



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

**Contribuciones al desarrollo de un proceso
de reducción hidrotermal de dióxido de
carbono para dar ácido fórmico**

Autor:

Sambade Rodríguez, Rodrigo

Tutor:

Bermejo Roda, M.^a Dolores

Departamento Alta Presión, IQTMA

Cotutor:

Román González, Daniel

Departamento Alta Presión, IQTMA

Valladolid, febrero de 2018.

Agradecimientos

La realización de este trabajo no hubiera sido posible sin ninguna de las personas que nombraré a continuación.

A mi tutora Lola y a mi cotutor Daniel, por su inestimable ayuda, en todos esos experimentos y en todas esas mañanas en el laboratorio esperando a sacar los reactores.

A Ainhoa, porque sin ella no hubiera sido posible acabar aquí, por su ayuda y por su cariño, y también por todas aquellas veces donde su apoyo fue infinito.

A mi padre, por su insistencia y su preocupación, por enseñarme a ir a por todas y nunca tirar la toalla.

A mi madre por todo lo anterior y mucho más, por luchar por mí y conmigo contra viento y marea, por su comprensión y paciencia, esa infinita que todas las madres tienen.

Gracias a todos.

Índice

1. Abstract	4
Resumen	5
2. Introducción	6
2.1. Efecto invernadero	6
2.2. CO ₂ y calentamiento global.....	6
3. Estado del arte	8
3.1. Captura, reducción y transformación del CO ₂	8
3.1.1. Captura y almacenamiento de CO ₂ (CCS)	8
3.1.2. Reducción biotecnológica del CO ₂	11
3.1.3. Conversión química del CO ₂	12
3.1.4. Reducción hidrotermal del CO ₂	12
3.2. Aerogeles catalizadores de óxido de zinc	15
3.3. Proceso de reducción del Zn.....	16
4. Objetivos	17
4.1. Reducción hidrotermal	17
4.2. Producción de aerogeles.....	17
4.3. Reducción de compuestos de Zn	17
5. Métodos experimentales	18
5.1. Reacciones de obtención de ácido fórmico	18
5.1.1. Materiales utilizados.....	18
5.1.2. Método	18
5.2. Producción y secado de aerogeles de óxido de zinc.....	19
5.2.1. Materiales utilizados.....	19
5.2.2. Método	20
5.3. Reacciones de reducción de compuestos de Zn	21
5.3.1. Materiales utilizados.....	21
5.3.2. Método	22
6. Resultados	23
6.1. Reacciones de obtención de ácido fórmico	23
6.1.1 Cálculo de rendimientos	23
6.1.2. Experimentos con disolución de 0,042 g/mL.....	23
6.1.3. Experimentos con disolución de 0,021 g/mL.....	27

6.1.4. Comparación de resultados a diferentes concentraciones	29
6.1.5. Resultados de sólidos obtenidos de las experimentaciones	30
6.2. Reducción de compuestos de Zn	31
6.2.1. Cálculo de los rendimientos.....	31
6.2.2. Experimentos patrón de NaOH.....	31
6.2.3. Comparación de resultados con los diferentes compuestos de Zn.....	33
6.3. Producción de aerogeles de óxido de zinc.....	38
6.3.1. Resultados de algunos de los aerogeles	38
7. Conclusiones.....	40
8. Bibliografía	41
ANEJOS.....	43
Anejo I. Tablas de los experimentos óptimos de reducción hidrotermal.....	44
Anejo II. Tablas de los experimentos óptimos de reducción de compuestos de Zn	46
Anejo III. Datos de monolitos	48
Anejo IV. Experimentación completa de reducción hidrotermal	49
Anejo V. Experimentación completa de la reducción de compuestos de Zn	53

1. Abstract

The present work studies three different parts of the industrial application of hydrothermal reduction of CO₂. Hydrothermal reduction of CO₂ is a technology that converts CO₂, normally as NaHCO₃, to formic acid in aqueous media at high pressure and temperature.

In the first part, a series of reactions were studied to determinate the best hydrothermal reactions in batch conditions (NaHCO₃ concentration, time, temperature and reactor material). In order to select the best operational parameters to design a continuous facility. In these reactions NaHCO₃ was used as CO₂ source and Zn as reductant to obtain formic acid as the product. To study the influence of the reactor material reactors made of both SS 316 and Ni alloy 625 were used. The reactions were monitored by determining formic acid concentration by HPLC. Among the experimental conditions tested the higher formic acid yield was obtained (30%) at 275°C, 90 minutes of reaction time and a concentration of NaHCO₃ of 0.042 g/mL.

In the second part, aerogels of ZnO were prepared. These aerogels had been prepared with different conditions and, subsequently, to be later dried by SC-CO₂. The results were very poor, this was because of the instability and the fragility of this materials, so, it wasn't proved in any experiment. These aerogels were intended to be used as supports for metallic Zn particles during the reaction and as catalyst, an autocatalytic effect of ZnO was reported in literature. To do so aerogels were prepared in different conditions to be later dried with supercritical CO₂. Even when aerogels particles were obtained, it was impossible to have a robust monolithic aerogel, thus it was not useful for the process and they were not tested in the reaction experiments.

In the last part of the work the reduction of several forms of Zn²⁺ using a biomass derived substance (glycerine) to obtain metallic Zn was tested in order to establish a method for recovery the oxidized Zn production in the conversion of CO₂. It is known that iron oxide was able to be reduced by glycerine obtaining lactic acid, but this process was never reported with Zn. The reactions were performed in batch, and due to the difficulty in recovering the Zn powder. The reaction was monitored by analysing the lactic acid yield. The best results were obtained by using ZnO as source for Zn²⁺ at 225°C and residence time of 52 min obtaining a lactic acid yield of 16%.

Resumen

Este trabajo estudia tres partes diferentes de la aplicación industrial de la reducción hidrotermal de CO₂. La reducción hidrotermal de CO₂ es una tecnología que convierte el CO₂, normalmente como NaHCO₃, en ácido fórmico en un medio acuoso a presión y temperatura altas. Se estudia la reducción de NaHCO₃ para dar formato usando Zn como reductor que se oxida a ZnO. Se cree que este ZnO tiene un efecto catalítico en la reducción hidrotermal.

En la primera parte, se estudiaron una serie de reacciones en batch para determinar las mejores condiciones de reacción hidrotermal para reducir el HCO₃⁻ a formato, controlando cantidad de NaHCO₃ utilizada, temperatura, tiempo y material del reactor. Todo esto para seleccionar los mejores parámetros operacionales para diseñar una planta en continuo. En estas reacciones se usó el NaHCO₃ como fuente de CO₂ y Zn como reductor para obtener ácido fórmico como producto. Para el estudio de la influencia de los materiales del reactor se utilizaron reactores de SS 316 y inconel aleación 625. Estas reacciones fueron monitorizadas con determinadas concentraciones de ácido fórmico. En las reacciones realizadas el rendimiento mayor de ácido fórmico (30%) se obtuvo a 275°C, 90 min de tiempo de reacción y una concentración de NaHCO₃ de 0,042 g/mL.

En la segunda parte, se realizaron aerogeles de ZnO. Estos aerogeles estaban planteados para ser usados como soportes de las partículas de Zn metálico durante la reacción y como catalizadores, ya que se reportó en la literatura un efecto autocatalítico del ZnO. Para realizarlos se prepararon en diferentes condiciones para después ser secados con CO₂ supercrítico. Aunque se obtuvieron los aerogeles fue imposible lograr monolitos robustos de aerogel, por ello no fueron útiles para el proceso y no se probaron en los diferentes experimentos en batch.

En la parte final, se estudió la reducción de diferentes formas de Zn⁺² usando una sustancia derivada de la biomasa (glicerina) para obtener Zn metálico para establecer un método de recuperación del Zn oxidado producido en la conversión del CO₂. Es sabido que el óxido hierro se puede reducir con glicerina obteniendo ácido láctico, pero este proceso nunca fue estudiado anteriormente en el Zn. Las reacciones se realizaron en batch, y debido a la dificultad de la recuperación de polvo de Zn, la reacción se controló analizando el rendimiento del ácido láctico. Los mejor resultados del rendimiento del ácido láctico se obtuvieron usando ZnO como fuente de Zn⁺² a 225°C y un tiempo de residencia de 52 min, obteniendo un rendimiento de ácido láctico del 16%.

Keywords: CO₂, hydrothermal reduction, Zn reduction, aerogels of ZnO, formic acid, lactic acid.

2. Introducción

En los últimos años ha habido un interés creciente en las tecnologías de captura de CO₂, ya que, al ser uno de los principales contaminantes atmosféricos, se quiere reducir por el efecto invernadero que causa. En este trabajo se propone un método de captura y transformación del CO₂ para mitigar su efecto en la atmósfera basado en la reducción del CO₂ en condiciones hidrotermales (en agua a alta presión y temperatura), estudiado en escala laboratorio, y se busca proponer soluciones para su escalado e implantación industrial.

Este método tiene la ventaja de que al partir del CO₂ capturado en disoluciones básicas puede ser fácilmente acoplable a sistemas de captura de CO₂ y que presenta mayores conversiones que otros métodos, así como una elevada selectividad a ácido fórmico.

2.1. Efecto invernadero

El efecto invernadero 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]

Estos gases de efecto invernadero son:

- Vapor de agua (H₂O)
- **Dióxido de carbono (CO₂)**
- Metano (CH₄)
- Óxido de nitrógeno (N₂O)
- Ozono (O₃)
- Clorofluorocarbonados (CFC)

La mayoría de estos gases se producen de manera natural, pero el rápido aumento de la población mundial del último siglo junto 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. [2, 3]

2.2. CO₂ y calentamiento global

En el *Gráfico 1* podemos observar el aumento de temperatura en la Tierra a lo largo del último siglo. Donde la línea negra indica la temperatura media en cada año y la línea roja la tendencia de la temperatura media a lo largo de los años.

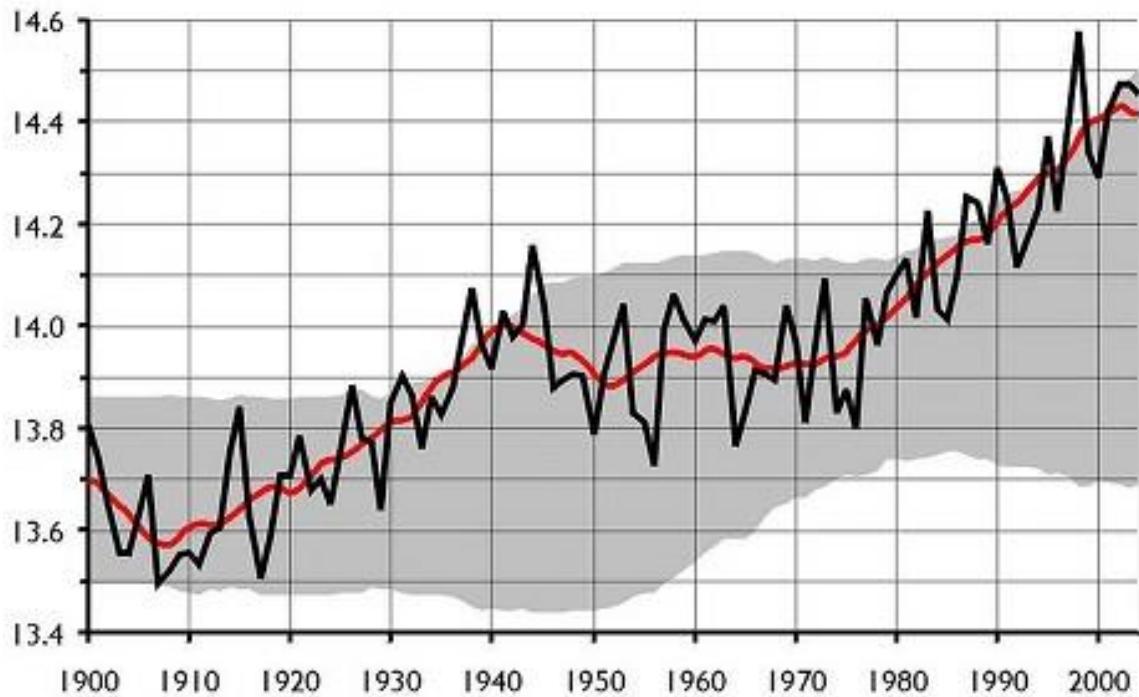


Gráfico 1 Evolución de la temperatura durante el siglo XX [4]

Los gases de efecto invernadero anteriormente citados son los que están contribuyendo a ese aumento de temperatura, también llamado calentamiento global.

El CO₂ es el gas de efecto invernadero mayormente producido por las actividades humanas, y es responsable de un 64% del calentamiento global del último siglo. Actualmente su concentración en la atmósfera es un 40% mayor que cuando comenzó la industrialización. [5]

3. Estado del arte

3.1. Captura, reducción y transformación del CO₂

Ante la notable preocupación a nivel mundial sobre el calentamiento global y las emisiones de CO₂, las técnicas para el tratamiento de estos efluentes gaseosos han ido tomando importancia en los últimos tiempos.

La mayoría de estas técnicas se basan en formas de capturar y almacenar el CO₂ para que no sea emitido a la atmósfera. Otras además se encargan de transformarlo y buscar alguna forma de aprovechamiento.

A continuación, se van a exponer los métodos más utilizados de tratamientos de efluentes de CO₂. Posteriormente se tratará con más profundidad la reducción hidrotermal del CO₂.

3.1.1. Captura y almacenamiento de CO₂ (CCS)

La captación y el almacenamiento de CO₂ constituyen un proceso consistente en la separación del gas emitido por la industria y fuentes relacionadas con la energía, su transporte a un lugar de almacenamiento y su aislamiento de la atmósfera a largo plazo.

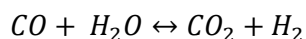
Las técnicas para capturar y almacenar el CO₂ producido podrían, en combinación con otras opciones tecnológicas, desempeñar un papel importante en la lucha contra el cambio climático. Sin embargo, ninguna opción tecnológica podrá, por sí sola, permitir toda la reducción de las emisiones necesaria para estabilizar la concentración atmosférica de gases de efecto invernadero a un nivel suficiente para prevenir interferencias peligrosas con el sistema climático. [6, 7]

Algunas ventajas de este tipo de técnicas son: [2, 8]

- Se pueden establecer a gran escala.
- La mayoría de las áreas que pueden ser utilizadas para el almacenamiento de CO₂ 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 CO₂ durante periodos de aproximadamente 1000 años.

Las tres técnicas más utilizadas son las siguientes [9, 10]. En la *Figura 1* podemos observar el proceso resumido de cada una.

- **Captura postcombustión:** el CO₂ 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 gas. El disolvente se puede regenerar fácilmente calentándolo o reduciendo su presión. Estos disolventes suelen ser NaOH o aminas. Tras capturar el CO₂, éste es secado, presurizado y transportado hacia un almacenamiento geológicamente seguro.
- **Captura precombustión:** 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 H₂. Esta mezcla es llamada gas de síntesis o syngas. 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 CO₂ añadiendo vapor y reduciendo la temperatura, así como eliminando una mezcla rica en hidrógeno que puede utilizarse como combustible.

- **Oxyfuel capture u oxicomcombustión:** 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 CO₂ y vapor de agua que pueden separarse con cierta facilidad durante el proceso de compresión. El problema de este método se da cuando el combustible es carbón, se generan también óxidos de nitrógeno (NO_x) y de azufre (SO_x) que es necesario eliminar del proceso para no dañar los equipos con la recirculación.

En la actualidad, los gaseoductos son el método más común de transporte de CO₂. Por el general, el CO₂ gaseoso es comprimido a una presión superior a 8 MPa con el fin de evitar regímenes de flujo de dos fases y aumentar la densidad, facilitando y abaratando, así, su transporte. También puede ser transportado en forma líquida en buques o en camiones cisterna con presiones muy altas.[11]

Sistemas de captura propuestos para su aplicación en grandes focos emisores

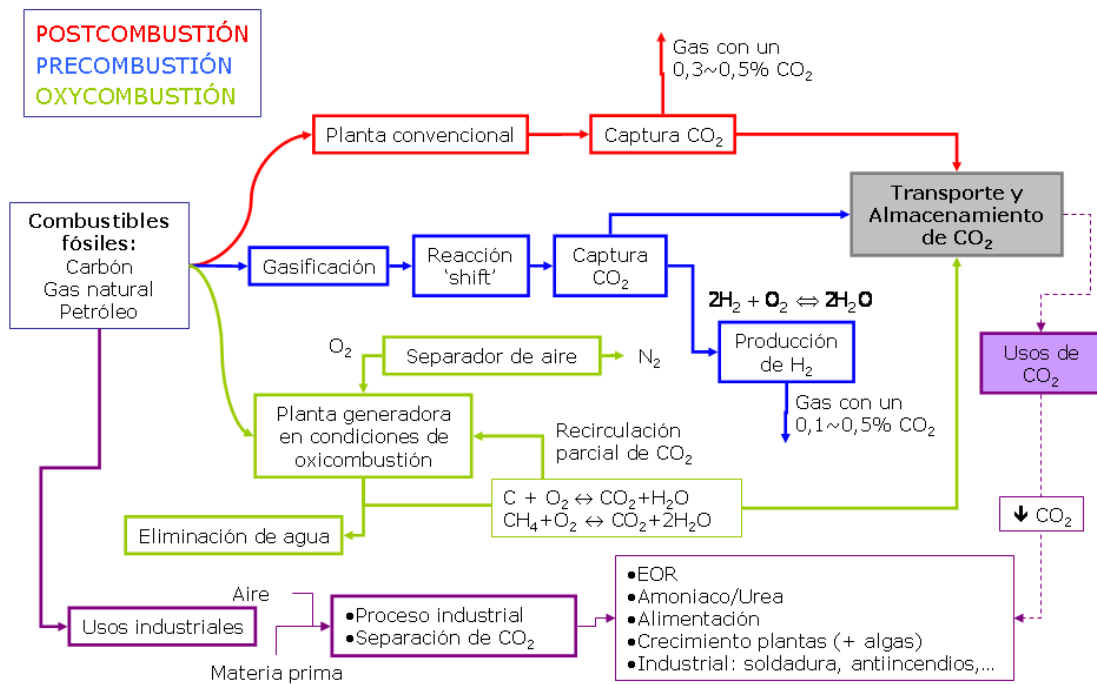


Figura 1 Técnicas de captura de CO₂ más usadas. Fuente: [12]

Los almacenes geológicos de CO₂ se dan principalmente en tres tipos de formaciones: yacimientos de petróleo y gas, formaciones salinas profundas y capas de carbón inexplorables. En cada caso, el almacenamiento geológico de CO₂ se consigue mediante su inyección en forma condensada en una formación rocosa subterránea. En la *Figura 2* se pueden observar los almacenes geológicos.[8]

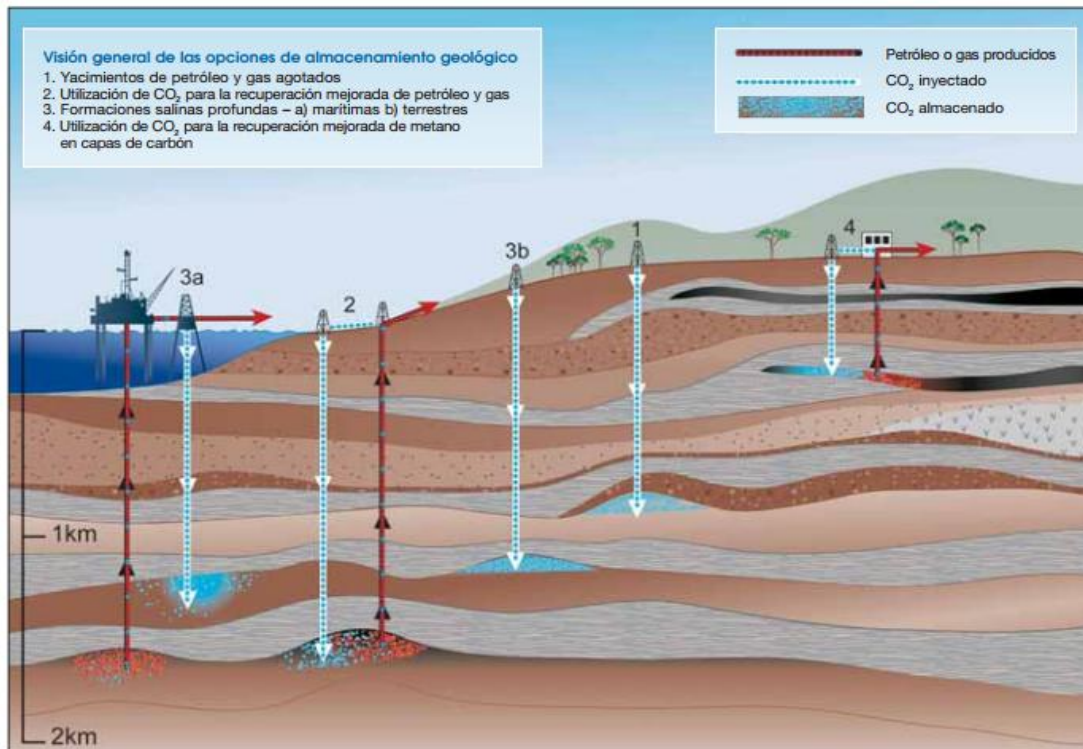


Figura 2 Diferentes tipos de almacenamiento de CO₂ capturado. Fuente: [5]

En esta etapa de transporte y almacenamiento las investigaciones van encaminadas principalmente a la monitorización del CO₂ almacenado, de tal manera que se puedan detectar posibles fugas y determinar condiciones estándares de almacenamiento. Las expectativas de desarrollo son favorables ya que es posible la aplicación de conocimientos existentes en la tecnología del petróleo y del gas natural. [12]

3.1.2. Reducción biotecnológica del CO₂

Esta técnica se basa en el proceso biológico de la fotosíntesis como método para fijar el CO₂ y disminuir las emisiones. Utilizando organismos fotosintéticos se pueden producir compuestos orgánicos utilizando CO₂, agua y energía solar, emitiéndose oxígeno a la atmósfera.

Las microalgas se presentan como el agente biológico más viable puesto que presentan mayores conversiones de CO₂ por unidad de biomasa que otras plantas con estructuras mayores. Sin embargo, la utilización de microalgas no se ha desarrollado especialmente para la captura de CO₂, 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. [9]

3.1.3. Conversión química del CO₂

La conversión química trata sobre transformar el CO₂ para producir productos orgánicos de valor añadido, ya sean químicos líquidos como el metanol, butanol, gasolina, diésel o incluso polímeros.

Entre los métodos de conversión química destaca la conversión electroquímica, se necesita electricidad para que se den una o varias reacciones. Esta técnica en realidad no es de nueva invención ya que en la Segunda Guerra Mundial se utilizaba CO₂ para obtener metanol y urea, pero en ese momento era una técnica cara y requería 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, actualmente es una opción más rentable. Otro aspecto que hace realmente interesante esta técnica es que se puede combinar fácilmente con el uso de energías alternativas. Esto es una gran ventaja ya 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 muy 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. [9]

Dentro de la conversión química se encuentra la conversión hidrotermal del CO₂, que es de la que trata el presente trabajo.

3.1.4. Reducción hidrotermal del CO₂

El proceso de reducción hidrotermal de CO₂ consiste la reducción del compuesto en medio acuoso a alta presión y temperatura. Se conoce por diferentes estudios [13, 14] que el proceso se ve favorecido por el medio básico cuando el CO₂ está en forma de bicarbonato.

Se han obtenido buenas conversiones de CO₂ usando metales u orgánicos como reductores. En concreto en el proceso que se va a estudiar en el presente trabajo es el siguiente: se reduce el bicarbonato usando Zn metálico como reductor. El Zn, en medio hidrotermal, reacciona con agua y se oxida a ZnO liberando H₂ que reacciona con el bicarbonato y por tanto se reduce a formato. El proceso se muestra en la *Figura 3*.

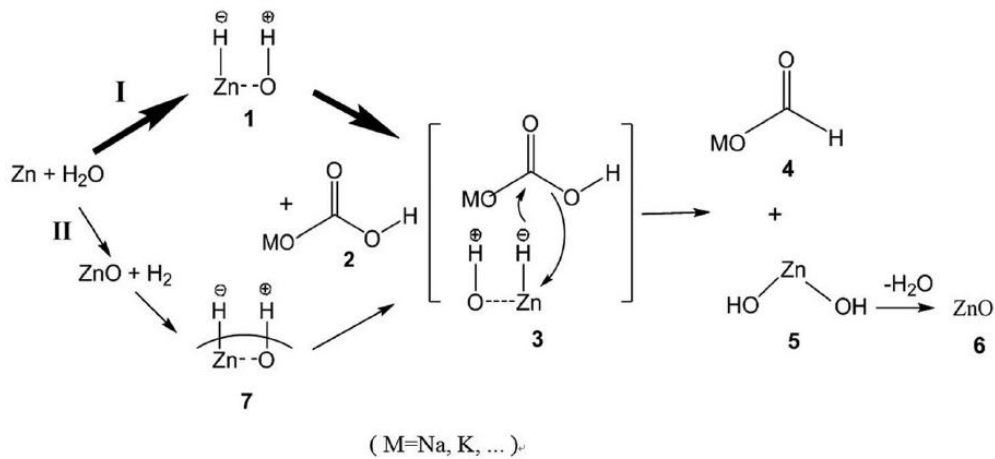


Figura 3 Mecanismo propuesto de reducción del formiato a ácido fórmico con Zn [15]

Esta reacción se da en condiciones de entre 250 y 300°C y tiempos de hasta 600 min [15].

Es una reacción autocatalítica ya que el óxido de Zn se forma rápidamente permitiendo así la reducción del CO₂ en ácido fórmico primero y posteriormente en formaldehído, ácido acético, metanol y etanol (Figura 4). Variando los metales reductores, la temperatura, tiempo de reacción, pH y catalizadores se pueden obtener otros productos de reducción

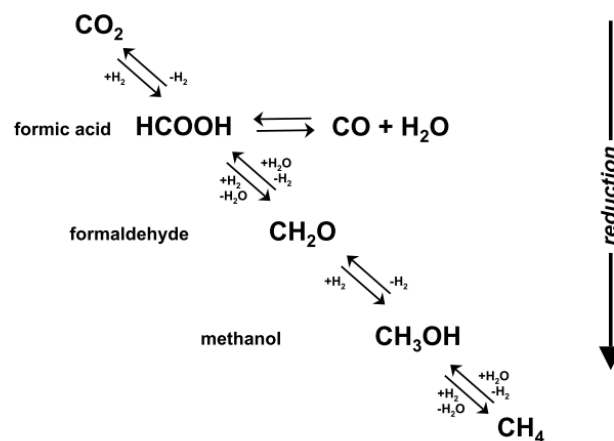


Figura 4 Reacción en cascada de la reducción hidrotermal del CO₂. [16]

Las ventajas de este proceso frente a otros procesos de transformación de CO₂ son variadas ya que se puede acoplar en el proceso a la captura del CO₂ por disoluciones básicas, no hace falta utilizar hidrógeno gaseoso evitando numerosos problemas de seguridad relacionados con el gas y además se obtiene mayor rendimiento que en otros procesos de captura.

En otros estudios similares [17, 18], se han probado otros metales como Fe, Al y Mn, pero no dieron un buen resultado. Con el uso de Fe, se obtuvo con catalizadores, pero la reacción fue más lenta. Con el Al resultó mejor, pero fue más inestable a temperatura ambiente.

3.1.4.1. Obtención convencional y usos del ácido fórmico

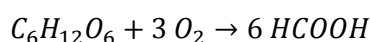
El ácido fórmico es un ácido orgánico más simple, cuenta con solo un átomo de carbono. De manera natural se encuentra en plantas como la ortiga o en insectos, principalmente en las hormigas y en las abejas, por ello es un componente natural de la miel.

Es un producto de gran valor añadido en la industria puesto que es ampliamente utilizado en un gran número de campos, como, por ejemplo: [14]

- En la industria del cuero: 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, 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 muy buenas puesto a 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. También se puede considerar un vehículo del H₂, es decir, una forma de almacenar el H₂ de forma más estable, y como materia prima para conseguir otros productos como el metanol.

El ácido fórmico se obtiene convencionalmente como producto de reacción básico obtenido mediante la oxidación hidrotermal de carbohidratos provenientes de biomasa, principalmente glucosa. La reacción se observa a continuación: [14]



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-furaldehído) que rápidamente se oxida produciendo ácido acético. Sus estructuras moleculares se representan en la *Figura 5* junto con la del ácido fórmico. [19]

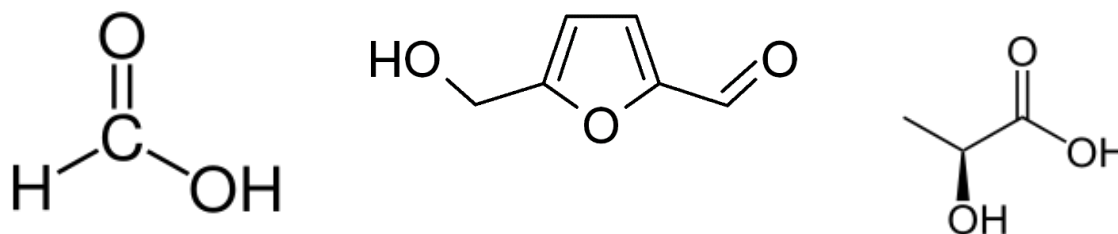


Figura 5 De izquierda a derecha: Ácido fórmico, HMF y ácido láctico.

No obstante, esta forma de obtención de ácido fórmico tiene rendimientos muy bajos, por lo que la cantidad obtenida es bastante pequeña. Por ello, en una de las partes del presente trabajo se estudia la posibilidad de reducir el CO₂ en medio hidrotermal y así producir ácido fórmico como producto de añadido al proceso.

Otra forma de obtener el ácido fórmico la propuso Eugene Marcellin Berthelot, utilizando NaOH y CO se obtiene formiato sódico (HCOONa) que posteriormente se hace reaccionar con H₂SO₄ para formar el ácido fórmico y Na₂SO₄. [20]

3.2. Aerogeles catalizadores de óxido de zinc

Los materiales de ZnO se llevan utilizando desde 1960 debido a su alto rendimiento en campos como la electrónica, óptica, etc. Utilizando finas láminas de este material se puede utilizar sensores, transductores o catalizadores. Desde hace varios años se están desarrollando materiales de escala nanométrica basados en óxido de zinc, este tipo de materiales son muy interesantes por su variedad de aplicaciones ya que estos materiales muestran propiedades piezoeléctricas y semiconductoras. [21]

Los aerogeles son materiales micro-mesoporosos con tamaños de poro entre 10-100 nm, altas densidades superficiales (400-1500 m²/g), muy bajas densidades (hasta 0.003 g/cm³) y porosidad de alrededor del 95%. Esta combinación única de características confiere a los aerogeles propiedades muy interesantes tales como baja conductividad térmica, muy baja constante dieléctrica o bajo índice de refracción. [22]

Normalmente este tipo de aerogeles se forma con geles de silicio o de óxido de silicio, que posteriormente se secan en un equipo de secado supercrítico. En [22] se recoge el proceso completo de formación de geles de silicio posteriormente secados para ser utilizados como aerogeles en catalizadores.

Este tipo de aerogeles suele contener nanopartículas de metales o semiconductores que mejoren la eficacia del aerogel. En cambio, se han hecho poca experimentación sobre aerogeles de esos metales o semiconductores. En [21] se da a conocer el proceso completo de formación de aerogeles de ZnO. Este proceso es el que se ha seguido en la experimentación para formar nuestros aerogeles que más adelante se explica más detalladamente.

3.3. Proceso de reducción del Zn

Una vez obtenidos los productos de la reducción hidrotermal se puede proceder a realizar la reacción para recuperar el Zn metálico utilizado. [13]

En la *Figura 6* se puede observar el proceso que se quiere realizar al completo de forma continua.

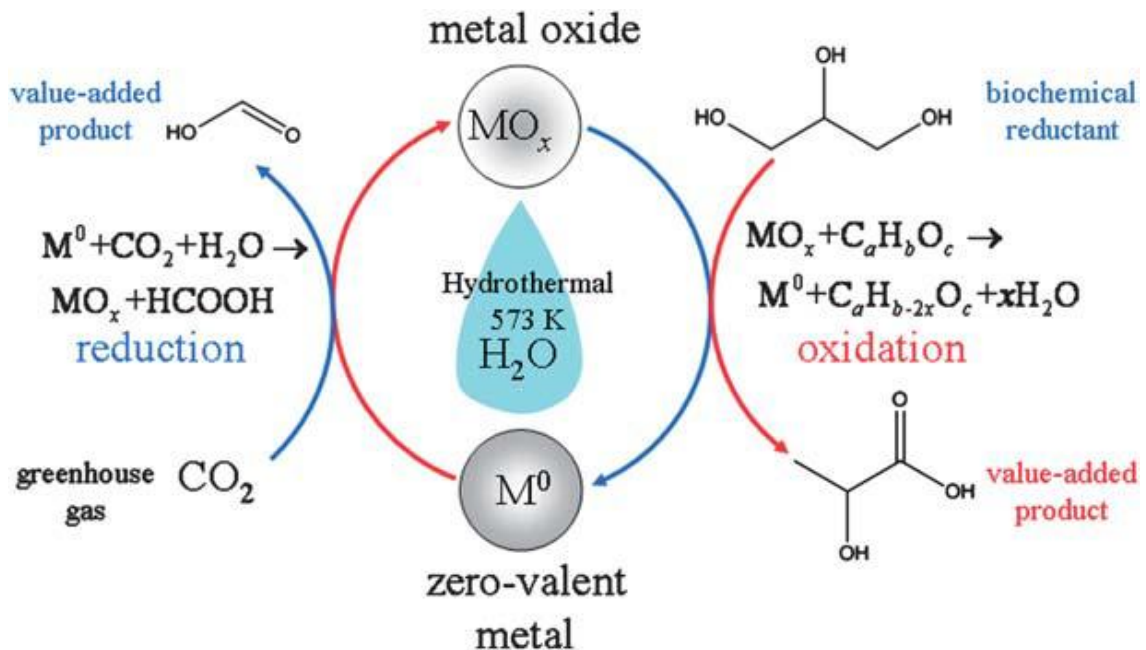


Figura 6 Proceso hidrotermal completo. [13]

En la *Figura 6* podemos observar el ciclo completo que se quiere buscar. A la izquierda tenemos la oxidación del metal catalizador por la acción de la reducción del CO₂, obteniéndose el ácido fórmico anteriormente citado y el óxido del dicho metal. En la derecha tenemos la reacción contraria, con el óxido metálico y glicerina se reduce el metal al metal puro reutilizable y un producto secundario con valor añadido como es el ácido láctico, en esta parte del proceso se añade NaOH para conseguir que el metal no se re-oxide en el proceso.

4. Objetivos

El objetivo general de este trabajo es optimizar ciertos aspectos del proceso de reducción hidrotermal de CO₂ a ácido fórmico en medio hidrotermal, de cara a su escalado e implantación industrial. Para ello se busca optimizar tres aspectos diferentes:

- **Optimización de las condiciones de reacción:** Optimizar la producción de ácido fórmico ensayando diferentes temperaturas de reacción, tiempos de residencia, concentraciones iniciales de bicarbonato y material del reactor.
- **Producción de aerogeles de ZnO:** Como soporte al metal reductor (Zn) y a su vez puedan actuar como catalizadores del proceso de reducción hidrotermal. También conseguir la reducción completa del aerogel a Zn.
- **Recuperación del Zn oxidado usando compuestos derivados de la biomasa:** En concreto usando glicerina, para ello se ensayan diferentes formas oxidadas del Zn a diferentes temperaturas y concentraciones de sosa.

A continuación, se presentan los objetivos específicos tratados de alcanzar en cada parte del trabajo.

4.1. Reducción hidrotermal

- Búsqueda de óptimo de producción de ácido fórmico, variando tiempo de residencia, temperatura y concentración de bicarbonato
- Temperatura de operación óptima para el proceso continuo
- Búsqueda del material más recomendable (acero o inonel aleación 625) para su utilización en el proceso continuo. Descartar posibles efectos catalíticos de Ni de la inonel aleación 625.

4.2. Producción de aerogeles

- Síntesis de un aerogel de ZnO, en forma de monolito robusto que pueda servir de soporte al Zn metálico durante la reacción

4.3. Reducción de compuestos de Zn

- Probar la reducción del Zn²⁺ a Zn metálico usando glicerina como agente reductor.
- Búsqueda de la relación óptima de Glicerina/Sal de Zn que maximice la reacción redox
- Búsqueda de la relación óptima de Glicerina/NaOH que maximice la producción de ácido láctico

5. Métodos experimentales

5.1. Reacciones de obtención de ácido fórmico

5.1.1. Materiales utilizados

En la *Tabla 1* se recoge la relación de reactivos utilizados en las reacciones de obtención de ácido fórmico. Se utilizaron dos disoluciones de diferentes concentraciones de bicarbonato: 0,042 g/mL y 0,021 g/mL.

Tabla 1 Reactivos utilizados en las reacciones de obtención de ácido fórmico

Reactivos	Pureza	Suministrado por
Polvo de Zn metálico	≥98%	Sigma-Aldrich
Bicarbonato sódico	99%	Cofarcas
NaOH	≥96%	Panreac

5.1.2. Método

Para las diferentes reacciones de obtención de ácido fórmico se han utilizado reactores de tubo de acero inoxidable e inconel aleación 625. Preparando cinco reactores de acero de aproximadamente 18 cm de largo y cuatro reactores de inconel aleación 625 de aproximadamente 24 cm. Se utilizó la mufla de la marca Gallur, modelo MR-4N, reflejada en la *Figura 7*.



Figura 7 Horno utilizado en las reacciones realizadas en el estudio. Fuente propia

En los experimentos de obtención de ácido fórmico se utilizaron diversos reactores, cuyas especificaciones están reflejadas en la *Tabla 2*.

Tabla 2 Reactores para la reducción hidrotermal. Fuente propia.

	Acero/Inconel	Longitud (cm)	Ø _{ext} (')	Ø _{int} (cm)	Volumen (ml)
I-R	Acero	17,8	½'	0,74	10,87
II-R	Acero	14,7	½'	0,98	9,32
III-R	Acero	17,9	½'	0,77	10,89
IV-R	Inconel	24,1	3/8'	0,65	10,00
V-R	Inconel	24,1	3/8'	0,62	9,92
VI-R	Acero	18	½'	0,95	13,73
VII-R	Acero	18	½'	0,98	13,51
VIII-R	Inconel	24,1	3/8'	0,62	10,12
IX-R	Inconel	24,1	3/8'	0,62	10,23

Se realizaron experimentos a diferentes temperaturas (275, 300, 325 y 400°C) y a diferentes tiempos de reacción (10, 20, 30, 45, 60, 90 y 180 min). A dos concentraciones de bicarbonato (0,042 y 0,021 g/mL) y una relación molar Zn/bicarbonato de 5.

Se calculó la cantidad necesaria de disolución y de Zn metálico en cada reactor y a cada temperatura para ocupar aproximadamente la mitad del volumen total del mismo.

En cada experimento realizado se obtuvo una muestra líquida y otra sólida. La muestra líquida se congelaba para su posterior análisis en la columna por HPLC. La muestra sólida se seca en la estufa a vacío a una temperatura de 50°C. Posteriormente se sella y se envía a *Antonio Nieto, Departamento de Ingeniería Mecánica, Química e Industrial, ETSIDI-UPM, Madrid*, para realizar un análisis XRD para determinar la cantidad de óxido de Zn que se había formado.

5.2. Producción y secado de aerogeles de óxido de zinc

5.2.1. Materiales utilizados

En la *Tabla 3* se recoge la relación de reactivos para la realización de los aerogeles.

Tabla 3 Reactivos para la realización de aerogeles de óxido de Zn

Reactivos	Pureza	Suministrado por
Nitrato de Zn hexahidratado	≥99%	Sigma-Aldrich
Óxido de propileno	≥99%	Sigma-Aldrich
Metanol	99.8%	Sigma-Aldrich

5.2.2. Método

5.2.2.1. Preparación de los aerogeles

Para la realización de los aerogeles de óxido de Zn se utilizaron dos condiciones diferentes:

- En unos se utilizaron 2,85 g de nitrato de Zn hexahidratado, 10 mL de metanol y 7 mL de óxido de propileno, cantidades dadas en [21].
- En otros se utilizó la misma cantidad de nitrato de Zn y de metanol, pero el doble de óxido de propileno, es decir, 14 mL.

Para realizar los monolitos se utilizaron una serie de moldes (*Figura 8*) realizados con jeringuillas de 5 y 10 mL.

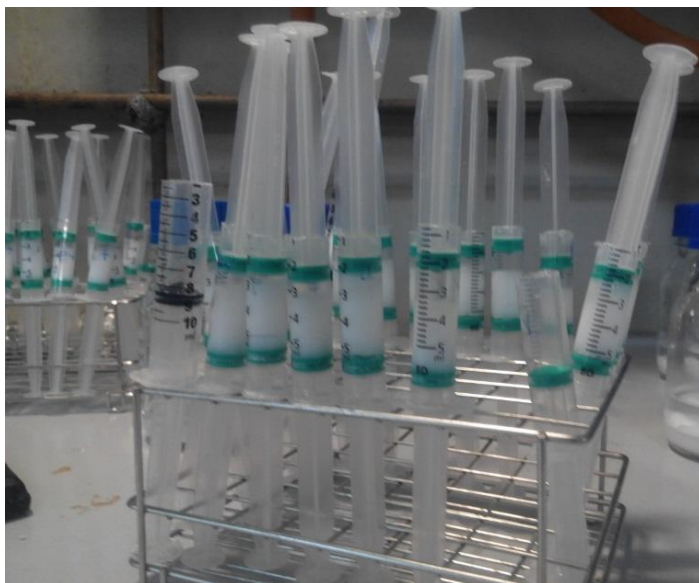


Figura 8 Moldes creados para la realización de los monolitos. Fuente propia

Para la preparación los aerogeles se procede de la siguiente manera:

Primero se mezcla el metanol con el nitrato de Zn, hasta que este se disuelva por completo. Después se introduce en un tubo de agitado y se añade el óxido de propileno. Con el vortex se agita la mezcla durante unos 3 minutos aproximadamente. Cuando finalice el agitado se procede a echar unos 2-2,5 ml de la mezcla en cada jeringuilla.

Una vez acabado se dejan para que la mezcla precipite y se formen los aerogeles. Según [22] se deben dejar en reposo durante mínimo 5 días, en esta experimentación se han dejado algunos reposar hasta 6 y 7 días ya que el monolito formado es más consistente y no tan frágil como los retirados a los 5 días.

Después se procede a su extracción de los moldes y se añaden a una botella con acetona. Al día siguiente se retira esa acetona y se añaden aproximadamente 40 mL de acetona limpia. Este lavado se realiza cada día durante 7 días. Posteriormente los monolitos estarán dispuestos para su secado.

5.2.2.2. Secado supercrítico de los aerogeles

Para realizar el secado de los aerogeles se utilizó un equipo de secado supercrítico con CO₂ como fluido supercrítico (Figura 9).

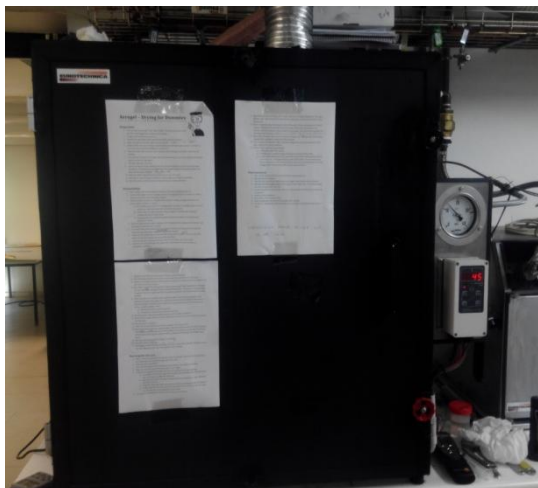


Figura 9 Equipo de secado supercrítico. Fuente propia

El secado se realiza en el equipo de secado supercrítico con CO₂. El equipo consta de un circuito cerrado donde se introduce el CO₂, dentro de la mismo hay una celda visual donde se introducen los aerogeles para su secado. Esta se puede aislar a través de dos válvulas. Se utiliza también una bomba de etilenglicol para aumentar la presión de CO₂ de la presión de línea (entre 50 y 60 bares) hasta por encima de la presión supercrítica, sobre unos 110 bares. El proceso de secado tenía una duración aproximada de 3 horas a alta presión y posteriormente una reducción lenta de presión de otras 3 horas para que la estructura no colapsara. La temperatura de trabajo rondaba los 45-50°C. Tras el proceso los aerogeles pueden ser retirados para su utilización en el proceso de reducción hidrotermal.

5.3. Reacciones de reducción de compuestos de Zn

5.3.1. Materiales utilizados

En la *Tabla 4* se recoge la relación de reactivos utilizados para la reducción de compuestos de Zn.

Tabla 4 Reactivos utilizados en la reducción de compuestos de Zn

Reactivos	Pureza	Suministrado por
Óxido de Zn	>97%	Sigma-Aldrich
Nitrato de Zn	99.999%	Sigma-Aldrich
Cloruro de Zn	≥99.995%	Sigma-Aldrich
Hidróxido de Zn	-	Producción propia
Glicerina	-	Sigma-Aldrich
NaOH	>96%	Panreac

5.3.2. Método

En este caso se utilizó la misma mufla para realizar estos experimentos que la utilizada en los experimentos de reducción hidrotermal (*Figura 7*). En este caso se utilizaron reactores de inconel aleación 625 reflejados en la *Tabla 5*.

Tabla 5 Reactores para la reducción de compuestos de Zn. Fuente propia

	Longitud (cm)	\varnothing_{ext} (")	\varnothing_{int} (cm)	Volumen (ml)
R71	21,4	½"	0,89	12,20
R72	21,5	½"	0,9	12,21
R73	21,7	½"	0,91	12,24
R74	21,7	½"	0,91	12,25

En la *Figura 10* se pueden observar dos de estos reactores.



Figura 10 Reactores de inconel aleación 625 utilizados en la reducción de compuestos de Zn. Fuente propia.

También en este caso se realizaron experimentos a diferentes temperaturas (de 120 a 280°C), buscando así una serie de resultados por temperaturas para poder establecer una correlación entre temperatura y producción de ácido láctico.

Se cambiaban las relaciones Glicerina/Compuesto de Zn y Glicerina/NaOH para probar diferentes reacciones. En el desarrollo se discuten las diferentes relaciones y resultados con obtenidos con las mismas. La muestra obtenida en cada uno de los experimentos se analizó a través de columna por HPLC.

6. Resultados

6.1. Reacciones de obtención de ácido fórmico

6.1.1 Cálculo de rendimientos

El cálculo de los rendimientos de los diferentes productos obtenidos en los experimentos de obtención de ácido fórmico se realizó tomando los resultados obtenidos en el análisis de HPLC (C_{HPLC}). Tras la obtención de esta concentración, se dividió entre la concentración inicial (C₀) tomada de cada uno de los experimentos (considerando volúmenes constantes) y se obtuvo un tanto por ciento en masa que es el que se toma de referencia en este apartado.

$$\frac{C_{HPLC}}{C_0} = \%$$

6.1.2. Experimentos con disolución de 0,042 g/mL

Para la disolución de 0,042 g/mL de bicarbonato se han realizado experimentos de 275°C a 325°C y en tiempos de 10, 20, 30, 45, 60, 90 y 180 min. Se probaron diferentes condiciones para buscar las óptimas para la construcción de una planta en continuo donde poder realizar la reducción del CO₂.

Como se han realizado experimentos tanto en acero como en inconel aleación 625 se van a diferenciar y dar los resultados por separado. Los diferentes materiales de reactor se estudiar para comprobar si existía un posible efecto catalizador en alguno de los mismos.

6.1.2.1. Experimentos con acero

Los rendimientos de ácido fórmico, formaldehído, ácido acético, metanol y etanol obtenidos (en general la mayoría fue de ácido fórmico y trazas de los demás), así como también la cantidad de óxido de Zn en la muestra sólida y la conversión de bicarbonato, con los reactores de acero a diferentes temperaturas y tiempos se muestran en la *Tabla 10 del Anejo I*. Graficando el rendimiento del ácido fórmico se observa que el rendimiento mayor (29,9 %) se da a 275°C y en 90 min (*Gráfico 2*).

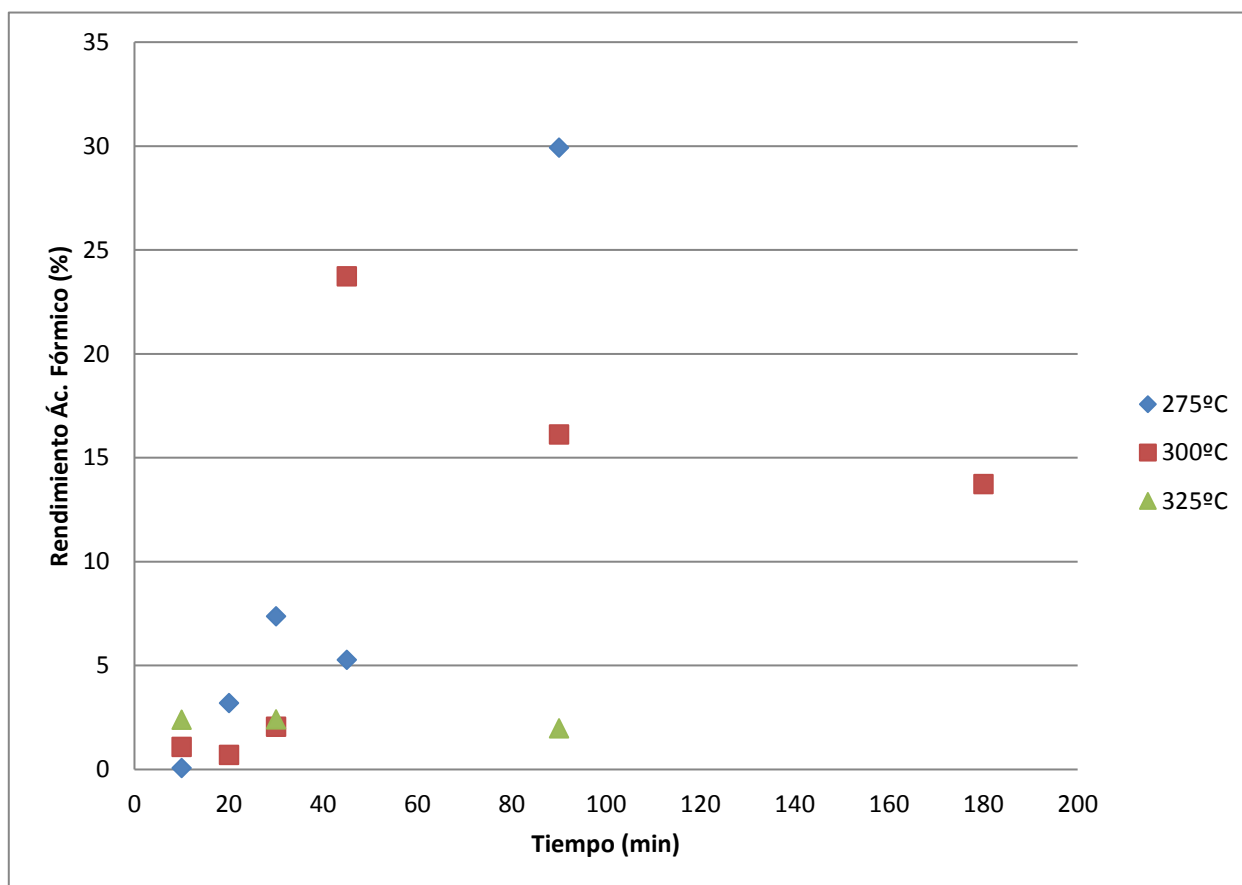


Gráfico 2 Evolución del rendimiento del ácido fórmico en el tiempo a diferentes temperaturas en reactores de acero con concentración de Zn de 0,327 g/mL y concentración de bicarbonato de 0,042 g/mL. (Datos obtenidos de la Tabla 10 del Anejo I).

6.1.2.2. Experimentos con inconel aleación 625

Los rendimientos de ácido fórmico, formaldehído, ácido acético, metanol y etanol obtenidos, así como también la cantidad de óxido de Zn en la muestra sólida y la conversión de bicarbonato, con los reactores de acero a diferentes temperaturas y tiempos están reflejados en la *Tabla 11 del Anejo I*. Como se puede observar en el *Gráfico 3* el mayor rendimiento del ácido fórmico se da también a 275°C y 90 min (15,4 %).

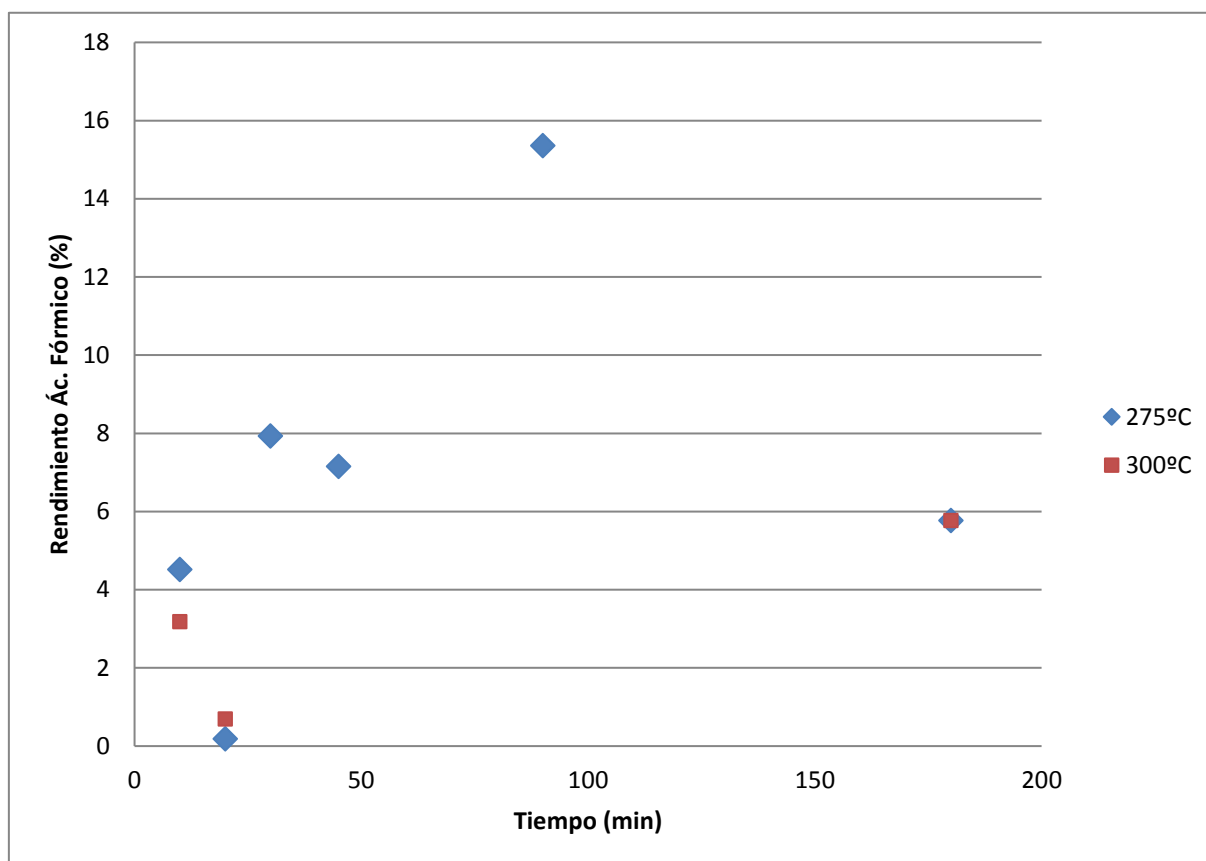


Gráfico 3 Evolución del rendimiento del ácido fórmico en el tiempo a diferentes temperaturas en reactores de inconel aleación 625 con concentración de Zn de 0,327 g/mL y concentración de bicarbonato de 0,042 g/mL. (Datos obtenidos de la *Tabla 11 del Anejo I*).

6.1.2.3. Discusión de resultados

En el *Gráfico 4* podemos comprobar los diferentes rendimientos de ácido fórmico y metanol en las diferentes temperaturas.

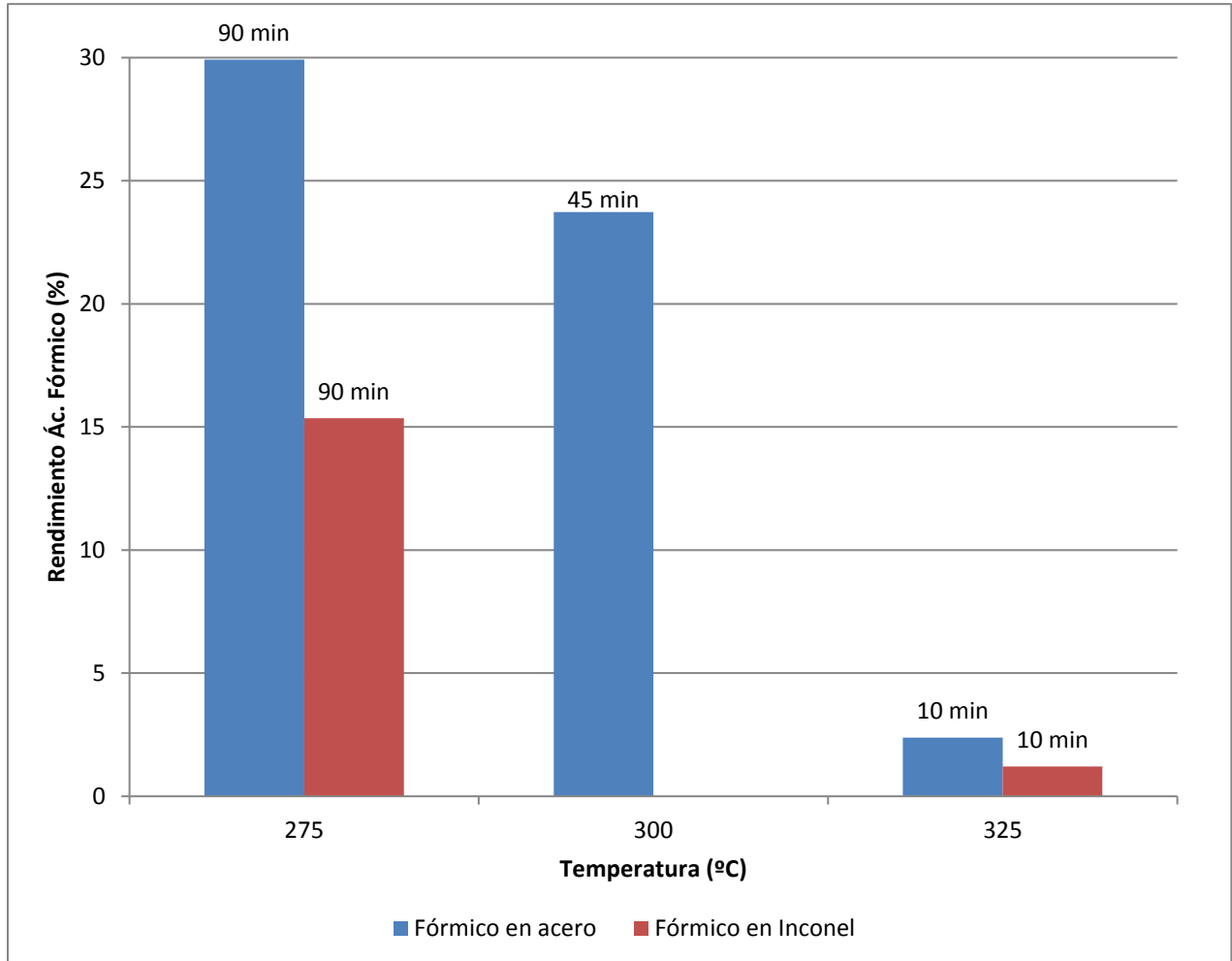


Gráfico 4 Comparativa de rendimientos óptimos de ácido fórmico diferentes temperaturas y tiempos en reactores de acero e inonel aleación 625 concentración de Zn de 0,327 g/mL y concentración de bicarbonato de 0,042 g/mL. (Datos obtenidos de las Tablas 10 y 11 del Anejo I)

Se observa que a cuanto más temperatura menos rendimiento se obtiene de ácido fórmico. El punto óptimo de obtención de ácido fórmico se da en 275°C y entre 60 y 90 min, ya que, como se puede observar en [23], a mayor temperatura el ácido fórmico se empieza a descomponer. Otra conclusión que se puede obtener es que el rendimiento en el ácido fórmico es mayor en los reactores de acero que en los de inonel aleación 625. En algunas muestras y tiempos aislados se detectaron concentraciones independientes de metanol bastante altas, pero que no se han considerado confiables estos resultados ya que se atribuyen a un error de la integración del HPLC.

6.1.3. Experimentos con disolución de 0,021 g/mL

Para la disolución de 0,021 g/mL de bicarbonato se han realizado experimentos de 260°C a 400°C y en tiempos de 30, 60 y 90 min. Se probaron diferentes condiciones para buscar las óptimas para la construcción de una planta en continuo donde poder realizar la reducción del CO₂.

6.1.3.1. Experimentos con acero

Los rendimientos de ácido fórmico, formaldehído, ácido acético, metanol y etanol obtenidos, así como también la cantidad de óxido de Zn en la muestra sólida y la conversión de bicarbonato, con los reactores de acero a diferentes temperaturas y tiempos se muestran en la *Tabla 12 del Anejo I*.

6.1.3.2. Experimentos con iniconel aleación 625

Los rendimientos de ácido fórmico, formaldehído, ácido acético, metanol y etanol obtenidos, así como también la cantidad de óxido de Zn en la muestra sólida y la conversión de bicarbonato, con los reactores de iniconel aleación 625 a diferentes temperaturas y tiempos se muestran en la *Tabla 13 del Anejo I*.

6.1.3.3. Discusión de resultados

En el *Grafico 5* podemos comprobar los diferentes rendimientos de ácido fórmico y metanol en las diferentes temperaturas.

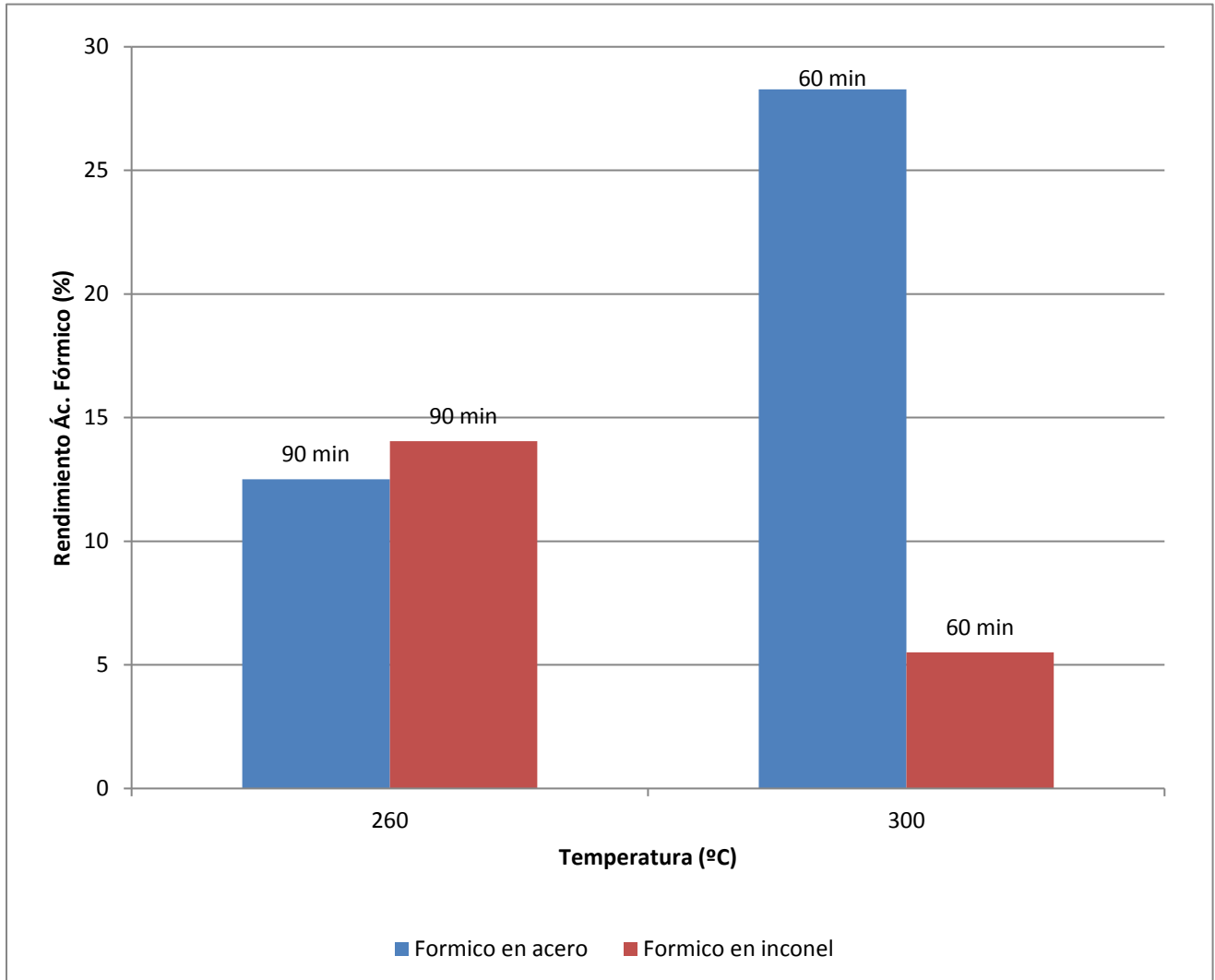


Gráfico 5 Comparativa de rendimientos óptimos de ácido fórmico en diferentes temperaturas y diferentes tiempos en reactores de acero e inonel aleación 625 con concentración 0,021 g/mL de bicarbonato y con una concentración de Zn de 0,327 g/mL. (Datos obtenidos de las Tablas 12 y 13 del Anejo I).

Se observa que a 260°C el rendimiento de ácido fórmico es mayor en los reactores de inonel aleación 625, en cambio a 300°C el rendimiento es mayor es en los reactores de acero.

En esta concentración los rendimientos de metanol son prácticamente despreciables, apenas llegan al 1%. Por ello en anterior apartado no se tomaron en cuenta los picos altos de metanol.

6.1.4. Comparación de resultados a diferentes concentraciones

En el *Gráfico 6* se procede a comparar el rendimiento del ácido fórmico en las dos disoluciones con las que se ha experimentado.

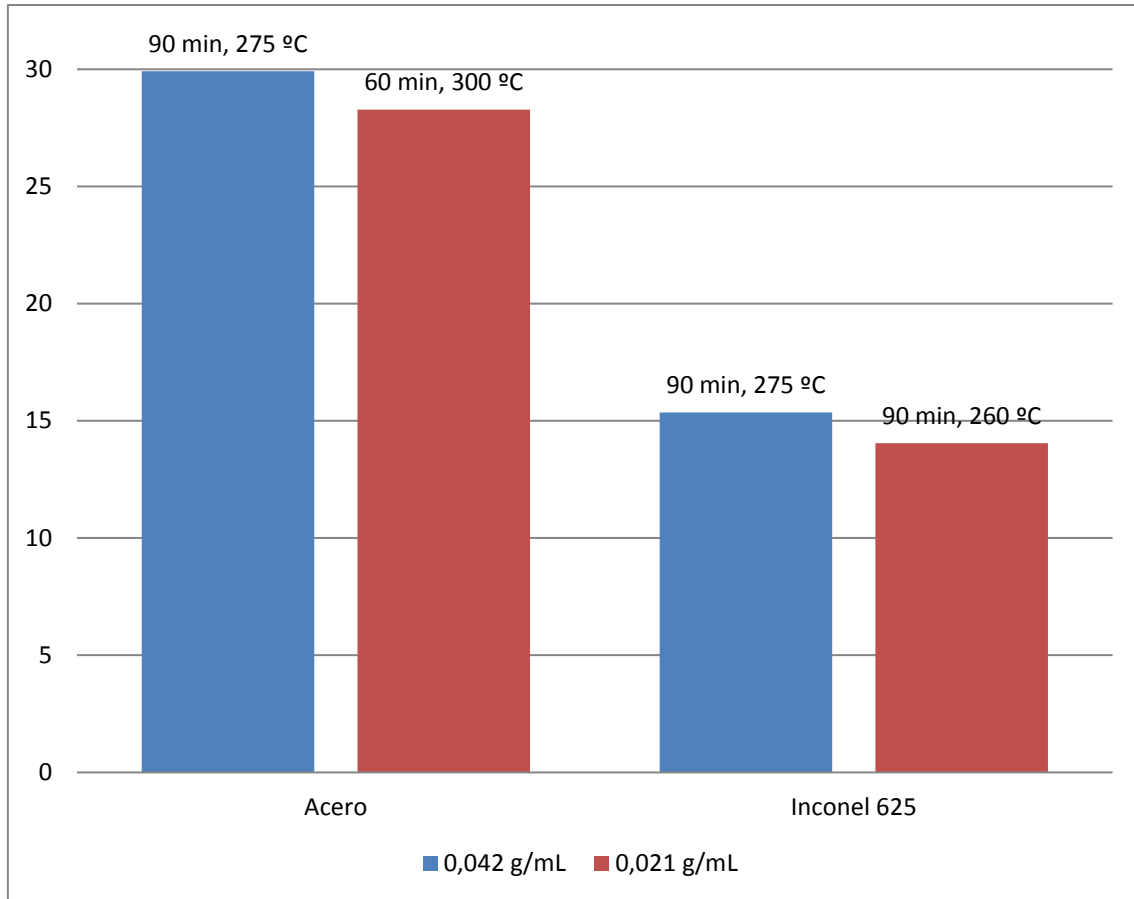


Gráfico 6 Comparativa del rendimiento del ácido fórmico en las dos diferentes concentraciones de bicarbonato y con una concentración de Zn de 0,327 g/mL. (Datos obtenidos de las Tablas 10, 11, 12 y 13 del Anejo I).

Se puede comprobar que cuando se utiliza acero la disolución óptima es la de 0,042 g/mL, en cambio para los reactores de inconel aleación 625 la disolución óptima es la de 0,021 g/mL. Como de esta disolución no se han realizado suficientes experimentos no se puede decir que sea ese el punto óptimo para realizar la operación en continuo.

Los rendimientos mayores se alcanzan con la disolución de mayor concentración, la de 0,042 g/mL, al haber mayor cantidad de bicarbonato este reacciona más y produce mayores concentraciones.

Quizás para realizar la operación en continuo sea la concentración de 0,042 g/mL la más favorable para obtener mejores resultados, pero como ya se ha dicho anteriormente quizás no haya datos suficientes para la concentración de 0,021 g/mL para poder sacar conclusiones para su utilización en continuo, se necesita realizar más experimentos y a otros diferentes tiempos para buscar el punto óptimo en esta concentración y poder sacar las conclusiones necesarias.

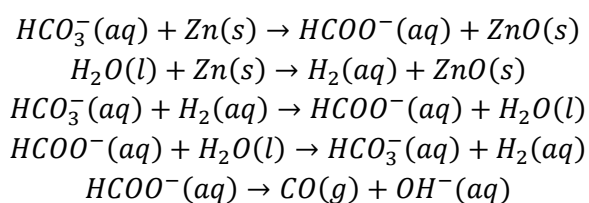
6.1.5. Resultados de sólidos obtenidos de las experimentaciones

En algunos experimentos se guardaron las muestras sólidas obtenidas y posteriormente se secaron para ser analizadas mediante análisis XRD por *Antonio Nieto, Departamento de Ingeniería Mecánica, Química e Industrial, ETSIDI-UPM, Madrid*. Estos análisis se llevaron a cabo para comprobar el grado de oxidación del Zn introducido en el reactor. En la *Tabla 6* se encuentran los datos de los sólidos analizados, así como las condiciones experimentales.

Tabla 6 Datos de los sólidos de algunas experimentaciones con concentración de bicarbonato de 0,042 g/mL y concentración de Zn 0,327 g/mL.

T(°C)	t (min)	Material Reactor	Ac. Fórmico (%)	% Zn	% ZnO
275	30	Acero	7,36	2,53	97,47
275	30	Inconel 625	7,93	16	84
275	90	Acero	29,92	0	100
275	90	Inconel 625	15,36	0	100
300	90	Inconel 625	0	0	100
325	10	Acero	2,38	68,84	31,16
325	10	Inconel 625	1,21	23,69	76,31
325	30	Acero	1,31	0,57	99,43
325	30	Acero	2,40	0	100
325	90	Acero	1,97	0	100

Es muy destacable lo rápido que se produce la oxidación del Zn, la oxidación a ZnO se da por conversión del NaHCO₃ y del H₂O a H₂. Como esta oxidación se da muy rápidamente, el bicarbonato empieza a reducirse por acción del H₂, y esta reacción es más lenta. A continuación, se observan la serie de reacciones que tienen lugar en el proceso.



6.2. Reducción de compuestos de Zn

En esta parte del trabajo se realizaron diferentes experimentos con compuestos de Zn (ZnCl₂, ZnO y Zn(OH)₂), buscando el óptimo de producción de ácido láctico. Se experimentó a diferentes temperaturas y todos los experimentos fueron realizados en 52 minutos.

6.2.1. Cálculo de los rendimientos

El cálculo de los rendimientos de los diferentes productos obtenidos en los experimentos de reducción de compuestos de Zn se realizó tomando los resultados de concentración obtenidos en el análisis de HPLC (C_{HPLC}). Tras la obtención de esta concentración, se dividió entre la concentración inicial (C_0) tomada de cada uno de los experimentos (considerando volúmenes constantes) y se obtuvo un tanto por ciento en masa que es el que se toma de referencia en este apartado.

$$\frac{C_{HPLC}}{C_0} = \%$$

En algunos de los resultados los porcentajes suman más de 100% porque el cálculo se realizó de manera aproximada y la integración del HPLC no fue del todo exacta. También pudo ser debido a un error humano al tomar la muestra.

6.2.2. Experimentos patrón de NaOH

Antes de comenzar a experimentar con los compuestos de Zn, se procedió a realizar una serie de experimentos con objeto de calcular la cantidad óptima de NaOH a añadir para maximizar la producción de ácido láctico en ausencia de sal de Zn teniendo en cuenta el volumen del reactor. En la *Tabla 7* se encuentran los diferentes experimentos realizados donde se ha analizado la muestra.

Se puede observar claramente que aumentando la cantidad de NaOH aumenta la cantidad de ácido láctico. Se escogió la relación Glicerina/NaOH de 8 ya que el NaOH es un producto corrosivo y aumentar la cantidad en las reacciones de reducción de compuestos de Zn hubiera sido más perjudicial, ya que se darían algunos compuestos orgánicos volátiles peligrosos. Se optó por la relación 8 aunque se obtuviera menos ácido láctico.

Tabla 7 Comparación de resultados obtenidos en los experimentos con sólo glicerina y NaOH

Rel. Glicerina/NaOH	T (°C)	t (min)	% Piruvaldehído	% Ác. Láctico	% Glicerina
16,3	250	52	32,2	8,5	91,4
8,1	250	52	43	14,9	65,9
5,4	250	52	40,6	17,4	59,3

Los porcentajes suman más de 100% porque el cálculo se realizó de manera aproximada y la integración del HPLC no fue del todo exacta. También puede ser debido a un error humano al tomar la muestra.

En la *Figura 11* se pueden observar las muestras obtenidas de estos experimentos. Las tres muestras donde se obtuvo ácido láctico fueron 16,3; 8 y 5,4. Una muestra sin NaOH (nombrada como "inf") donde se descartó la descomposición de la glicerina a ácido láctico con la temperatura, ya que se analizó mediante columna de HPLC y solo se detectó glicerina. Y otras dos muestras (3 y 1,5) de las que no se pudo obtener muestra líquida ya que se obtuvieron restos sólidos que no se pudieron analizar.

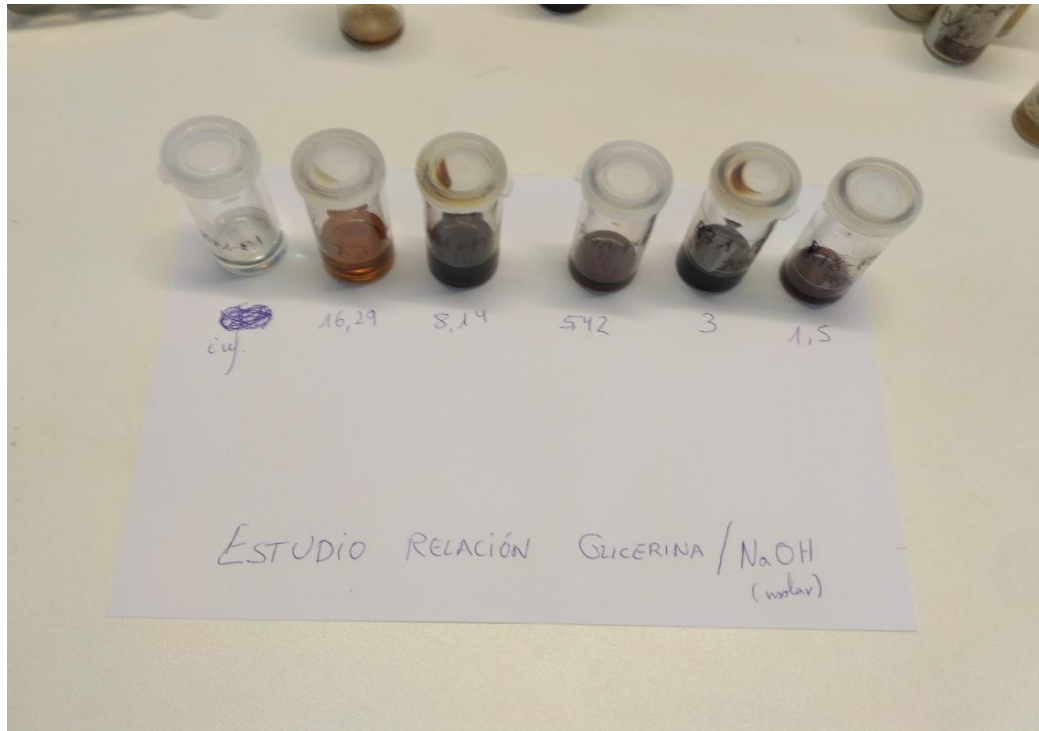


Figura 11 Experimentos con NaOH. Fuente propia

6.2.3. Comparación de resultados con los diferentes compuestos de Zn

Como se ha señalado anteriormente se han hecho diferentes experimentos con compuestos de Zn para intentar su reducción a Zn metálico. Los compuestos han sido ZnCl₂, ZnO y Zn(OH)₂.

Se realizaron experimentos a diferentes temperaturas (125, 150, 175, 200, 225, 250 y 280 °C) y diferentes relaciones de Glicerina/Compuesto de Zn (5, 5.3, 6, 7.5, 8, 10, 15, 20). Se ha realizado un seguimiento del rendimiento de ácido láctico en las diferentes temperaturas y relaciones de Glicerina/Compuesto de Zn. Los puntos óptimos de rendimiento de ácido láctico que se han encontrado con los compuestos están reflejados en las *Tablas 15, 16, 17, 18 y 20 del Anejo II*.

En el *Gráfico 7* se encuentra una comparativa de resultados con los diferentes compuestos en diferentes temperaturas.

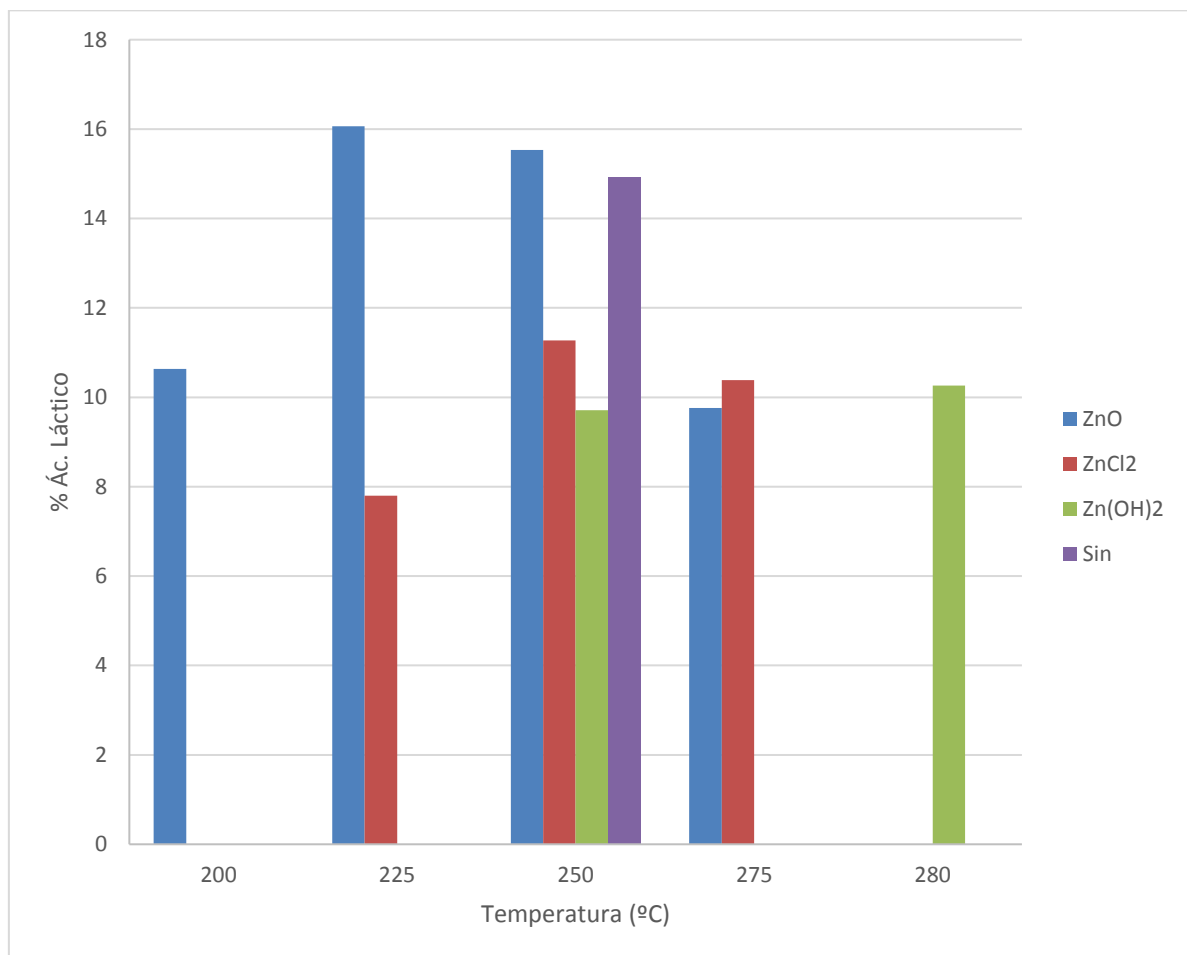


Gráfico 7 Comparativa de la experimentación de reducción de Zn con los diferentes compuestos de Zn y con la reacción entre NaOH y glicerina sin compuesto de Zn en función de la temperatura (Datos extraídos de la Tabla 7 y de las Tablas 15, 16, 17, 18 y 20 del Anejo II)

En el *Gráfico 8* se refleja la comparativa del rendimiento óptimo del ácido láctico en los diferentes compuestos utilizados en función de la relación Glicerina/Compuesto de Zn.

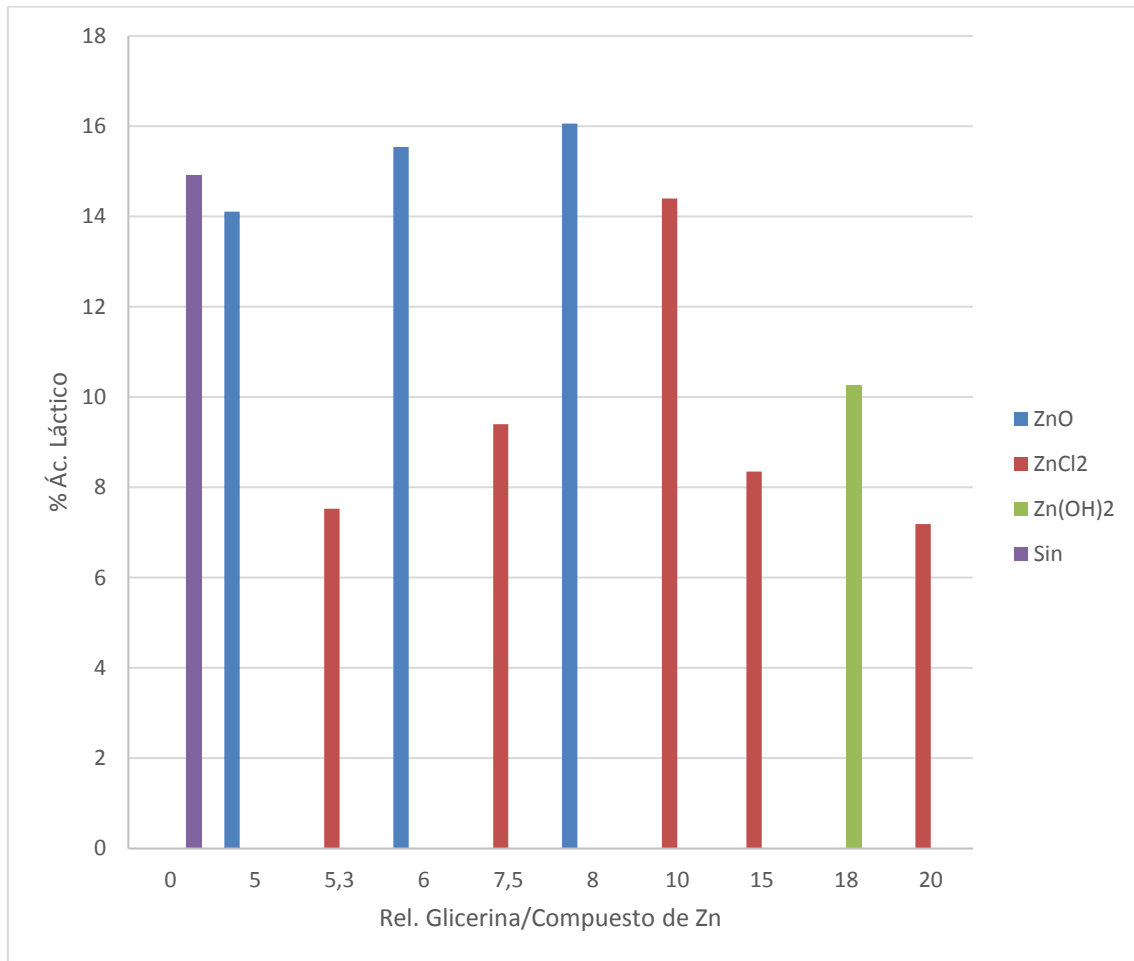


Gráfico 8 Comparativa de la experimentación de reducción de Zn con los diferentes compuestos de Zn y con la reacción entre NaOH y glicerina sin compuesto de Zn en función de la relación Glicerina/Compuesto de Zn (Datos extraídos de la Tabla 7 y las Tablas, 15, 16, 17, 18 y 20 del Anejo II)

Como se puede observar en los *Gráficos 7 y 8* el mejor rendimiento del ácido láctico se da con el ZnO, con un máximo de 16,06% a 225°C y una relación Glicerina/ZnO de 8. Esto no quiere decir que se esté produciendo la reducción a Zn, porque, como ya se apuntó anteriormente en el apartado 6.2.1., el ácido láctico también se produce con ausencia de los compuestos de Zn, tan solo reaccionando glicerina y NaOH y el máximo rendimiento con estas reacciones es algo menor pero no mucho más, como se ve en los *Gráficos 7 y 8*, por lo que el rendimiento al final es similar. Por lo tanto, no se puede concluir que se reduzca el Zn.

En la *Figura 12* se puede observar restos sólidos oscuros en una de las muestras de reacción con ZnCl₂, que pueden pertenecer al mismo compuesto, en ningún caso se obtuvieron muestras sólidas blancas que pudieran pertenecer al Zn.

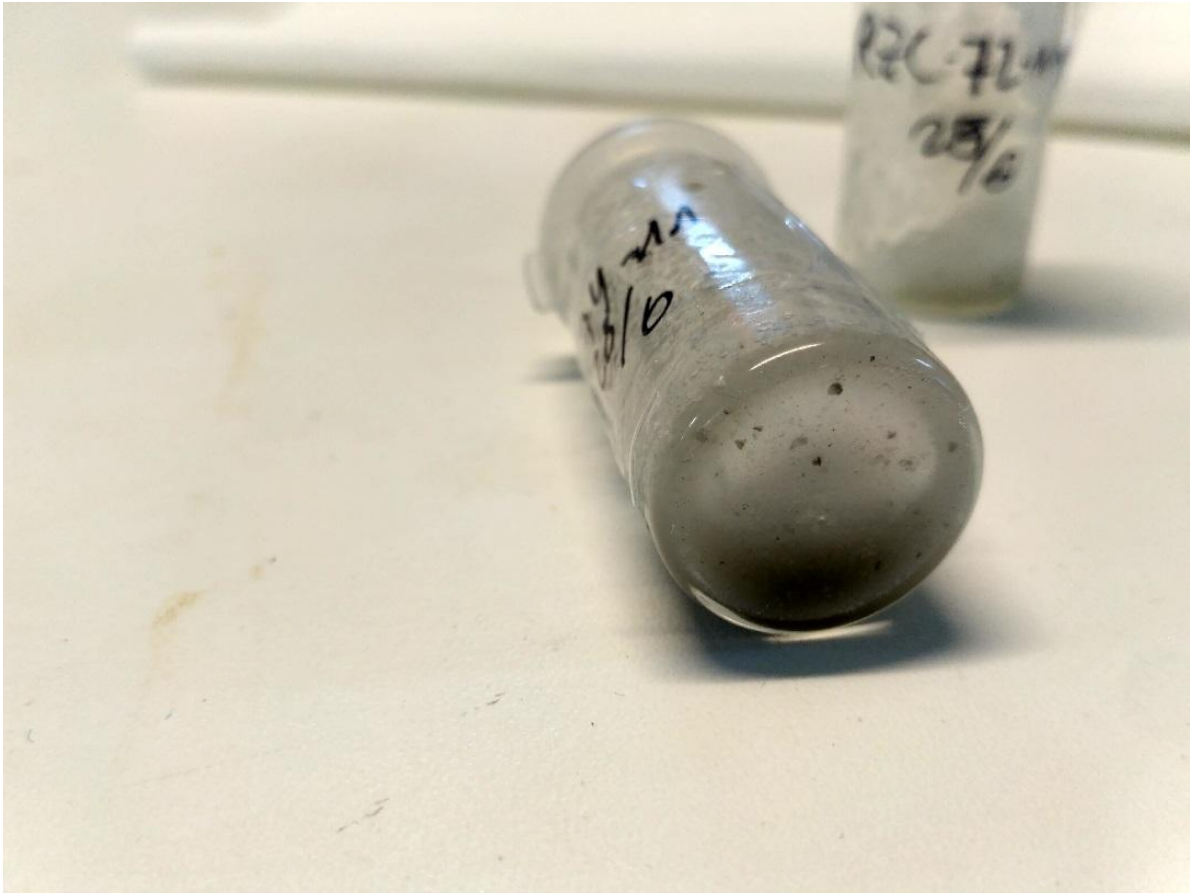


Figura 12 Muestra de reacción de ZnCl₂ con restos sólidos oscuros que pueden pertenecer al mismo compuesto, en ningún caso se obtuvieron muestras sólidas blancas que pudieran pertenecer al Zn. Fuente propia.

6.2.3.1. Obtención de piruvaldehído

En algunos experimentos con cloruro de zinc el HPLC detectó una concentración baja, aunque significativa de piruvaldehído, en algunos casos incluso mayor que el rendimiento del ácido láctico. En la *Tabla 19 del Anejo II* se dan los resultados más significantes de este compuesto. En el *Gráfico 11* se muestran en función de la relación Glicerina/ZnCl₂ ya que todos se dieron a una temperatura de 250°C.

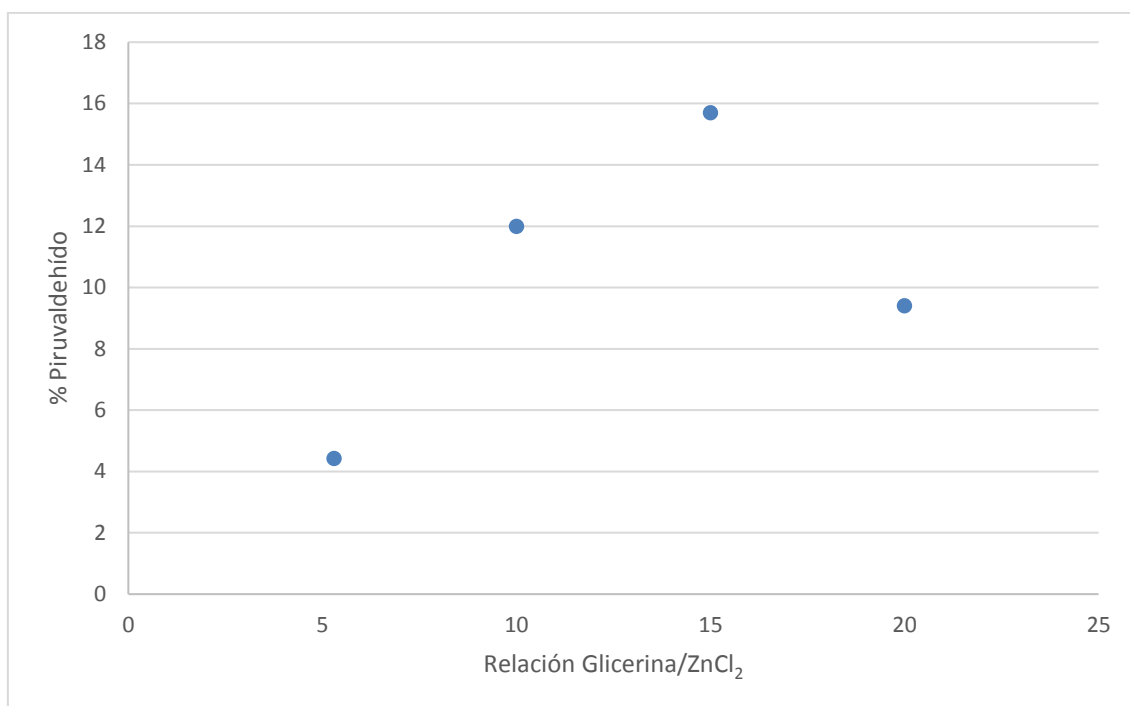
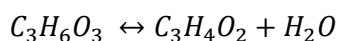


Gráfico 9 Producción óptima de piruvaldehído frente a la relación Glicerina/ZnCl₂ (Datos obtenidos de la *Tabla 19 del Anejo II*).

Sería interesante considerar este dato en futuras experimentaciones, ya que la presencia de piruvaldehído podría indicar que se ha producido la reacción de reducción del ZnCl₂. La presencia del compuesto puede ser debida a la descomposición del ácido láctico:



Esta reacción en equilibrio transforma el ácido láctico en piruvaldehído y viceversa. Por tanto, sería interesante considerar los rendimientos molares de piruvaldehído y de ácido láctico en conjunto ya que, al estar en equilibrio, por cada molécula de ácido láctico o piruvaldehído se estaría reduciendo una molécula de Zn⁺².

En las dos reacciones con Zn(OH)₂ que se analizaron, cuyos resultados se encuentran en la *Tabla 20 del Anejo III*, también están obteniendo altos porcentajes de piruvaldehído que podrían indicar lo mismo.

En el *Gráfico 10* podemos observar los rendimientos óptimos de la suma de piruvaldehído y ácido láctico en aquellos experimentos donde se detectó piruvaldehído, tanto con ZnCl₂ y con Zn(OH)₂.

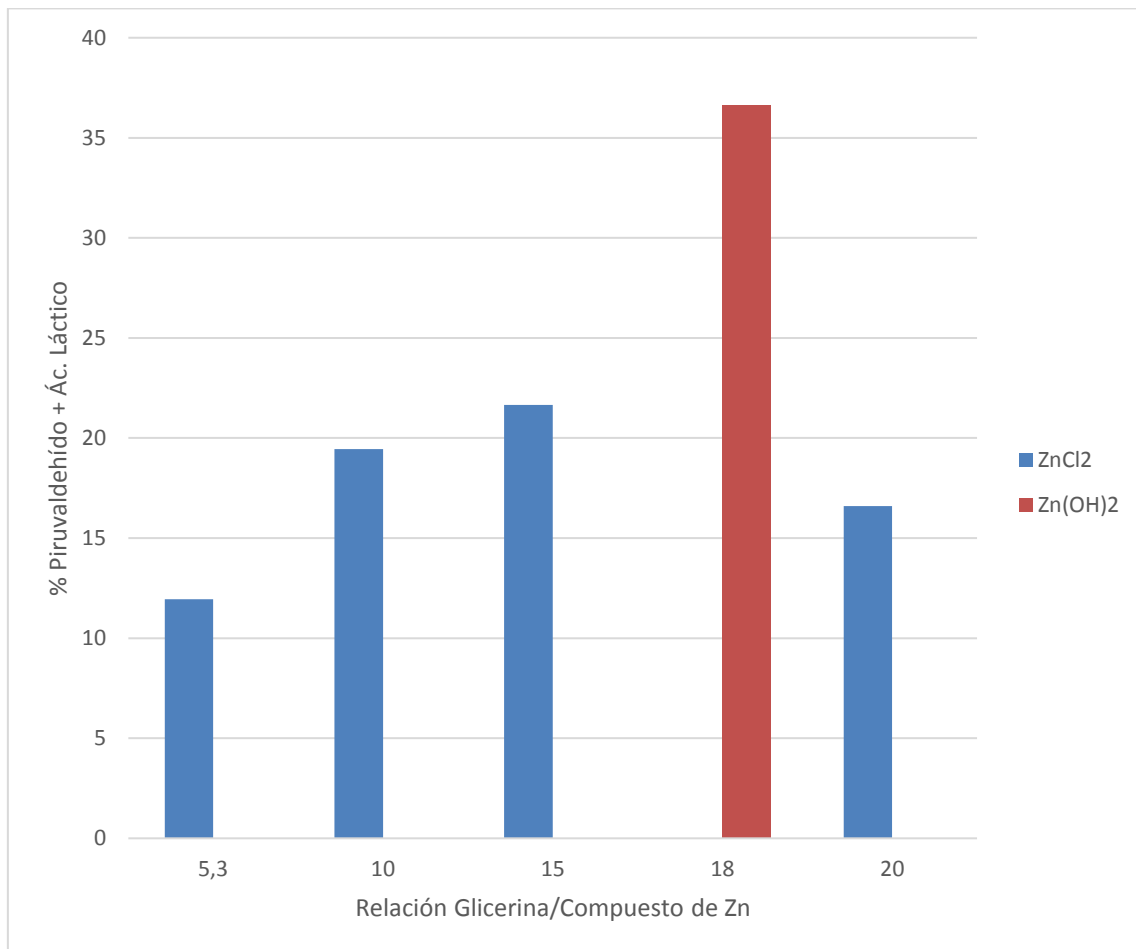


Gráfico 10 Comparativa de los rendimientos óptimos de la suma de rendimientos de piruvaldehído y ácido láctico frente a la relación Glicerina/Compuesto de Zn (Datos obtenidos de las Tablas 19 y 20 del Anejo II).

Se puede observar que el rendimiento que se alcanza si que es mucho mayor que en cualquier otra experimentación, lo que si podría indicar la reducción del Zn. El máximo de esta suma de rendimientos de ácido láctico y piruvaldehído se da con el Zn(OH)₂ con 36,61%, más del doble del rendimiento máximo obtenido con el ZnO.

6.3. Producción de aerogeles de óxido de zinc

En el *Anejo III* se encuentran todas pruebas que se realizaron para hacer los aerogeles. Las muestras que se obtuvieron fueron guardadas para un posterior análisis.

En todas las experimentaciones los aerogeles eran extremadamente frágiles tanto sin secar como una vez secados en el secado supercrítico de CO₂. Por tanto, no se pudieron realizar experimentaciones con ellos, ya que, aparte de lo pulverulentos que se volvían, apenas se podían introducir en los reactores discontinuos para realizar la experimentación.

En la *Figura 13* se muestran los aerogeles de ZnO obtenidos en [21] secados en metanol o etanol.

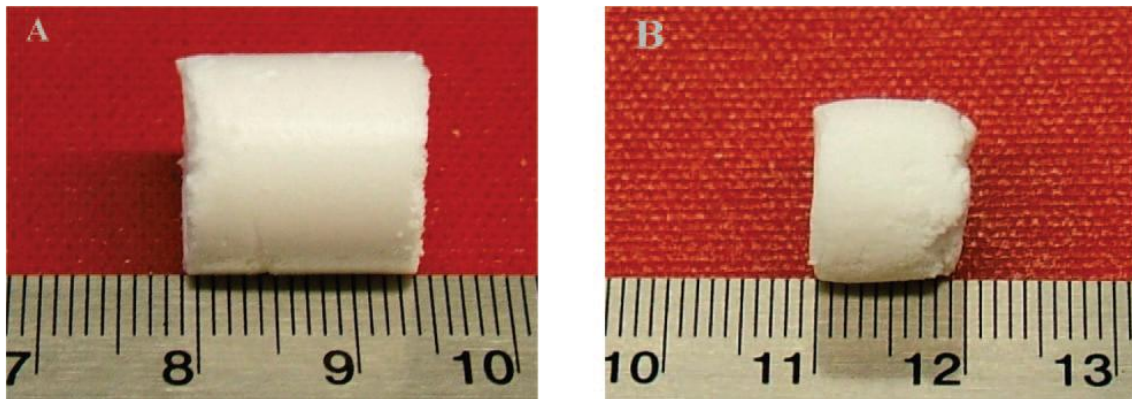


Figura 13 A. Aerogel usando metanol / B. Aerogel usando etanol. Fuente: [20]

6.3.1. Resultados de algunos de los aerogeles

A continuación, se presentan dos análisis que se realizaron a los aerogeles producidos el 8 de abril de 2016 y el 17 de mayo de 2016. Como se puede observar en la *Tabla 21 del Anejo III* las condiciones de estas dos series de aerogeles fueron las mismas.

6.3.1.1 Aerogeles del 8 de abril de 2016

En la *Tabla 8* se recoge la información referente a los aerogeles producidos el día 8 de abril de 2016.

Tabla 8 Datos relativos a los aerogeles producidos el día 8 de abril de 2016 (Analizados mediante ASAP 2420 V2.09 (V2.09 J))

Área superficial	36,3409 m ² /g
Área microporos	9,3655 m ² /g
Ancho medio poros	94,6290 Å
Vol total de poros	0,02497 cm ³ /g
Área total de poros	22,852 m ² /g

6.3.1.2. Aerogeles del 17 de mayo de 2016

En la *Tabla 9* se recoge la información referente a los aerogeles producidos el día 17 de mayo de 2016.

Tabla 9 Datos relativos a los aerogeles producidos el día 17 de mayo de 2016 (Analizados mediante ASAP 2420 V2.09 (V2.09 J))

Área superficial	29,2248 m ² /g
Área microporos	7,4374 m ² /g
Ancho medio poros	111,5576 Å
Volumen total de poros	0,03463 cm ³ /g
Área total de poros	18,533 m ² /g

Se puede observar un área superficial algo mayor en los aerogeles del 8 de abril 2016 aunque el volumen de poros de estos últimos es ligeramente inferior que el del día 17 de abril de 2016.

Como ya se ha dicho anteriormente con estos datos se podría decir que estos aerogeles pueden resultar buenos soportes para el Zn por el área superficial del mismo, también actuando como catalizadores de la reacción de obtención de ácido fórmico, pero no se pudo realizar ningún experimento satisfactorio con los mismos por su fragilidad e inestabilidad.

7. Conclusiones

Se han investigado diferentes aspectos para la optimización del proceso de reducción hidrotermal de CO₂ de forma continua.

En la reducción hidrotermal del CO₂ usando bicarbonato se ha concluido que el material de fabricación de reactores que ofrece el mejor rendimiento de ácido fórmico es el acero, con un rendimiento del 29,92% en una reacción a 250°C y en 90 minutos. También se ha determinado que a concentraciones más altas de bicarbonato (0,042 g/ml) mejor rendimiento del ácido fórmico, por lo que sería interesante probar en un futuro con concentraciones más altas y encontrar así un óptimo de producción (temperatura y tiempo óptimos) de ácido fórmico.

De la producción de aerogeles tan solo se puede concluir que los aerogeles obtenidos tienen propiedades superficiales adecuadas, pero son extremadamente frágiles e inestables, por ello quizás puedan ser utilizados como catalizadores a altas temperaturas, pero como soportes rígidos del metal reductor (Zn) sería imposible. Se debería probar con concentraciones más altas de los compuestos o con otros compuestos (alcoholes orgánicos más pesados que el metanol).

En la reducción de los compuestos de Zn, los resultados de producción de ácido láctico más interesantes se dieron con el ZnO, con un máximo rendimiento del 16,06% del ácido láctico a 225°C y en 52 minutos. En cambio, con el ZnCl₂, aunque los resultados fueran algo más bajos, el máximo rendimiento del ácido láctico es de 14,4%. Aunque que se produzca el ácido láctico no implica que se esté reduciendo el Zn, ya que en las experimentaciones sin los compuestos de Zn también había rendimientos similares del ácido láctico. También es destacable la presencia de piruvaldehído en algunos análisis del HPLC, que, aunque a veces es baja, es importante tenerla en cuenta ya que se podrían considerar los rendimientos de ácido láctico y piruvaldehído conjuntos y con ello poder concluir que, de algún modo, el compuesto de Zn sí afectaría a esa reacción.

8. Bibliografía

1. Karube, I., T. Takeuchi, and D.J. Barnes, *Biotechnological reduction of CO₂ emissions*, in *Modern Biochemical Engineering*. 1992, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 63-79.
2. Shahbazi, A. and B.R. Nasab, *Carbon capture and storage (CCS) and its impacts on climate change and global warming*. *J Pet Environ Biotechnol*, 2016. **7**: p. 291.
3. UE. *Causes of climate change*. 2017 [27/10/2017]; Available from: https://ec.europa.eu/clima/change/causes_en.
4. LASERNA, I.P. *El Efecto Invernadero y el Calentamiento Global*. 2017 [27/10/2017]; Available from: <https://fisicablognacho.weebly.com/el-efecto-invernadero-y-el-calentamiento-global.html>.
5. IPCC. *La captación y el almacenamiento de dióxido de carbono*. 2005; Available from: https://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srccs/srccs_spm_ts_sp.pdf.
6. GreenFacts. *Captura y Almacenamiento de CO₂*. 2017 [27/10/2017]; Available from: <https://www.greenfacts.org/es/captura-almacenamiento-co2/l-2/1-secuestro-carbono.htm>.
7. Greenpeace. *Captura y Secuestro de Carbono (CCS): Una inyección arriesgada*. 2010 [28/10/2017]; Available from: http://archivo-es.greenpeace.org/espana/Global/espana/report/cambio_climatico/captura-y-secuestro-de-carbono-2.pdf.
8. Murai, S. and Y. Fujioka, *Challenges to the carbon dioxide capture and storage (CCS) technology*. *IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering*, 2008. **3**(1): p. 37-42.
9. Extavour, M. and M. Bunje, *CCUS: utilizing CO₂ to reduce emissions*. *Chem. Eng. Prog.*, 2016. **112**(6): p. 52-59.
10. Liang, X., et al., *Getting ready for carbon capture and storage by issuing capture options*. *Environment and Planning A*, 2010. **42**(6): p. 1286-1307.
11. IEA. *A POLICY STRATEGY FOR CARBON CAPTURE AND STORAGE*. 2012 [28/10/2017]; Available from: https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/policy_strategy_for_ccs.pdf.
12. Energía, M.y. *Sistemas de captura*. 2017; Available from: <http://www.minasyenergia.upm.es/investigacion/co2/img/cacTecnolog%C3%ADas.gif>.
13. Jin, F., et al., *High-yield reduction of carbon dioxide into formic acid by zero-valent metal/metal oxide redox cycles*. *Energy & Environmental Science*, 2011. **4**(3): p. 881-884.
14. Jin, F., et al., *Hydrothermal conversion of carbohydrate biomass into formic acid at mild temperatures*. *Green Chemistry*, 2008. **10**(6): p. 612-615.

15. Jin, F., et al., *Highly efficient and autocatalytic H₂O dissociation for CO₂ reduction into formic acid with zinc*. Scientific Reports, 2014. **4**: p. 4503.
16. Seewald, J.S., M.Y. Zolotov, and T. McCollom, *Experimental investigation of single carbon compounds under hydrothermal conditions*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006. **70**(2): p. 446-460.
17. Wu, B., et al., *Catalytic conversion of NaHCO₃ into formic acid in mild hydrothermal conditions for CO₂ utilization*. Catalysis Today, 2009. **148**(3-4): p. 405-410.
18. Yao, H., et al., *Catalytic conversion of formic acid to methanol with Cu and Al under hydrothermal conditions*. BioResources, 2012. **7**(1): p. 0972-0983.
19. Jin, F., et al., *A Potentially Useful Technology by Mimicking Nature • Rapid Conversion of Biomass and CO₂ into Chemicals and Fuels under Hydrothermal Conditions*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012. **51**(30): p. 9921-9937.
20. *Nationalizing Science: Adolphe Wurtz and the Battle for French Chemistry*. MIT Press.
21. Gao, Y.P., C.N. Sisk, and L.J. Hope-Weeks, *A Sol-Gel Route To Synthesize Monolithic Zinc Oxide Aerogels*. Chemistry of Materials, 2007. **19**(24): p. 6007-6011.
22. Sanz-Moral, L.M., et al., *View cell investigation of silica aerogels during supercritical drying: Analysis of size variation and mass transfer mechanisms*. The Journal of Supercritical Fluids, 2014. **92**: p. 24-30.
23. Yu, J. and P.E. Savage, *Decomposition of formic acid under hydrothermal conditions*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1998. **37**(1): p. 2-10.

ANEJOS

Anejo I. Tablas de los experimentos óptimos de reducción hidrotermal

Tabla 10 Resultados de las reacciones de reducción hidrotermal en acero con una concentración de bicarbonato de 0,042 g/mL y de Zn de 0,327 g/mL

t (min)	% Ác. fórmico	% Formaldehido	%Ác. acético	% Metanol	% Etanol	% ZnO	Conv. Bic.
275°C							
10	0,1	0,1	0	1,2	0,5		59,6
20	3,2	0	0	1,2	0		70,1
30	7,4	0	0,2	1,2	0	97,5	58,3
45	5,3	0	0,1	0,4	0		91,4
90	29,0	0	0,2	0	0	100	83,6
300°C							
10	1,1	0	0	1,3	0,5		63,7
20	0,7	0	0	0,3	0		97,9
30	2,0	0	0	20,8	1,9		98,6
45	23,7	0	0	0	0		88,5
90	16,1	0	0	0,7	0		93,7
180	13,7	0	0	0,6	0		93,5
325°C							
10	2,4	0	0	1,6	0,5	31,2	58,2
30	2,4	0	0	0,5	0,3	100	98,4
90	1,0	0	0	0,4	0,2	100	99,4

Tabla 11 Resultados de las reacciones de reducción hidrotermal en inonel aleación 625 con una concentración de bicarbonato de 0,042 g/mL y de Zn de 0,327 g/mL.

t (min)	% Ác. fórmico	% Formaldehido	%Ác. acético	% Metanol	% Etanol	% ZnO	Conv. Bic.
275°C							
10	4,5	0	0,3	2,7	0,6		91,2
20	0,2	0	0	0	0		99,0
30	7,9	0	0,4	0	0,5	84	36,7
45	7,2	0	0	0	0		83,7
90	15,4	0	0	16,7	0	100	94,9
180	5,8	0	0	0,4	0		88,3
300°C							
10	3,2	0	0,1	0	0,3		77,9
20	0,7	0	0	0,3	0		97,9
90	0	0	0	24,7	1,6	100	98,8
325°C							
10	1,2	0,1	0	0,7	0,2	76,3	85,9

Tabla 12 Resultados de las reacciones de reducción hidrotermal en acero con una concentración de bicarbonato de 0,021 g/mL y una concentración de Zn de 0,327 g/mL.

t (min)	% Ác. fórmico	% Formaldehido	%Ác. acético	% Metanol	% Etanol	Conv. Bic.
260°C						
30	0,7	0,1	0,3	0,8	0,5	63,3
60	5,5	0	0,2	0	0,4	70,6
90	12,5	0	0,3	0	0,5	75,9
300°C						
60	28,3	0	0,2	0,9	0	81,7

Tabla 13 Resultados de las reacciones de reducción hidrotermal en inonel aleación 625 con una concentración de bicarbonato de 0,021 g/mL y una concentración de Zn de 0,327 g/mL.

t (min)	% Ác. fórmico	% Formaldehido	%Ác. acético	% Metanol	% Etanol	Conv. Bic.
260°C						
30	7,4	0	0,2	0,8	0,5	67,7
60	11,8	0	0,2	0,9	0	71,7
90	14,1	0	0,2	0	0,4	84,6
300°C						
30	4,3	0	0,2	1,1	0	74,9
60	3,9	0,1	0,3	0,9	0,6	82,7
90	21,0	0	0,2	1,0	0	86,5
400°C						
90	0	0,1	0,2	1,0	0,4	99,3

Anejo II. Tablas de los experimentos óptimos de reducción de compuestos de Zn

Tabla 14 Concentraciones de los óptimos de producción de ácido láctico con ZnCl₂ por temperaturas

T (°C)	Rel. Gli./ZnCl ₂	% Piruvaldehído	% Ác. Láctico	% Glicerina	% Ác. Fórmico
150 °C	10	0	14,4	78,5	0
200 °C	10	0	7,8	93,2	0,4
225 °C	10	0	11,3	82,9	0
250 °C	10	19,3	10,4	76,3	0

Tabla 15 Concentraciones de los óptimos de producción de ácido láctico con ZnCl₂ por diferentes relaciones Glicerina/ZnCl₂

Rel. Gli./ZnCl ₂	T (°C)	% Piruvaldehído	% Ác. Láctico	% Glicerina	% Ác. Acético
5,3	250	4,4	7,5	71,8	0
7,50	250	0	9,4	11,4	3,1
10	150	0	14,4	78,5	0
15	250	10,9	8,4	29,5	0
20	250	9,4	7,2	60,1	0

Tabla 16 Concentraciones de los óptimos de producción de ácido láctico con ZnO por temperaturas

T (°C)	Rel. Gli/ZnO	% Ác. Láctico	% Glicerina	% Ác. Fórmico	% Ác. Acético
200 °C	8	10,7	90,8	0	2,6
225 °C	8	16,1	87,9	0,1	2,4
250 °C	6	15,5	58,6	0	2,6
275 °C	8	9,8	71,7	0,2	3,6

Tabla 17 Concentraciones de los óptimos de producción de ácido láctico con ZnO por diferentes relaciones Glicerina/ZnO

Rel. Gli/ZnO	T (°C)	% Ác. Láctico	% Glicerina	% Ác. Fórmico	% Ác. Acético
5	250	14,1	57,7	0	4,1
6	250	15,5	58,6	0	2,6
8	225	16,1	87,9	0,1	2,4

Tabla 18 Concentraciones de los óptimos de producción de piruvaldehído con ZnCl₂ por diferentes relaciones Glicerina/ZnCl₂

Rel. Gli./ZnCl ₂	T (°C)	% Piruvaldehído	% Ác. Láctico	% Glicerina
5,3	250	4,4	7,5	71,8
10	250	12,0	7,5	44,1
15	250	15,7	6,0	18,6
20	250	9,4	7,2	60,1

Tabla 19 Concentraciones de producción de ácido láctico en las experimentaciones con Zn(OH)₂ por temperaturas

T (°C)	Rel. Gli./Zn(OH) ₂	% Piruvaldehído	% Ác. Láctico	% Glicerina
250 °C	17,8	26,9	9,7	88,9
280 °C	17,8	17,7	10,3	88,3

Los porcentajes suman más de 100% porque el cálculo se realizó de manera aproximada y la integración del HPLC no fue del todo exacta. También puede ser debido a un error humano al tomar la muestra.

Anejo III. Datos de monolitos

Tabla 20 Preparación de aerogeles

Fecha	Metanol (ml)	Zn(NO ₃)-6H ₂ O (g)	Óxido de propileno (ml)	Cant. obtenida (n)
03/05/2016	10	2,86	7	15
03/05/2016	20	5,72	14	24
11/05/2016	10	2,86	7	16
12/05/2016	10	2,86	7	15
16/05/2016	10	2,86	7	14
17/05/2016	10	2,86	7	
20/05/2016	10	2,86	14	
23/05/2016	10	2,86	14	17
01/06/2016	10	2,86	14	19
02/06/2016	10	2,86	14	18
03/06/2016	10	2,86	14	18
07/06/2016	10	2,86	14	18
08/06/2016	10	2,86	14	17
09/06/2016	10	2,86	14	18
14/06/2016	10	2,86	7	18

Tabla 21 Tabla de uno de los secados supercríticos (aerogeles del 17/05/2016)

Preparación	17/05/2016	m _{total} (g)	0,97	
Secado	25/05/2016	m _{envío} (g)	0,2355	
1 ciclo	T _i (°C)	44,3	T _f (°C)	45,2
	P _i (bar)	100	P _f (bar)	100
	Hora inicio	11:15	Hora final	12:00
2 ciclo	T _i (°C)	43,1	T _f (°C)	46,2
	P _i (bar)	110	P _f (bar)	110
	Hora inicio	12:27	Hora final	13:13
3 ciclo	T _i (°C)	44,2	T _f (°C)	46,8
	P _i (bar)	105	P _f (bar)	105
	Hora inicio	13:35	Hora final	14:23
Rampa de P	14:25 - 90 bar	16:15 - 40 bar	18:00 - 5 bar	
	14:40 - 75 bar	16:45 - 35 bar		
	15:45 - 55 bar	17:15 - 20 bar		

Anejo IV. Experimentación completa de reducción hidrotermal

Tabla 22 Experimentos completos de reducción hidrotermal

Reacción	T	t	Vol disol. (mL)	m Zn (g)	Fórmico (%)
E(9)I-V-R	275	10	3,64	1,192	0
E9A-II-R	275	10	3,42	1,119	0,060
E9I-VIII-R	275	10	3,72	1,216	4,518
E91A-P17	275	20	4,88	1,596	3,191
E91I-R7	275	20	3,64	1,191	0,188
E10A-III-R	275	30	4	1,308	7,360
E10A-III-R	275	30	4	1,308	0
E10I-IV-R	275	30	3,67	1,201	7,929
E101A-VI-R	275	45	5,04	1,649	5,272
E101I-R8	275	45	3,64	1,192	7,151
E102A-VII-R	275	60	4,96	1,623	1,029
E(11)A-I-R	275	90	3,99	No	2,660
E11A-I-R	275	90	3,99	1,306	29,916
E11I-V-R	275	90	3,64	1,192	15,358
E12A-I-R	275	180	3,99	1,306	3,634
E102I-IX-R	275	180	3,76	1,229	5,773
E(13)A-I-R	300	10	3,75	No	0
E13A-III-R	300	10	3,76	1,230	0
E13A-III-R	300	10	3,76	1,230	0,376
E13A-II-R	300	10	3,22	1,052	0,241
E13A-II-R	300	10	3,22	1,052	0,817
E13A-I-R	300	10	3,75	1,227	1,078
E13I-V-R	300	10	3,43	1,121	3,178
E131A-VII-R	300	10	4,67	1,526	4,448
E131I-IX-R	300	20	3,53	1,155	0,692
E14A-II-R	300	30	3,22	1,052	2,054
E141A-P17	300	45	4,6	1,501	23,730
E15A-VI-R	300	90	4,74	1,550	16,113
E15I-IV-R	300	90	3,45	1,130	0
E16A-VII-R	300	180	4,67	1,526	13,719
E17A-II-R	325	10	2,96	0,970	2,384
E17I-V-R	325	10	3,16	1,032	1,206
E18A-III-R	325	30	3,46	1,133	1,313
E18A-I-R	325	30	3,46	1,131	2,401
E19A-II-R	325	90	2,96	0,970	1,973

Tabla 23 Continuación de la Tabla 22

Reacción	% Formaldehído	% Acético	% Metanol	% Etanol	% Zn	% ZnO
E(9)I-V-R	0,04	0	0,98	0,36		
E9A-II-R	0,05	0	1,23	0,51		
E9I-VIII-R	0	0,23	2,71	0,62		
E91A-P17	0	0	1,18	0		
E91I-R7	0	0	0	0		
E10A-III-R	0	0,24	1,2	0	2,53	97,47
E10A-III-R	0,06	0	1,39	0,47		
E10I-IV-R	0	0,43	0	0,53	16	84
E101A-VI-R	0	0,09	0,42	0		
E101I-R8	0	0	0	0		
E102A-VII-R	0	0	0,2	0		
E(11)A-I-R	0	0	2,37	1,01		
E11A-I-R	0	0,24	0	0	0	100
E11I-V-R	0	0	16,67	0	0	100
E12A-I-R	0	0	0,46	0,21		
E102I-IX-R	0	0	0,44	0		
E(13)A-I-R	0,04	0	0,74	0,28		
E13A-III-R	0,07	0	1,92	0,5		
E13A-III-R	0,04	0,15	1,10	0,37		
E13A-II-R	0,11	0,25	1,92	0,55		
E13A-II-R	0	0,27	1,88	0,59		
E13A-I-R	0,04	0	1,26	0,51		
E13I-V-R	0	0,14	0	0,3		
E131A-VII-R	0	0	0	0		
E131I-IX-R	0	0	0,3	0		
E14A-II-R	0	0	20,79	1,9		
E141A-P17	0	0	0	0		
E15A-VI-R	0	0	0,69	0		
E15I-IV-R	0	0	24,71	1,61	0	100
E16A-VII-R	0	0	0,64	0		
E17A-II-R	0	0	1,599	0,472	68,84	31,16
E17I-V-R	0,065	0	0,742	0,174	23,69	76,31
E18A-III-R	0	0	0,291	0,145	0,57	99,43
E18A-I-R	0	0	0,475	0,305	0	100
E19A-II-R	0	0	0,444	0,193	0	100

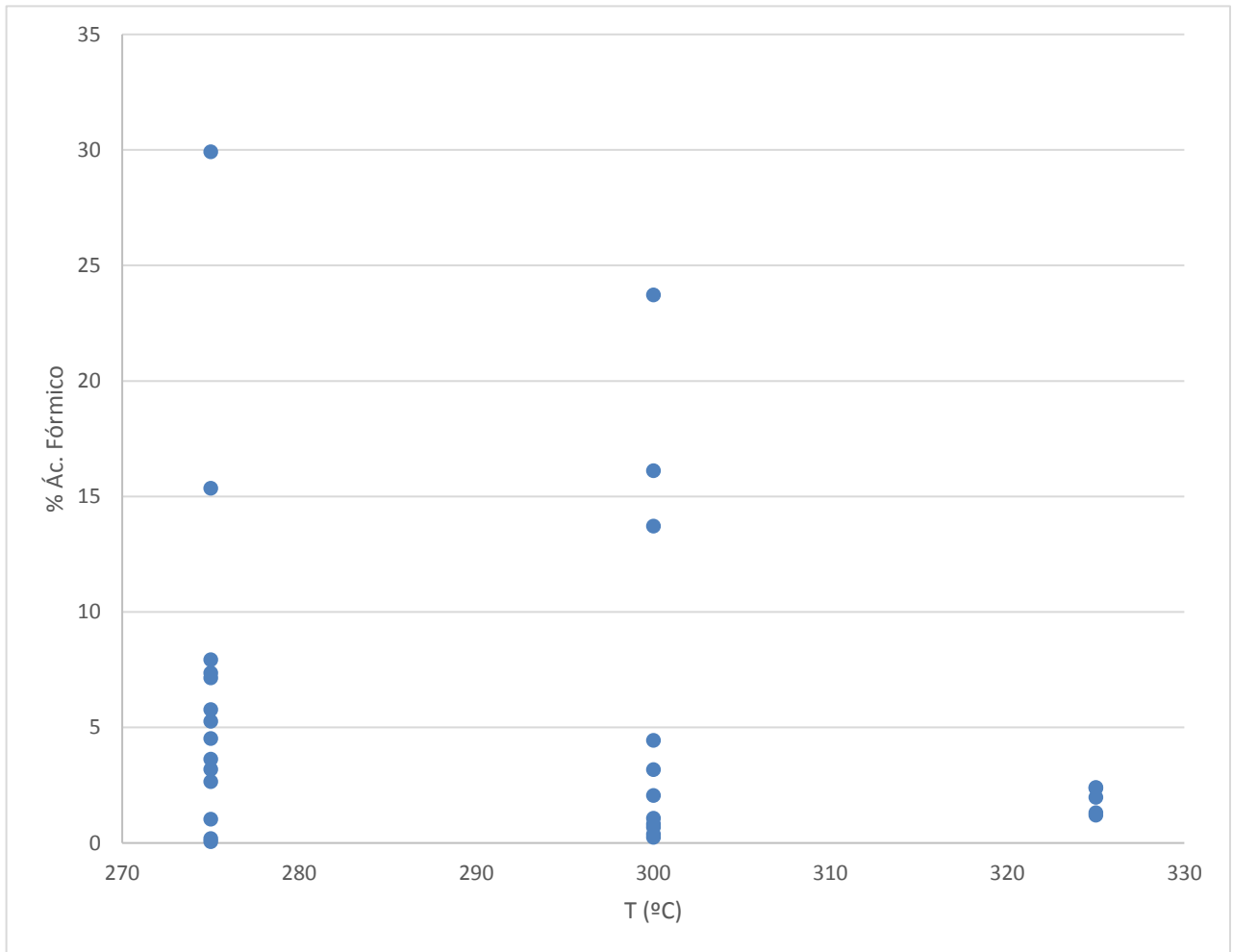


Gráfico 11 Resultados de producción de ácido fórmico de la experimentación hidrotermal reflejada en la Tabla 23 del Anejo IV

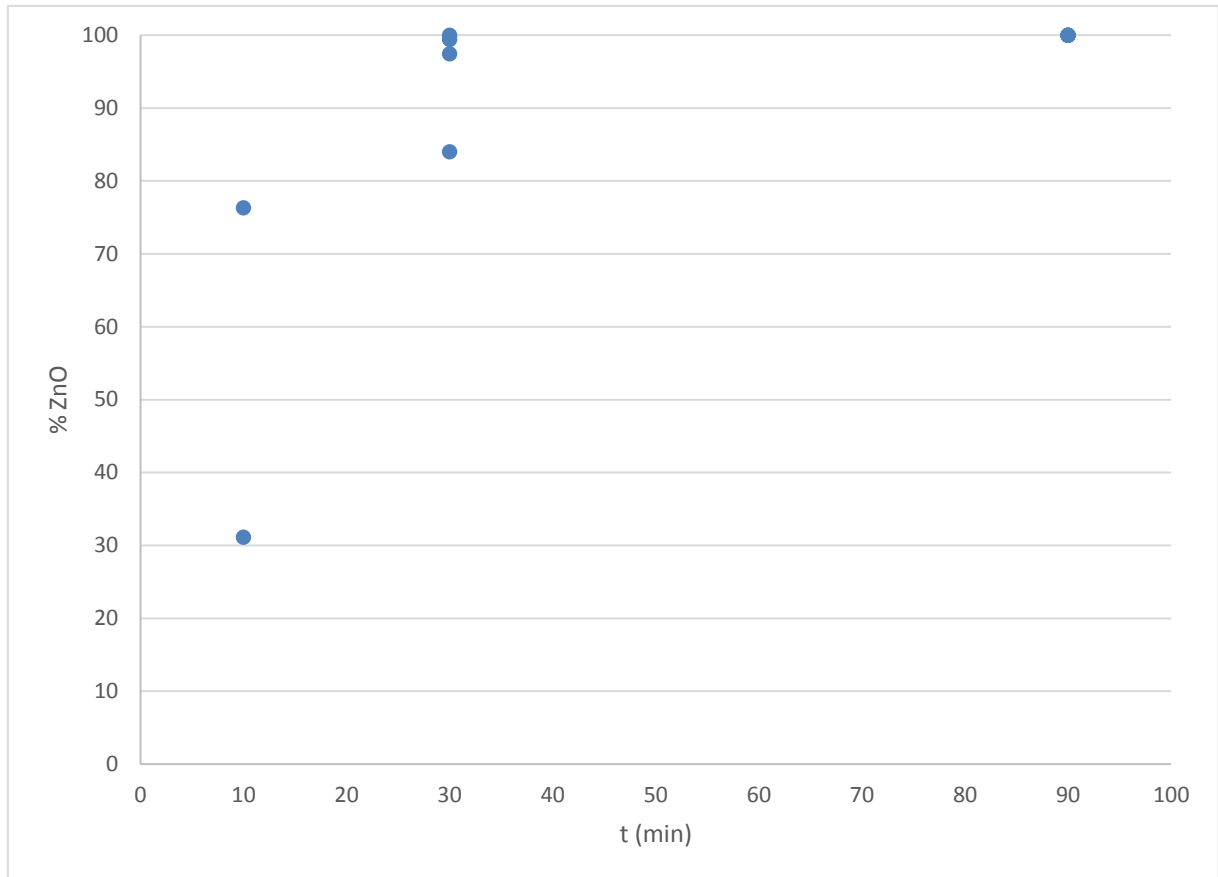


Gráfico 12 Oxidación del Zn con respecto al tiempo (Datos obtenidos del análisis XRD del *Antonio Nieto*, Departamento de Ingeniería Mecánica, Química e Industrial, ETSIDI-UPM, Madrid (España))

Anejo V. Experimentación completa de la reducción de compuestos de Zn

Tabla 24 Reacciones de ZnO

Reacción	V Glicerina	m Glicer.	m NaOH	m ZnO	mol Glice.	mol NaOH	mol ZnO
RZ-71-01	5	6,25	0,32	0,50	0,07		0,01
RZ-73-01	6	7,5	0,32	0,60	0,08		0,01
RZ-72-02	4,8	6	0,32	0,66	0,07	0,01	0,01
RZ-74-02	4,8	6	0,32	0,66	0,07	0,01	0,01
RZ-72-03	4	5	0,27	0,88	0,05	0,01	0,01
RZ-72-03	4	5	0,27	0,88	0,05	0,01	0,01
RZ-72-04	4,8	6	0,32	0,66	0,07	0,01	0,01
RZ-74-04	4,8	6	0,32	0,66	0,07	0,01	0,01
RZ-72-05	4,6	5,75	0,31	0,85	0,06	0,01	0,01
RZ-74-05	4,6	5,75	0,31	0,85	0,06	0,01	0,01
RZ-72-06	4,8	6	0,32	0,66	0,07	0,01	0,01
RZ-74-06	4,8	6	0,32	0,66	0,07	0,01	0,01
RZ-72-07	4,8	6	0,32	0,66	0,07	0,01	0,01
RZ-74-07	4,8	6	0,32	0,66	0,07	0,01	0,01
RZ-72-08	4,8	6	0,32	0,66	0,07	0,01	0,01
RZ-74-08	4,8	6	0,32	0,66	0,07	0,01	0,01
RZ-72-09	4,8	6	0,32	0,66	0,07	0,01	0,01
RZ-74-09	4,8	6	0,32	0,66	0,07	0,01	0,01
RZ-72-10	4,8	6	0,32	0,66	0,07	0,01	0,01
RZ-74-10	4,8	6	0,32	0,66	0,07	0,01	0,01
RZ-72-11	4,8	6	0,32	0,66	0,07	0,01	0,01
RZ-74-11	4,8	6	0,32	0,66	0,07	0,01	0,01

Tabla 25 Continuación de la Tabla 24

Reacción	T	t	Rel. Gli/NaOH	Rel Gli/ZnO	% Ác. Láctico	% Glicerina	% Fórmico	% Acético
RZ-71-01	250	52	8,14	11,05				
RZ-73-01	250	52	8,14	11,05				
RZ-72-02	250	52	8,14	8	0,13	0,69		0,03
RZ-74-02	250	52	8,14	8	0,06	0,95		0,03
RZ-72-03	250	52	8,14	5	0,14	0,58		0,04
RZ-72-03	250	52	8,14	5	0,14	0,30		0,04
RZ-72-04	250	52	8,14	8	0,12	0,86		0,02
RZ-74-04	250	52	8,14	8		1,09		0,02
RZ-72-05	250	52	8,14	6	0,16	0,59		0,03
RZ-74-05	250	52	8,14	6	0,06	1,08		0,02
RZ-72-06	275	52	8,14	8	0,10	0,72		0,04
RZ-74-06	275	52	8,14	8	0,09	0,78		0,03
RZ-72-07	120	52	8,14	8		1,06	0,01	0,03
RZ-74-07	120	52	8,14	8		1,07		0,02
RZ-72-08	150	52	8,14	8		1,04		0,03
RZ-74-08	150	52	8,14	8				
RZ-72-09	175	52	8,14	8		1,04		
RZ-74-09	175	52	8,14	8		1,04	0,01	0,03
RZ-72-10	200	52	8,14	8	0,08	0,99		0,03
RZ-74-10	200	52	8,14	8	0,11	0,91		0,03
RZ-72-11	225	52	8,14	8	0,16	0,88		0,02
RZ-74-11	225	52	8,14	8				

En algunos de los resultados los porcentajes suman más de 100% porque el cálculo se realizó de manera aproximada y la integración del HPLC no fue del todo exacta. También puede ser debido a un error humano al tomar la muestra.

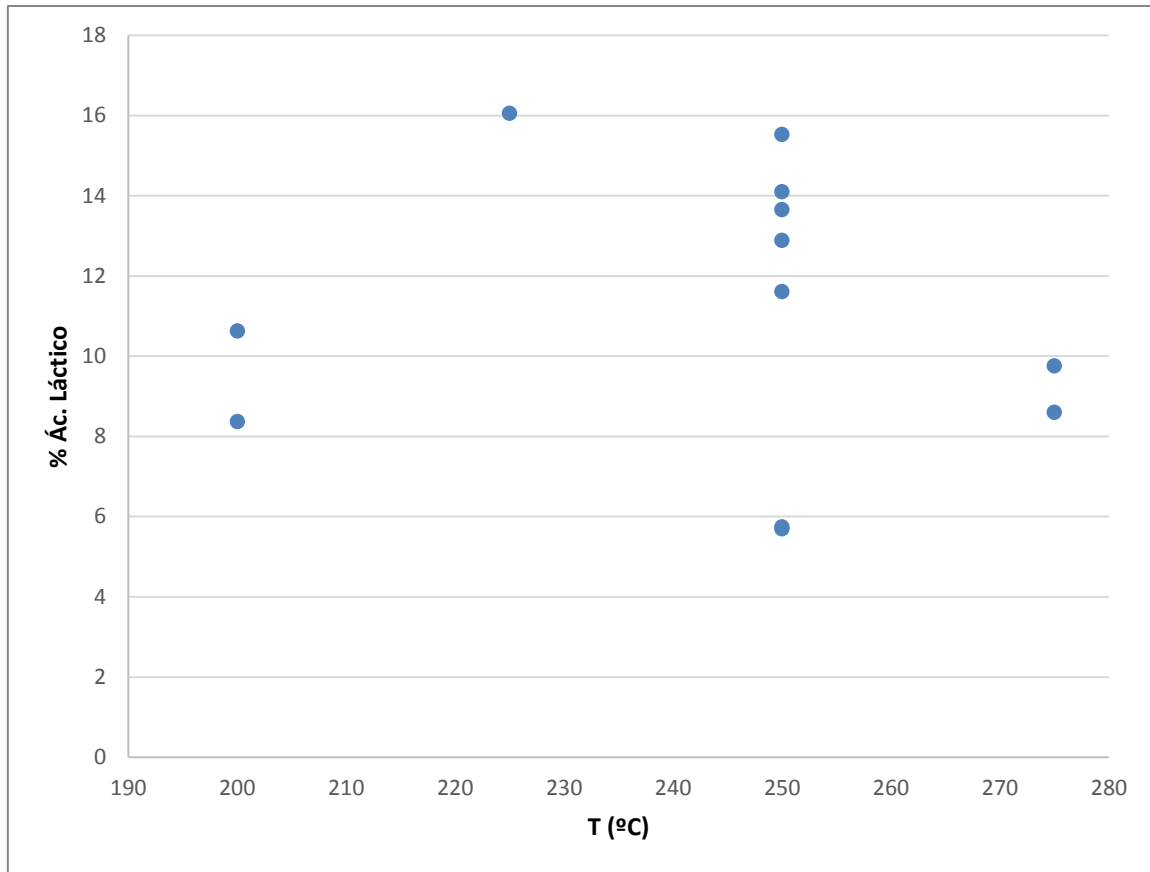


Gráfico 13 Producción de ácido láctico frente a la temperatura en la experimentación con ZnO (Datos obtenidos de la Tabla 25 del Anejo V)

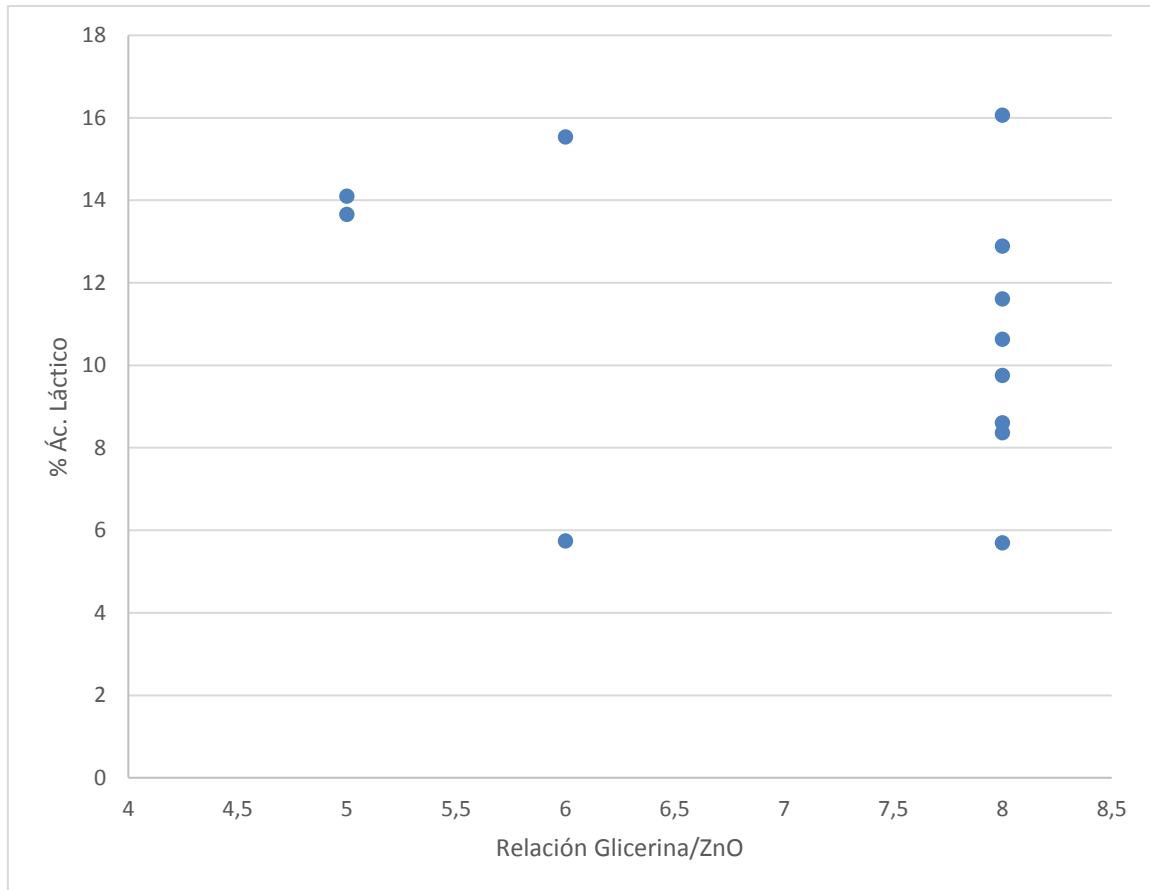


Gráfico 19 Producción de ácido láctico frente a la relación Glicerina/ZnO en la experimentación con ZnO (Datos obtenidos de la Tabla 25 del Anejo V)

Tabla 26 Reacciones con ZnCl₂

Reacción	V Glicerina	m Glicer.	m NaOH	m ZnCl ₂	mol Glice.	mol NaOH	mol ZnCl ₂
R73-P5	6	7,5	0,4	1,1	0,081	0,010	0,008
R75-P6	6	7,5	0,4	1,1	0,081	0,010	0,008
RZC-71-01	4	5	0,4	1,4	0,054		0,010
RZC-71-02	6	7,5	0,4	0,740	0,081	0,010	0,005
RZC-72-03	6	7,5	0,4	0,55	0,081	0,01	0,004
RZC-72-04	5	6,25	0,33	0,62	0,068	0,008	0,005
RZC-72-05	4,8	6	0,32	0,89	0,065	0,008	0,007
RZC-72-06	4	5	0,267	0,987	0,054	0,007	0,007
RZC-72-07	5	6,25	0,333	0,006	0,068	0,008	0,005
RZC-72-08	4,8	6	0,32	0,888	0,065	0,008	0,007
RZC-72-09	4,8	6	0,32	0,888	0,065	0,008	0,007
RZC-72-10	4,8	6	0,32	0,888	0,065	0,008	0,007
RZC-72-11	4,8	6	0,32	0,888	0,065	0,008	0,007
RZC-72-12	4,8	6	0,32	0,888	0,065	0,008	0,007
RZC-73-01	5	6,25	0,32	1,62	0,068		0,012
RZC-73-02	6	7,5	0,4	0,740	0,081	0,010	0,005
RZC-74-03	6	7,5	0,4	0,55	0,081	0,01	0,004
RZC-74-04	5	6,25	0,33	0,62	0,068	0,008	0,005
RZC-74-05	4,8	6	0,32	0,89	0,065	0,008	0,007
RZC-74-06	4	5	0,267	0,987	0,054	0,007	0,007
RZC-74-07	5	6,25	0,333	0,006	0,068	0,008	0,005
RZC-74-07	5	6,25	0,333	0,617	0,068	0,008	0,005
RZC-74-08	4,8	6	0,32	0,888	0,065	0,008	0,007
RZC-74-09	4,8	6	0,32	0,888	0,065	0,008	0,007
RZC-74-10	4,8	6	0,32	0,888	0,065	0,008	0,007
RZC-74-11	4,8	6	0,32	0,888	0,065	0,008	0,007
RZC-74-12	4,8	6	0,32	0,888	0,065	0,008	0,007
RZC-75-02	6	7,5	0,4	0,74	0,081	0,01	0,005

Tabla 27 Continuación de la Tabla 26

Reacción	T	t	Rel Gli/NaOH	Rel Gli/ZnCl ₂	% Piruv.	% Láct.	% Gli.	% Fórmico	% Acético
R73-P5	250	52	8,14	10,09	0,19	0,10	0,76		
R75-P6	250	52	8,14	10,09	0,15	0,10	0,78		
RZC-71-01	250	52		5,29	0,04	0,08	0,72		
RZC-71-02	250	52	8,14	15	0,12	0,06	0,51		
RZC-72-03	250	52	8,14	20					
RZC-72-04	250	52	8,14	15	0,11	0,08	0,29		
RZC-72-05	250	52	8,14	10					
RZC-72-06	250	52	8,14	7,5		0,09	0,11		0,031
RZC-72-07	280	52	8,14	15			1,06	0,009	0,029
RZC-72-08	125	52	8,14	10			1,07	0,004	0,024
RZC-72-09	150	52	8,14	10			1,00	0,002	
RZC-72-10	175	52	8,14	10			0,90		
RZC-72-11	200	52	8,14	10		0,08	0,93	0,004	
RZC-72-12	225	52	8,14	10		0,08	0,89		
RZC-73-01	250	52		5,71					
RZC-73-02	250	52	8,14	15	0,04	0,07	0,52		
RZC-74-03	250	52	8,14	20	0,09	0,07	0,60		
RZC-74-04	250	52	8,14	15	0,12	0,08	0,42		
RZC-74-05	250	52	8,14	10	0,12	0,07	0,44		
RZC-74-06	250	52	8,14	7,5		0,07		0,003	0,044
RZC-74-07	280	52	8,14	15					
RZC-74-07	280	52	8,14	15					
RZC-74-08	125	52	8,14	10			1,09	0,001	
RZC-74-09	150	52	8,14	10		0,14	0,78		
RZC-74-10	175	52	8,14	10			0,96		
RZC-74-11	200	52	8,14	10		0,07	0,92		
RZC-74-12	225	52	8,14	10		0,11	0,83		
RZC-75-02	250	52	8,14	15	0,16	0,06	0,19		

En algunos de los resultados los porcentajes suman más de 100% porque el cálculo se realizó de manera aproximada y la integración del HPLC no fue del todo exacta. También puede ser debido a un error humano al tomar la muestra.

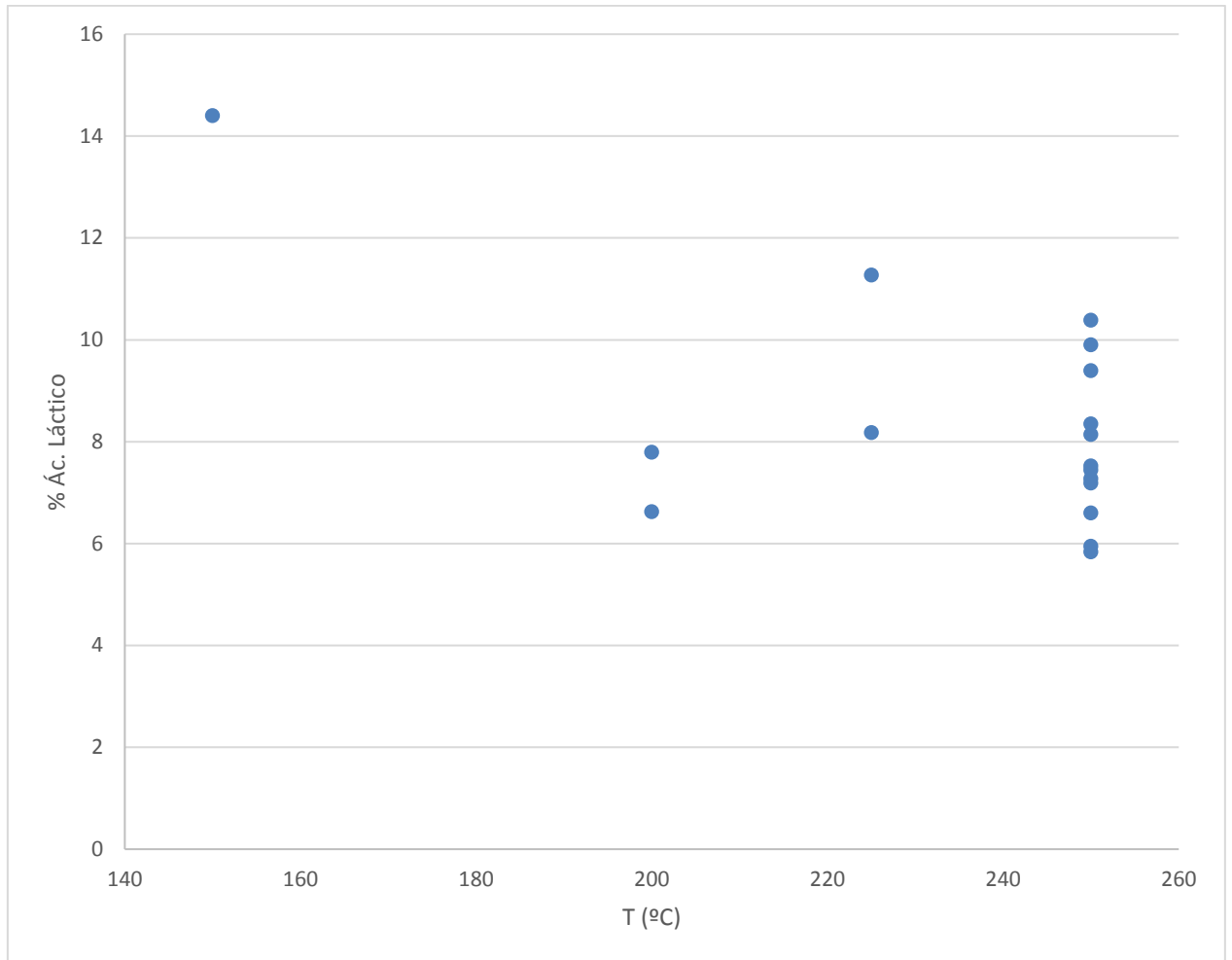


Gráfico 20 Producción de ácido láctico frente a la temperatura en la experimentación con ZnCl₂ (Datos obtenidos de la Tabla 27 del Anejo V)

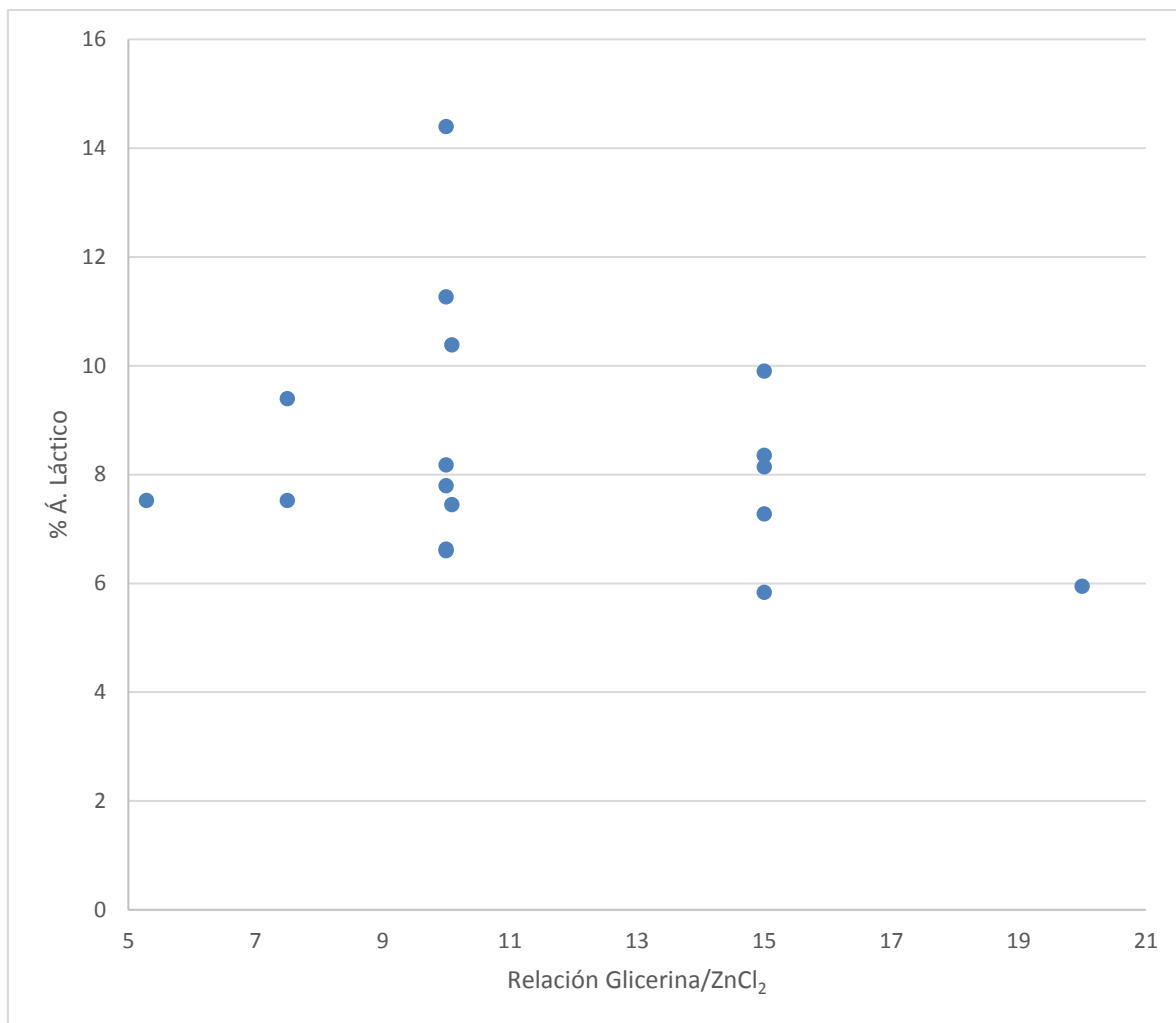


Gráfico 21 Producción de ácido láctico frente a la relación Glicerina/ZnCl₂ en la experimentación con ZnCl₂ (Datos obtenidos de las Tabla 27 del Anejo V)

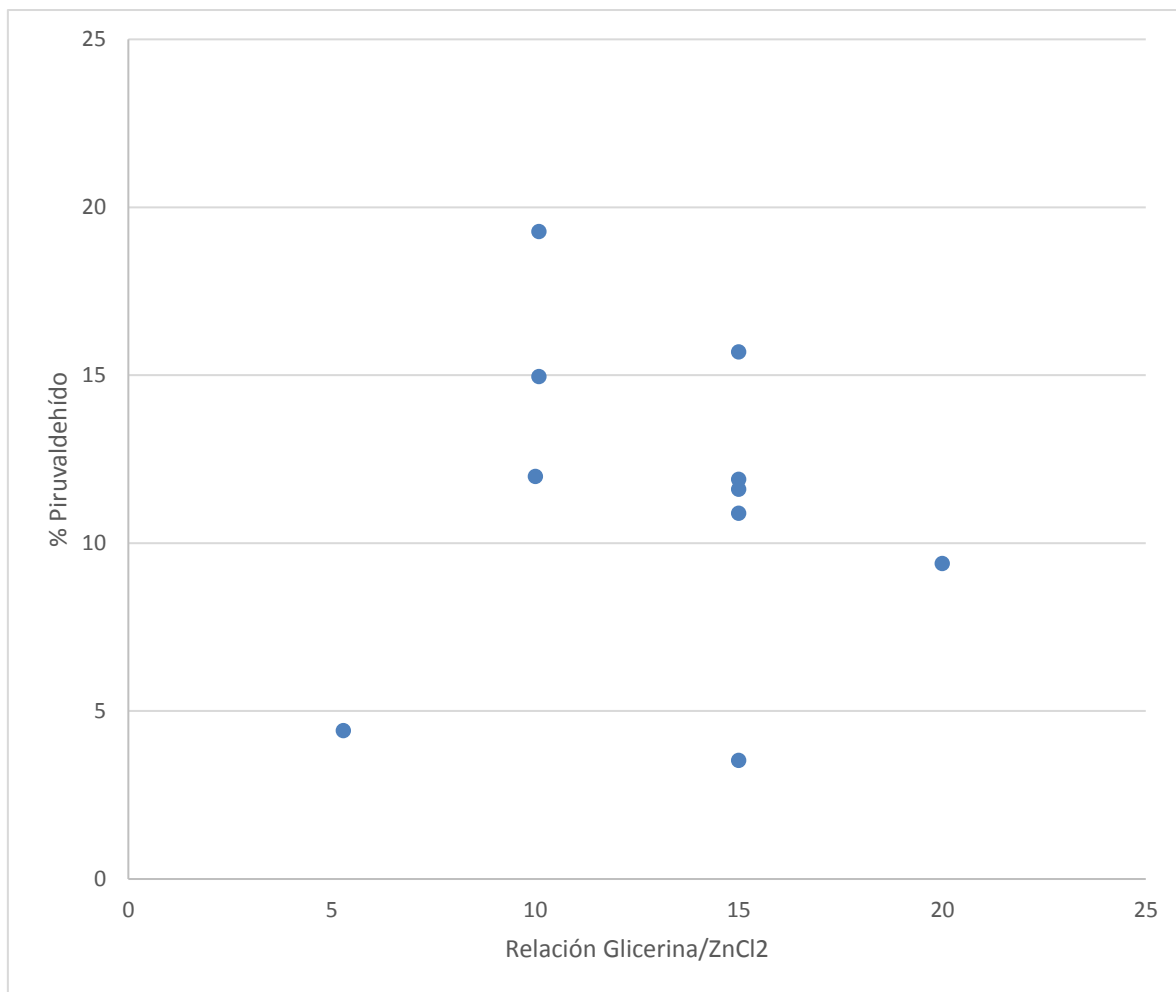


Gráfico 22 Producción de piruvaldehído frente a la relación Glicerina/ZnCl₂ en la experimentación con ZnCl₂ (Datos obtenidos de la Tabla 27 del Anejo V)