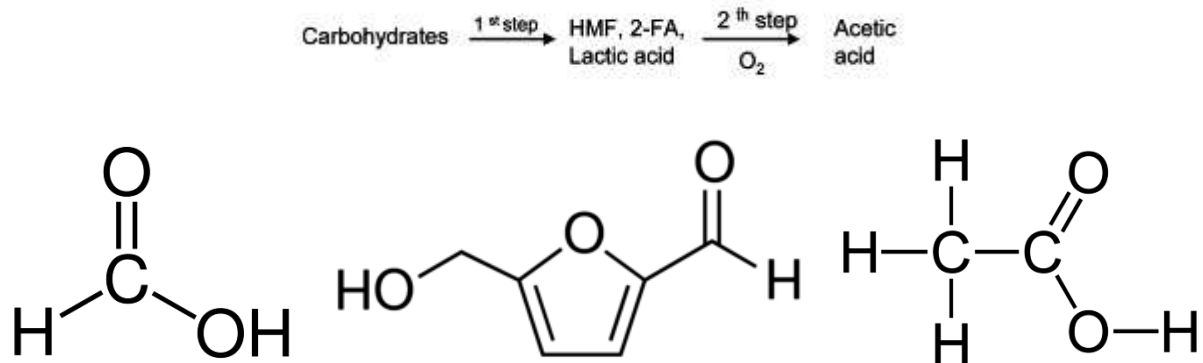


Figura 4: Estructura del ácido fórmico, HMF y ácido acético respectivamente

No obstante, esta forma de obtención de ácido fórmico tiene rendimientos muy bajos, por lo que la cantidad obtenido es bastante pequeña. Por ello, en el presente trabajo se estudia la posibilidad de reducir el  $CO_2$  en medio hidrotermal.

### 3.2.2 REACCIONES IMPLICADAS EN EL PROCESO DE REDUCCIÓN HIDROTERMAL

La reducción hidrotermal de  $CO_2$  es un proceso que tiene lugar en agua a altas presiones y temperaturas. Para llevar a cabo la reacción es necesario añadir un compuesto reductor, que pueden ser metales como hierro, zinc o níquel, o compuestos orgánicos como alcoholes. Así mismo, el agua actúa como catalizador de la reacción, por lo que no es necesario añadir nuevos compuestos a la misma y la reacción se produce en un medio homogéneo. [14, 15]

Algunos trabajos han estudiado la obtención de ácido fórmico mediante la reducción de  $\text{NaHCO}_3$ , así como la sustitución del bicarbonato por  $\text{NaOH}$ . En el primer caso sí se obtiene ácido fórmico, mientras que en el segundo caso no, dejando claro que el ácido fórmico se obtiene por reducción del  $\text{CO}_2$  en forma de  $\text{NaHCO}_3$  en presencia de alcoholes. [16]

Aunque el mecanismo exacto de la reacción aún es desconocido, se propone el que se muestra en la Figura 5.

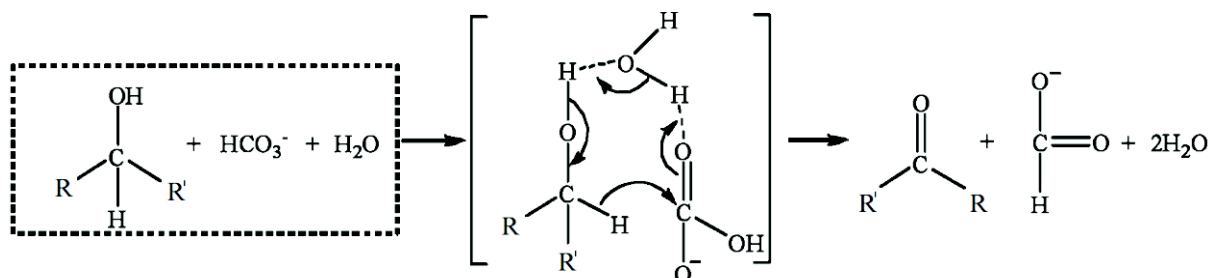


Figura 5: Mecanismo de reacción propuesto para la reducción hidrotermal de  $\text{CO}_2$  [15] [17]

El mecanismo se basa en la reducción tradicional MPV por transferencia de hidrógenos que implica una transición cíclica de estados y el uso de agua como catalizador. Se forman enlaces de hidrógeno entre las tres moléculas: la sustancia orgánica, el ion bicarbonato y el agua, formándose un compuesto intermedio,  $\text{HC(OH)}_2\text{O}^-$ , que rápidamente se deshidrata para dar lugar al ion formiato. [15, 17]

Diversas sustancias orgánicas han sido estudiadas para actuar como reductoras, pudiéndose clasificar en tres grandes grupos: [17]

- Moléculas C2 y C3: isopropanol, glicerol, n-propanol, etanol, etilenglicol, gliceraldehído, glicolaldehído, ácido láctico, pirualdehído, propanaldehído y acetona.
- Sacáridos: glucosa, fructosa, sacarosa, celobiosa, furfural y 5-HMF.
- Derivados fenólicos: fenol, resorcinol, catecol, vainillina y guaiacol.

Como resultado del estudio se obtiene que el máximo rendimiento, cerca de un 65%, se alcanza cuando se utiliza glucosa como sustancia reductora. Ácido acético, ácido láctico glicolaldehído y etanol se obtienen como subproductos de la reacción. [17]

Por otro lado, también se obtienen rendimientos elevados cuando se utiliza vainillina como sustancia reductora, en torno al 50%, pudiéndose producir metanol y catecol como subproductos de la reacción. [17]

Ambas sustancias se obtienen del fraccionamiento hidrotermal de la biomasa, por lo que ésta se convierte en una materia prima óptima para el proceso, ya que es un recurso renovable y barato, considerado residuo en muchos casos, y cuya utilización permite la reinserción del CO<sub>2</sub> al ciclo natural del carbono. [17]

### 3.3. MATERIAS PRIMAS NECESARIAS PARA EL PROCESO

#### 3.3.1 BIOMASA LIGNOCELULÓSICA COMO FUENTE DE GLUCOSA

La biomasa vegetal crece en todas las partes del mundo en diferentes climas y cultivos, por lo que supone una fuente alternativa renovable y barata para la producción de químicos y nuevos combustibles. Tradicionalmente ha sido utilizada como combustible y como recurso pero en los últimos años ha ido creciendo el interés de convertirla a otro tipo de combustibles y de productos de valor añadido, como el ácido fórmico, objetivo del presente trabajo. [13, 18, 19]

El término biomasa se refiere a todo material biológico derivado de animales o plantas, como puede ser madera, algas o residuos urbanos, forestales y de la agricultura. No obstante, la mayor fuente de glucosa es la biomasa lignocelulósica, que principalmente se refiere a la madera, por lo que será el único tipo de biomasa que se considerará de aquí en adelante. [20]

La biomasa lignocelulósica está compuesta principalmente por tres polímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina. [21] La proporción en la que se encuentran cada uno de ellos varía dependiendo de la especie y del tipo de árbol (hoja caduca o perenne, clasificados habitualmente como madera dura o blanda). Aun así, la biomasa suele estar compuesta en un 34 - 50% por celulosa, un 16 - 34% por hemicelulosa y un 11 - 29% por lignina. [18, 22]

La **celulosa** es el componente mayoritario de la biomasa. Se forma por la unión de moléculas D-glucosa entre sí mediante los grupos OH<sup>-</sup> de los carbonos 1-4. A la unión de dos moléculas se le conoce como celobiosa, por lo que se podría decir que la celulosa es la unión de unidades de celobiosa. En función del grado de polimerización, de cada molécula de celulosa se pueden obtener entre 300 y 15000 unidades de glucosa. Su estructura tiene partes cristalinas y partes amorfas. La estructura cristalina es muy estable debido a la existencia de enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares entre las diferentes cadenas. [23] El reto a la hora de procesar la celulosa es la producción de glucosa, ya que es un producto clave utilizado en la producción de químicos, materiales y biocombustibles. [18, 19]

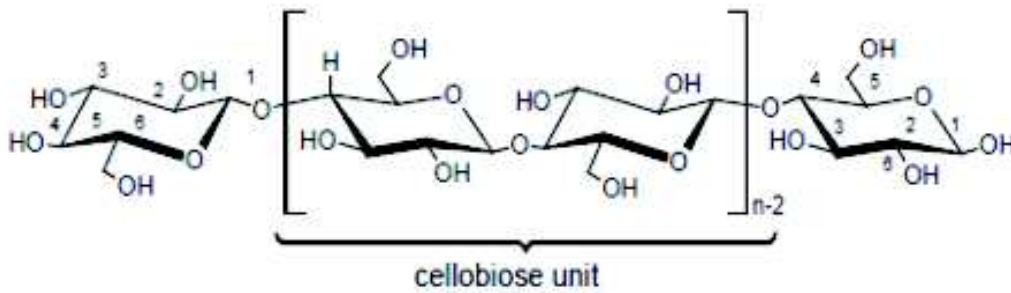


Figura 6: Estructura molecular de la celulosa [23]

La **hemicelulosa** es un heteropolímero amorfo formado por dos pentosas (xilosa y arabinosa) y tres hexosas (glucosa, galactosa y manosa). El grado de polimerización varía entre 60 y 360. La **lignina** es una fracción altamente amorfa y compleja constituida principalmente de unidades fenólicas. La proporción carbono - oxígeno es el doble que en las otras fracciones.

En global, la estructura de la biomasa lignocelulósica es realmente compleja y compacta, con enlaces covalentes entre la hemicelulosa y la lignina, fuerzas de Van der Waals entre la hemicelulosa y la celulosa y enlaces de hidrógeno entre las moléculas de celulosa, que la convierten en un compuesto totalmente insoluble en agua a bajas temperaturas ni en disolventes comunes, así como resistente al ataque enzimático. Por ello, para obtener los azúcares que componen la celulosa y la hemicelulosa, principalmente glucosa, es necesario recurrir a diferentes técnicas (algunas de ellas novedosas y otras más tradicionales): hidrólisis, fraccionamiento hidrotermal, gasificación de la biomasa, digestión ácida y enzimática, entre otras. [20, 21]

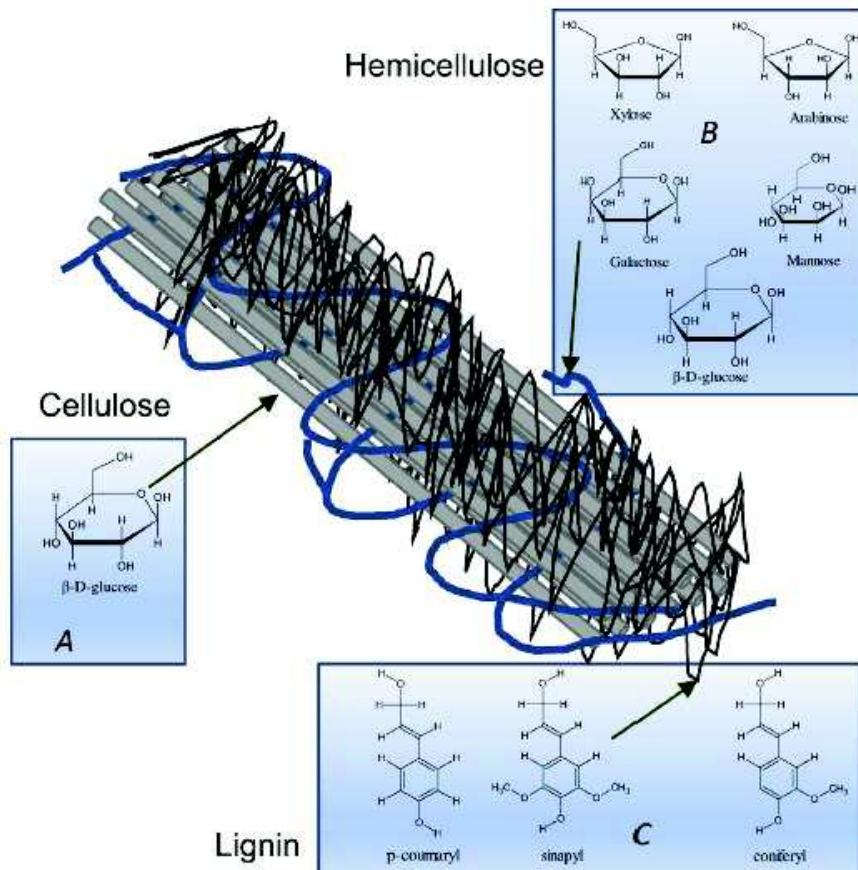


Figura 7: Estructura de la biomasa lignocelulósica y principales componentes de cada una de las fracciones [21]

En el presente trabajo se ha optado por el **fraccionamiento hidrotérmico** como método para obtener glucosa a partir de la biomasa. Consiste en la ruptura de las interacciones comentadas anteriormente entre los distintos biopolímeros con el objetivo, no sólo de separarlos, sino también de obtener los distintos monómeros que los forman. Para ello, se utiliza agua en condiciones hidrotérmicas, es decir, alta presión y temperatura, estando ésta incluso en condiciones supercríticas (por encima de 374°C y 221 bar). Es necesario que el calentamiento se haga lo más rápido posible, seguido de un enfriamiento rápido posterior, de tal manera que se obtiene una gran selectividad y se evita la formación de subproductos. Por ello, tras el fraccionamiento se obtiene: [21, 22, 24]

- Una **fase líquida** formada principalmente por los monómeros que forman la celulosa, es decir, **glucosa**. En esta misma fase líquida se encuentran también los monómeros que forman la hemicelulosa, mucho más variados que los de la celulosa, como se puede observar en la Figura 7. En el caso de que se consiga una degradación parcial de la lignina, sus monómeros constituyentes se encontrarían también en esta fase.
- Una fase sólida enriquecida de lignina.

Por tanto, de forma general se puede afirmar que el resultado del fraccionamiento va a ser glucosa, agua y lignina. La razón de haber elegido este método para la obtención de glucosa es principalmente que se consigue convertir más de un 98% de la celulosa y de la hemicelulosa a glucosa y otros azúcares C5 o C6, que es el reactivo necesario para obtener ácido fórmico en una etapa posterior. [18, 21]

### 3.3.2 AGUA EN ESTADO SUPERCRÍTICO

El agua en estado supercrítico tiene unas propiedades que lo convierten en una sustancia realmente interesante para ser incorporada a numerosos procesos, generalmente aquellos incluidos en lo que se considera como “Green Chemistry”.

Cuando el agua se encuentra por encima de las condiciones críticas, es decir, 374°C y 221 bar, no se comporta ni como un gas ni como un líquido, sino que comparte propiedades de ambos. La densidad ( $\rho$ ) y la constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) disminuyen bruscamente al sobrepasar el punto crítico, mientras que el producto iónico del agua aumenta, como se puede observar en la Figura 8. Puesto que la constante dieléctrica es baja, el agua supercrítica es un disolvente apolar. Además, en condiciones subcríticas, cerca de 300°C, el producto iónico del agua presenta su valor máximo, por lo que se crea un medio con altas concentraciones de  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}^+$  que favorece determinadas reacciones como las reacciones ácido/base catalíticas. [21]

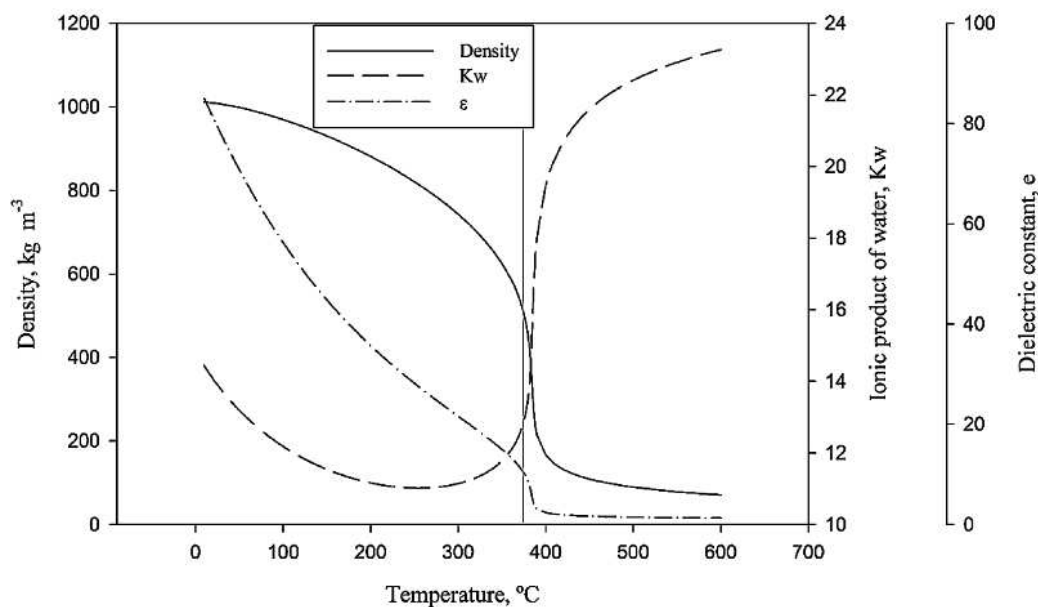


Figura 8: Variación con la temperatura de las propiedades del agua a presión crítica [21]

El agua supercrítica como medio de reacción presenta numerosas ventajas con respecto a los métodos tradicionales de hidrólisis ácida o enzimática, así como los métodos pirolíticos: [18, 21]



- Las materias primas pueden usarse directamente independientemente de su contenido en agua, por lo que supone un ahorro en técnicas de pretratamiento, principalmente deshidratación.
- Se puede utilizar el mismo medio de reacción para fraccionar los tres biopolímeros constituyentes de la biomasa.
- Las limitaciones a la transferencia de materia se ven reducidas o incluso eliminadas, por lo que las reacciones son más rápidas.

Por tanto, el uso de agua en estado supercrítico permite:

- La ruptura rápida de los enlaces de celulosa y hemicelulosa sin que los monómeros obtenidos se degraden al ser los tiempos de reacción muy pequeños. [18]
- La descomposición parcial de la lignina en derivados, mayoritariamente vainillina, que puede transformarse en ácido fórmico en presencia de CO<sub>2</sub> en condiciones de alta presión y temperatura con rendimientos del 50%, tal y como muestran estudios recientes. [17]

Todo ello se consigue sin la necesidad de utilizar catalizadores y con rendimientos realmente elevados, por encima del 98%, que no pueden ser alcanzados por otros métodos. [21] Está demostrado que es un gran solvente para llevar a cabo las reacciones orgánicas puesto que es limpio, seguro, barato y respetuoso con el Medio Ambiente. [18, 24]

No obstante, el aporte de agua supercrítica necesita de energía de muy alta calidad (alta presión y temperatura) pero otorga la oportunidad de integrar energéticamente las distintas corrientes del proceso, recuperándose gran parte de esta energía. [22]

Los reactores de agua supercrítica suponen se presenta como una alternativa atractiva para los procesos a escala industrial puesto que los tiempos de reacción son tan rápidos (entre 0,2 y 1 segundos) y el tamaño de los equipos tan reducidos que no solo permite un ahorro importante en los costes iniciales y de operación, sino que también permite la eliminación de etapas posteriores de purificación y concentración. Así mismo consiguen la disolución, al menos parcial, de la celulosa y de la hemicelulosa en agua, por lo que se eliminan las limitaciones en la transferencia de materia al tratarse de una reacción en el mismo medio. [21, 22]

La selectividad obtenida en la conversión a glucosa es muy elevada y fácil de mejorar, ya que basta con controlar los factores de reacción, es decir, la presión, la temperatura y el tiempo de reacción, para guiar las reacciones hacia la obtención de glucosa y reducir la generación de subproductos. [18, 19, 22]

No obstante, este tipo de reactores que trabajan con biomasa requieren de bombas capaces de mover sólidos, así como de una forma de separación de los sólidos incluida en el reactor.

### 3.3.3 BICARBONATO DE SODIO COMO FUENTE DE CO<sub>2</sub>

Como se ha explicado en apartados anteriores, es necesario capturar el CO<sub>2</sub> presente en la atmósfera para poder transformarlo posteriormente en productos de interés. Cualquiera de los métodos de captura vistos anteriormente es válido, pero para el proceso que se está estudiando es conveniente tenerlo en forma de bicarbonato de sodio.

La **absorción** es una técnica ampliamente utilizada en numerosos procesos industriales como la gasificación de carbón, la producción de gas de síntesis, el procesamiento de gas natural, la refinería de petróleo y el tratamiento de hidrógeno. Consiste en poner en contacto un gas y un líquido para que se produzca una transferencia de materia desde el gas hacia el líquido, donde se queda retenido. Este proceso se lleva a cabo en una columna de lecho fijo, en una columna de burbujeo o en columnas similares (como la de la Figura 9), en las que se favorece el contacto líquido-gas, puesto que la transferencia de materia supone el factor limitante del proceso. [25]

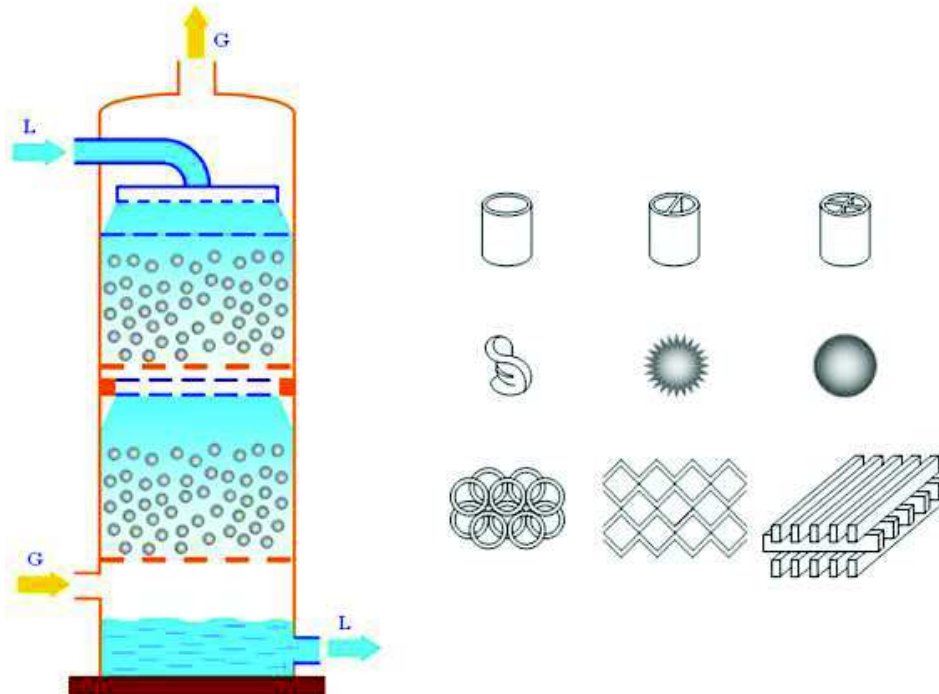


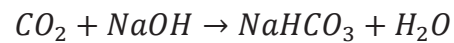
Figura 9: Columna de absorción y distintos tipos de relleno [26]





En el caso concreto de estudio, el gas emitido en el foco de alta producción de  $\text{CO}_2$  se introduce por la parte inferior de la columna con el objetivo de que ascienda y salga limpio por la parte superior. La disolución de  $\text{NaOH}$  se introduce en contracorriente desde la parte superior mediante un difusor, de tal manera que se riega todo el diámetro de la columna y desciende inundando toda la columna. En este cruce de corrientes es donde se produce la transferencia de  $\text{CO}_2$  hacia la fase líquida, que se ve favorecida por la existencia de relleno.

Además se produce la siguiente reacción, de tal manera que se obtiene el  $\text{NaHCO}_3$  necesario para el proceso y que actúa como fuente de  $\text{CO}_2$ : [11]





#### 4. PLANTEAMIENTO DE LA TÉCNICA

Tras el estudio teórico desarrollado en los apartados anteriores se llega a la conclusión de que es necesario el desarrollo de un proceso con el que sea posible capturar el dióxido de carbono emitido a la atmósfera y convertirlo en ácido fórmico, una sustancia de alto valor añadido para la industria, utilizando como materia prima biomasa lignocelulósica, que es un recurso renovable, abundante y respetuoso con el Medio Ambiente.

El proceso propuesto se puede resumir con la Figura 10:

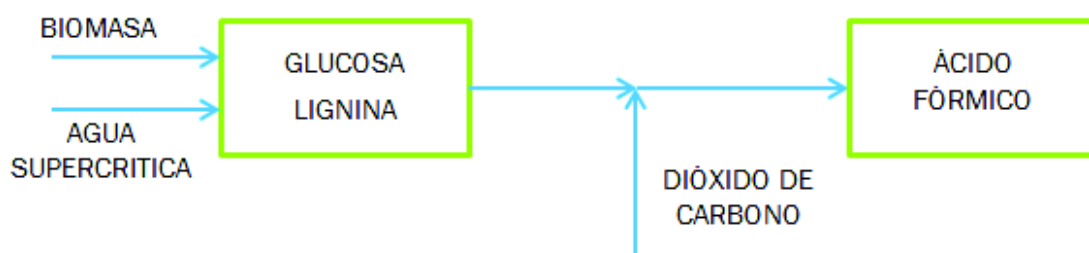


Figura 10: Esquema básico del proceso propuesto

Para llevar a cabo el proceso hace falta aportar energía de muy alta calidad, es decir, de alta presión y temperatura, que por otro lado puede ser recuperada para calentar las diferentes corrientes de entrada, es decir, es posible realizar una integración energética del proceso.

Por tanto, tras valorar diferentes alternativas de organización del proceso se ha elaborado el diagrama de flujo siguiendo la norma española UNE-EN ISO 10628 [27], que es el que se muestra en la Figura 11, indicando las corrientes implicadas y todos los equipos necesarios para llevar a cabo el proceso, así como las diferentes sustancias que se manejan en el mismo. Así mismo, la tabla de corrientes del proceso se muestra en la Figura 13. Las propiedades de las corrientes necesarias para la realización de los cálculos se han obtenido del NIST Chemistry WebBook [28].

A continuación se explica el proceso propuesto paso por paso, indicando las propiedades más características de cada una de las corrientes, así como la integración energética que se ha llevado a cabo para obtener una configuración donde el aporte de energía al proceso es mínimo. Los cálculos realizados para la obtención de los distintos valores expuestos se muestran con detalle en el Anexo de cálculos.

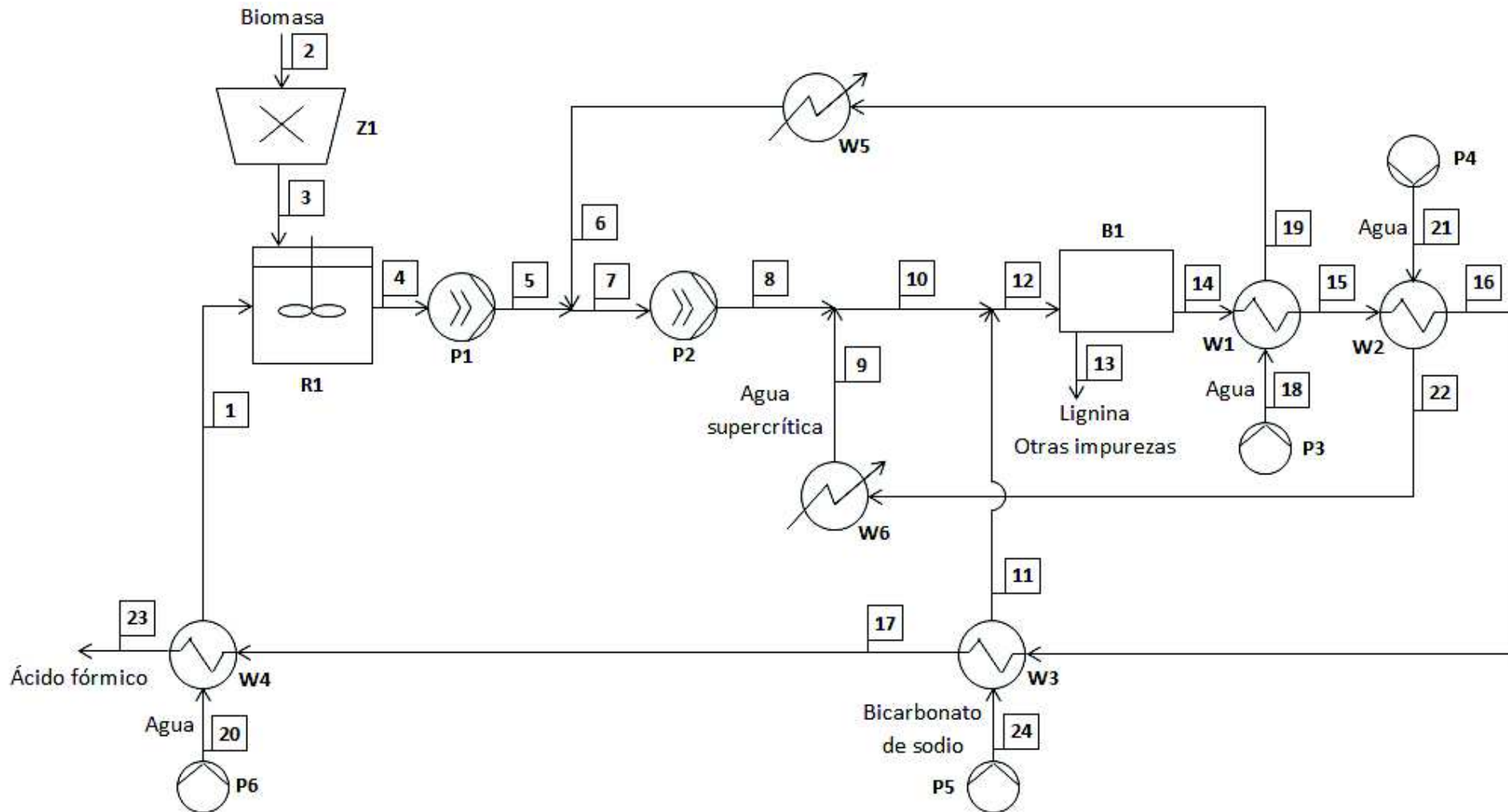


Figura 11: Diagrama de flujo del proceso



CORRIENTE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Temperatura (°C)	95	20	20	83,74	83,74	324,68	190	190	525	400	131	300,9
Presión (bar)	1	1	1	1	120	120	120	230	230	230	230	230
Entalpía (kJ/kg)	266,8	-	-	350,8	360,1	1943,4	812,5	818,0	3282,2	2689,3	566,2	1337,0
Flujo (kg/h)	106293,8	57235,1	57235,1	163528,9	163528,9	65411,6	228940,5	228940,5	130527,9	359468,4	630583,7	990052,1
Agua líquida (kg/kg)	1,00	-	-	0,65	0,65	0,62	0,75	0,75	-	0,84	0,70	0,75
Vapor de agua (kg/kg)	-	-	-	-	-	0,38	-	-	1	-	-	-
Celulosa (kg/kg)	-	0,45	0,45	0,16	0,16	-	0,11	0,11	-	-	-	-
Hemielulosa (kg/kg)	-	0,25	0,25	0,09	0,09	-	0,06	0,06	-	-	-	-
Lignina (kg/kg)	-	0,3	0,3	0,11	0,11	-	0,08	0,08	-	0,05	-	0,02
Glucosa (kg/kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,11	-	0,04
Bicarbonato (kg/kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,30	0,19
Ácido fórmico (kg/kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Otros (kg/kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

CORRIENTE	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Temperatura (°C)	300	300	291,8	275,7	211,8	20	275	20	20	267	204	20
Presión (bar)	-	230	230	230	230	120	120	1	230	230	230	230
Entalpía (kJ/kg)	-	1332,4	1258,4	1117,2	913,6	95,1	1206,2	84,0	105,3	1166,5	879,6	105,3
Flujo (kg/h)	8585,3	981466,9	981466,9	981466,9	981466,9	65411,6	65411,6	106293,8	130527,9	130527,9	981466,9	630583,7
Agua líquida (kg/kg)	-	0,76	0,76	0,76	0,76	1	1	1	1	1	0,76	0,70
Vapor de agua (kg/kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Celulosa (kg/kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hemielulosa (kg/kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lignina (kg/kg)	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Glucosa (kg/kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bicarbonato (kg/kg)	-	0,10	0,10	0,10	0,10	-	-	-	-	-	0,10	0,30
Ácido fórmico (kg/kg)	-	0,01	0,01	0,01	0,01	-	-	-	-	-	0,01	-
Otros (kg/kg)	-	0,13	0,13	0,13	0,13	-	-	-	-	-	0,13	-

Figura 12: Tabla de corrientes del proceso

El proceso comienza introduciendo la biomasa en un molino a temperatura ambiente (Z1), que la tritura para obtener tamaños de partículas menores de 1 mm de diámetro, tras lo cual se mezcla con agua de alimentación a 95°C en un tanque agitado (R1). La mezcla resultante (corriente 4) tiene una temperatura de 83,74°C y una concentración de sólidos del 35%. El inicio del proceso puede resumirse en la Figura 13.

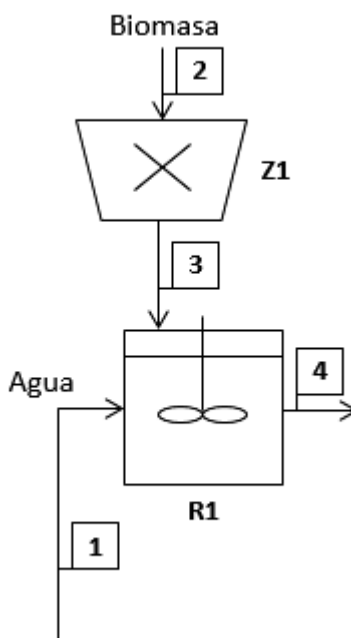


Figura 13: Inicio del proceso

Una vez hecha la mezcla inicial, es necesario seguir calentando y presurizando la mezcla hasta obtener las condiciones hidrotermales necesarias, es decir, 230 bar y 400°C. Para ello se hace un primer calentamiento y una presurización en dos etapas, tal y como representa la Figura 14, mediante bombas capaces de mover sólidos, como bombas de desplazamiento positivo o tornillos sin fin.

En el presente trabajo se ha tomado como modelo la bomba ABEL SH-K-16-100 para el manejo de sólidos y medios difíciles a alta presión, que puede soportar temperaturas de hasta 200°C y caudales máximos de 103 m<sup>3</sup>/h. Con una sola bomba se puede aportar una presión máxima de 160 bar y es capaz de mover mezclas con un contenido en sólidos de un 35% sin ningún tipo de problema. El catálogo de funcionamiento y condiciones de trabajo de la bomba, así como el informe de aplicación de bombas de este tipo para el movimiento de lodos deshidratados de una cementera situada en China, se adjuntan al final del presente trabajo como Anexo.

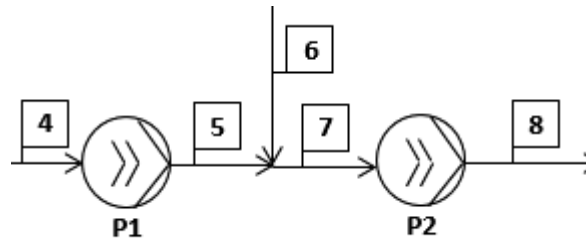


Figura 14: Presurización en dos etapas con calentamiento intermedio

La primera bomba (P1) coge la corriente de salida del mezclador y aumenta su presión hasta 120 bar. Antes de alcanzar la presión definitiva gracias a la bomba P2, se produce un calentamiento intermedio hasta 190°C (10°C menos del máximo soportable por este tipo de bombas) mezclando la corriente 5 con una corriente 6 que se encuentra a 324,68°C. Por tanto, al finalizar esta parte del proceso, la corriente 8 se encontrará a 190°C y 230 bar y tendrá una concentración de sólidos del 25%.

En este punto del proceso es cuando se produce el fraccionamiento hidrotermal de la biomasa. Se introduce agua en estado supercrítico para descomponer totalmente la celulosa y le hemicelulosa y parcialmente la lignina, tal y como se ha comentado en apartados anteriores. El tiempo de reacción es tan pequeño que esta etapa se produce simplemente por la unión de las dos corrientes en una T, como muestra la Figura 15. La corriente 10 resultante estará formada por glucosa, agua y la fase sólida rica en lignina que no ha sido capaz de descomponerse. Su temperatura es 400°C y su presión, 230 bar.

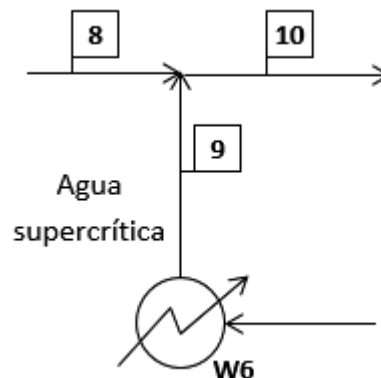


Figura 15: Fraccionamiento hidrotermal de la biomasa

Una vez obtenida la glucosa necesaria se hace reaccionar con bicarbonato de sodio. Esta reacción tiene lugar a 300°C y 230 bar y se obtiene ácido fórmico y otros compuestos, como ácido acético, ácido láctico y glicolaldehído. Para bajar la temperatura desde los 400°C hasta la deseada es necesario introducir una corriente saturada de bicarbonato (corriente 11) a 131°C de tal manera que en la corriente final la relación molar bicarbonato/glucosa sea de 10:1, con el objetivo de mejorar el rendimiento. El resultado de la reacción es:

- Una fase sólida que es retirada del proceso y que es rica en lignina (corriente 13).
- Una fase líquida formada por agua, el  $\text{NaHCO}_3$  que no ha reaccionado, y los productos de reacción anteriormente comentados (corriente 14). La glucosa que se encontraba inicialmente ha reaccionado por completo.

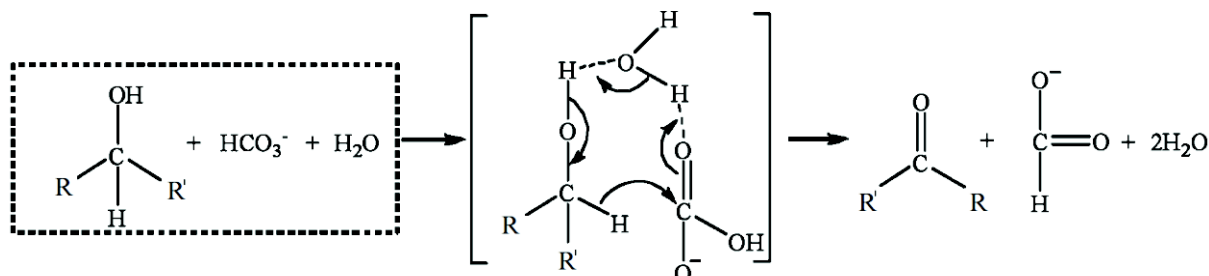


Figura 16: Mecanismo de reacción propuesto para la reducción hidrotermal de  $\text{CO}_2$  [15] [17]

El proceso que tiene lugar en esta etapa es el que muestra la Figura 17.

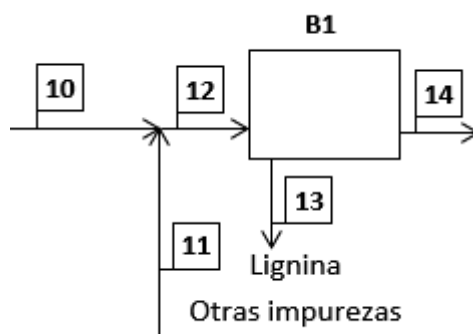


Figura 17: Etapa de reacción - separación

Debido al alto contenido energético de la corriente de salida del reactor (corriente 14), es favorable estudiar la posibilidad de recuperar dicha energía a partir del precalentamiento e intercambio energético entre distintas corrientes del proceso, con la intención de minimizar los costes del proceso relacionados con el aporte energético necesario para lograr las condiciones de operación. A continuación se plantean diferentes integraciones energéticas donde la corriente efluente del reactor proporciona energía a otras corrientes de entrada al proceso.

La primera integración energética tiene lugar en el intercambiador W1, donde las corrientes implicadas se ponen en contacto térmico en contracorriente. Se calienta parcialmente la corriente 6 hasta una temperatura  $25^\circ\text{C}$  inferior a la de la corriente 14, es decir, hasta  $275^\circ\text{C}$ , obteniéndose la corriente 19. La temperatura de entrada del agua (corriente 18) es  $20^\circ\text{C}$ , por lo que la corriente 15 de salida, con la que se harán integraciones energéticas posteriores, resulta con una temperatura de  $291,8^\circ\text{C}$ . Esta parte del proceso se puede resumir en la Figura 18.



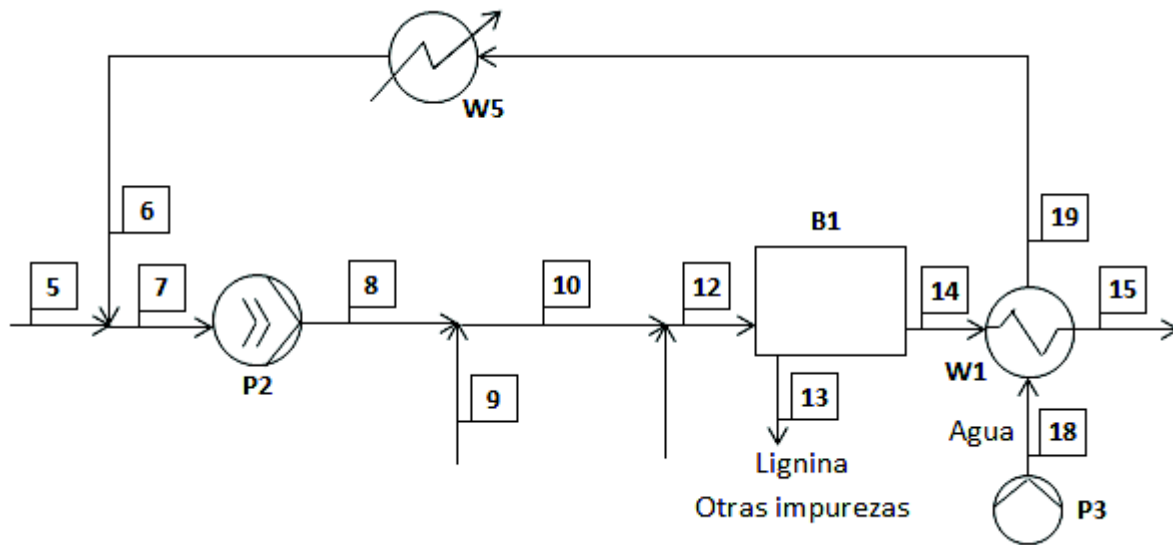


Figura 18: Integración energética 1

Mediante el intercambio propuesto es posible recuperar 74,05 kJ por cada kg/h de flujo másico en la corriente 14. Sin embargo, con la integración energética no se han conseguido alcanzar los 324,68°C necesarios para la corriente de mezcla (corriente 6), por lo que es necesario un aporte de calor externo de 737,2 kJ por cada kg/h de flujo másico en la corriente 6. Con este proceso se consigue recuperar un 60% del calor que habría que aportar a la corriente 6 si no se hubiera realizado esta integración.

La siguiente integración tiene lugar para elevar parcialmente la temperatura de la corriente 9, antes de alcanzar las condiciones supercríticas. Nuevamente las dos corrientes implicadas se ponen en contacto térmico en contracorriente, de tal manera que se obtiene una temperatura de la corriente 22 de 266,8°C, 25 grados menos que la corriente 15 de entrada, por lo que se asegura un adecuado salto térmico. En este caso la integración tiene lugar en el intercambiador W2, como muestra la Figura 19, en el que se introduce agua a 20°C y se obtiene una temperatura de salida de la corriente 16 de 275,70°C.

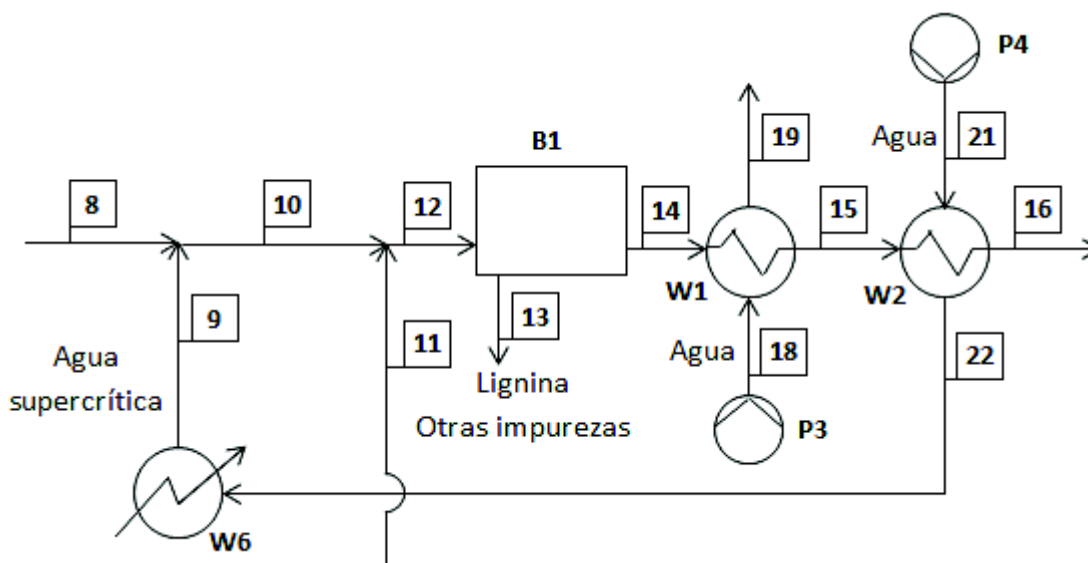


Figura 19: Integración energética 2

En este caso se recuperan 141,13 kJ por cada kg/h de flujo másico de la corriente 14, aunque todavía es necesario aportar a la corriente 2115,7 kJ por cada kg/h de flujo másico de la corriente 9 para que ésta alcance condiciones supercríticas, es decir, 525°C, utilizando el intercambiador W6 para lograrlo. Con esta integración se consigue ahorrar un 33% de la energía que habría que aportar en la situación si no hubiera integración energética.

La tercera integración energética tiene lugar en el intercambiador W3 y se utiliza para calentar la corriente de entrada de bicarbonato hasta la temperatura de mezcla deseada, que en este caso es de 131°C (corriente 11). Con esta parte del proceso, que se muestra en la Figura 20, se consigue ahorrar el 100% de la energía que habría que aportar. Además, la corriente 17, al tener una temperatura de 211,8°C puede ser empleada en un posterior intercambiador de calor para precalentar otra corriente de entrada al proceso.

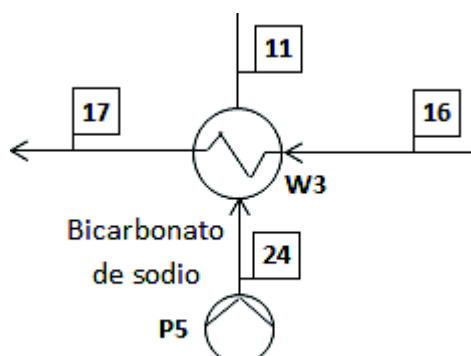


Figura 20: Integración energética 3

Por último, es necesario calentar el agua de alimentación (corriente 1) hasta 95°C, por lo que se pone en contacto térmico, de la misma manera que se ha hecho en las anteriores integraciones, con la corriente 17. En este caso también se consigue ahorrar el 100% del calor que habría que aportar al proceso y se obtiene una corriente final del proceso con una temperatura de 204,1°C. Esta última integración se muestra en la Figura 21.

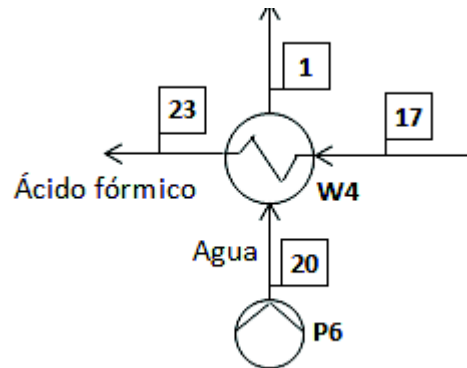


Figura 21: Integración energética 4

Haciendo un balance energético global es innegable que la integración energética del proceso es totalmente necesaria y posible puesto que supone un ahorro total de un 62,3% de la energía térmica que necesita aportarse al mismo.

Al final del proceso se obtiene una corriente a 204,1°C y 230 bar, formada por agua, bicarbonato de sodio, ácido fórmico y otros compuestos como ácido acético, ácido láctico y glicolaldehído. Como se puede observar, dicha corriente tiene gran diversidad de sustancias, por lo que es necesaria una etapa de separación de las mismas.

Puesto que la corriente 23 se encuentra a alta presión y temperatura, se podría someter dicha corriente a una descompresión súbita o flash, de forma que se obtiene vapor de agua por un lado que podría recircularse a cualquiera de las entradas de agua del proceso o podría utilizarse en el propio proceso productivo de una central térmica de ciclo combinado de manera similar a como se desarrolla en [22], en caso de que este proceso se aplique para reducir el CO<sub>2</sub> emitido por una central térmica de este tipo.

En cuanto a la fase líquida que se obtendría, concentrada en bicarbonato, ácido fórmico y otros, sería interesante realizar una nueva separación para recuperar el NaHCO<sub>3</sub> sobrante del proceso y poder recircularlo, mientras que por otro lado se obtiene una corriente concentrada de los productos de alto valor añadido que se desean. Para esta separación las membranas u otras técnicas de ultrafiltración o nanofiltración se posicionan como los métodos más viables, puesto que la cantidad de energía a aportar es muy pequeña comparada con otras formas de separación y la selectividad es alta.



No obstante, aunque se aportan breves ideas sobre las técnicas de separación y concentración finales del proceso, esta parte queda fuera del presente trabajo y por ello no se ha realizado una profundización ni un estudio acerca de este tema.

## 5. SELECCIÓN DE ALTERNATIVAS

Las variables del proceso con las que se ha realizado el estudio de sensibilidad han sido la temperatura de reacción de reducción de  $\text{CO}_2$  y el exceso de  $\text{NaHCO}_3$  introducido al proceso.

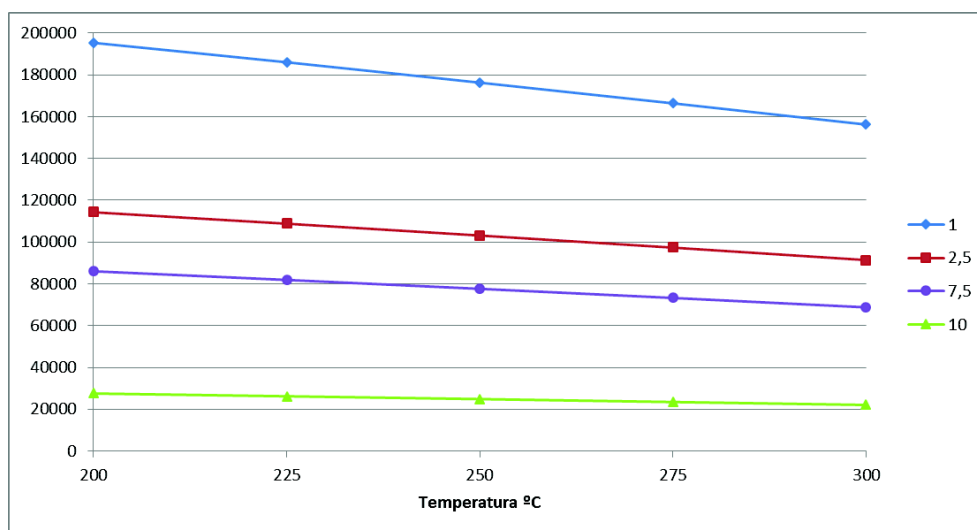
El objetivo del estudio de sensibilidad es poder determinar las condiciones del proceso anteriormente mencionadas con las que es necesario aportar la menor cantidad de energía adicional por cada kg de  $\text{CO}_2$  transformado, utilizando siempre como base el diagrama de proceso mostrado en la Figura 11.

Se estudian temperaturas de reacción de  $200^\circ\text{C}$ ,  $225^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$ ,  $275^\circ\text{C}$  y  $300^\circ\text{C}$  y relaciones molares  $\text{NaHCO}_3/\text{glucosa}$  de 1, 2,5, 7,5 y 10. Los kJ que es necesario aportar al proceso por cada kg de  $\text{CO}_2$  transformado se representan en la Tabla 1.

**Tabla 1: kJ aportados al proceso por cada kg de  $\text{CO}_2$  transformado**

		RELACIÓN MOLAR $\text{NaHCO}_3$ :GLUCOSA			
		1	2,5	7,5	10
TEMPERATURA ( $^\circ\text{C}$ )	200	195360	114280	86040	27552
	225	186048	108800	81900	26232
	250	176304	103160	77640	24864
	275	166416	97360	73260	23472
	300	156240	91400	68760	22080

La representación gráfica de los valores obtenidos se muestra en la Figura 22.



**Figura 22: Variación de la energía a aportar al proceso (en kJ/kg  $\text{CO}_2$  transformado) con la temperatura para diferentes relaciones molares  $\text{NaHCO}_3/\text{glucosa}$**

Del análisis de sensibilidad se pueden extraer dos conclusiones:

- 1) Para un mismo exceso de  $\text{NaHCO}_3$ , la cantidad de energía a aportar al proceso disminuye a medida que aumenta la temperatura. Esta disminución es más pronunciada cuanto menor es el exceso de bicarbonato introducido en el proceso.
- 2) La cantidad de energía que es necesario aportar disminuye considerablemente a medida que se aumenta el exceso de bicarbonato del proceso.

Por tanto, la **temperatura de reacción** escogida para el proceso es de **300°C** y el **exceso de  $\text{NaHCO}_3$**  aportado es de **10**, que no solo hace que las necesidades energéticas sean menores, sino que los rendimientos de la reacción son mayores. Los datos mostrados brevemente en el apartado 4 son los obtenidos tras realizar los cálculos con estas condiciones.

## 6. RESULTADOS

### 6.1. RESULTADOS DEL PROCESO

Tras realizar los balances de materia y de energía del proceso con las condiciones elegidas a partir del análisis de sensibilidad, los resultados obtenidos, por kg de CO<sub>2</sub> capturado, son los que se muestran en la Tabla 2.

**Tabla 2: Resultados del proceso por kg de CO<sub>2</sub> capturado**

DATOS POR KG DE CO <sub>2</sub> CAPTURADO	
kJ aportados al proceso	3312
kg de biomasa necesarios	0,584
g de Ácido Fórmico obtenido	81,2

### 6.2. CONTINUACIÓN DEL TRABAJO

Una vez analizados los resultados obtenidos, la vía de investigación futura principal debería ser la del desarrollo del proceso experimental, es decir, el estudio de condiciones de reacción para que la selectividad y el rendimiento hacia la conversión de ácido fórmico sean mayores, es decir, desarrollar el estudio experimental hacia la obtención máxima de ácido fórmico.

Por otro lado, en el presente trabajo se ha presentado un posible diagrama de flujo del proceso de reducción hidrotermal del CO<sub>2</sub> y se ha trabajado sobre los balances de materia y energía del mismo. Por tanto, una vez sentadas las bases, el desarrollo del proceso global se puede orientar hacia dos caminos:

- 1) Diseño de los diferentes equipos implicados en el proceso así como creación de documentación más determinante como un P&ID.
- 2) Investigación sobre las etapas finales de separación y concentración de compuestos obtenidos en la corriente final del proceso propuesto, valorando distintas alternativas.







## 7. CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un diagrama de flujo para el proceso de reducción de CO<sub>2</sub> capturado como bicarbonato usando glucosa procedente de la hidrólisis supercrítica de biomasa de madera como producto reductor, determinando una temperatura de reacción de 300°C y una relación NaHCO<sub>3</sub>/glucosa de 10 a 1 puesto que bajo estas condiciones, la energía adicional que hay que aportar al proceso es mínima.

El proceso propuesto consumiría una energía de 8776,5 kJ por kg de CO<sub>2</sub> capturado, por lo que se ha estudiado la integración energética del mismo, logrando un ahorro de la energía a aportar del 62,3%. Con lo que la integración energética conseguiría producir 81 g de ácido fórmico/kg CO<sub>2</sub> capturado, y consumiría 587 g de biomasa y 3300 kJ/kg CO<sub>2</sub> capturado.

Para la viabilidad del proceso es fundamental que se pueda recircular la corriente de productos que ya que la reacción se da en gran exceso de CO<sub>2</sub>, por lo que como trabajo futuro se deberían estudiar posibles técnicas de separación del mismo, con lo que mejoraría mucho las cifras de consumo y producción del proceso.





## BIBLIOGRAFÍA

- [1] I. Karube, T. Takeuchi y D. Barnes, «Biotechnological Reduction of CO<sub>2</sub> Emissions,» *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, vol. 46, 1992.
- [2] I. Pérez Laserna, «Energías y cambio climático,» [En línea]. Available: <http://fiscablognacho.weebly.com/el-efecto-invernadero-y-el-calentamiento-global.html>. [Último acceso: 2 Junio 2017].
- [3] Comisión Europea, «Acción por el clima - Cambio climático,» [En línea]. Available: <https://ec.europa.eu/clima/change>. [Último acceso: 10 Junio 2017].
- [4] A. Shahbazi y B. Rezaei Nasab, «Carbon capture and storage (CCS) and its impacts on climate change and global warming,» vol. 7, 2016.
- [5] Conciencia ECO, «Revista digital sobre cultura ecológica,» [En línea]. Available: <http://www.concienciaeco.com/2015/08/21/la-historia-del-cambio-climatico/>. [Último acceso: 10 Junio 2017].
- [6] Comisión Europea, «Acción por el clima - Acuerdo de París,» [En línea]. Available: [https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris\\_es](https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_es). [Último acceso: 10 Junio 2017].
- [7] M. Schloss, «El cambio climático: problemática y acciones a tomar tras la cumbre en París».
- [8] J. Gibbins y H. Chalmers, «Carbon capture and storage,» *Energy Policy*, vol. 36, pp. 4317-4322, 2008.
- [9] M. Extravour y P. Bunje, «CCUS: Utilizing CO<sub>2</sub> to reduce emissions,» *Chemical Engineering Progress*, pp. 52-59, 2016.
- [10] S. Murai y Y. Fujioka, «Challenges to the carbon dioxide capture and storage (CCS) technology,» *Transactions on electrical and electronic engineering*, vol. 3, pp. 37-42, 2008.
- [11] C. Fleischer, S. Becker y G. Eigenberger, «Detailed modeling of the chemisorption of CO<sub>2</sub> into NaOH in a bubble column,» *Chemical Engineering Science*, vol. 51, pp. 1715-1724, 1996.
- [12] «Alternative Energy Tutorials,» [En línea]. Available: <http://www.alternative-energy-tutorials.com/energy-articles/carbon-capture.html>. [Último acceso: 5 Junio 2017].
- [13] F. Jin, J. Yun, G. Li, K. Tohji y H. Enomoto, «Hydrothermal conversion of carbohydrate biomass into formic acid at mild temperatures,» *Green Chemistry*, vol. 10, pp. 612-615, 2008.
- [14] F. Jin, X. Zeng, Z. Jing y H. Enomoto, «Rapid conversion of biomass and CO<sub>2</sub> into chemicals and fuels under hydrothermal conditions,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, pp. 9921-9937, 2012.
- [15] Z. Shen, Y. Zhang y F. Jin, «From NaHCO<sub>3</sub> into formate and from isopropanol into acetone: hydrogen-transfer reduction of NaHCO<sub>3</sub> with isopropanol in high-temperature water,» *Green Chem*, vol. 13, pp. 820-823, 2011.

- [16] J. Su, L. Yang, X. Yang, M. Lu, B. Luo y H. Lin, «Simultaneously converting carbonate/bicarbonate and biomass to value-added carboxylic acid salts by aqueous-phase hydrogen transfer,» *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 3, pp. 195-203, 2015.
- [17] M. Andérez-Fernández, E. Pérez, A. Martín y M. Bermejo, «Hydrothermal CO<sub>2</sub> reduction using biomass derivatives as reductants,» *Journal of Supercritical Fluids*, vol. Enviado para publicar, 2017.
- [18] D. A. Cantero, M. D. Bermejo y M. J. Cocero, «High glucose selectivity in pressurized water hydrolysis of cellulose using ultra-fast reactors,» *Bioresource Technology*, vol. 135, pp. 697-703, 2013.
- [19] D. A. Cantero, A. Álvarez, M. D. Bermejo y M. J. Cocero, «Transformation of glucose into added value compounds in a hydrothermal reaction media,» *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 98, pp. 204-210, 2015.
- [20] X. Wang, H. Li, Y. Cao y Q. Tang, «Cellulose extraction from wood chip in an ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AmimCl),» *Bioresource Technology*, vol. 102, pp. 7959-7965, 2011.
- [21] D. A. Cantero, M. D. Bermejo y M. J. Cocero, «Reaction engineering for process intensification of supercritical water biomass refining,» *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 96, pp. 21-35, 2015.
- [22] D. A. Cantero, L. Vaquerizo, F. Mato, M. D. Bermejo y M. J. Cocero, «Energetic approach of biomass hydrolysis in supercritical water,» *Bioresource Technology*, vol. 179, pp. 136-143, 2015.
- [23] P. Maki-Arvela, T. Salmi, B. Holmbom, S. Willfor y M. DY, «Synthesis of sugars by hydrolysis of hemicelluloses,» *Chemical Reviews*, vol. 111, pp. 5638-5666, 2011.
- [24] D. A. Cantero, C. Martínez, M. D. Bermejo y M. J. Cocero, «Simultaneous and selective recovery of cellulose and hemicellulose fractions from wheat bran by supercritical water hydrolysis,» *Green Chemistry*, vol. 17, pp. 610-618, 2014.
- [25] C.-C. Lin, W.-T. Liu y C.-S. Tan, «Removal of carbon dioxide by absorption in a rotating packed bed,» *Energy Procedia*, vol. 37, pp. 1187-1193, 2013.
- [26] Universidad de Sevilla, «Open Course Ware,» [En línea]. Available: [http://ocw.us.es/arquitectura-e-ingenieria/operaciones-basicas/contenidos1/tema12/pagina\\_01.htm](http://ocw.us.es/arquitectura-e-ingenieria/operaciones-basicas/contenidos1/tema12/pagina_01.htm). [Último acceso: 15 Junio 2017].
- [27] Asociación Española de Normalización y Certificación, «Diagrama de flujo de plantas de proceso. Reglas generales».
- [28] National Institute of Standards and Technology, «NIST Chemistry WebBook,» [En línea]. Available: <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>. [Último acceso: 31 Mayo 2017].
- [29] Junta de Castilla y León, «Plan integral de residuos de Castilla y León,» 2012.
- [30] Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio - Junta de Castilla y León, Cuadernos de Medio Ambiente: Los árboles de Castilla y León.



[31] Junta de Castilla y León, «El plan de la bioenergía en Castilla y León. Fomento de la biomasa forestal.» 2011.











Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES

Máster en Ingeniería Industrial

# **MASTER EN INGENIERÍA INDUSTRIAL**

## **ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES**

### **UNIVERSIDAD DE VALLADOLID**

## **TRABAJO FIN DE MÁSTER**

### **REDUCCIÓN HIDROTERMAL DE CO<sub>2</sub> USANDO SUSTANCIAS ORGÁNICAS COMO REDUCTORAS**

Autora: Dña. Olga del Río Alegre  
Tutora: Dña. María Dolores Bermejo Roda  
Co-tutora: Dña. María Andérez Fernández

Valladolid, Junio, 2017



## ANEXO I: CÁLCULOS DETALLADOS

En el presente Anexo de Cálculos se van a desarrollar detalladamente los balances de materia y energía que se han realizado en el presente trabajo y que por su extensión no pueden desarrollarse en la memoria.

El punto de partida es la cantidad de residuos aprovechables de biomasa lignocelulósica disponibles en Castilla y León. Estos residuos provienen principalmente de dos fuentes: residuos primarios de la transformación de la madera y de la producción de tableros y muebles, como pueden ser virutas y astillas, y restos forestales provenientes de los bosques de la Comunidad, principalmente de encina, pino, rebollo, haya y chopo. [29] [30]

La cantidad de estos residuos asciende a 417881 t/año del primer tipo y 40000 t/año del segundo tipo, por lo que estableciendo un promedio de 8000 horas de trabajo anuales se obtiene un flujo másico de alimentación al proceso de **57235,13 kg/h de biomasa**, por lo que ese es el flujo másico de las corrientes 2 y 3, que se encuentran a temperatura ambiente. [29] [31]

Se establece una composición para la biomasa de 45% de celulosa, 25% de hemicelulosa y 30% de lignina. Los azúcares en los que se descompone son muy variados, con 5 y 6 carbonos como se ha comentado en el apartado 3.3.1. Sin embargo, todos ellos se pueden asemejar a la glucosa, por lo que se considerará como el compuesto modelo de la biomasa. Puesto que toda la celulosa y la hemicelulosa disponible se transforma en glucosa, la alimentación de este compuesto será:

$$57235,13 \frac{kg}{h} \text{ biomasa} \cdot 70\% \text{ celulosa y hemicelulosa} = 40064,6 \frac{kg}{h} \text{ glucosa}$$

El resto de la corriente es lignina y otras impurezas:

$$57235,13 \frac{kg}{h} \text{ biomasa} \cdot 30\% \text{ lignina} = 17170,5 \frac{kg}{h} \text{ lignina}$$

La concentración de sólidos entrante a la bomba P1 se fija en un 35%. Con este valor se puede determinar el flujo másico de las corrientes 1 y 4.

$$\dot{m}_4 = 57235,13 \frac{kg}{h} \text{ biomasa} \cdot \frac{1}{35\% \text{ sólidos}} = 163528,9 \frac{kg}{h}$$

$$\dot{m}_1 = 163528,9 \frac{kg}{h} \cdot 65\% \text{ agua} = 106293,8 \frac{kg}{h}$$

La corriente 1 tiene una temperatura de 95°C, por lo que para conocer la temperatura de la corriente 4 resultante de la mezcla de ambas corrientes de alimentación es necesario realizar un balance de energía.

$$\dot{m}_1 \cdot c_{p,1} \cdot (T_1 - T_4) = \dot{m}_3 \cdot c_{p,3} \cdot (T_4 - T_3)$$

Siendo:

$\dot{m}_1$  el flujo másico de la corriente

$c_{p,1}$  el calor específico del agua a presión ambiente y 95°C

$T_1$  la temperatura de la corriente 1

$T_4$  la temperatura de la corriente 4

$\dot{m}_3$  el flujo másico de la corriente 3

$c_{p,3}$  el calor específico de la madera a temperatura ambiente

$T_3$  la temperatura de la corriente 3

Por lo que la temperatura de la corriente 4 resulta:

$$106293,8 \frac{kg}{h} \cdot 4,21 \frac{kJ}{kg \cdot ^\circ C} \cdot (95 - T_4)^\circ C = 57235,13 \frac{kg}{h} \cdot 1,38 \frac{kJ}{kg \cdot ^\circ C} \cdot (T_4 - 20)^\circ C$$

$$T_4 = 83,74^\circ C$$

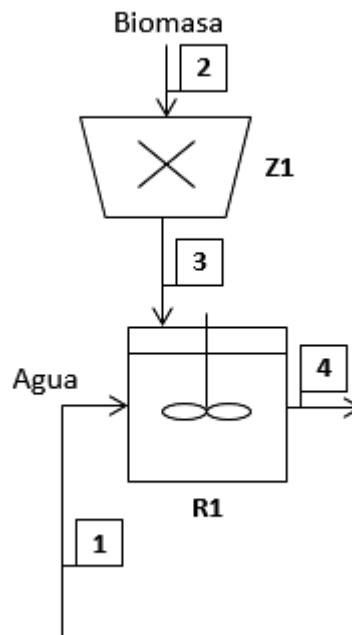


Figura 23: Inicio del proceso

La presurización de la corriente tiene lugar en dos etapas: en la primera etapa se aumenta la presión hasta 120 bar y en la segunda hasta 230 bar. Entre ambas etapas se realiza un calentamiento mediante una mezcla con una corriente a mayor temperatura. Se determina que la temperatura de la corriente 7 es 10°C inferior al máximo soportable por la bomba, es decir, su temperatura será de 190°C. Por tanto, realizando un balance de energía a la mezcla se determina la temperatura de la corriente 6.

$$\dot{m}_5 \cdot h_5 + \dot{m}_6 \cdot h_6 = \dot{m}_7 \cdot h_7$$

Donde:

$\dot{m}_i$  es el flujo másico de la corriente  $i$

$h_i$  es la entalpía de la corriente  $i$

El flujo másico de la corriente 7 se determina porque se establece que tiene una concentración de sólidos del 25%. El flujo másico de la corriente 6 es la diferencia de los flujos másicos de las corrientes 7 y 5. Por tanto, obteniendo los valores de las entalpías de cada corriente utilizando el NIST Chemistry WebBook [28], se tiene que:

$$\dot{m}_7 = 57235,13 \frac{kg}{h} \text{ biomasa} \cdot \frac{1}{25\% \text{ sólidos}} = 228940,5 \frac{kg}{h}$$

$$\dot{m}_6 = 65411,57 \frac{kg}{h}$$

$$163528,93 \frac{kg}{h} \cdot 360,14 \frac{kJ}{kg} + 65411,57 \frac{kg}{h} \cdot h_6 = 228940,5 \frac{kg}{h} \cdot 812,5 \frac{kJ}{kg}$$

$$h_6 = 1943,4 \frac{kJ}{kg} \rightarrow T_6 = 324,68^\circ C$$

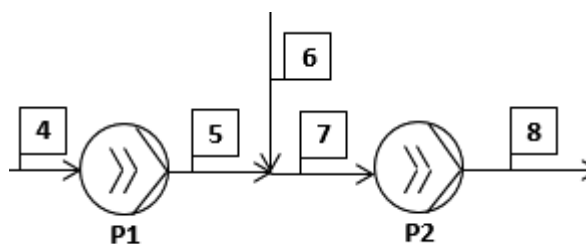


Figura 24: Presurización en dos etapas con calentamiento intermedio

Una vez alcanzada la presión de trabajo de 230 bar, es necesario alcanzar una temperatura de 400°C para que se produzca el fraccionamiento de la biomasa. Para ello se mezcla con agua en estado supercrítico a 525°C, cuya entalpía es 3282,2 kJ/kg. Realizando un balance de energía al punto de mezcla similar al que se acaba de plantear se obtiene el flujo másico de la corriente 9.

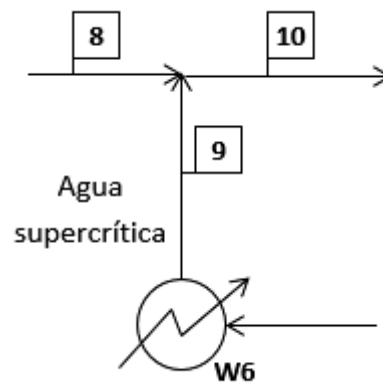


Figura 25: Fraccionamiento hidrotermal de la biomasa

$$\dot{m}_8 \cdot h_8 + \dot{m}_9 \cdot h_9 = \dot{m}_{10} \cdot h_{10}$$

$$228940,5 \frac{kg}{h} \cdot 817,99 \frac{kJ}{kg} + \dot{m}_9 \cdot 3282,2 \frac{kJ}{kg} = (228940,5 + \dot{m}_9) \frac{kg}{h} \cdot 2689,3 \frac{kJ}{kg}$$

$$\dot{m}_9 = 130527,89 \frac{kg}{h}$$

$$\dot{m}_{10} = \dot{m}_8 + \dot{m}_9 = 359468,39 \frac{kg}{h}$$

Justo antes de que se produzca la reducción hidrotermal del  $CO_2$  se realiza una última mezcla de la corriente 10 con la corriente 11 saturada de bicarbonato. Con esta mezcla no solo se consigue juntar los reactivos necesarios, sino también disminuir la temperatura hasta  $300^\circ C$  para llevar a cabo la reacción.

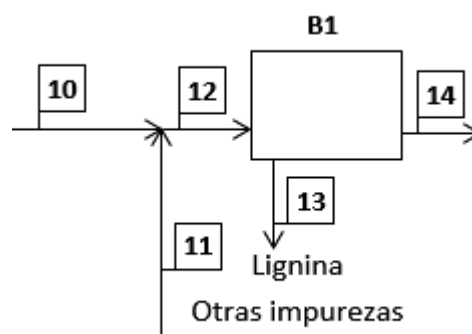


Figura 26: Etapa de reacción - separación

Puesto que la relación  $\text{NaHCO}_3$ /glucosa es 1:10 la cantidad de bicarbonato a introducir es:

$$\text{NaHCO}_3 \text{ necesario} = 40064,6 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot \frac{1 \text{ kmol glucosa}}{180 \text{ kg glucosa}} \cdot \frac{1 \text{ kmol glucosa}}{10 \text{ kmol NaHCO}_3} \cdot \frac{1 \text{ kmol NaHCO}_3}{84 \text{ kg NaHCO}_3}$$

$$\text{NaHCO}_3 \text{ necesario} = 186968,08 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \text{ NaHCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 \text{ capturado} = 97935,66 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

El balance de energía de la mezcla de reactivos resulta:

$$\dot{m}_{10} \cdot h_{10} + \dot{m}_{11} \cdot h_{11} = \dot{m}_{12} \cdot h_{12}$$

Las condiciones de flujo y entalpía de la corriente 10 son conocidas, así como la entalpía de la corriente 12, pero el flujo másico y la entalpía de la corriente 11 dependen de la temperatura de dicha corriente. Por tanto es necesario realizar una iteración variando la temperatura hasta que al realizar el balance de energía, la entalpía en 12 sea superior a 1332,4 kJ/kg, que es la de las condiciones de reacción. La iteración da como resultado:

$$T_{11} = 131^\circ\text{C} \left\{ \begin{array}{l} \text{Solubilidad} = 0,2965 \frac{\text{kg}}{\text{L}} \\ h_{11} = 566,15 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \end{array} \right.$$

$$\dot{m}_{11} = \frac{186968,08 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \text{ NaHCO}_3}{0,2965 \frac{\text{kg}}{\text{L}}} = 630583,73 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

$$h_{12} = 1337,02 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \rightarrow T_{12} = 300,9^\circ\text{C}$$

$$\dot{m}_{12} = 359468,39 \frac{\text{kg}}{\text{h}} + 630583,73 \frac{\text{kg}}{\text{h}} = 990052,12 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

En la etapa de reacción tienen lugar dos reacciones simultáneas. Por un lado, la reducción hidrotermal del  $\text{CO}_2$  en presencia de glucosa, se consume por completo para producir ácido fórmico con un rendimiento orgánico del 64,96%. Por tanto, la cantidad de ácido fórmico que se forma es:

$$\text{Yield org (\%)} = \frac{C_{\text{Ác.fórmico}}(M)}{C_{\text{inicial,org}}} \cdot 100$$

$$C_{inicial,org}(M) = 40064,59 \frac{kg \text{ glucosa}}{h} \cdot \frac{1 \text{ kmol glucosa}}{180 \text{ kg glucosa}} \cdot \frac{1000}{990052,12 \frac{kg}{h}} = 0,225 \frac{mol}{L}$$

$$C_{inicial,org} = \frac{64,96}{100} \cdot 0,225 = 0,146 \frac{mol}{L}$$

$$\text{Ácido fórmico obtenido} = \frac{990052,12 \frac{kg}{h}}{1000} \cdot 0,146 \frac{mol}{L} \cdot \frac{46 \text{ kg ácido fórmico}}{1 \text{ kmol ácido fórmico}}$$

$$\text{Ácido fórmico obtenido} = 6655,42 \frac{kg}{h}$$

La conversión de  $\text{NaHCO}_3$  del proceso es de un 21,07%, por lo que aún hay disponibles 147573,9 kg/h de bicarbonato que se emplean para la segunda reacción de esta etapa. La mitad de la lignina disponible se degrada a otros compuestos, principalmente vainillina, que reacciona en presencia de  $\text{CO}_2$  en proporción 1:10 para obtener ácido fórmico con un rendimiento del 50%, es decir, por cada mol de  $\text{CO}_2$  aportado al proceso reacciona 0,1 moles de vainillina para obtener 0,05 moles de ácido fórmico. Por tanto, la cantidad de ácido fórmico obtenido en esta segunda reacción es:

$$\text{CO}_2 \text{ necesario} = 17170,54 \cdot 0,5 \text{ kg} \frac{\text{vainillina}}{h} \cdot \frac{1 \text{ kmol vainillina}}{152,15 \text{ kg vainillina}} \cdot \frac{1 \text{ kmol CO}_2}{0,1 \text{ kmol vainillina}}$$

$$\text{CO}_2 \text{ necesario} = 564,26 \frac{kmol}{h}$$

$$\text{NaHCO}_3 \text{ consumido} = 564,26 \frac{kmol \text{ CO}_2}{h} \cdot \frac{1 \text{ kmol NaHCO}_3}{1 \text{ kmol CO}_2} \cdot \frac{84 \text{ kg NaHCO}_3}{1 \text{ kmol NaHCO}_3} = 47398,13 \frac{kg}{h}$$

$$\text{Ácido fórmico obtenido} = 564,26 \frac{kmol \text{ CO}_2}{h} \cdot \frac{0,05 \text{ kmol ác. fórmico}}{1 \text{ kmol CO}_2} \cdot \frac{46,03 \text{ kg ác. fórmico}}{1 \text{ kmol ác. fórmico}}$$

$$\text{Ácido fórmico obtenido} = 1298,65 \frac{kg}{h}$$

Por tanto, en toda la etapa de reacción se producen 7954,07 kg/h de ácido fórmico y se consumen 86792,31 kg de  $\text{NaHCO}_3$ , lo que equivale a 45462,64 kg/h de  $\text{CO}_2$ . Así mismo, tras la reacción se produce la separación de la fase sólida rica en lignina (corriente 13), que supone un flujo másico de 8585,27 kg/h.

El resto del proceso consiste en diferentes integraciones energéticas para recuperar el máximo calor posible. La primera integración se realiza para precalentar la corriente 6. Para ello, se realiza un balance de energía al intercambiador 1 estableciendo que la temperatura de la corriente 19 es 275°C, 25°C menor que la de la corriente 14. De esta manera se puede conocer la temperatura de la corriente 15 así como el calor adicional que hay que aportar a la corriente 19 en el intercambiador W5 y el que se ahorra en el intercambiador W1.



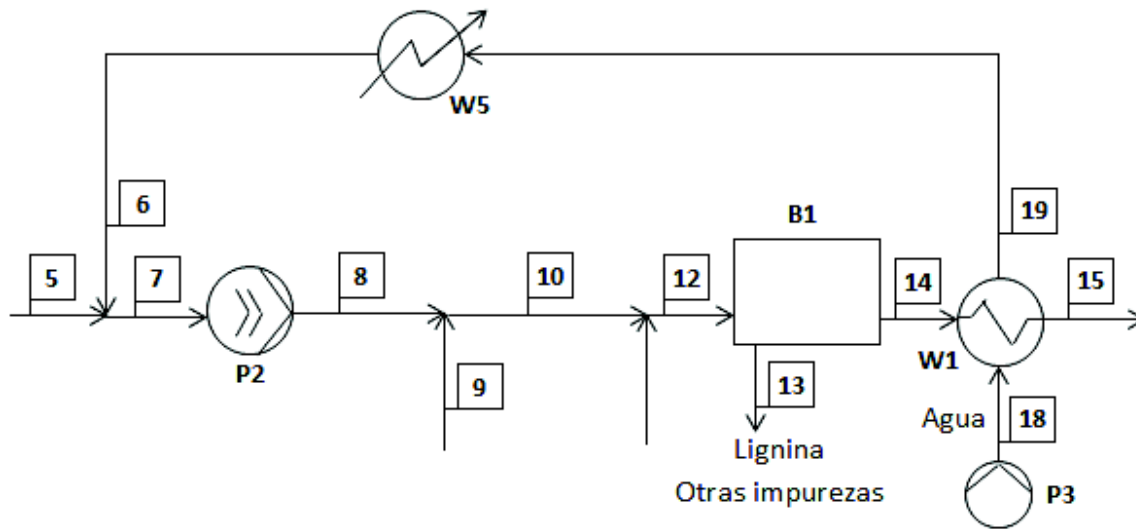


Figura 27: Integración energética 1

$$\dot{m}_{14} \cdot (h_{14} - h_{15}) = \dot{m}_6 \cdot (h_{19} - h_{18})$$

$$981466,85 \frac{kg}{h} \cdot \left( 1332,4 \frac{kJ}{kg} - h_{15} \right) = 65411,57 \frac{kg}{h} \cdot \left( 1206,2 \frac{kJ}{kg} - 95,144 \frac{kJ}{kg} \right)$$

$$h_{15} = 1258,35 \frac{kJ}{kg} \rightarrow T_{15} = 291,8^{\circ}C$$

$$Q_{W5} = \dot{m}_6 \cdot (h_6 - h_{19}) = 65411,57 \frac{kg}{h} \cdot \frac{1943,4 \frac{kJ}{kg} - 1206,2 \frac{kJ}{kg}}{3600} = 13394,84 kW$$

$$Q_{W1} = \dot{m}_{14} \cdot (h_{14} - h_{15}) = 981466,85 \frac{kg}{h} \cdot \frac{1332,4 \frac{kJ}{kg} - 1258,35 \frac{kJ}{kg}}{3600} = 20187,76 kW$$

La segunda integración energética se realiza para precalentar la corriente 9. Se realiza un balance de energía al intercambiador 2 fijando la temperatura 22 en 266,8°C, 25°C inferior a la de la corriente 15. Tras el realizar el balance de manera similar al del intercambiador W1 se obtiene la temperatura de la corriente 16, así como el calor ahorrado en el intercambiador W2 y el que hay que aportar adicionalmente en el intercambiador W6.

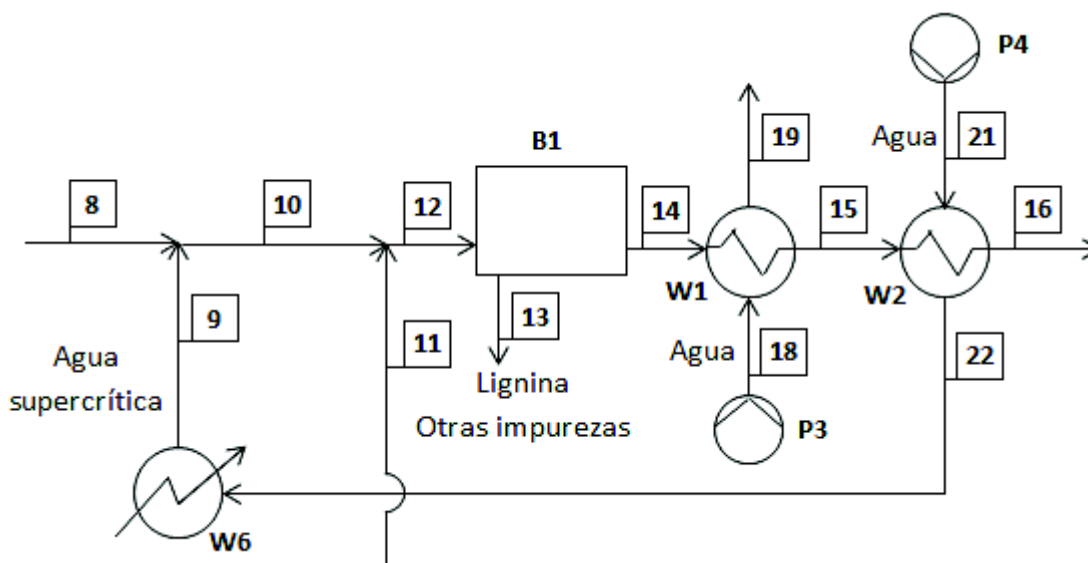


Figura 28: Integración energética 2

$$\dot{m}_{14} \cdot (h_{15} - h_{16}) = \dot{m}_9 \cdot (h_{22} - h_{21})$$

$$981466,85 \frac{kg}{h} \cdot \left( 1258,35 \frac{kJ}{kg} - h_{16} \right) = 130527,89 \frac{kg}{h} \cdot \left( 1166,5 \frac{kJ}{kg} - 105,34 \frac{kJ}{kg} \right)$$

$$h_{16} = 1117,23 \frac{kJ}{kg} \rightarrow T_{16} = 275,7^{\circ}C$$

$$Q_{W6} = \dot{m}_9 \cdot (h_9 - h_{22}) = 130527,89 \frac{kg}{h} \cdot \frac{3282,2 \frac{kJ}{kg} - 1166,5 \frac{kJ}{kg}}{3600} = 76710,52 kW$$

$$Q_{W2} = \dot{m}_{14} \cdot (h_{15} - h_{16}) = 981466,85 \frac{kg}{h} \cdot \frac{1258,35 \frac{kJ}{kg} - 1117,23 \frac{kJ}{kg}}{3600} = 38475,27 kW$$

Las dos siguientes integraciones se plantean para calentar por completo las corrientes de alimentación de bicarbonato y agua. Para ello, se plantean balances de energía a los intercambiadores W3 y W4 respectivamente.

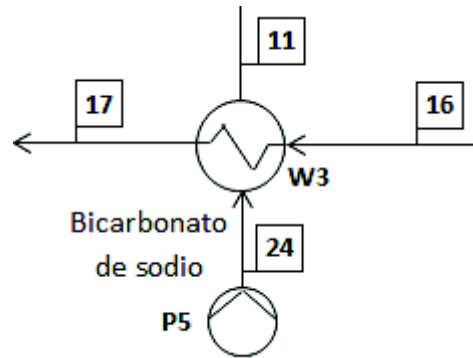


Figura 29: Integración energética 3

$$\dot{m}_{14} \cdot (h_{16} - h_{17}) = \dot{m}_{11} \cdot (h_{11} - h_{24})$$

$$981466,9 \frac{kg}{h} \cdot (1209,7 - h_{17}) \frac{kJ}{kg} = 630583,7 \frac{kg}{h} \cdot (566,15 - 105,34) \frac{kJ}{kg}$$

$$h_{17} = 913,63 \frac{kJ}{kg} \rightarrow T_{17} = 211,8^{\circ}C$$

$$Q_{W3} = \dot{m}_{14} \cdot (h_{16} - h_{17}) = 981466,85 \frac{kg}{h} \cdot \frac{(1209,7 - 913,63) \frac{kJ}{kg}}{3600} = 80716,47 kW$$

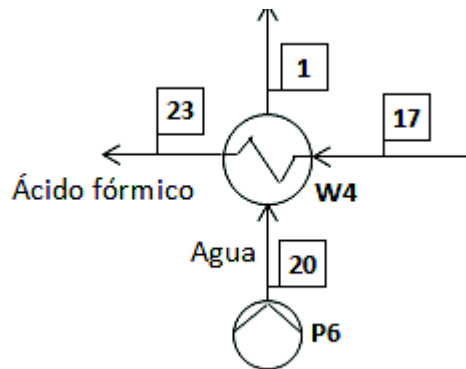


Figura 30: Integración energética 4

$$\dot{m}_{14} \cdot (h_{17} - h_{23}) = \dot{m}_1 \cdot (h_1 - h_{20})$$

$$981466,9 \frac{kg}{h} \cdot (913,63 - h_{23}) \frac{kJ}{kg} = 106293,8 \frac{kg}{h} \cdot (398,1 - 84,006) \frac{kJ}{kg}$$

$$h_{23} = 879,62 \frac{kJ}{kg} \rightarrow T_{17} = 204,1^{\circ}C$$



$$Q_{W4} = \dot{m}_{14} \cdot (h_{17} - h_{23}) = 981466,85 \frac{kg}{h} \cdot \frac{(913,63 - 879,62) \frac{kJ}{kg}}{3600} = 9273,96 kW$$



## ANEXO II: ESPECIFICACIONES

- Catálogo de condiciones de operación de la bomba ABEL SH-K-16-100.
- Informe de aplicación de la bomba ABEL SH-K-16-100 para el movimiento de lodos deshidratados de una cementera en China.



# ABEL SH

Especialista en bombas de desplazamiento positivo y movimiento alternativo



**Bombas de manejo de sólidos y medios difíciles a alta presión**



## ABEL SH - Rango de operación: hasta 103 m<sup>3</sup>/h (450 GPM) y 16,0 MPa (2300 psi)



ABEL SH con doble alimentador de tornillo y carga superior para el transporte de lodos de depuradora deshidratados

**LAS BOMBAS ABEL SH PARA MANEJO DE SÓLIDOS** tienen un amplio rango de operación y son idóneas para un gran número de medios difíciles y aplicaciones de bombeo. Estas bombas de alta presión demuestran verdaderamente su valía cuando es preciso transportar, de forma segura y a alta presión, medios sumamente abrasivos, pastosos y compactos (por ejemplo, lodos deshidratados de depuradoras).

Las bombas SH tienen un espesor de pared reforzado y una válvula de admisión de gran tamaño que, en combinación con una excelente eficiencia de llenado, se traducen en una vida útil muy superior a lo normal.

Una bomba de manejo de sólidos SH se compone en total de cuatro partes: la bomba en sí (formada por un pistón, cilindro hidráulico, caja de refrigeración y los cilindros de válvulas), la central hidráulica, el alimentador de doble tornillo (que se encarga de facilitar el llenado de producto a los cilindros de la bomba) y el panel de control con PLC.

El controlador lógico programable es el cerebro del sistema y permite integrar la bomba en procesos complejos y en sistemas de control.



Los recambios originales de ABEL garantizan la disponibilidad de su instalación



## Aplicaciones de las bombas ABEL SH

- Transporte de lodos deshidratados o tortas de filtro, procedentes de:
  - Industrias y plantas municipales
  - Centrífugas, filtros prensa, de vacío y de banda
- Alimentación de lodos deshidratados o desecados, residuos peligrosos, disolventes y residuos químicos a incineradores
- Aplicaciones mineras de relleno y transporte de lodos mineros pastosos



Disponibles con certificación ATEX

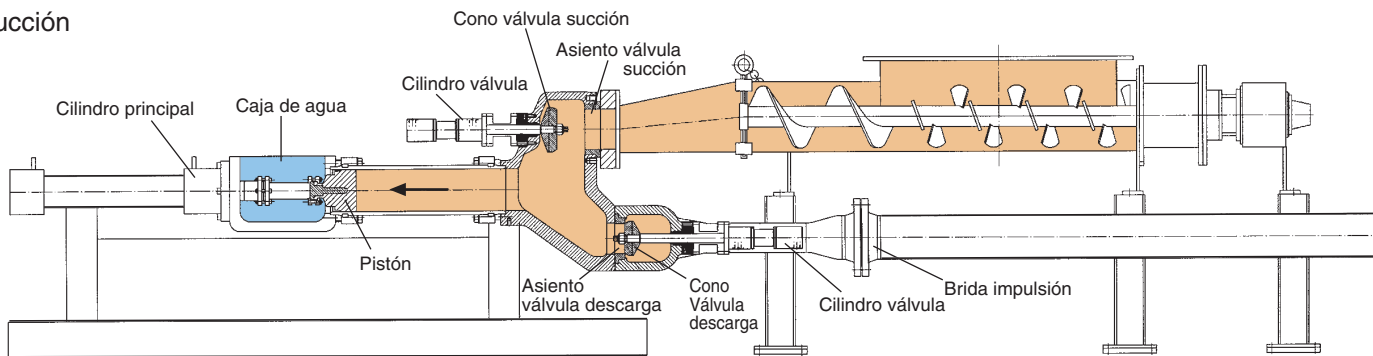
## Ventajas de diseño

- Bomba de pistón dúplex con válvulas cónicas accionadas hidráulicamente: sin cortocircuitos, incluso con altas presiones
- Válvulas cónicas con vástagos alargados: protección segura frente a la contaminación del circuito hidráulico
- Bomba con control eléctrico de serie, con un moderno PLC que recoge parámetros locales o externos, por ejemplo, control de la temperatura de un incinerador
- Capacidad de funcionamiento en seco
- Transporte en tubería cerrada
- Operaciones eficientes y completamente automáticas de alimentación y descarga

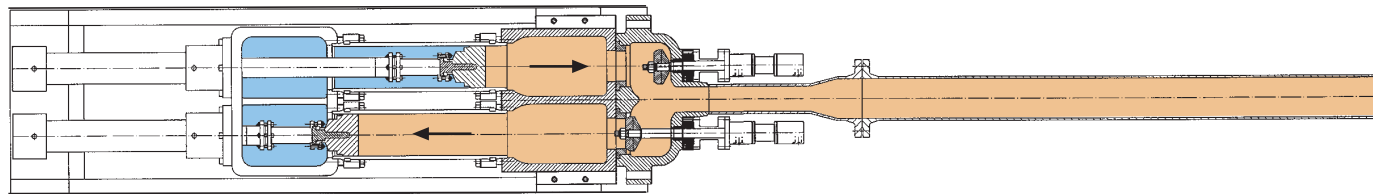
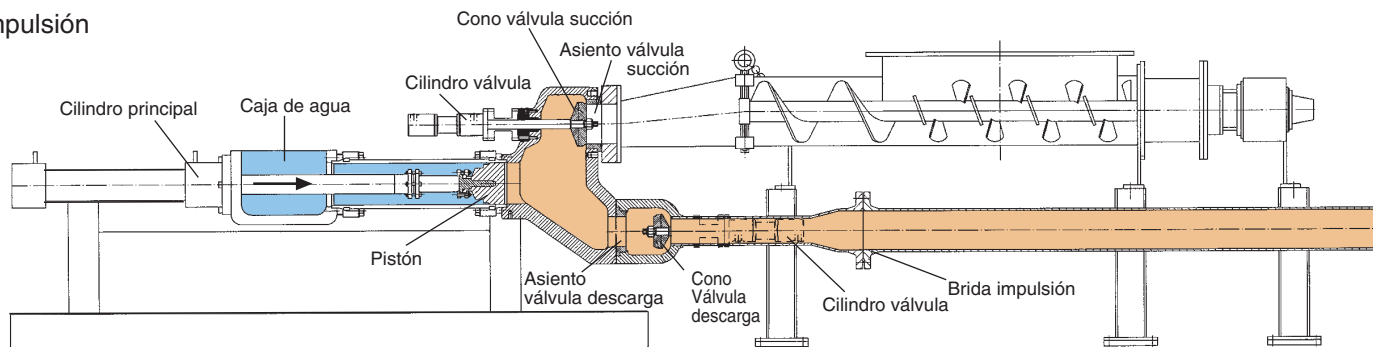
## Eficiencia de llenado optimizada

Inodora, beneficiosa para el medio ambiente y económica: carga frontal para el transporte por tuberías cerradas

### Succión



### Impulsión



Principio de funcionamiento que emplea el ejemplo de la carga frontal de ABEL. El pistón succiona el medio introduciéndose este en el cilindro de la bomba. Cuando el pistón alcanza su posición final, la válvula de succión se cierra y la de descarga se abre. En ese momento, el pistón comienza su carrera de descarga y empuja el medio hacia el interior del conducto de descarga.

### Ventajas de la carga frontal

Con esta solución, los cilindros de la bomba se llenan directamente, lo que significa que:

- No se realizan cambios de dirección
- No se obstruyen los cilindros de la bomba
- La eficiencia del llenado y del bombeo es máxima

Puesto que el rendimiento de una bomba para manejo de sólidos depende considerablemente de la eficiencia de llenado de la bomba, ABEL ha diseñado un nuevo sistema de “alimentación de carga frontal”, que resulta especialmente apropiado con lodos y tortas con alto contenido en sólidos secos. El medio bombeado se introduce en la bomba para manejo de sólidos de ABEL mediante un alimentador de doble tornillo. Con un cambio direccional mínimo ( $< 32$  grados), el medio se introduce en la bomba a través de válvulas de succión, con accionamiento hidráulico.

Los vástagos de las válvulas del lado de succión no se encuentran situados en la línea de impulsión, lo que garantiza como resultado un caudal máximo del medio durante la carrera de descarga.

### Total automatización con PLC para Sistemas de Control Central

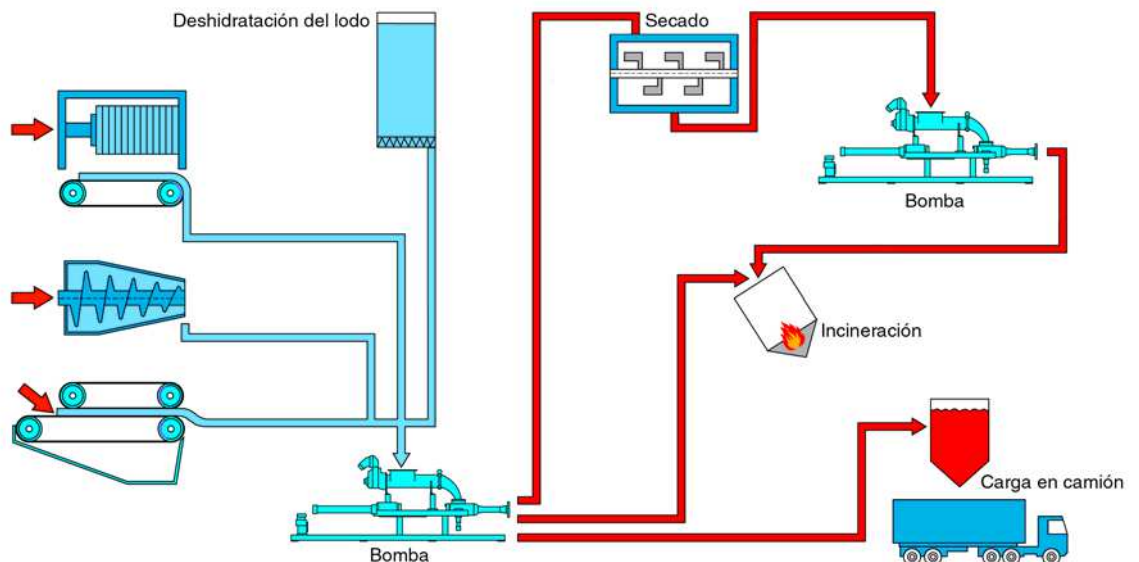
El “cerebro” de la unidad (armario de control con PLC) controla su integración en procesos complejos y sistemas de control centrales. Es posible utilizar como señales de entrada al PLC diferentes parámetros externos de control, por ejemplo la temperatura de un incinerador o los niveles de llenado de un silo. El caudal de la bomba y el dispositivo de alimentación se ajustan automáticamente. ABEL suministra numerosos sistemas a medida, adaptados a las más críticas necesidades de sus clientes.



Lodos de depuradora deshidratados con un 35% de contenido de sólidos: no es un problema para una bomba de manejo de sólidos ABEL.



Las bombas de manejo de sólidos ABEL pueden bombear incluso lodos pastosos



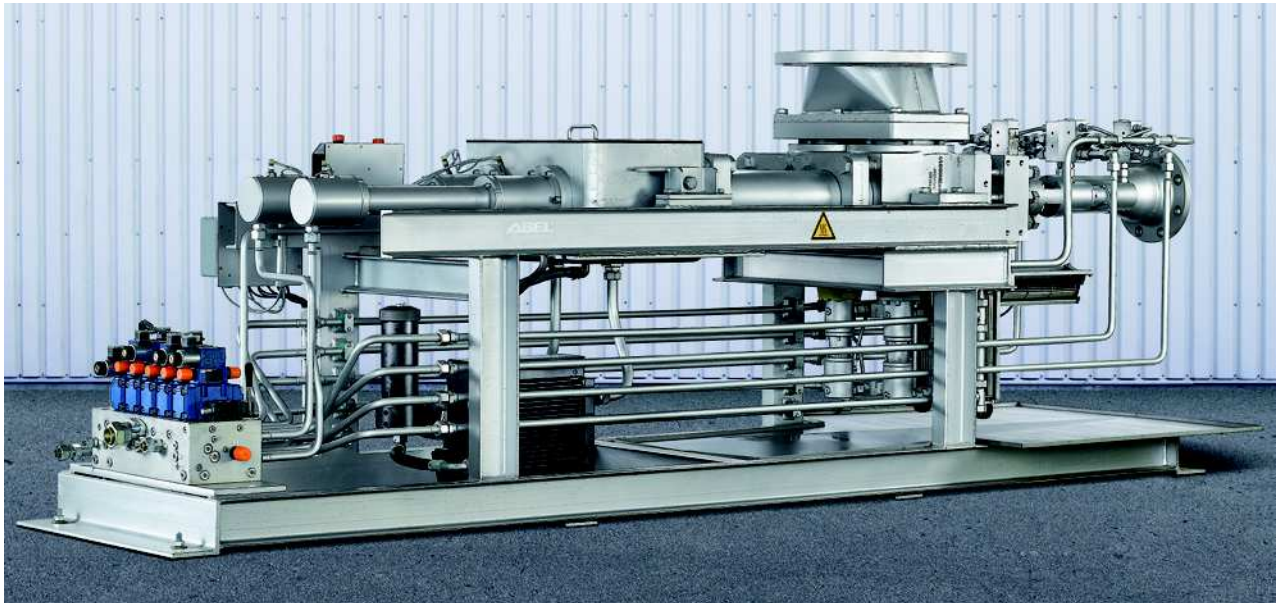


Para concentraciones de sólidos del 35%

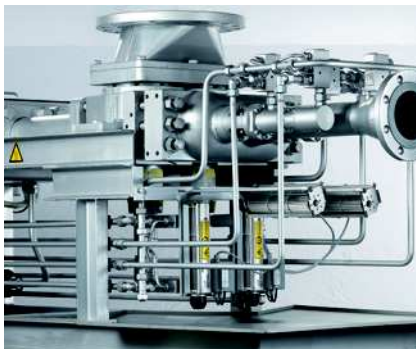


Aplicación típica de una bomba SH de ABEL: transporte de lodos de depuradora deshidratados en una planta de tratamiento de aguas residuales en Bélgica.

## ABEL SH para temperaturas hasta 200 °C (400 °F)



Diseño para alta temperatura de una ABEL SH como bomba de alimentación de un reactor para calentar biomasa



Válvulas cónicas con accionamiento y refrigeración independientes



Radiador adicional para el fluido hidráulico



Sopladores tangenciales para refrigerar los cilindros de válvula



Bombas de membrana  
Bombas para manejo de sólidos  
Bombas de alta presión  
Bombas marinas

For North America

ABEL Pumps L.P.  
79 N. Industrial Park, Overlook Drive  
Sewickley, PA 15143-2339, USA  
Phone +1 (412) 741 3222  
Fax +1 (412) 741 2599  
mail@abelpumps.com

For Spain, Portugal, Central and South America

ABEL Equipos S.A.  
C/Anochecer 2, Edificio el Torreón  
28223 Pozuelo de Alarcón, Spain  
Phone +34 (91) 715 4848  
Fax +34 (91) 799 0017  
mail@abelequipos.es

**ABEL GmbH & Co. KG**  
Abel-Twiete 1  
D - 21514 Büchen, Germany

Phone +49 (4155) 818-0  
Fax +49 (4155) 818-499  
mail@abel.de • www.abel.de



## Application Report SH

ABEL pump model SH-K-16-100

Four ABEL Solids Handling (SH) pumps transfer dewatered sludge up to 600 meter to a cement plant in Liuzhou, China

### The Task

Transfer of dewatered sludge from reception silos up to 600 meters to feed a rotary kiln at a cement plant.

The Sludge Pumping Station receives dewatered municipal sludge collected from various sewage plants located around Liuzhou City. The solid concentration is between 19-26 % and the design flow of each SH pump is 10 m<sup>3</sup>/h at 10 MPa.

To ensure a continuous production the pumping station has three pumps working and one as stand-by.

The whole system is designed to run automatically with a daily production capacity of up to 300 tons.

### The ABEL Solution

For a 600 m long pipeline the choice of using piston pumps was logical as it offers many advantages over other conveying technologies. Piston pumps allow sludge transport through a closed pipeline which avoids the risk of environmental pollution and odour nuisances. A pipe-



line can easily be routed to accommodate changes in vertical and horizontal directions. That is a great advantage which is much cheaper than the use of other mechanical conveying systems. Finally, a piston pump can easily handle sludge with varying water content and viscosity. A low viscosity and high water content can cause severe problems for mechanical conveyors, especially when vertical heights must be overcome.

ABEL SH piston pumps for dewatered sludge are manufactured with hydraulically driven cone valves.

The cone valve design used by ABEL provides superior advantages at high discharge pressures. It is short circuit free, which means that there is never a temporary connection between the discharge and suction side which can cause high backflow and heavy pressure peaks back to the pumping chamber. That means better overall pump efficiency and operation.

The project was commissioned at the end of 2013 and all the involved parties are very satisfied with the outcome of the project.



Sludge pipe routing



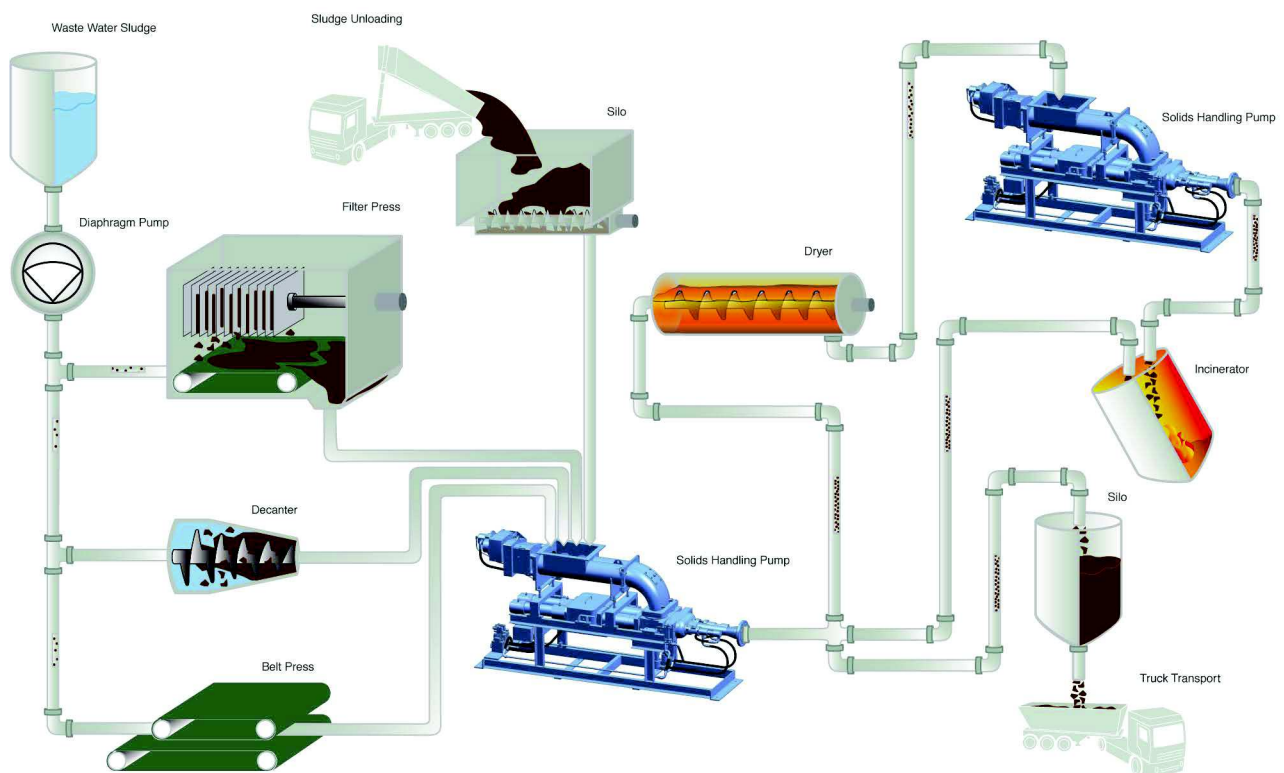
SH Pump installed under sludge reception silo



Sludge pipe at rotary kiln

### The ABEL Advantages

- Closed sludge transport thus no bad or harmful odour and no contamination of the environment
- Flexible piping layout is space saving and allows easy design
- Pump performance is not affected by varying sludge solids concentration
- ABEL suction & discharge cone valves prevent unwanted recirculation (backflow) of sludge from pump discharge to suction end.
- With the ABEL SH pump, there is no need for external grease lubrication system for the piston seals
- Cone valves with extended valve rods avoid cross-contamination of the hydraulic system
- Low spare parts requirements and low operating costs
- Numerous pump installations with satisfied customers all around the world



Typical use of SH pumps in dewatered waste water and sewage sludge applications