



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Química

**Obtención de ácido fórmico a partir de CO₂
capturado como bicarbonato con
catalizadores y reductores metálicos**

Autor: Martínez Álvarez, Pablo
Tutora: Dña. María Dolores Bermejo Roda
Grupo Alta Presión, Dpto. IQTMA
Cotutora: Laura Quintana Gómez
Grupo Alta Presión, Dpto. IQTMA

Valladolid, septiembre 2021.

Resumen

Título: Obtención de ácido fórmico a partir de CO₂ capturado como bicarbonato con catalizadores y reductores metálicos.

Autor: Martínez Álvarez, Pablo

Palabras clave: reducción CO₂, hidrotermal, ácido fórmico, reactor tubular discontinuo, reductores metálicos, catalizadores metálicos, lecho fluidizado, alúmina.

Este proyecto está enmarcado dentro del proyecto AMICO₂ financiado por la Junta de Castilla y León.

El trabajo consta principalmente de dos partes: una experimental y una segunda parte en la que se presentan balances de materia y energía basados en los resultados experimentales. La parte experimental consistió en hacer reacciones en reactores CO₂. El producto principal obtenido fue ácido fórmico. Las reacciones tuvieron lugar dentro de tubos de acero de 9 mL de volumen, donde se probaron distintas combinaciones de varios reductores y catalizadores metálicos. Concretamente se utilizaron Zn, Al y Fe como reductores y como catalizadores Ni, Pd/C, Fe₂O₃, Fe₃O₄ y Cu. Los reactores se introdujeron en un lecho de alúmina fluidizado por aire que trabajó a temperaturas de entre 200 y 300 °C para conseguir un calentamiento rápido.

El mayor rendimiento a ácido fórmico fue de 60% obtenido con la combinación de catalizador y reductor de Pd/C y Al a una temperatura de 300 °C.

Este trabajo demuestra el potencial de las reacciones hidrotermales para convertir el CO₂ capturado en forma de NaHCO₃ en productos de valor añadido, como el ácido fórmico. Esto permitiría en un futuro desarrollar procesos integrados de captura y utilización de CO₂.

Abstract

Title: Obtaining formic acid from CO₂ captured as bicarbonate with metal catalysts and reductants.

Author: Martínez Alvarez, Pablo

Keywords: CO₂ reduction, hydrothermal, formic acid, tubular batch reactor, metal reductants, metal catalysts.

This project was developed in the frame of the AMICO₂ project funded by the Junta de Castilla y León.

The work includes two main parts: an experimental work and a second part where mass and energy balances based on the experimental results are present. The experimental work consisted of making batch reactions to convert CO₂ into useful products using bicarbonate as a source of CO₂. The main product obtained was formic acid. The reactions took place inside 9 mL volume steel tubes, where different combinations of various reductants and metallic catalysts were tested. Specifically, Zn, Al and Fe were used as reductants and Ni, Pd/C, Fe₂O₃, Fe₃O₄ and Cu as catalysts. The reactors were placed in an air-fluidized alumina bed that operated at temperatures between 200 and 300 ° C to achieve rapid heating.

The highest yield to formic acid was of 60% obtained with the combination of catalyst and reductant of Pd/C and Al at a temperature of 300 °C.

This work demonstrates the potential of hydrothermal reactions to convert captured CO₂ in the form of NaHCO₃ into value-added products, such as formic acid. This would allow in the future to develop integrated processes for capturing and using CO₂.

Índice

Resumen	3
Abstract	5
Índice	7
Lista de figuras	9
Lista de tablas.....	11
1. Introducción	13
1.1. Cambio climático.....	13
1.2. Alternativas para la reducción del CO ₂ atmosférico	15
2. Objetivos.....	15
3. Estado del arte.....	16
3.1. Reacciones con CO ₂	16
3.1.1. Reacciones fotoquímicas y electroquímicas	16
3.1.2. Reacciones de hidrogenación.....	16
3.1.3. Reacciones en medio hidrotermal	18
3.2. Fuente Hidrotermal	19
3.3. El origen de la vida	19
3.4. Reacciones hidrotermales de CO ₂ a escala laboratorio.....	21
3.5. Usos del CO ₂	23
3.6. Ácido fórmico	23
4. Teoría.....	25
4.1. Lecho fluidizado	25
4.2. Absorción de CO ₂ como bicarbonato	28
4.3. Reacciones redox	29
4.4. Reacciones Catalíticas.....	30
5. Materiales y métodos.....	32
5.1. Reactivos	32
5.2. Equipos	32
5.2.1. Lecho	33
5.2.2. Reactores tubulares	33

5.3.	Método experimental	34
5.3.1.	Procedimiento experimental	34
5.3.2.	Análisis de muestras	37
6.	Resultados y discusión	38
6.1.	Efecto del tipo de reductor, catalizador y la temperatura	38
6.2.	Balances de materia y energía.....	42
6.2.1.	Lista de equipos.....	42
6.2.2.	Suposiciones de los balances de materia y energía	46
6.2.3.	Pasos para los balances de materia y energía.....	46
7.	Conclusiones y trabajo futuro	51
7.1.	Conclusiones	51
7.2.	Alternativas y mejoras.....	51
7.3.	Trabajo futuro	51
	Bibliografía	53
	Anexos	57
A.1	Tablas de experimentos	57
A.2	Tablas de compuestos	59

Lista de figuras

Figura 1. Evolución anual de la concentración diaria de CO ₂ [3].....	13
Figura 2. Valores de CO ₂ de Mauna Loa, Hawaii durante los últimos 31 días.[3]....	14
Figura 3. Representación de la influencia del nitrógeno con metales alcalinos en la selectividad [12].	17
Figura 4. Uso de Mn y Na como promotores en la hidrogenación [12].	18
Figura 5. Reducción del CO ₂ con metales monovalentes [17].....	22
Figura 6. Reacciones del ácido acético a nivel industrial [22].	24
Figura 7. Comportamiento fluido de un lecho fluidizado.[24]	27
Figura 8. Solubilidad del NaHCO ₃ . Datos obtenidos de [25].	28
Figura 9. Influencia del catalizador en la energía de activación [28].....	32
Figura 10. Reactores	34
Figura 11. Panel	35
Figura 12. Válvulas manuales	35
Figura 13. Llave dinamométrica.....	36
Figura 14. Rendimientos a ácido fórmico con distintos reductores a distintas temperaturas usando Cu como catalizador con 2h de tiempo de reacción.	38
Figura 15. Rendimientos a ácido fórmico con distintos reductores a distintas temperaturas usando Ni como catalizador con 2h de tiempo de reacción.	39
Figura 16. Rendimientos a ácido fórmico con distintos reductores a distintas temperaturas usando Fe ₂ O ₃ como catalizador con 2h de tiempo de reacción.	39
Figura 17. Rendimientos a ácido fórmico con distintos reductores a distintas temperaturas usando Fe ₃ O ₄ como catalizador con 2h de tiempo de reacción.	40
Figura 18. Rendimientos a ácido fórmico con distintos reductores a distintas temperaturas usando Pd/C como catalizador con 2h de tiempo de reacción.	40
Figura 19. Rendimientos a ácido fórmico con distintos reductores a distintas temperaturas sin usar catalizador con 2h de tiempo de reacción.	41
Figura 20. Diagrama de flujo del proceso.....	43

Lista de tablas

Tabla 1: Valores de C_1 y C_2 según diversos autores	26
Tabla 2. Potenciales redox. (Liceo agb, 2021)	30
Tabla 3. Diferencias entre catálisis homogénea y heterogénea [28].....	31
Tabla 4. Balances de materia y energía del proceso.	44
Tabla 5. Rendimientos a ácido fórmico sin reductores a distintas temperaturas sin usar catalizador con 2h de tiempo de reacción.	57
Tabla 6. Rendimientos a ácido fórmico con distintos reductores a distintas temperaturas usando Cu como catalizador con 2h de tiempo de reacción.	57
Tabla 7. Rendimientos a ácido fórmico con distintos reductores a distintas temperaturas usando Ni como catalizador con 2h de tiempo de reacción.	57
Tabla 8. Rendimientos a ácido fórmico con distintos reductores a distintas temperaturas usando Fe_2O_3 como catalizador con 2h de tiempo de reacción.	57
Tabla 9. Rendimientos a ácido fórmico con distintos reductores a distintas temperaturas usando Fe_3O_4 como catalizador con 2h de tiempo de reacción.	58
Tabla 10. Rendimientos a ácido fórmico con distintos reductores a distintas temperaturas usando Pd/C como catalizador con 2h de tiempo de reacción.	58
Tabla 11. Rendimientos a ácido fórmico con distintos reductores a distintas temperaturas sin usar catalizador con 2h de tiempo de reacción.	58
Tabla 12. Propiedades del ácido fórmico	59
Tabla 13. Propiedades del agua.....	59

1. Introducción

1.1. Cambio climático

Uno de los graves problemas a los que la humanidad tiene que hacer frente es el descontrolado aumento del CO₂ atmosférico. En el siglo XXI, sufrimos las consecuencias del efecto invernadero que origina un calentamiento global que debe ser contenido. En 2008, la concentración atmosférica de CO₂ es de 385 ppm, teniendo un aumento de un 37,5% en comparación con el nivel preindustrial de 280 ppm y ha seguido aumentando a un ritmo de 2 ppm al año y es cada vez más grave en los últimos 60 años debido a la quema de combustibles fósiles para satisfacer las demandas energéticas, crecimiento económico y demográfico [1]. Llegando hasta niveles de 407 ppm en 2018, como resultado tenemos un incremento de + 1 °C respecto a la era preindustrial junto con condiciones climáticas adversas como olas de calor, grandes tormentas, sequías y la subida del nivel de los océanos [2]. En la figura 1 se aprecia la evolución de la concentración diaria de CO₂ en partes por millón en Izaña, Centro de Investigación Atmosférica desde 1984, con detalle ampliado desde 2018.

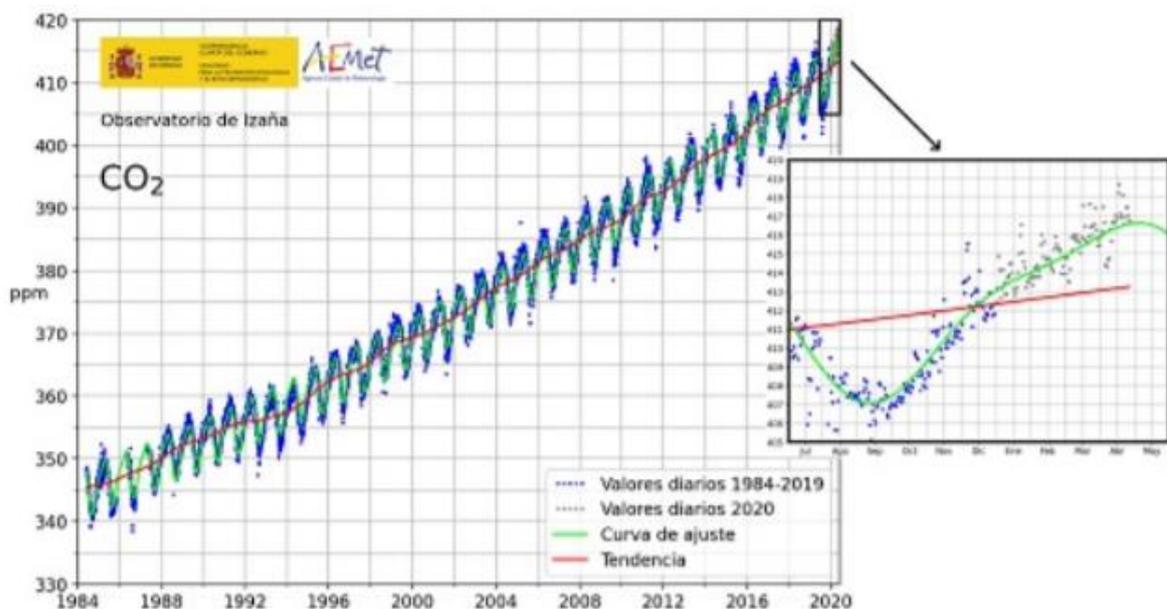


Figura 1. Evolución anual de la concentración diaria de CO₂ [3].

La figura 2, obtenida el 3 de mayo del 2021, representa los puntos de concentración de CO₂ haciendo la media horaria durante los 31 días (puntos amarillos) y cada hora (puntos rojos) obtenidos del laboratorio de monitoreo global de Mauna Loa (Hawaii). Se puede ver cómo el 2 de julio del 2021 la concentración alcanza las 418,25 ppm. Además el 3 de abril se produjo un máximo de 421,21 ppm de CO₂ en el observatorio Mauna Loa, Hawaii que nos indica que, aunque se han reducido las emisiones procedentes de la industria o los vehículos con motores de combustión y además del descenso de actividad producida por la pandemia del Covid-19 no se ha logrado parar este crecimiento [3].

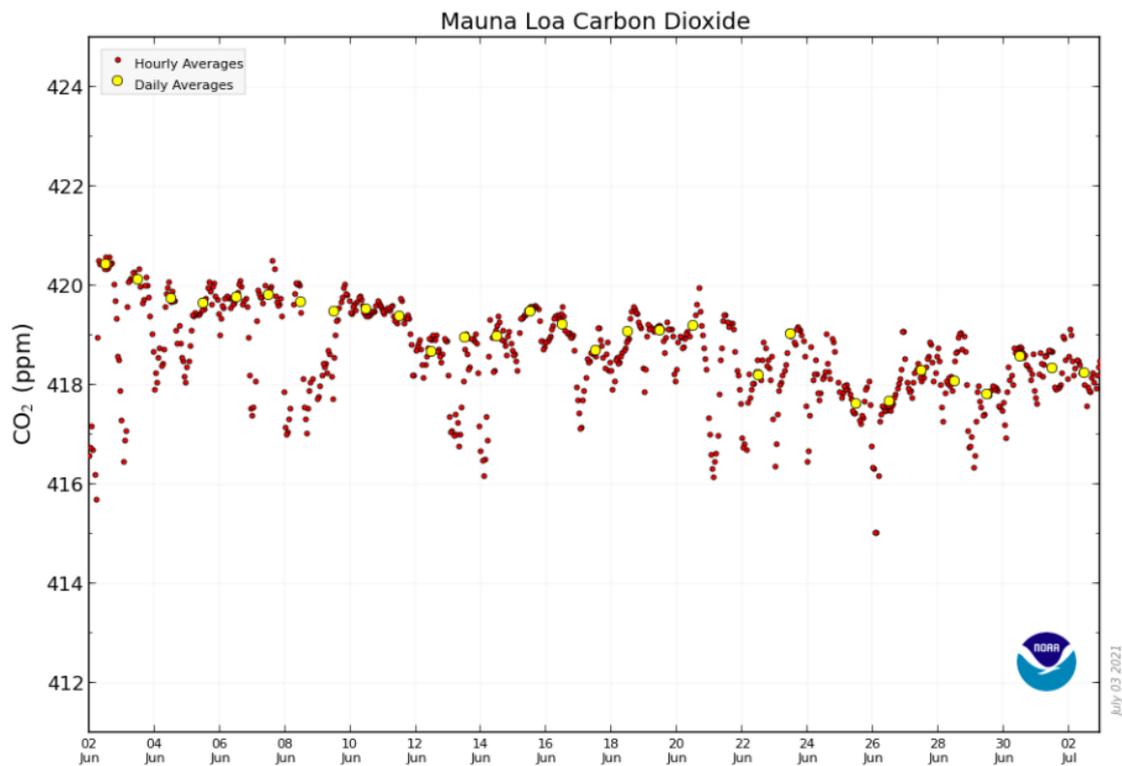


Figura 2. Valores de CO₂ de Mauna Loa, Hawaii durante los últimos 31 días.[3].

El papel de los océanos como sumideros de CO₂ es muy influyente, se estima que el 30% del CO₂ que los humanos emitimos a la atmósfera acaba en el océano, este lo captura y almacena de diversas formas, formando compuestos como el carbonato de calcio (CaCO₃), presente en las conchas y caparazones de crustáceos y otros animales como corales, reaccionando con el agua formando biomasa, disolviéndose formando carbonato y bicarbonato, aparte de absorber el CO₂ que este mismo produce de la fotosíntesis de las algas y otras especies marinas. Finalmente queda atrapado en las capas más profundas del océano donde queda enterrado [4].

Curiosamente un reciente estudio elaborado con datos de satélite de la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration), la NASA (National Aeronautics and Space Administration) y la ESA (Agencia Espacial Europea) ha corregido la información conocida hasta la fecha. Parece ser que los océanos absorben mucho más CO₂ de lo que antes se pensaba debido al cálculo sobre las profundidades y no en la superficie, donde tiene lugar el fenómeno y la temperatura es mayor, por lo que el océano captura cada año una media de 0,9 gigatoneladas más de las que se creía. Sin embargo, esto agrava el peligro que conlleva la acidificación de los océanos lo que produce una seria amenaza para los ecosistemas de estos poniendo en peligro la supervivencia de estos que a su vez están relacionados con los terrestres. Se calcula que casi la mitad del CO₂ generado por las actividades humanas en los últimos 200 años se ha incorporado a los océanos [4].

1.2. Alternativas para la reducción del CO₂ atmosférico

Hay varias formas de atajar el problema, por un lado, se pueden reducir las emisiones de CO₂ produciendo energía limpia de fuentes renovables y no renovables y mejorando la producción de energía.

La otra forma de reducir el CO₂ es quitando el que ya existe, almacenándolo o secuestrándolo en pozos petrolíferos, yacimientos o acuíferos. Sin embargo, aunque es una tecnología madura y en 2019 se capturaron cerca de 100 millones de toneladas de CO₂, la única aplicación significativa en la captura del CO₂ a un nivel industrial es a través de la recuperación mejorada de petróleo, en la que se inyecta vapor o CO₂ para recuperar el contenido del yacimiento como gas o petróleo y para restaurar la presión. También se invierte en investigaciones para utilizarlo como materia prima para producir compuestos útiles para la industria [2].

En cuanto a la alternativa de usar el CO₂ como materia prima, hay que tener en cuenta que hacer reaccionar el CO₂ es costoso debido a su alta estabilidad termodinámica y en su reducción y oxidación es preciso utilizar catalizadores altamente reactivos y, en general, condiciones de presión y temperatura moderadas [5]. Por ello, en este trabajo se estudia el uso del CO₂ con catalizadores y reductores metálicos a distintas temperaturas para investigar el potencial del CO₂ como materia prima.

2. Objetivos

El objetivo de este trabajo es optimizar el proceso de conversión hidrotermal de CO₂ capturado como bicarbonato (NaHCO₃). Para ello, se estudia el comportamiento de distintos catalizadores, concretamente Cu, Ni, Fe₂O₃, Fe₃O₄ y Pd/C y reductores, específicamente Zn, Al y Fe para ver cuál de ellos produce un mayor rendimiento de ácido fórmico. Estos resultados podrían conllevar una potencial implantación industrial de un sistema integrado de captura y conversión de CO₂ en medio hidrotermal discontinuo.

Para llevar a cabo este objetivo se realizarán los siguientes puntos:

- Determinación de la combinación óptima de reductor y catalizador
- Determinación de la temperatura óptima de reacción
- Balances de materia y energía a las condiciones óptimas de reacción

3. Estado del arte

3.1. Reacciones con CO₂

En las últimas décadas las investigaciones se han centrado en diversos métodos, como son, las reacciones fotoquímicas, las reacciones de hidrogenación y las reacciones electroquímicas.

3.1.1. Reacciones fotoquímicas y electroquímicas

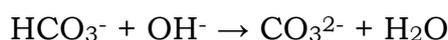
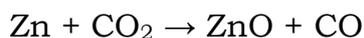
Los catalizadores pueden reducir la estabilidad química del CO₂ a través de las diferentes vías de reacción, como la fotoquímica y la electroquímica.

Vía fotoquímica. Un ejemplo de catalizador es el TiO₂ que es interesante por su capacidad de reducir el CO₂. Este material se puede modificar con materiales de diferentes fotosensibilidades, además de doparlo con compuestos inorgánicos y orgánicos. El proceso de la fotorreducción es similar al de los semiconductores con el aporte de energía a través de luz solar [6].

La reacción que se produce por fotorreducción, que más nos puede interesar junto a la descomposición del agua, es:



Vía electroquímica. Los cristales de Zn por su estabilidad y porosidad han demostrado ser perfectos para la electroreducción del CO₂ pues muestra una selectividad del 90% para el CO estable durante más de 18h. Las reacciones serían las siguientes:



Las dos últimas reacciones van limitadas por el proceso difusivo [7].

Respecto a la vía electroquímica se busca el mayor rendimiento de productos químicos de utilidad a través del diseño de catalizadores para obtener más diversidad de productos de los cuales, los más simples son el monóxido de carbono (CO) y el ácido fórmico (HCOOH) siendo el resto moléculas más complejas con cadenas de 2 a 3 carbonos [2].

Por la vía fotoquímica existen varios estudios que tratan de obtener de una manera ecológica la separación de la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno usando rayos ultravioleta o visible, de manera que se pueda producir hidrógeno para combustible. [2].

3.1.2. Reacciones de hidrogenación

Dos ejemplos del proceso de hidrogenación serían los siguiente:



En el primero se produce la síntesis de metanol mediante hidrogenación de dióxido de carbono y en el segundo se reduce CO₂ a CO [8].

Respecto a la vía por hidrogenación, en 2019 se usaron nanopartículas de plata sobre soportes de sílice para obtener metanoato de metilo (HCOO-CH₃) en presencia de metanol

a alta presión, se demostró que, a mayor acidez de Lewis, mayor es la eficacia de estos catalizadores siendo hasta de 16,5 g de metanoato de metilo por cada g de H para un catalizador de Ag/ZrO₂, 25 veces mayor que con Ag/SiO₂. El metanoato de metilo es un intermedio termodinámicamente inestable del ácido fórmico a través de hidrólisis que se suele usar como agente expansor de espumas y fumigante agrícola [9].

Las reacciones de hidrogenación implican el uso de H₂ gas. El hidrogeno es el compuesto más simple y más abundante de todo el universo. Se encuentra como gas H₂ en las estrellas y planetas gaseosos, en nuestra atmosfera, forma parte de multitud de compuestos y la mayor parte de los compuestos orgánicos. Es un compuesto incoloro, inodoro, inflamable y no tóxico. También existe el hidrógeno verde, es decir, hidrógeno generado a partir de fuentes renovables, cuyo objetivo sería sustituir el combustible en los sistemas difíciles de electrificar como la industria, el transporte o la edificación, pero aún no es una tecnología madura, si bien, tiene ventajas medioambientales [10].

El almacenamiento de hidrógeno conlleva un alto coste para mantener las condiciones de presión y temperatura, junto con los materiales que lo resistan y los posibles productos químicos. Asimismo, existe un riesgo asociado a su manipulación en esas condiciones, lo que puede llevar a provocar incendios y explosiones. En estas circunstancias, trabajar con un medio hidrotermal es una gran ventaja porque se evitan todos estos problemas cuando el hidrógeno se genera in situ a partir del agua. Además, el desarrollo de alternativas baratas como el ácido fórmico puede ser la esperanza de una energía limpia y eficiente que deje atrás las fuentes no renovables porque el ácido fórmico puede ser un vector de almacenamiento de hidrógeno [11].

Los catalizadores se pueden dopar para cambiar sus propiedades, existen muchos estudios para reacciones de hidrogenación que resultan beneficiosos. El dopado simultáneo de átomos de nitrógeno y metales alcalinos proporciona un medio prometedor para la fijación de CO₂ y el diseño de catalizadores de carbono con soporte metálico [12].

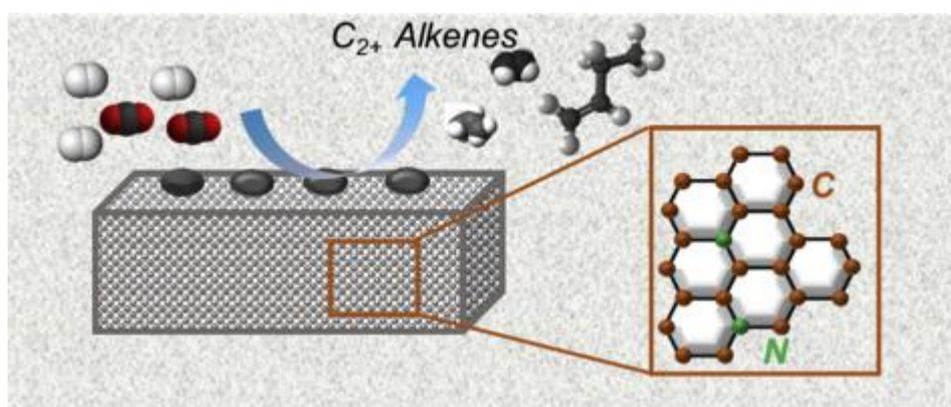


Figura 3. Representación de la influencia del nitrógeno con metales alcalinos en la selectividad [12].

Para obtener una alta selectividad de olefinas ligeras, se suelen introducir promotores de Mn para ajustar la selectividad de las olefinas por los catalizadores basados en Fe entre las parafinas y las olefinas.

Por lo tanto, la adición de Mn como promotor empeora la hidrogenación de intermedios a partir de CO₂ según su cantidad. Si se aumenta de 0,5% a 10,0% el contenido de Mn, la selectividad de olefinas ligeras disminuye de 38,73% a 30,58% y la relación de olefina a parafina disminuye de 4,97 a 3,56. La relación de superficie de Mn/Fe y Na/Fe es mucho más alta que la relación de impregnación, lo que confirma el enriquecimiento de la superficie de los promotores de Mn y Na. Resulta que los óxidos de hierro se transforman en carburos de hierro a granel y oligoméricos (Fe_xO_y) en la superficie después de la reacción. El aumento del contenido de promotores de Mn del 0,5% al 3,0% también aumenta la capacidad de adsorción de H₂ en la superficie de los carburos de hierro, lo que posiblemente se asocia con la hidrogenación de intermedios y conduce a una disminución de la proporción de olefinas a parafinas que van de 2 a 4 carbonos [12]

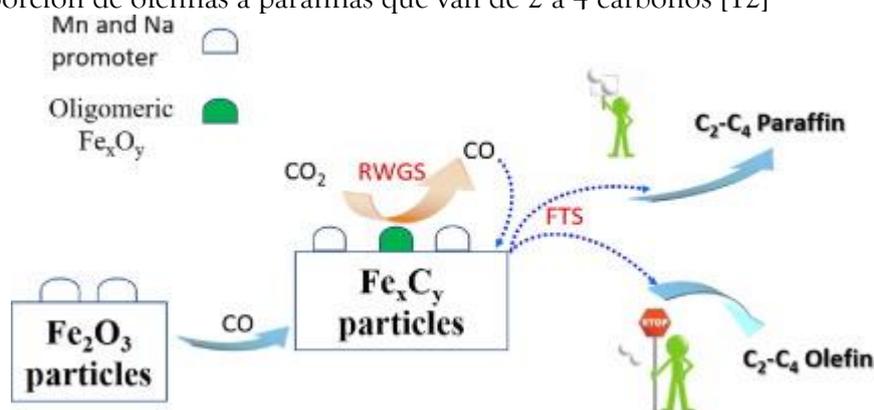


Figura 4. Uso de Mn y Na como promotores en la hidrogenación [12].

3.1.3. Reacciones en medio hidrotermal

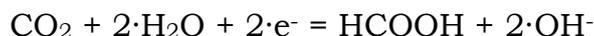
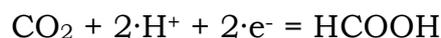
Un medio hidrotermal no es más que agua a una temperatura alta similar a la que nos encontramos de manera natural en las grietas oceánicas del fondo marino. En nuestro caso, como queremos reducir el CO₂ necesitamos transportar un reductor y un oxidante de manera estable y segura en la que el medio hidrotermal es una gran ventaja, ya que, pueden provenir de la propia agua. En estos experimentos se usó hidrógeno como reductor y oxígeno como oxidante, el poseer agua líquida hace fácil el transporte y acceso a oxígeno y sobre todo a hidrógeno que, de otra forma, sería difícil de manejar y transportar, corriendo el riesgo de incendios y explosiones. De esta forma la reacción ocurre esquivando todos estos problemas y los compuestos se suministran de forma segura y barata a través de la siguiente reacción:



Este interés en las grietas oceánicas surge del origen de la vida, pues una de estas hipótesis cuenta como a partir de determinadas sustancias, el CO₂, disuelto en el agua daba lugar a compuestos orgánicos más complejos con altas temperaturas y presiones. Por lo que se intentan replicar las condiciones usando materiales del sustrato marino usados como catalizadores.

Un ejemplo del uso del medio hidrotermal como de donador de hidrógeno, es el caso de las células electroquímicas donde juega el papel de proveedor de hidrógeno para convertir el CO₂ en ácido fórmico [2]. Sobre esto hay una gran cantidad de trabajos de investigación

relacionados con la utilización del CO₂ y la reducción catalítica. La reacción de obtención de ácido fórmico a partir de CO₂ y un medio alcalino son las siguientes:



Y no solo es el transporte de hidrógeno, al ser el medio para la conversión de CO₂ en ácido fórmico también es útil a la industria como los “Direct formic acid fuel cells” (DFAFCs) pues tiene la ventaja de ser una forma líquida de transportar y almacenar tanto H₂ como CO₂ y en especial el hidrógeno se puede utilizar como combustible de vehículos, por ejemplo [2].

3.2. Fuente Hidrotermal

En la naturaleza, la gran mayoría de depósitos minerales metálicos están de una u otra forma ligados a procesos hidrotermales. Estos procesos provienen de fuentes o respiraderos hidrotermales que consisten en grietas en el fondo marino o en zonas que son volcánicamente activas donde la separación entre el magma y la superficie es fina, como son, las fuentes hidrotermales subacuáticas, aguas termales, fumarolas y los géiseres, estos dos últimos emiten agua a tanta temperatura que forman columnas de humo, si son negras, son ricas en hierro y azufre y si son blancas contienen bario, calcio y sílice, además de estar a menor temperatura que las negras. Estas fuentes participan en el equilibrio bioquímico de los océanos regulando su composición y aportando nutrientes y minerales. Estos productos químicos y precipitados metálicos como sulfuro de hidrógeno, hidrógeno gaseoso y otros son excelentes fuentes de energía que forman la base de la cadena alimenticia de arquetas quimiosintéticas que a la vez alimentan a otros organismos.

Los respiraderos marinos se descubrieron hace solo 50 años y solo se conoce menos de un 1% del fondo marino, por lo que su distribución y composición sigue siendo muy desconocida [13].

3.3. El origen de la vida

Las teorías sobre el origen de la vida son la base del desarrollo de moléculas complejas de carbono a partir de otras más simples y unas condiciones y un medio concretos. Hoy en día no se conoce con seguridad todos los detalles, sin embargo, existen varias teorías que nos pueden ser muy útiles. Hasta hace unos 4560 millones de años, en la Tierra no había agua líquida, estas moléculas estaban presentes en estado gaseoso por lo que fue necesario que el planeta se enfriase lo suficiente para que la cantidad suficiente cambiase de estado. Durante el proceso todas estas moléculas se fueron repartiendo en función de la densidad, las más ligeras al exterior, es decir, hacia la atmosfera como las moléculas de CO₂ y H₂O posteriormente varios procesos se desarrollaron simultáneamente, uno de ellos es la formación de microambientes que permitieron formar las que serían las primeras moléculas orgánicas que construirían la vida. Los procesos de transporte global y local permitieron reunir y juntar los compuestos formados en cada microclima, una vez juntos los minerales

de estas fuentes hidrotermales actuaron de catalizadores dando lugar a lo que sería la vida y su futuro metabolismo [14].

A lo largo de los años se han realizado muchos experimentos que demuestran que se pueden sintetizar aminoácidos, que serían las partes de las proteínas que formarían a los seres vivos a través de moléculas más simples, unos de los más famosos son los de S.L. Miller en 1953 que demostró que haciendo pasar un gas formado por metano, hidrógeno y amoníaco con agua líquida, por una corriente eléctrica se formaban aminoácidos que condensaban en la fase líquida de los aldehídos y el ácido cianhídrico formado por las descargas eléctricas.

Otro famoso experimento es la formación de adenina a partir de ácido cianhídrico en presencia de hidróxido amónico. Consiste en un proceso de polimerización progresiva de cinco moléculas de ácido cianhídrico catalizadas por una base, NaH_4OH . Lo curioso de esto es que, el cianuro de hidrógeno, una de las sustancias más tóxicas para los seres vivos actuales haya sido la precursora de una de las moléculas esenciales para la vida. El resto de aminoácidos y los ácidos nucleicos se pueden producir por procesos similares nucleicos. Después de haber logrado la síntesis de todas ellas, los monómeros esenciales como la ribosa, nucleótidos y lípidos no tardó demasiado. Por lo tanto, queda demostrado que a partir de 10 moléculas pueden obtenerse en el laboratorio todos los monómeros bioquímicos fundamentales [15].

Todos estos ejemplos tratan de simular la atmosfera primitiva. Sin embargo, también hay teorías sobre el origen de la vida en el que se parte de un medio hidrotermal, como es el caso de este trabajo. Por ejemplo, los respiraderos oceánicos, donde el CO_2 producido reacciona a altas temperaturas y presiones con los minerales presentes en el fondo marino, lo que da lugar a moléculas orgánicas más complejas.

Hay evidencias que apuntan a que los respiraderos hidrotermales pudieron participar en el desarrollo de la vida en el planeta, pues frente a los cataclismos y las inestabilidades climáticas, estos respiraderos suponen un hábitat constante protegido de todas aquellas condiciones que hacían la superficie terrestre inhóspita, como la caída de asteroides o radiaciones. También destaca la presencia de los cofactores metálicos, imprescindibles para las enzimas esenciales, que se encuentran en grandes cantidades cerca de las fuentes hidrotermales. Pues estos minerales actúan como catalizadores, en ausencia de enzimas, para fijar el carbono y formar moléculas orgánicas. Unos gradientes térmicos de 50 a 100 °C y unas chimeneas hidrotermales porosas imparten las condiciones para la polimerización de moléculas como las membranas celulares y el ADN a través de muchas reacciones simultáneas en cámaras separadas.

Por lo tanto, el papel de la luz solar puede que no fuese imprescindible en el desarrollo de la vida, dependiendo más de la actividad geológica de este. Incluso debido al descubrimiento del campo hidrotermal de la Ciudad Perdida en la Cordillera del

Atlántico Medio, casualmente descubierto en 2000, plantea que el origen de la vida pudiese darse incluso sin actividad geológica adicional, solo se necesitaría un poco de agua líquida y un tipo de roca que está presente en prácticamente todos los cuerpos rocosos de nuestro sistema solar. Siendo la vida una consecuencia de procesos geoquímicos y geológicos globales [13].

Un ejemplo con medios hidrotermales es la monitorización del olivino, una roca ígnea característica del fondo oceánico de San Carlos (Arizona) y una cantidad de CO₂ rico en NaCl a 300°C y 500 bar en un reactor discontinuo. En dichos experimentos, el objetivo era determinar la cantidad de hidrógeno y metano que se producían y la capacidad de absorción de las rocas del fondo oceánico. No pudieron identificar con certeza la cantidad de metano formado en las condiciones experimentales utilizadas en ese estudio. En estos experimentos, se produjo hidrógeno y el ácido carbónico disminuyó de 65 a 9 mmol/kg. El H₂ alcanzó una concentración de aproximadamente 39 mmol/kg durante 2736 h, la cual es mucho menor que si no hubiese NaCl. Es decir, que, debido a la oxidación de estas rocas ricas en hierro y magnesio en el medio hidrotermal, se libera hidrógeno al reaccionar con la olivina. Por debajo de los 300°C es posible que no se genere hidrógeno porque se formarían carbonatos que contienen Mg. Otros experimentos relatan la importancia del transporte CO₂ mediante carbonatos de Mg desde la superficie hasta el manto [16].

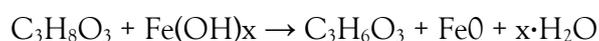
3.4. Reacciones hidrotermales de CO₂ a escala laboratorio

Inspiradas por la reacción del CO₂ en respiraderos oceánicos y su posible implicación en el origen de la vida se han llevado a cabo reacciones de reducción de CO₂ a escala de laboratorio. En ellas, más que reproducir las condiciones primitivas de los respiraderos oceánicos, de lo que se trata es de estudiar de manera sistemática la influencia de los distintos parámetros de la reacción en el rendimiento o conversión de CO₂, por ejemplo, el tipo de catalizador y/o reductor, la temperatura, el tiempo de reacción, etc...

De todos los catalizadores probados, el cobre (Cu) ha resultado ser el que produce los hidrocarburos más complejos sin embargo, tiene una mala selectividad requiriendo un elevado coste en separar todos estos y su purificación posterior [5].

La reducción de CO₂ para dar ácido fórmico con metales de valencia 0 como Fe, Mn, Zn, y Al ha demostrado tener un alto rendimiento: 80% para el ácido fórmico. El metal oxidado se puede recuperar con glicerina, la cual produce ácido láctico. La reacción de formación del ácido fórmico es exotérmica y el CO₂ se suministra en forma de bicarbonato [17].

La reacción del Fe con la glicerina sería:



La mayor cantidad de experimentos de reducción de CO₂ en forma de bicarbonato en condiciones hidrotermales se produce con el Fe aunque se obtienen mejores rendimientos

con Mn, Zn y Al. En estos casos, hidrógeno se produce con o en ausencia de CO₂ con 300°C y 2h, asumiendo que, Fe es oxidado en Fe₃O₄, Zn a ZnO y Al a AlO (OH) [17].

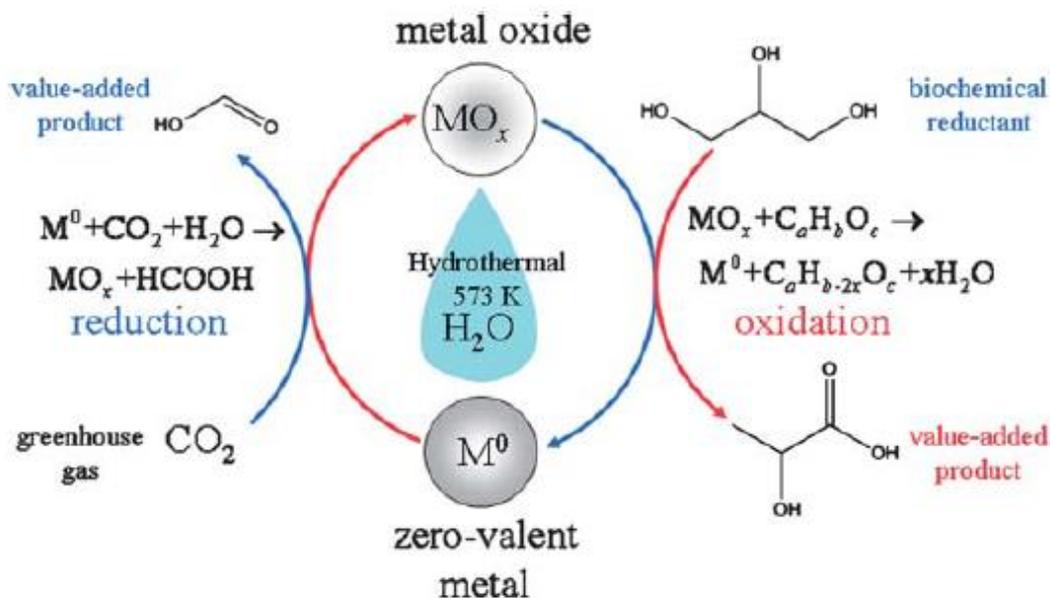


Figura 5. Reducción del CO₂ con metales monovalentes [17].

En la figura 5 se reduce CO₂ bajo condiciones hidrotérmicas con metales de valencia 0, los cuales, producen ácido fórmico e hidrógeno, el metal se oxida y la glicerina inicial forma ácido láctico. El proceso tiene dos etapas, siendo la primera la oxidación del metal y la segunda la recuperación del metal con valencia 0 usando el compuesto orgánico como reductor, en este caso, es la glicerina. La energía necesaria para poner en marcha el ciclo viene dada por la energía solar, siendo la reacción general la siguiente:



Las eficiencias de los metales para la producción de ácido fórmico, definido como la relación entre moles de ácido/moles de metal eran Al>Zn>>Mn>Fe.

Teóricamente, el ácido fórmico producido por la reducción de CO₂ podría usarse para alimentar celdas de combustible, mientras que los ácidos lácticos se formaron en la etapa de regeneración de metales podría usarse para fabricar biopolímeros [17].

La química hidrotérmica ha jugado un papel importante en vía Fischer-Tropsch-, Strecker - Sabatier- y otros mecanismos y es esencial para promover la circulación del carbono en toda la Tierra. Por ejemplo, la reducción-oxidación geoquímica (redox) se acopla en el manto y en respiraderos hidrotérmicos vía el H₂ - CO₂ pareja redox, proporciona el entorno necesario para los hidrocarburos a-biogénicos, es decir, los que no se sintetizarían de forma natural por seres vivos [17].

Otros productos que se pueden obtener en las mismas condiciones son el metano, como aparece descrito en un estudio, en el cual, las condiciones hidrotérmicas son suaves, de entre 80 °C y 200 °C con un periodo de entre 5 a 200h con nanopartículas de hierro [18].

También se obtiene metanol a partir de Al como reductor y Cu como catalizador [19].

Se ha demostrado que los catalizadores de Fe con base de carbono funcionan bien para la hidrogenación del CO₂. Sin embargo, estos pueden mejorarse con modificadores como la etilendiamina, que logra aumentar la dispersión de los sitios activos, mejora las propiedades del soporte y con la incorporación adicional de K alcalino, la selectividad de hidrocarburos pesados, es decir, con cadenas de más de 5 átomos de carbono, aumenta desde un 14,8% a un 39,8%.

3.5. Usos del CO₂

Aplicaciones:

El CO₂ se usa en determinados procesos industriales en los que puede sustituir disolventes tóxicos, que sean más difíciles de manejar o que dejan trazas residuales en los compuestos con los que interactúan.

Cada vez surgen muchas más, por a la necesidad de buscar una utilidad para este exceso de dióxido de carbono atmosférico, como por ejemplo, se usa como refrigerante, combustible, aparece en las bebidas carbonatadas, descafeinar el café, eliminar la grasa del cacao, quitar los pesticidas del arroz, obtener aceites y esencias destinadas a la cosmética o farmacia, etc [20].

Sin embargo, según Javier Alonso, presidente de la Plataforma Tecnológica Española del CO₂ (PTE-CO₂) "La demanda mundial actual y previsible para el CO₂ en usos se sitúa en varios órdenes de magnitud por debajo del nivel de emisiones antropológicas que se producen" [20].

A parte de su uso como materia prima, hay muchos proyectos destinados a encontrar otros usos para el CO₂ que sean de utilidad para la industria como sustituir disolventes como el hexano, compuesto que además procede del petróleo. CO₂ Funnels, Sigma y los Cenit VIDA, Sost-CO₂ y BioSOS son solo algunos de los nombres de varios proyectos de investigación destinados a encontrar usos comerciales del CO₂. La Unión europea también está muy implicada tanto en compromisos políticos como en I+D+I para ampliar los usos del gas. Otras empresas pueden ser Iberdrola Ingeniería implicada en varios proyectos como son VIDA, Sost-CO₂ y Sigma, este último trata de separar gases atmosféricos con técnicas de magnetismo que se pueden aprovechar para la captura del CO₂ [20].

3.6. Ácido fórmico

El ácido fórmico (HCOOH) es el principal producto que vamos a obtener con el proceso hidrotermal. Es el ácido carboxílico más simple, en la naturaleza aparece como un líquido de olor fuerte y penetrante, el cual es producido por algunas abejas, ortigas y por algunas hormigas de donde viene el nombre, *fórmica*, que es hormiga en latín [21].

Su uso industrial es diverso:

3.6) ESTADO DEL ARTE. ÁCIDO FÓRMICO

- Se usa como antibacteriano y conservante en la alimentación de ganado, previendo problemas intestinales, se puede rociar en el heno para retrasar determinados procesos de descomposición.
- Aditivos y pinturas.
- Se usa en la industria avícola para matar a la bacteria *Escherichia Coli*, causante de problemas digestivos por ingerir comida en mal estado.
- Se usa para acabar con los ácaros *Varroa*, estos producen la Varroosis, que es, en la actualidad, la enfermedad de distribución mundial que más daños ocasiona a la apicultura.
- Prevenir problemas intestinales, se está investigando usar ácido fórmico para reemplazar los antibióticos incluidos en el alimento.
- Se usa también en lugar de ácidos minerales para productos de limpieza.
- Para limpiar el acero.
- Para el tratamiento de textiles y para desgrasar el pelo del cuero, broncear y teñir.
- Se está estudiando el uso del ácido fórmico en la fabricación de papel. El producido en china tiene sulfito, el cual, se trata de sustituir por ácido fórmico.
- Disolvente para perfumes, la fabricación de lacas, vidrio, plastificantes de resina vinílica y ésteres de formiato para dar sabor y fragancia.
- Coagulante en la producción de caucho.
- Es el intermedio de muchos otros productos químicos, como medicinas, cosméticos, detergentes y desinfectantes.

La demanda global era de 100000 t/año en 1980 y con el paso de los años la capacidad ascendió hasta 950000 t/año en 2014 y su demanda seguirá creciendo debido a los avances tecnológicos como las células de combustible y energía renovable. Los analistas del mercado predicen que tendrá un crecimiento del 4,94% hasta el año 2027 [21].

Las reacciones habituales para obtener ácido fórmico en la industria se muestran en la figura 6.

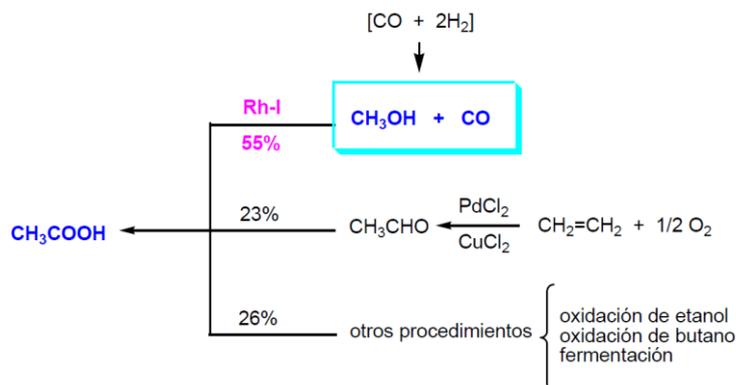


Figura 6. Reacciones del ácido acético a nivel industrial [22].

4. Teoría

4.1. Lecho fluidizado

El fenómeno de fluidización consiste en modificar el comportamiento de un sólido en forma de partículas o arena mediante un flujo para que este adquiera las propiedades de un fluido. El movimiento de los sólidos producido por el flujo sin que sean arrastrados por él provoca que el sólido cambie de propiedades, como, por ejemplo, una mayor conductividad térmica. Cuando una partícula está fluidizada, ésta se encuentra en equilibrio entre la fuerza de arrastre y el peso de la misma.

En nuestro caso la propiedad que nos interesa es la mejor transmisión de calor por el lecho, que regularemos con el flujo de aire.

Sin embargo, como hablamos de un lecho de varias partículas, en este influyen factores como la esfericidad de las partículas Φ y la porosidad del lecho ε

En el momento en el que la fuerza de arrastre y el peso se igualan hablamos de una velocidad mínima de fluidización U_{mf}

Ergun (1952) propuso una ecuación para establecer el comportamiento del lecho fluidizado por la dificultad que entraña relacionar el diámetro de las partículas con la velocidad, que posteriormente, se relacionó con la densidad del fluido y la porosidad del lecho quedando de la siguiente forma:

$$ec 1. \quad Ga = \frac{d_p^3 \cdot g \cdot \rho (\rho_s - \rho)}{\mu^2} = 150 \frac{(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3} \cdot Re_{mf} + \frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^2} Re_{mf}^2$$

$$ec 2. \quad Re_{mf} = \frac{d_p \cdot u_{mf} \cdot \rho}{\mu}$$

Donde el primer miembro de la ecuación 1 corresponde a la contribución de las características de un flujo laminar y el segundo a la contribución del flujo turbulento, sin embargo, siempre hay que calcular los dos términos.

Ga es el número adimensional llamado Galileo o Arquímedes dependiendo de la fuente bibliográfica.

ϕ representa la esfericidad de las partículas (toma valor entre 0 y 1, correspondiendo el valor de 1 a esfera perfecta) y ε la porosidad del lecho, que se define como el volumen ocupado por aire entre el volumen total, expresado en tanto por uno [23]

Wen y Yu (1966) sugieren una forma simplificada de la ecuación de Ergun cuando se cumple:

$$ec 3. \quad \frac{1}{\phi \cdot \varepsilon_{mf}^3} \cong 14 \quad y \quad \frac{(1 - \varepsilon_{mf})}{\phi^2 \cdot \varepsilon_{mf}^3} \cong 11$$

Entonces, la ecuación de Ergun en términos del número del Galileo y de Reynolds puede simplificarse como:

$$Re_{mf} = \sqrt{C_1^2 + C_2 \cdot Ga} - C_1$$

Por lo tanto, la ecuación de Ergun se puede simplificar dependiendo del Re y del Ga junto a dos constantes C1 y C2 que se encuentran tabuladas [24]:

Tabla 1: Valores de C₁ y C₂ según diversos autores

Referencia	C ₁	C ₂
Wen y Yu (1966)	33.7	0.0408
Richardson (1971)	25.7	0.0365
Saxena y Vogel (1977)	25.3	0.0571
Babu et al. (1978)	25.25	0.0651
Grace (1982)	27.2	0.0408
Chitester et al. (1984)	28.7	0.0494

Un lecho fluidizado se parece bastante a un fluido en ebullición, pudiendo hacer que un objeto poco denso pueda flotar cuando se intente sumergir en el lecho y mantiene un nivel constante similar a la superficie libre de un líquido, de manera que la superficie permanezca siempre horizontal, independientemente de que se incline el reactor. Además, si se conectan varios lechos y estos tienen distintas alturas, todos ellos se nivelarán dejando la misma altura en todos ellos en el momento que se conecten. Igualmente, se puede medir la presión entre dos puntos del lecho, la diferencia de presión será proporcional a la altura entre ambos. En la figura 7 se representa el comportamiento fluido de un lecho fluidizado.

a) Los objetos ligeros flotan sobre la superficie b) Las partículas fluyen formando un chorro a través de un agujero c) la superficie se mantiene horizontal al inclinar el lecho d) Al poner en contacto 2 lechos sus superficies libres se igualan e) La diferencia de presión entre 2 puntos es proporcional a la diferencia de altura.

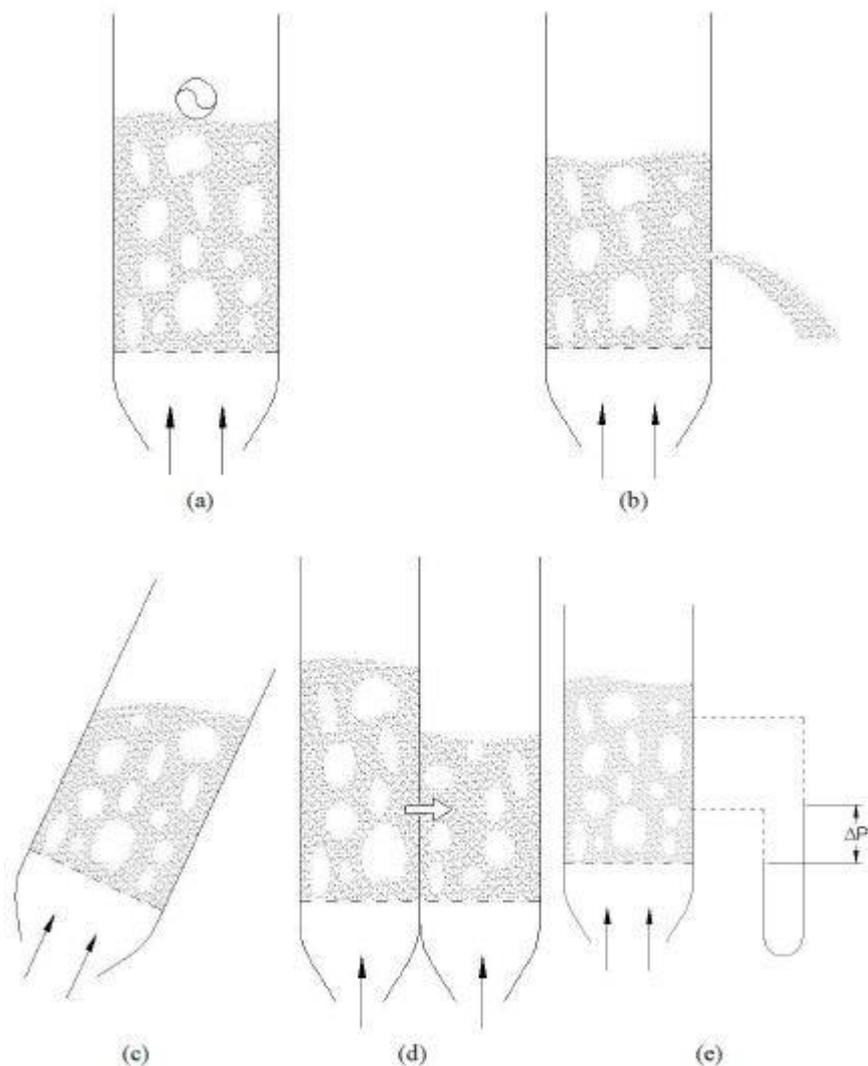


Figura 7. Comportamiento fluido de un lecho fluidizado.[24]

Una vez se llega a la velocidad mínima de fluidización, podemos aumentar la velocidad y de esta manera el lecho pasará por cuatro regímenes distintos:

- Lecho fijo, para $U < U_{mf}$
- Lecho fluidizado homogéneo, para $U_{mf} < U < U_{mb}$
- Lecho burbujeante, para $U_{mb} < U < U_t$
- Lecho turbulento, para $U > U_t$

Siendo U_t la velocidad en la que las partículas se ven arrastradas y U_{mb} la velocidad mínima de burbujeo, donde aparecen burbujas que van aumentando de tamaño al aumentar la velocidad, además dentro de cada régimen hay distintos niveles, pero dichos niveles caen fuera del ámbito de este estudio.

El proceso de fluidización lleva consigo un aumento de presión en el lecho, una vez que se supera la velocidad U_{mf} por lo tanto también irá subiendo el nivel del lecho. Una vez ha pasado el transitorio, la altura del lecho se puede calcular con la siguiente expresión:

$$\text{ec 4. } L \cdot (1 - \varepsilon) = L_{mf} \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) = \frac{V_p}{A}$$

$$\text{ec 5. } \varepsilon = 1 - \frac{\rho_l}{\rho_p} = 1 - (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot \frac{L_{mf}}{L}$$

Donde V_p es el volumen ocupado por las partículas, A la sección del lecho, ρ_l es la densidad de la fase primaria, ρ_p es la densidad de las partículas, ε_{mf} es la porosidad de mínima fluidización, L_{mf} es la altura del lecho en estado de mínima fluidización y L es la altura del lecho en un estado de fluidización superior al de mínima fluidización [23].

4.2. Absorción de CO₂ como bicarbonato

El proceso de absorción consiste en la disolución de un gas por parte de un líquido, generalmente se ve fomentado por las bajas temperaturas y las altas presiones, el CO₂ se absorbe en una disolución con NaOH y estos reaccionan dando lugar al bicarbonato. En nuestro caso, utilizaremos bicarbonato directamente como materia prima disuelta en agua. El bicarbonato de sodio NaHCO₃ es un sólido cristalino blanco soluble en agua, tiene un pH de 8 a 8,6 para 5 g NaHCO₃/100 g H₂O y una solubilidad para 1 atmósfera [25]:

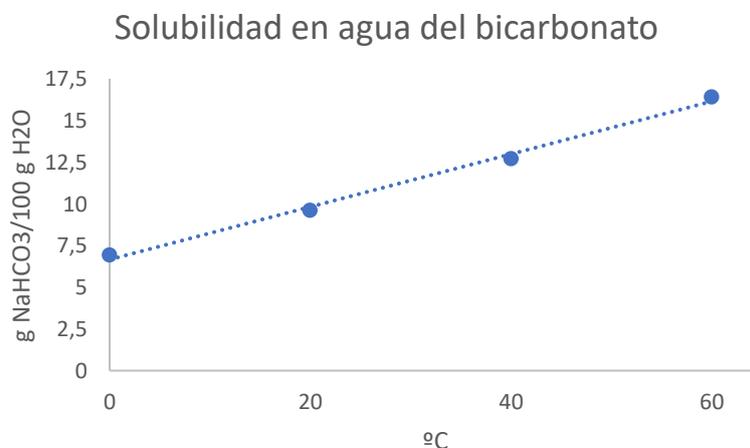


Figura 8. Solubilidad del NaHCO₃. Datos obtenidos de [25].

Se descompone a más de 65 °C por lo que se recomienda almacenarlo a menos de 40 °C, con un sabor alcalino parecido al del carbonato de sodio, este último se puede encontrar en la naturaleza de un mineral que se llama natrón o fabricarse. También está presente en el cuerpo humano, como producto de la respiración celular.

Generalmente, en el cuerpo humano se utiliza para mantener la neutralidad ácido-base, por lo que se puede tomar para aliviar la acidez estomacal (pirosis), sin embargo, dependiendo de la concentración puede generar un efecto rebote y aumentar la acidez.

En nuestro proceso, el CO₂ se desorbe a partir del bicarbonato.

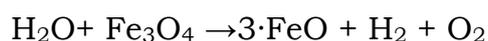
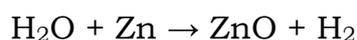
4.3. Reacciones redox

En este trabajo se probaron distintos reductores metálicos con el fin de obtener H₂ del agua y que este reaccione posteriormente con el CO₂. Las reacciones en las que ocurre una reducción y oxidación de los compuestos se llaman reacciones redox, estos procesos ocurren siempre en pareja, al reducir un compuesto, este se oxida y viceversa. La oxidación consiste en la cesión de electrones por parte del átomo, en general el nombre proviene de que la gran mayoría de oxidaciones ocurren con un aporte de oxígeno a la molécula y del mismo modo, la adquisición de dichos electrones produce la reducción del átomo, cuyo nombre proviene del hecho que, al poseer más electrones, estos modifican su atracción hacia el núcleo, acercándose más y reduciendo el tamaño del átomo.

La capacidad de un átomo de reducirse u oxidarse viene dada por el estado de oxidación o valencia, que sería la cantidad de electrones que un átomo puede adquirir o aceptar, también se puede entender como la carga que tendría si estuviese con todos sus enlaces iónicos saturados. Los elementos neutros tendrían un valor de 0, al reducirse se aumenta la carga negativa, luego el estado de oxidación baja y al contrario con la oxidación.

Algunos elementos químicos pueden oxidarse y reducirse a la vez. A estos elementos se les llaman anfóteros y el proceso en el cual sucede esto se denomina anfoterización [26].

Estos son algunos ejemplos de las reacciones redox que se darán en nuestros experimentos:



En la tabla 2 se muestran los potenciales redox de distintas sustancias, de la cual, usaremos el Fe, Zn y Al como reductores.

Tabla 2. Potenciales redox. (Liceo agb, 2021)

Par redox	E°	Par redox	E°
$F_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2HF(aq)$	3.06	$2H_2SO_3 + 2H^+ + 4e \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	0.40
$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$	2.87	$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	0.36
$O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2.07	$VO^{2+} + 2H^+ + e \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	0.36
$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2.01	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	0.34
$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$	1.82	$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	0.28
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.77	$IO_3^- + 3H_2O + 6e \rightleftharpoons I^- + 6OH^-$	0.26
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1.70	$AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	0.22
$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$	1.69	$HgBr_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Hg + 4Br^-$	0.21
$Au^+ + e \rightleftharpoons Au$	1.68	$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$	0.15
$HClO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons HClO + H_2O$	1.64	$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0.15
$HClO + H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2 + H_2O$	1.63	$S + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2S$	0.14
$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1.61	$CuCl + e \rightleftharpoons Cu + Cl^-$	0.14
$Bi_2O_4 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons 2BiO^+ + 2H_2O$	1.59	$AgBr + e \rightleftharpoons Ag + Br^-$	0.10
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2 + 3H_2O$	1.52	$S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	0.08
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51	$CuBr + e \rightleftharpoons Cu + Br^-$	0.03
$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1.46	$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	0.00
$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1.36	$HgI_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Hg + 4I^-$	-0.04
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0.13
$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5OH^-$	-0.13
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.23	$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	-0.14
$IO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$	1.20	$AgI + e \rightleftharpoons Ag + I^-$	-0.15
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons ClO_3^- + H_2O$	1.19	$CuI + e \rightleftharpoons Cu + I^-$	-0.19
$Br_2(aq) + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1.09	$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0.25
$Br_2(liq) + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1.07	$V^{3+} + e \rightleftharpoons V^{2+}$	-0.26
$Br_3^- + 2e \rightleftharpoons 3Br^-$	1.05	$PbCl_2 + 2e \rightleftharpoons Pb + 2Cl^-$	-0.27
$VO_2^+ + 2H^+ + e \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O$	1.00	$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	-0.28
$AuCl_4^- + 3e \rightleftharpoons Au + 4Cl^-$	1.00	$PbBr_2 + 2e \rightleftharpoons Pb + 2Br^-$	-0.28
$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	0.96	$PbSO_4 + 2e \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$	-0.36
$NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	0.94	$PbI_2 + 2e \rightleftharpoons Pb + 2I^-$	-0.37
$2Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	0.92	$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	-0.40
$AuBr_4^- + 3e \rightleftharpoons Au + 4Br^-$	0.87	$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0.41
$Cu^{2+} + I^- + e \rightleftharpoons CuI$	0.86	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0.44
$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	0.85	$2CO_2(g) + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2C_2O_4(aq)$	-0.49
$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	0.80	$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$	-0.74
$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg$	0.79	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0.76
$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0.77	$H_2O + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2 + OH^-$	-0.83
$PtCl_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Pt + 4Cl^-$	0.73	$Cr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cr$	-0.91
$Q + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2Q$	0.70	$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	-1.18
$O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$	0.68	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1.66
$PtBr_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Pt + 4Br^-$	0.58	$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	-2.37
$MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0.56	$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	-2.71
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons HAsO_2 + 2H_2O$	0.56	$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$	-2.87
$I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3I^-$	0.54	$Sr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sr$	-2.89
$I_2(s) + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	0.54	$Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba$	-2.90
$Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu$	0.52	$K^+ + e \rightleftharpoons K$	-2.93
$4H_2SO_3 + 4H^+ + 6e \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 6H_2O$	0.51	$Li^+ + e \rightleftharpoons Li$	-3.05

4.4. Reacciones Catalíticas

En la actualidad, el 60% de los productos químicos se sintetizan por procesos catalíticos, El 99% de la producción mundial de gasolina se realiza con crackeo catalítico y casi el 90% de los nuevos procesos químicos que surgen son catalíticos [28].

En este trabajo se utilizarán exclusivamente catalizadores metálicos. Los catalizadores son sustancias que no participan en la reacción, pero pueden actuar sobre ella, acelerándola, retardándola o inhibiéndola. Este proceso se llama catálisis, además, no afecta al equilibrio, únicamente este se alcanza con mayor o menor rapidez debido a que reduce o aumenta la energía de activación mínima necesaria para que se produzca la reacción (figura 9). Como no se ven afectados por la reacción, el catalizador se puede recuperar íntegramente después

4.4) TEORÍA. REACCIONES CATALÍTICAS

del proceso, sin embargo, su uso continuado puede tener consecuencias de envenenamiento por lo que pierden eficacia.

Los catalizadores pueden ser de distinta naturaleza; inorgánicos como los metales u orgánicos como las enzimas, encargadas de las reacciones químicas específicas del metabolismo de los seres vivos. Respecto a la fase en la que se encuentren tenemos la catálisis homogénea en la que la reacción y el catalizador están en la misma fase y heterogéneas donde se encuentran en fases distintas [29].

Respecto a estos dos grupos, aunque también hay catalizadores entre medias de uno y otro como los catalizadores homogéneos ligados a sólidos como los biocatalizadores, la más importante es la heterogénea. En el mercado, los catalizadores homogéneos solo representan de un 10% a un 15% del total. En nuestro caso usamos catalizadores heterogéneos porque estos son sólidos y los reactivos están en fase líquida o disueltos [28].

En la Tabla 3 se presentan las diferencias entre ambos tipos:

Tabla 3. Diferencias entre catálisis homogénea y heterogénea [28].

Catálisis Homogénea	Catálisis Heterogénea
Normalmente en fase Líquida	Sistema polifásico
Altas selectividades	Selectividades más bajas
Nº centros activos/unidad de V bajo	Nº centros activos/unidad de V elevado
Baja (re)actividad	Elevada (re)actividad
Trabajan a Temperaturas medias para preservar la función del catalizador	Temperatura de operación no esta limitada por el tipo de disolvente
Dificultad para separar el catalizador de los productos de reacción (misma fase)	Facilidad de separación de los productos al encontrarse éstos en una fase distinta al catalizador

Los catalizadores heterogéneos actúan en sus superficies, mediando centros activos en los que se facilita el encuentro e interacción de los reactivos, pero que después quedan libres para volver a usarse. Normalmente, si el catalizador es sólido, este tiene poros para maximizar la superficie activa o se usa triturado o en forma de polvo como es nuestro caso [29].

En los catalizadores homogéneos, la reacción ocurre en todo el medio y no es necesario acercarse en una dirección concreta como ocurre, por ejemplo, en los catalizadores heterogéneos sólidos por lo que surgen muchos más choques que dan lugar a mayor cantidad de reacciones exitosas. En los catalizadores homogéneos todo el medio que se encuentra en la misma fase, por lo tanto, una desventaja de estos es la dificultad a la hora de recuperarlos, por lo que, en los catalizadores heterogéneos, separarlos es mucho más sencillo, razón por la cual se usaron catalizadores heterogéneos en nuestros experimentos [28].

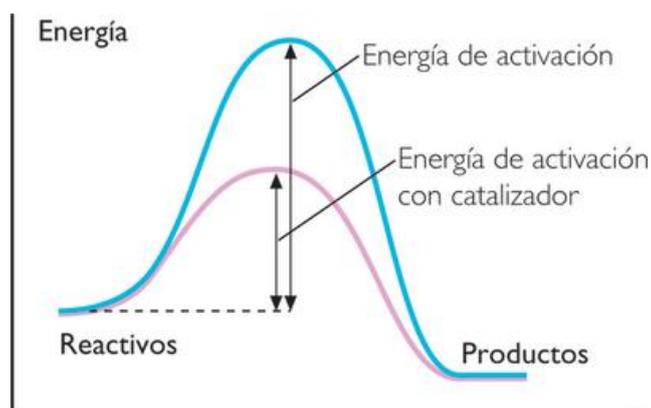


Figura 9. Influencia del catalizador en la energía de activación [28]

En general, la ventaja de los catalizadores es importantísima, pues, la necesidad de imponer unas condiciones de temperatura altas para que se den determinadas reacciones se minimiza de forma considerable a temperaturas mucho menores y por lo tanto más baratas. Además, como sucede en muchos procesos biológicos, muchas reacciones no existirían sin la presencia de determinadas enzimas o catalizadores [30].

5. Materiales y métodos

5.1. Reactivos

Para realizar nuestro experimento se han utilizado los siguientes compuestos:

Reductores:

- Zinc (Zn) polvo, <math><150\ \mu\text{m}</math>, 99,995% base de trazas de metales, de Sigma Aldrich
- Aluminio (Al) granular, <math><1\ \text{mm}</math>, 99,7% base de trazas de metales, de Panreac
- Hierro (Fe) (97%) $\geq 99\%$, reducido, polvo (fino) de Sigma Aldrich

Catalizadores:

- Cobre (Cu) polvo, <math><425\ \mu\text{m}</math>, 99,5% a base de trazas de metales, de Sigma Aldrich
- Níquel (Ni) polvo, <math><150\ \mu\text{m}</math>, 99,99% a base de trazas de metales, de Sigma Aldrich
- Oxido férrico (Fe_2O_3) polvo, <math><5\ \mu\text{m}</math>, $\geq 96\%$ de Panreac
- Oxido ferroso-férrico o magnetita (Fe_3O_4) nanopolvo, tamaño de partícula de 50-100 nm (SEM), 97% en base a trazas de metales, de Sigma Aldrich
- Paladio en carbono (Pd/C) extensión del etiquetado: 5 wt. % de carga (base seca), soporte de carbón activado de matriz, de Sigma Aldrich

Fuente de CO_2 : Disolución 0.5 M de NaHCO_3 (100%, de Cofarcas).

No se hizo ningún tratamiento previo con los reactivos.

5.2. Equipos

Todos los experimentos se hicieron en la instalación del departamento de alta presión.

5.2.1. Lecho

La planta consta de dos lechos de 1 m de alto que se pueden fluidizar por aire y calentar con tres resistencias dispuestas horizontalmente atravesando el lecho, todas ellas se controlan por un PLC donde se establece la consigna para que se mantenga a la temperatura deseada durante el proceso. La columna de agua mide la caída de presión de los lechos para saber si está fluidizado o no cuando llega a un nivel fijado. Sin embargo, este varía a medida que la arena se va saliendo con el tiempo. Para regular el flujo de aire que fluidiza los lechos se usan válvulas, teniendo una para cada lecho y otra general. El panel permite ver en todo momento las temperaturas de los lechos y de este modo actuar en el momento que hubiese un pico de temperaturas que el PLC no pudiese regular o que se saliese del rango de temperatura tolerable invalidando el experimento.

Los lechos constan de camisas de aluminio aisladas con lana de vidrio, por la base entra el aire de la soplante que reparte el flujo por toda la sección del lecho. Estos están soportados por tres patas y dentro de un habitáculo cuyas ventanas se pueden cerrar para mejorar el aislamiento y recoger mejor la arena que se pueda caer. El relleno, que es alúmina (Al_2O_3) en forma de polvo, ocupa alrededor de dos tercios del reactor para mejorar la transmisión de calor, pues los reactores deben de estar completamente cubiertos para empezar la reacción.

5.2.2. Reactores tubulares

Son de acero de un volumen de 9 mL y 16 cm de longitud con un peso de aproximadamente 234 g.

Para fabricar los reactores, primero se cortó el tubo con una longitud de 16 cm. El diámetro externo es de 0.5 pulgadas y el grosor de pared de 0.083 pulgadas. Este grosor fue seleccionado para asegurarse de que la pared de tubo es capaz de soportar las condiciones de presión y temperatura que se dan durante la reacción. Posteriormente se limaron los bordes y la parte del interior para que no quede rebaba, de forma que quedase lo más circular posible y que no sobresalga en ninguna dirección,

Una vez tenemos los tubos se colocan las piezas en la parte superior e inferior. En la parte inferior se coloca un tapón y en la superior una reducción terminada en un tapón de 0.25 pulgadas. Se seleccionó un menor diámetro, para este tapón, para poder abrir los reactores y que la salida de gas tras la reacción fuese de manera más controlada. La figura 10 muestra una foto de los reactores terminados.

A uno de los reactores se le colocó un termopar a dos tercios de la longitud de este.



Figura 10. Reactores

5.3. Método experimental

5.3.1. Procedimiento experimental

En primer lugar, se preparó una disolución 0.5 M de NaHCO_3 empleando agua MilliQ. Antes de realizar el experimento principal se estudió la zona óptima para colocar la cesta o malla dentro del lecho, midiendo las temperaturas con el termopar a distintas alturas durante un tiempo representativo, finalmente, se vio que, a 35 cm de la tapa, la temperatura era la mayor y más estable.

El procedimiento diario consiste en realizar entre cuatro y seis experimentos probando un reductor y un catalizador con todas las combinaciones posibles a 200, 250 y 300 °C junto con los reductores directamente y también solamente con la disolución 0.5 M de NaHCO_3 en ausencia de reductor y catalizador.

Primero se encendieron los lechos, haciendo pasar aire para que se fuesen calentando. Se comprobó que la seta de seguridad estuviese levantada (figura 11), que hubiese suficiente arena en el lecho y se cambiaron las consignas para imponer la temperatura de cada experimento comprobando que funcionase de un modo adecuado.

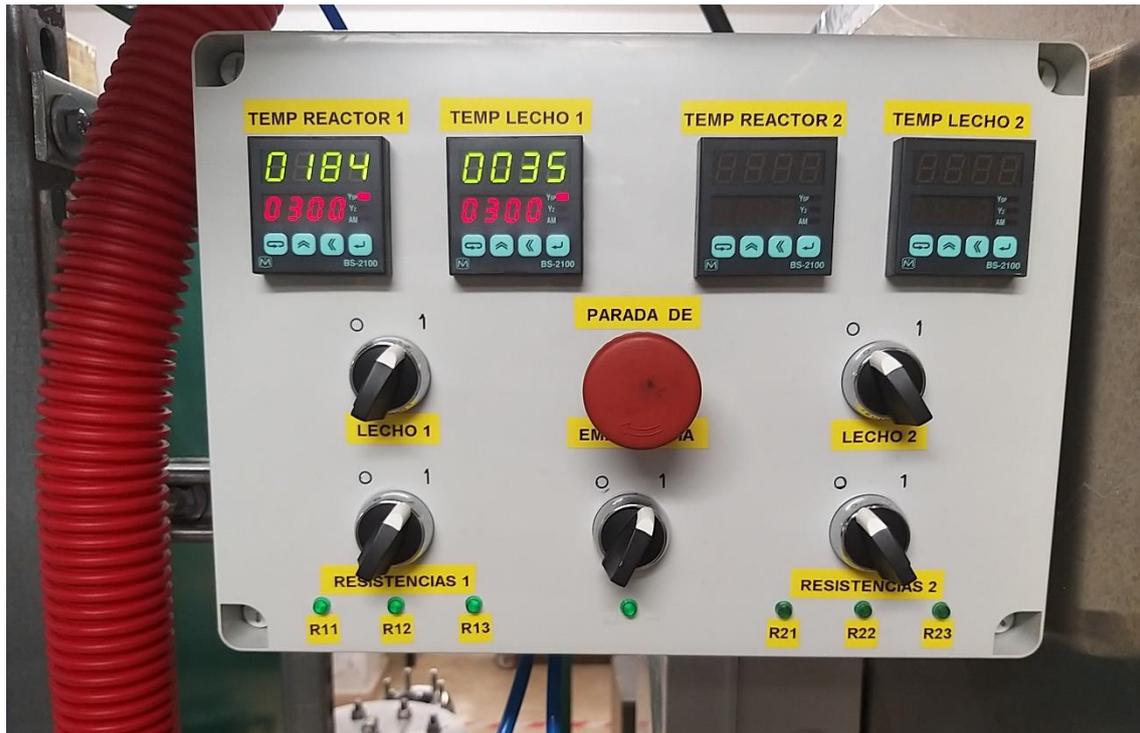


Figura 11. Panel

El flujo de aire se reguló con una válvula general y la del lecho (figura 12), en función de los posibles picos de temperatura y para enfriar las resistencias.

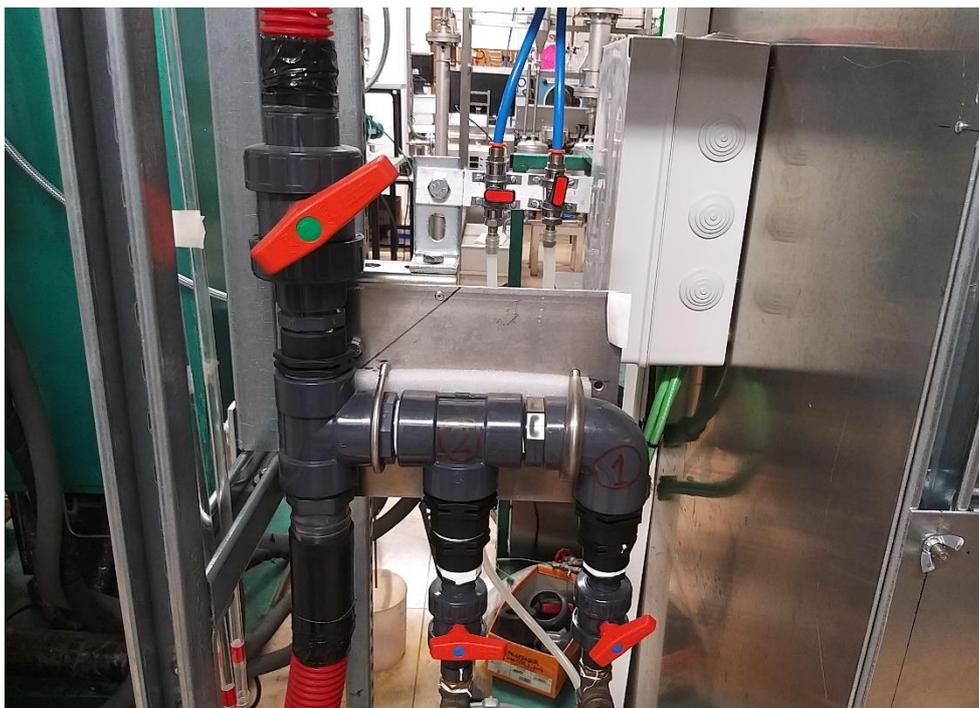


Figura 12. Válvulas manuales

Mientras el lecho se va calentando, se preparan los reactores donde se cerraron por la parte inferior a 70 N·m con una llave dinamométrica (figura 13), al igual que el resto de piezas

excepto las más pequeñas que se apretaron menos para que no se dañasen. Durante esta parte se comprobó la estanqueidad del reactores, así como los posibles restos que pudiesen contaminar el experimento.



Figura 13. Llave dinamométrica

Entre las roscas se colocaron tiras de cinta de cobre para alargar la vida de estas, después, se utilizó una balanza magnética de precisión para pesar la cantidad correcta de compuesto en cada reactor, se usó una relación mol reductor/ mol CO_2 de 5 y mol catalizador/ mol CO_2 de 2. En el caso del Pd/C se utilizaron 0,018 g, no cumpliéndose la relación establecida debido a su naturaleza porosa [32], Cada experimento se realizó por duplicado para asegurar la repetitividad de estos.

A continuación, se añadieron 3,6 mL de disolución de bicarbonato 0,5 M con una pipeta automática en cada reactor. Después se cerraron los reactores por la parte superior, con las piezas más pequeñas se usa una llave inglesa pequeña. En uno de estos reactores se acopló el termopar por donde se midió la temperatura del interior de los reactores.

Se pesó cada reactor en la balanza y se lleva en la gradilla con los reactores para montar la cesta o mallado. Para esto es aconsejable coger unos guantes anticorte, especiales para manejar alambres.

La cesta se cerró, atándola con un alambre fino y se monta la cesta con el uso de barras de acero roscadas, tuercas y arandelas para acoplar la cesta al lecho que no se mueva durante la reacción. Y se conectan todos los cables al termopar de los reactores y otro a través de la tapa para medir la temperatura general del lecho. Una vez está todo listo se hundió la cesta en la arena y cuando estaba completamente cubierta se cronometró el tiempo de reacción durante 2 horas.

Tras 2 h, la reacción se paró introduciendo los reactores en un cubo de agua fría. Después de sacar los reactores del lecho, se apagaron las resistencias. Es importante dejar un poco de flujo de aire con las resistencias apagadas durante un tiempo, pues, estas se calientan al compactarse la arena alrededor y evitan que se enfríen.

Una vez sacados los reactores, se secan y se pesan, ahí se puede ver si hubo fugas durante la reacción si ha perdido algo de peso.

Antes de abrirlos es obligatorio ponerse una pantalla protectora, después, con cuidado, se aflojaron las roscas pequeñas superiores despacio, hasta que suelta el gas, posteriormente se sacaron la muestra de líquido en botes y se rotulan con el nombre, fecha y número de muestra. Después se siguen aflojando todos los reactores hasta que se pueden quitar con la mano.

Una vez recuperada la muestra líquida, los reactores se lavan con agua Tipo III para recuperar el catalizador y reductores sólidos mediante filtración. Para ello se usó un filtro Büchner acoplado a un matraz Kitasato y una bomba de vacío. Los sólidos recuperados se secaron en el horno a 105°C durante un día.

5.3.2. Análisis de muestras

HPLC (high-performance liquid chromatography): Se usa principalmente para separar los componentes de una mezcla. La técnica se basa en una cromatografía líquida, hay dos fases que circulan por una columna, una fase móvil, que porta la muestra y otra fase fija o estacionaria (no polar). La muestra se inyecta en la fase móvil. Las moléculas de ambas fases interaccionan de forma no covalente, debido a esto, hay diferencias entre la circulación de los componentes por la columna, por lo tanto, se separan los contenidos de la muestra [33].

El equipo HPLC empleado (Waters, Alliance módulo de separación e2695) consta de un detector IR (Waters, modelo 2414) que fue el empleado en este caso. La fase móvil empleada fue una disolución 5 mM de H₂SO₄ y se empleó un flujo de 0.6 mL/min durante 30 min. La temperatura del detector se fijó a 60 °C, mientras que la de la columna era de 30 °C.

La columna usada es Rezex - ROA - Organic Acid (8%), de la marca Pheromenex, de un tamaño de poro de 300x7,8 mm. En nuestro caso se usó para valorar los compuestos obtenidos y su concentración por cromatografía líquida.

El rendimiento a ácido fórmico se calculó con la siguiente ecuación:

$$Y_{AF} = \frac{C_{AF,f}}{C_{NaHCO_3,i}} \times 100$$

Los resultados del análisis de las muestras con el HPLC fueron usados para sacar los rendimientos como aparece en el apartado 6, en “Efecto del tipo de reductor, catalizador y la temperatura”.

6. Resultados y discursión

6.1. Efecto del tipo de reductor, catalizador y la temperatura.

El aumento de la temperatura debería favorecer la velocidad de reacción y al ser exotérmica, se desplaza el equilibrio hacia los productos.

Los resultados de los rendimientos vienen representados en las figuras 14 a19, donde se aprecia que el mayor rendimiento se obtiene con la combinación de Al y Pd/C para 300°C.

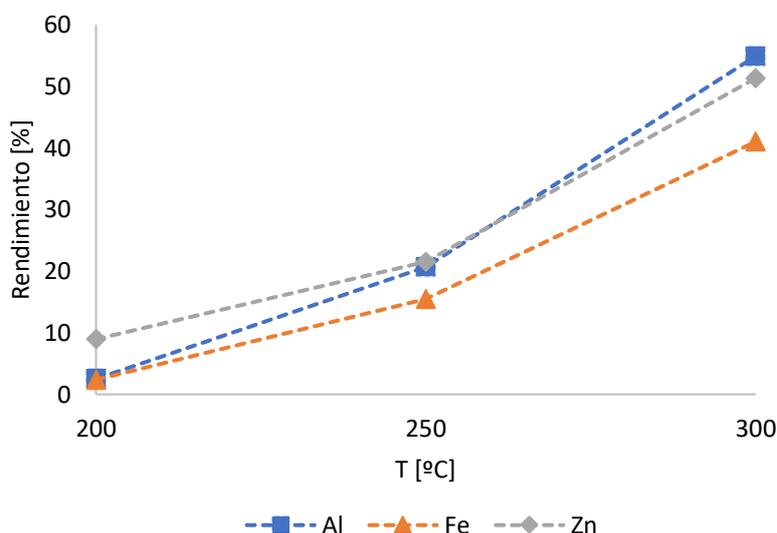


Figura 14. Rendimientos a ácido fórmico con distintos reductores a distintas temperaturas usando Cu como catalizador con 2h de tiempo de reacción.

En esta figura 14, se observa cómo a medida que aumenta la temperatura sube el rendimiento para el caso del Cu con los distintos reductores, esto pasará en la mayoría de los casos con alguna excepción como en el caso del Ni y en algunos casos el crecimiento no es tan acentuado como en el caso del Pd/C. En esta figura los rendimientos máximos llegan a 54,89 % para el Al a 300 °C, 41,01% para el Fe y 51,32% ambos para 300°C. Esta combinación de Fe y Cu a 300°C es la mejor para el Fe siendo superior que con otros catalizadores en las mismas condiciones. Sin embargo, a temperaturas de 200°C, el rendimiento es alrededor del 2% para el Al y Fe que es prácticamente despreciable.

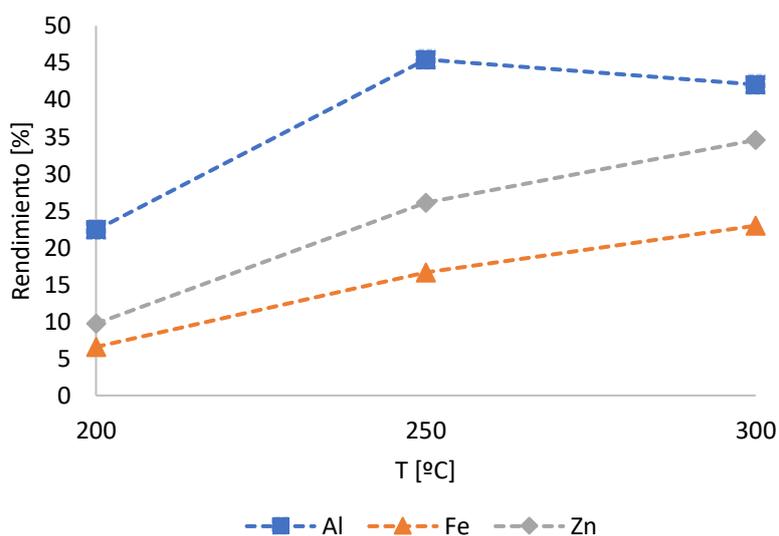


Figura 15. Rendimientos a ácido fórmico con distintos reductores a distintas temperaturas usando Ni como catalizador con 2h de tiempo de reacción.

La figura 15 nos muestra como con el Ni de catalizador, para el Al de reductor, el rendimiento baja con el aumento de 250°C a 300°C, sin embargo, de 200°C a 250°C el rendimiento crece, alcanzando el mayor valor medido en 45,45% para 250°C, este comportamiento solo ocurre con este compuesto de los probados. Para el resto de reductores el rendimiento es menor y tiene un comportamiento creciente con la temperatura, aunque su pendiente va decreciendo ligeramente.

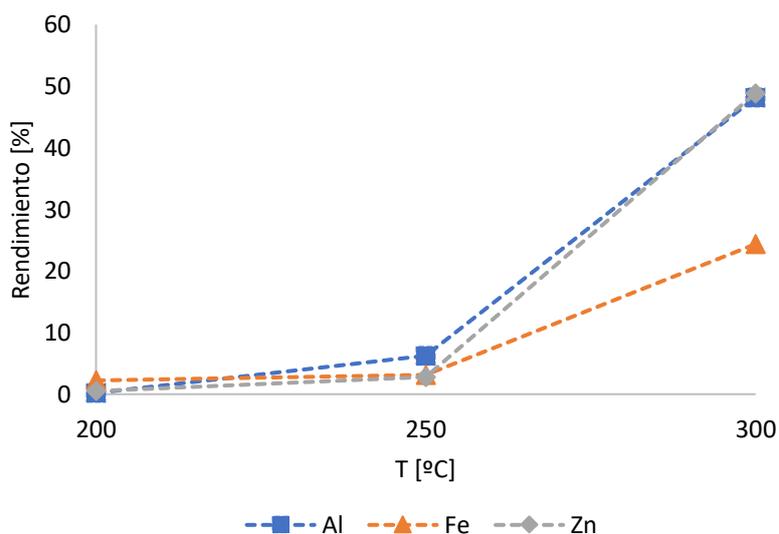


Figura 16. Rendimientos a ácido fórmico con distintos reductores a distintas temperaturas usando Fe_2O_3 como catalizador con 2h de tiempo de reacción.

En la figura 16 se puede ver el caso del catalizador Fe_2O_3 , como con el Fe_3O_4 (figura 17) el rendimiento tiene un crecimiento no lineal con la temperatura que no supera el 10% entre

los 200°C y 250°C, pero, el rendimiento crece notablemente entre los 250°C y los 300°C, alcanzando, en el caso del Fe_2O_3 a 300°C un rendimiento del 48,16% para el Al y 48,88% para el Zn, siendo menor para el Fe que alcanza el 24,37%.

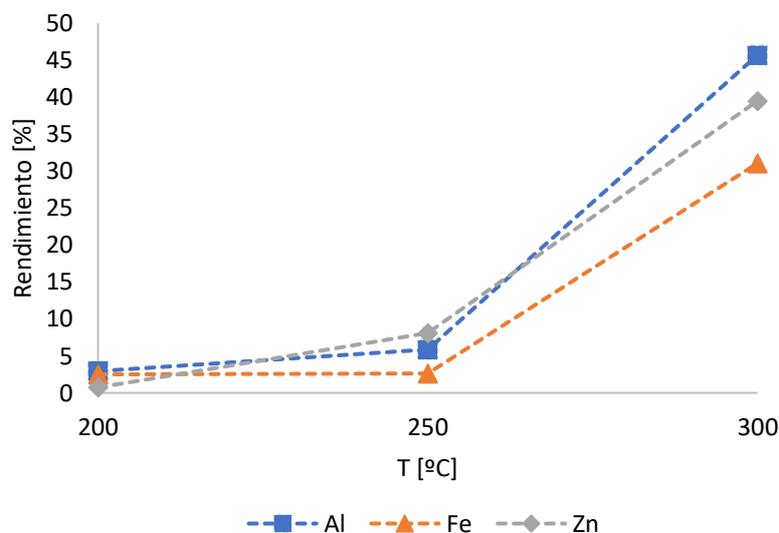


Figura 17. Rendimientos a ácido fórmico con distintos reductores a distintas temperaturas usando Fe_3O_4 como catalizador con 2h de tiempo de reacción.

En el caso de usar Fe_3O_4 como catalizador (figura 17), observamos que el rendimiento entre 200°C y 250°C es menor del 10% para todos los reductores probados, pero, para el rango de temperaturas entre 250°C y 300°C hay una subida considerable del rendimiento llegando a alcanzar el 45,71% para el Al.

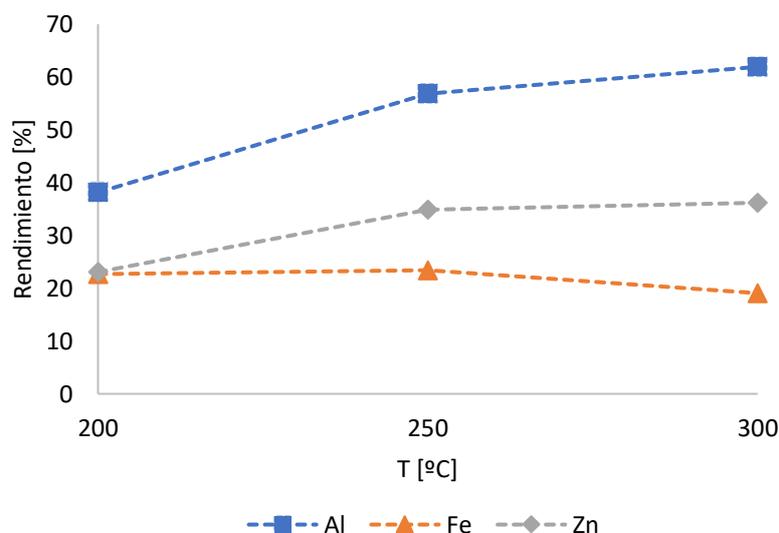


Figura 18. Rendimientos a ácido fórmico con distintos reductores a distintas temperaturas usando Pd/C como catalizador con 2h de tiempo de reacción.

En la figura 18 se aprecia como el Pd/C es el catalizador que mejor funciona en las distintas temperaturas. Para las tres temperaturas probadas posee el mejor rendimiento en la mayoría de los casos, la excepción es para el Fe a 300°C, con un rendimiento del 36,19%, que es superado por otros catalizadores, siendo el Cu la mejor alternativa para este caso con un rendimiento de 51,32%. El comportamiento general con la temperatura se observa creciente pero no tanto como en el resto de casos. Aun así, el Pd/C con Al a 300°C muestra el mayor rendimiento de todos los casos probados, un 61,92%.

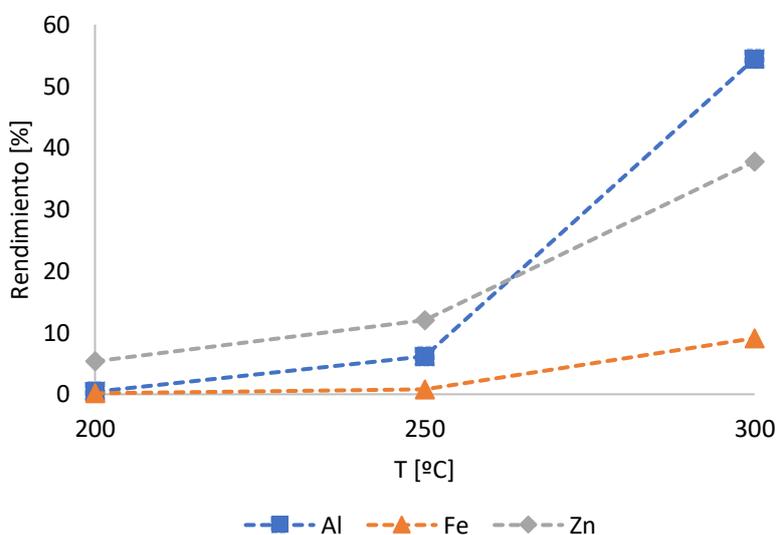


Figura 19. Rendimientos a ácido fórmico con distintos reductores a distintas temperaturas sin usar catalizador con 2h de tiempo de reacción.

Los casos en los que solo usamos reductores sin incluir catalizadores vienen representados en la figura 19, se observa que el rendimiento entre los 200°C y 300°C es inferior al 10% salvo para el caso del Zn a 250°C que alcanza un 12,04%. Sin embargo, para 300°C mientras que, el Fe tiene un rendimiento del 9,11%, para el Zn alcanza un 37,77% y hasta un 54,47% para el Al.

En líneas generales, se observa que en la mayoría de los casos el Al aporta un mayor rendimiento que los otros reductores para las mismas condiciones, el Pd/C destaca como el mejor catalizador y para los óxidos de hierro se necesitan temperaturas de 300°C para que tengan rendimientos mayores del 10%.

Los experimentos realizados sin catalizador ni reductor para las distintas temperaturas tienen rendimientos despreciables.

6.2. Balances de materia y energía

A la vista de los resultados anteriores. Se propone en este apartado un proceso continuo para transformar el CO_2 capturado como NaHCO_3 en ácido fórmico. Este proceso se diseña para los mejores rendimientos obtenidos, es decir, como reductor se considera el Al y como catalizador el Pd/C. La temperatura se establece en $300\text{ }^\circ\text{C}$, ya que para estas condiciones se vio (figura 18) que el rendimiento a ácido fórmico era $>60\%$. El sistema de la planta industrial a partir de la planta piloto sería el representado en la figura 20. En la Tabla 4, se calculan los balances de materia y energía siguiendo el proceso según la figura 20. Es importante señalar que, a la hora de calcular los balances, se consideró el peso molecular del formato de sodio, puesto que el ácido fórmico se encuentra como formato en las condiciones de pH del medio de reacción.

6.2.1. Lista de equipos

- **P1:** Bomba, impulsa la alimentación F1 formada por la disolución 5M de bicarbonato de 1 atm a 202 atm.
- **E1:** Intercambiador de calor, calienta con vapor el flujo de la alimentación hasta la temperatura de $303\text{ }^\circ\text{C}$ para que llegue en la corriente 5 hasta los $300\text{ }^\circ\text{C}$ al mezclarse con los catalizadores y reductores sólidos.
- **T1:** Tanque agitado, donde se mezcla los sólidos, listos para mezclarse con la alimentación F1.
- **R1:** Reactor continuo isotérmico, en él se da la reacción química a $300\text{ }^\circ\text{C}$ constantes, con una presión también constante debido a la válvula de control CV1 a 202 atm.
- **C1:** Tanque de precipitación, en él se separan los sólidos de los líquidos por precipitación, sin embargo, estos arrastran un 5% de la disolución, los productos líquidos salen por la corriente 8 formados por agua, formato, hidrógeno y bicarbonato y la corriente 7 con los sólidos formados por Pd/C y $\text{Al}(\text{OH})_3$
- **E2:** Intercambiador de calor, que enfría con agua la corriente 8 de $300\text{ }^\circ\text{C}$ a $40\text{ }^\circ\text{C}$
- **SV1:** Válvula de descompresión, permite reducir la presión hasta 1 atm de la corriente 9.
- **D1:** Columna de flash, separa los vapores y los líquidos en equilibrio a la presión que tiene la corriente 10.

6.2) RESULTADOS Y DISCURSIÓN. BALANCES DE MATERIA Y ENERGÍA

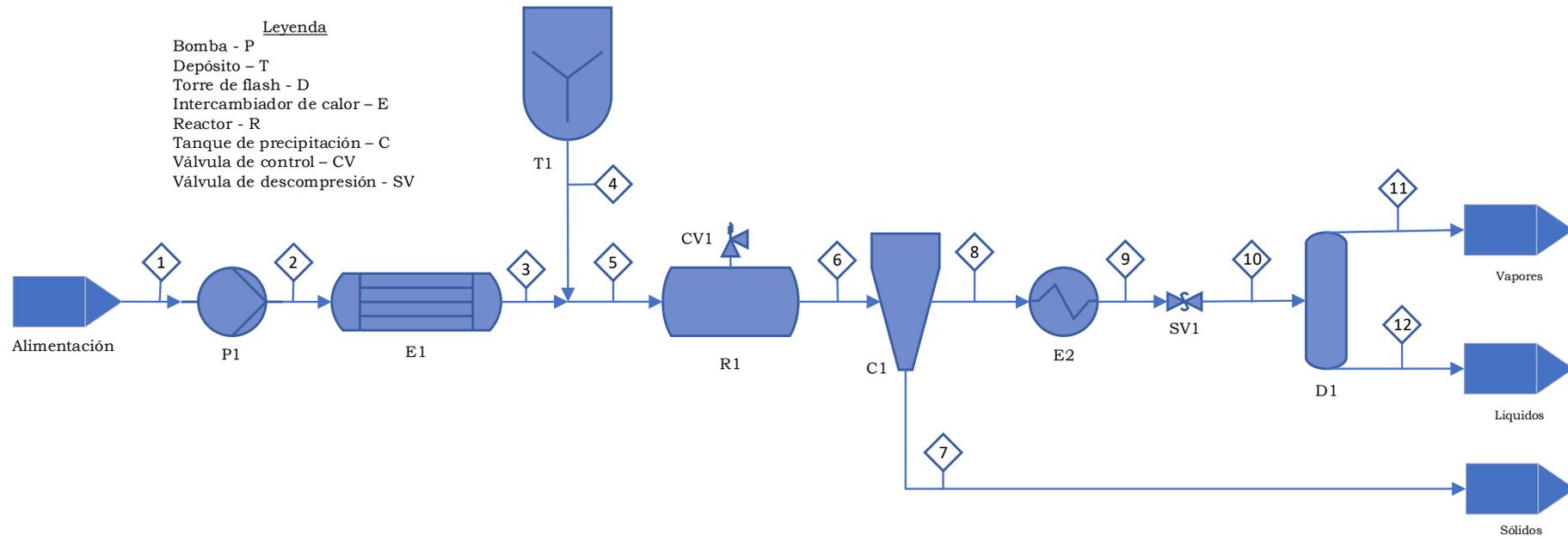


Figura 20. Diagrama de flujo del proceso.

6.2) RESULTADOS Y DISCURSIÓN. BALANCES DE MATERIA Y ENERGÍA

Tabla 4. Balances de materia y energía del proceso.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
P [atm]	1	202	202	202	202	202	202	202	202	1	1	1
T [°C]	25	25	303	25	300	300	300	300	40	40	40	40
T [K]	298	298	576	298	573	573	573	573	313	313	313	313
BMasa [Kg/h]												
Agua	958	958	958	0	958	828	41	787	787	787	0	787
Bicarbonato (NaHCO ₃)	42	42	42	0	42	16,8	0,84	16	16	16	0	16
Al	0	0	0	68	68	0	0	0	0	0	0	0
H ₂	0	0	0	0	0	6,9	0,4	6,6	6,6	6,6	6,6	0
Formato	0	0	0	0	0	20,4	1	19	19	19	0	19
Al(OH) ₃	0	0	0	0	0	195	195	0	0	0	0	0
Pd/C	0	0	0	5	5	5	5	0	0	0	0	0
Total	1000	1000	1000	73	1073	1073	244	829	829	829	6,6	822
Bmoles [Kmol/h]												
Agua	53,22	53,22	53,22	0	53,22	46	2,3	43,72	43,72	43,72	0	43,72
Bicarbonato (NaHCO ₃)	0,5	0,5	0,5	0	0,5	0,2	0,01	0,19	0,19	0,19	0	0,19
Al	0	0	0	2,5	2,5	0	0	0	0	0	0	0
H ₂	0	0	0	0	0	3,45	0,17	3,28	3,28	3,28	3,28	0
Formato	0	0	0	0	0	0,3	0,02	0,29	0,29	0,29	0	0,29
Al(OH) ₃	0	0	0	0	0	2,5	2,5	0	0	0	0	0
Pd/C	0	0	0	0,3	0,3	0,3	0,3	0	0	0	0	0
Total [kmol/h]	53,72	53,72	53,72	2,8	56,52	52,77	5,31	47,47	47,47	47,47	3,28	44
Entalpias [KJ/h]												
Agua	0	17952	1246934	0	1177458	1018169	50908	967261	63485	49343	0	49343
Bicarbonato (NaHCO ₃)	0	0	0	0	51621	20648	1032	19616	1287	1001	0	1001

6.2) RESULTADOS Y DISCURSIÓN. BALANCES DE MATERIA Y ENERGÍA

Al	0	0	0	0	17854	0	0	0	0	0	0	0
H ₂	0	0	0	0	0	28579	1429	27150	2136	1409	1409	1409
Formato	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al(OH) ₃	0	0	0	0	0	17854	17854	0	0	0	0	0
Pd/C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total [KJ/h]	0	17952	1246934	0	1246934	1085252	71224	1014028	66909	51754	1409	50344

Al final del proceso se obtuvieron **19,38** kg/h de formato de sodio del cual se obtendría el ácido fórmico. La temperatura máxima del proceso sería 303 °C de la corriente 3, después se mantendría constante a 300 °C por el efecto de la válvula de control y la presión máxima 202,22 atm. Aparte de los sólidos obtenidos que son Al(OH)₃ y Pd/C, de la corriente 7, se obtiene, en la corriente 11, el hidrógeno gaseoso obtenido y en la corriente 12, la disolución del formato y el bicarbonato restante ambas a 40 °C.

6.2.2. Suposiciones de los balances de materia y energía

- Se plantea únicamente el caso de máximo rendimiento con Al, Pd/C a 300°C y aproximado el rendimiento al 60% para simplificar cálculos.
- Como ya se ha mencionado anteriormente, en los balances se considera el formato de sodio como producto de la reacción, ya que, debido al pH de la mezcla, el ácido fórmico se encuentra como formato en condiciones básicas.
- Las entalpías para el H₂ y el H₂O, la fase de los compuestos así como el resto de datos se han obtenido de la bibliografía [34], [35].
- Se supone una disolución inicial de 1000 kg/h de disolución 0,5M de bicarbonato inicial como alimentación.
- Se establece la presión y la temperatura de referencia para calcular las entalpías en 1 atm y 25 °C.
- Se supone que, al estar en disolución, la entalpía de la disolución de bicarbonato es igual a la del agua, ya que la aportación del bicarbonato puede considerarse despreciable respecto a la del agua. La misma suposición se asume para el caso del formato en disolución.
- Se considera que la entalpía que aporta el Pd/C es constante, por lo tanto, no se tiene en cuenta para el balance de energía.
- se asume que Al y Al(OH)₃ tienen la misma entalpía porque no se ha encontrado el valor para el Al(OH)₃.
- Se supone que la separación de los sólidos, es decir, Al y Al(OH)₃ es perfecta, por lo que la corriente 8 no arrastra sólidos procedentes de la corriente 6 y que la corriente 7 arrastra un 5% de masa de agua y el resto de los compuestos de la disolución, incluyendo el H₂ disuelto.
- Se supone que la corriente 9 es agua a 20 °C y que se quiere sacar la corriente 11 de productos a 40 °C.

6.2.3. Pasos para los balances de materia y energía

En este apartado se explican los cálculos hechos en los balances de materia y energía de la tabla 4.

Corriente 1:

Se empieza con la disolución inicial de 1000 kg de una disolución 0,5 M de bicarbonato, esta se encuentra a las condiciones ambientales de 1 atm y 25°C. Se calcula el balance de materia en kg/h y en kmol/h. Como en esta columna la temperatura es la de referencia, las entalpías son 0.

Corriente 2:

En la bomba se incrementa la presión hasta la presión de reacción. Esta presión se calcula con la ecuación de los gases ideales utilizando las condiciones del reactor empleado en la parte experimental. Se supone que todo el aluminio del reactor da lugar a hidrógeno H₂ que ocupa el volumen disponible en el reactor y se suma la presión de vapor del agua a esta temperatura.

Los moles de hidróxido de aluminio que se forman serán iguales a los de Al que entran ya que reacciona todo el Al y la reacción es 1:1.

$$n_{\text{CO}_2} = 0,5 \cdot 9 \text{ mL} \cdot 0,4 \cdot 0,001 \text{ L/mL} = 0,0018 \text{ mol}$$

$$n = n_{\text{H}_2} = 5 \cdot 3 \text{ mol OH/mol Al(OH)}_3 \cdot 0,5 \text{ mol H}_2/\text{mol H}^+ \cdot 0,0018 = 0,0135 \text{ mol}$$

el volumen que estaría ocupado por la disolución es el 40% luego el 60% es el ocupado por el gas que da la presión.

$$V = \text{Volumen} = 0,6 \cdot 9 \cdot 0,001 \text{ mL/L} = 0,0054 \text{ L}$$

$$R = 0,083 \text{ bar} \cdot \text{L/mol} \cdot \text{K}$$

Aplicando gases ideales:

$$P_{\text{H}_2} = n \cdot R \cdot T / V = 118,9 \text{ bar}$$

A esto hay que añadir la presión de vapor en las condiciones de reacción, esta presión la obtengo de la base de datos NIST para el agua a los 300°C que son $P_{\text{H}_2\text{O}} = 86 \text{ bar}$.

$$P = P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 205 \text{ bar} = 101,9 \text{ atm}, \text{ por seguridad redondeo hacia arriba.}$$

Los balances de masa y molar son idénticos a la columna anterior. A partir de aquí, la presión será constante.

La entalpía de la disolución a esta presión la saco como diferencia de las entalpías a esta presión menos la de referencia, ambas a 25°C.

La temperatura de 1 a 2 se mantiene. Sin embargo, para este cálculo tenemos que obtener la temperatura de la salida del intercambiador en 3, que resolvemos con un balance de energía. Como la entalpía de 4 es 0 por estar en las condiciones de referencia, $\Delta H_3 = \Delta H_5$ y ΔH_5 es calculable fácilmente a la temperatura de reacción de 300°C, así que, despejo la entalpía de 3; es decir, H_3 de $\Delta H_3 = m_3 \cdot (H_3 - H_{\text{ref}})$ y busco en NIST la temperatura a la que corresponde a $H_3 = 1352 \text{ KJ/Kg}$, que corresponde a 303,34°C.

Corriente 3:

A partir de la temperatura sacada del balance de la columna 3, que serían los 303,34°C, se calcula la entalpía de la disolución, que como se usó la misma C_p para toda la disolución, se agrupa todo ese término energético en el agua que sería igual a ΔH_5 . Los balances de masa y molar serían idénticos a la columna 2.

Corriente 4:

Se calculan los moles de Al a partir de la relación 5:1 respecto al bicarbonato y a través del peso molecular tendría su masa.

Para los kg de Pd/C se hace una regla de tres, si para 3,6ml de la disolución 0,5M de bicarbonato, que serían 0,0018 moles de CO_2 se tienen 0,018 g de Pd/C, luego se tienen 10 g Pd/C: mol CO_2 .

El balance de energía sería 0 pues todos los compuestos estan en las condiciones de referencia.

Corriente 5:

Respecto al balance de energía, las entalpias del agua y bicarbonato se obtienen como se explicó en la columna 3, la de los reductores se calcula de las fórmulas buscadas del libro Perry al que se hace referencia en el apartado 6.2.1, la suma de todas ellas da ΔH_5 , dichas fórmulas son:

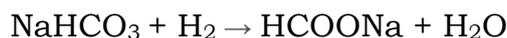
$$cp_{Al} [\text{Kcal}/^\circ\text{C}\cdot\text{Kmol}] = 4,8 + 0,00322 \cdot T[\text{K}]$$

Puesto que estas fórmulas dependen de la temperatura, para sacar la Cp hay que integrar y cambiar a kilojulios, luego:

$$\Delta H_{Al} \left[\frac{\text{KJ}}{\text{Kmol}} \right] = 4,186 \left[\frac{\text{J}}{\text{cal}} \right] \cdot \int_{25+273,15\text{K}}^{250+273,15\text{K}} (4,8 + 0,00322 \cdot T) dT$$

Corriente 6:

Ocurre a la salida del reactor, para los balances de materia, se calcula primero los moles que seguirán las reacciones y el rendimiento. Como considero un reactor isotérmico la temperatura de la corriente 5 será la misma que la de la corriente 6, además, estos equipos a nivel industrial tienen válvulas de control que impiden que sobrepase una determinada presión, establezco dicho valor las 202 atm calculadas anteriormente para que sea similar al experimento desarrollado en el laboratorio. se plantean las siguientes reacciones que tienen lugar:



Calculo primero el balance molar antes y después de la reacción:

Compuestos:	Corriente 5	Corriente 6
Agua	n_{w0}	$n_w = n_{w0} - 3 \cdot n_{Al} - 0,6 \cdot n_{bo}$
Bicarbonato	n_{bo}	$n_b = n_{bo}(1 - 0,6)$
Aluminio	n_{Al0}	0
Hidróxido de aluminio	0	$n_{Al3} = n_{Al0}$
Hidrógeno	0	$n_H = 1,5 \cdot n_{Al} - n_f$
Formato de sodio	0	$n_f = n_{bo} \cdot 0,6$
Catalizador de Paladio	n_{po}	$n_p = n_{po}$

Y después paso los moles de cada compuesto a kg/h, teniendo en cuenta que la masa de la corriente 5 y de la corriente 6 deben coincidir.

Corriente 7:

En la corriente 7 van los sólidos que se separan de los productos de reacción, es decir, el 100% del Al y Al(OH₃) de la corriente 6 y se pasa a moles con el peso molecular. En la suma de entalpías se desprecia la del bicarbonato y el formato respecto a la del agua. Considero que no hay pérdidas de calor así que se mantiene la temperatura de la corriente 6.

Corriente 8:

En la corriente 8 va la disolución de bicarbonato, formato e H₂ en agua menos el 5% de estos compuestos que se fue con la corriente de los sólidos, como se conserva la materia y la energía esta corriente es la resta de la corriente 6 menos la corriente 7.

Como en las corrientes siguientes del número 5, se desprecia la contribución del formato y el bicarbonato.

Corriente 9:

Es la corriente a la salida del intercambiador E2, considero que quiero sacar este flujo a 40 °C como producto, así que los balances de masa y de moles coinciden con la corriente 8.

Corriente 10:

El flujo másico y molar sería idéntico a la corriente 8. Calculo los balances de energía con los 40°C elegidos de la corriente 9 que se mantienen, la válvula de descompresión baja la presión hasta 1 atm.

Corriente 11:

A la salida del flash se encuentra esta corriente, que estaría formada por el hidrógeno despreciando el resto de vapores que se pudiesen formar de la disolución al descomprimir en la válvula SV1.

Corriente 12:

Finalmente, en la corriente de salida de los líquidos de la parte inferior del flash se encuentran la disolución del resto de componentes a excepción del hidrógeno.

7. Conclusiones y trabajo futuro

7.1. Conclusiones

Es un trabajo prometedor a partir del cual podría exportarse a una planta real y producir ácido fórmico a nivel industrial. El ácido fórmico puede ser un medio para almacenar y transportar hidrógeno de forma segura y barata. En este trabajo se logró el mayor rendimiento con Al como reductor y Pd/C como catalizador a 300°C dando más de un 60%. Se comprueba que en la mayoría de los casos el aumento de la temperatura beneficia a la producción de fórmico, esto puede ser debido a que afecta a la cinética de la reacción de los productos. Durante los experimentos también se comprueba la imperfección de la dispersión de calor en el lecho, a pesar de estar continuamente fluidizado durante el proceso, produciéndose picos de calor en determinadas zonas y fluctuaciones de temperatura, así como cerca de las paredes del lecho al medir con el termopar, sin embargo, a 35 cm de la tapa superior se encuentra la zona de temperaturas más constante. Al usar tres resistencias de 1400 W cada una durante 2 h por experimento, el gasto energético es importante en la planta piloto.

7.2. Alternativas y mejoras

El proceso se puede mejorar actuando sobre las dificultades que nos encontramos durante el desarrollo de la parte experimental. Una sustitución del relleno de los lechos por otros más conductores podría mejorar la dispersión del calor sin necesitar tanto flujo de aire y evitando picos de temperatura en las zonas próximas a las resistencias que pudiesen dañarlas.

Además, se puede optimizar la cantidad de catalizador para mejorar aún más el rendimiento de la producción de fórmico.

Los reactores se podrían mejorar instalando sensores de presión a nivel laboratorio, a nivel industrial se añadiría un suministro de cada compuesto de forma automática para llevar a cabo la reacción en continuo junto todos los aparatos auxiliares y de control.

Una alternativa al bicarbonato sería el uso de MEA (etanolamina, C_2H_7NO) para capturar el CO_2 que se usaría como reactivo.

Respecto al proceso industrial, se podría añadir una recirculación para aumentar el rendimiento y purgar las impurezas.

7.3. Trabajo futuro

Se puede partir de este trabajo para probar distintos tiempos de reacción y así estudiar la cinética. Las vías alternativas de fotoquímica y electroquímica para la reducción de CO_2 siguen siendo viables para la investigación, como, por ejemplo, usar electrodos para pasar corriente por el interior de los reactores, lo que permitiría no tener que mantener el equipo a elevadas temperaturas con las resistencias a la transmisión del calor por el relleno y la pérdida de energía de las transformaciones energéticas a calor, como en los experimentos de S.L. Miller.

Se podrían probar nuevos catalizadores y doparlos, hay muchas posibilidades aún no estudiadas para obtener otros productos de mayor valor a partir del CO₂. El catalizador Ni-Raney puede llegar a tener una eficiencia notable para la obtención de metano. Incluso experimentar con distintas formas de aplicar el catalizador como aplicándose sobre los reactores como un tratamiento superficial.

Bibliografía

- [1] B. Wu, Y. Gao, F. Jin, J. Cao, Y. Du, Y. Zhang, [1] Catálisis hoy Conversión catalítica de NaHCO₃ en ácido fórmico en condiciones hidrotermales suaves para CO₂ utilización, 148 (2009) 405–410.
- [2] U. Legrand, U.P. Apfel, D.C. Boffito, J.R. Tavares, [2] The effect of flue gas contaminants on the CO₂ electroreduction to formic acid, J. CO₂ Util. 42 (2020) 101315. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101315>.
- [3] Laboratorio de Monitoreo Global - Gases de Efecto Invernadero del Ciclo del Carbono, (2021). <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>. Último acceso 3/07/2021.
- [4] Los océanos capturan más CO₂ del que se pensaba, (2021). https://www.nationalgeographic.com.es/ciencia/oceanos-capturan-mas-co2-que-se-pensaba_15920. Último acceso 27/04/2021.
- [5] S. Inguaggiato, C. Cardellini, Y. Taran, E. Kalacheva, [2] The CO₂ flux from hydrothermal systems of the Karymsky volcanic Centre, Kamchatka, J. Volcanol. Geotherm. Res. 346 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.07.012>.
- [6] O. Ola, M.M. Maroto-Valer, Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction, J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. 24 (2015) 16–42. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001>.
- [7] W. Luo, Q. Zhang, J. Zhang, E. Moioli, K. Zhao, A. Züttel, Electrochemical reconstruction of ZnO for selective reduction of CO₂ to CO, Appl. Catal. B Environ. 273 (2020) 119060. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119060>.
- [8] P. Maksimov, A. Laari, V. Ruuskanen, T. Koiranen, J. Ahola, Methanol synthesis through sorption enhanced carbon dioxide hydrogenation, Chem. Eng. J. 418 (2021) 129290. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129290>.
- [9] J.J. Corral-Pérez, C. Copéret, A. Urakawa, Lewis acidic supports promote the selective hydrogenation of carbon dioxide to methyl formate in the presence of methanol over Ag catalysts, J. Catal. 380 (2019) 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.10.013>.
- [10] A. Rabiee, A. Keane, A. Soroudi, Green hydrogen: A new flexibility source for security constrained scheduling of power systems with renewable energies, Int. J. Hydrogen Energy. 46 (2021) 19270–19284. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.080>.
- [11] R. van Putten, T. Wissink, T. Swinkels, E.A. Pidko, Fuelling the hydrogen economy: Scale-up of an integrated formic acid-to-power system, Int. J. Hydrogen Energy. 44 (2019) 28533–28541. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.153>.
- [12] R. Kosol, L. Guo, N. Kodama, P. Zhang, P. Reubroycharoen, T. Vitidsant, A. Taguchi, T. Abe, J. Chen, G. Yang, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, Iron catalysts supported on nitrogen functionalized carbon for improved CO₂ hydrogenation performance, Catal. Commun. 149 (2021) 106216.

- <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106216>.
- [13] W. Brazelton, Hydrothermal vents, *Curr. Biol.* 27 (2017) R450–R452. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2017.02.022>.
- [14] El origen de la multicelularidad | Investigación y Ciencia | Investigación y Ciencia, (2015). <https://www.investigacionyciencia.es/revistas/investigacion-y-ciencia/el-origen-de-la-multicelularidad-568/el-origen-de-la-multicelularidad-10809>. Ultimo acceso 3/07/2021.
- [15] O. De, E. Lázaro, Origen de la vida, (2006) 50–58. http://dia.austral.edu.ar/Origen_de_la_vida . Ultimo acceso 2/05/2021.
- [16] H. Ueda, Y. Sawaki, S. Maruyama, Reactions between olivine and CO₂-rich seawater at 300 °C: Implications for H₂ generation and CO₂ sequestration on the early Earth, *Geosci. Front.* 8 (2017) 387–396. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2016.10.002>.
- [17] F. Jin, Y. Gao, Y. Jin, Y. Zhang, J. Cao, Z. Wei, R.L. Smith, High-yield reduction of carbon dioxide into formic acid by zero-valent metal/metal oxide redox cycles, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 881–884. <https://doi.org/10.1039/c0ee00661k>.
- [18] Z. Liu, G. Tian, S. Zhu, C. He, H. Yue, S. Feng, Ready hydrothermal reactions from carbon dioxide to methane, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 1 (2013) 313–315. <https://doi.org/10.1021/sc3001146>.
- [19] L. Lyu, F. Jin, H. Zhong, H. Chen, G. Yao, A novel approach to reduction of CO₂ into methanol by water splitting with aluminum over a copper catalyst, *RSC Adv.* 5 (2015) 31450–31453. <https://doi.org/10.1039/c5ra02872h>.
- [20] J. Rico, El CO₂ como materia prima | Sociedad | EL PAÍS, 4 Abril 2014. (2021). http://sociedad.elpais.com/sociedad/2014/04/04/actualidad/1396610594_705844.html. Último acceso 27/04/2021.
- [21] W.X. Chua, S. da Cunha, G.P. Rangaiah, K. Hidajat, Design and optimization of Kemira-Leonard process for formic acid production, *Chem. Eng. Sci.* X. 2 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cesx.2019.100021>.
- [22] Apuntes Síntesis, Tema 2, (2019) 11.
- [23] R. Chhabra, M.G.B.T.-C. and R.C.E. (Sixth E. Basavaraj, eds., Front Matter, in: Coulson Richardson's Chem. Eng. (Sixth Ed. Vol. 2a Part. Syst. Part. Technol., 6th ed., Butterworth-Heinemann, 2019: pp. i–iii. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101098-3.09984-4>.
- [24] W.-C. Yang, Handbook of fluidization and fluid-particle systems, China Particuology. 1 (2003) 137. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1672-2515\(07\)60126-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1672-2515(07)60126-2).
- [25] D.L. Fay, 濟無No Title No Title No Title, *Angew. Chemie Int. Ed.* 6(11), 951–952. (1967) 3.
- [26] H. y H. Petrucci, Química General, 8th ed., 2007.

7.3) BIBLIOGRAFÍA. TRABAJO FUTURO

- [27] Liceo agb, Potencial redox, (n.d.). <https://www.liceoagb.es/quimigen/redox3.html> (accessed August 17, 2021).
- [28] Apuntes Introducción a la Ingeniería Química, (2019) 35.
- [29] I. Tuñon, Tema 5 CATALISIS HETEROGÉNEA, (2020) 1-56. https://www.uv.es/tunon/QFIII/Nuevo_Tema_5.pdf. Último acceso 31/05/2021.
- [30] Bicarbonato para extinguir un incendio, (2020). <http://zigzag.gob.mx/explorando-con-zigzag/experimenta/por-que-no-siempre-se-usa-agua-para-apagar-un-incendio/>. Último acceso 31/05/2021.
- [31] F.J. Heng Zhong, Goudong Yao, Xin Cui, Peng Yan, Xiaoguang Wnag, Fangming Jin Metano.pdf, 2018.
- [32] D. Roman-Gonzalez, A. Moro, F. Burgoa, E. Pérez, A. Nieto-Márquez, Á. Martín, M.D. Bermejo, 2Hydrothermal CO₂ conversion using zinc as reductant: Batch reaction, modeling and parametric analysis of the process, J. Supercrit. Fluids. 140 (2018) 320-328. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.07.003>.
- [33] K. Homlamai, T. Maihom, S. Choomwattana, M. Sawangphruk, J. Limtrakul, Single-atoms supported (Fe, Co, Ni, Cu) on graphitic carbon nitride for CO₂ adsorption and hydrogenation to formic acid: First-principles insights, Appl. Surf. Sci. 499 (2020) 143928. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143928>.
- [34] NIST, Propiedades termofísicas de sistemas fluidos, WebBook. (2017). <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/> (accessed August 1, 2021).
- [35] Perry's Chemical Engineers' Handbook - Robert H. Perry - 7th Edition, M. Pell, J.B. Dunson, Chapter 17: Gas-Solid Operations and Equipment, Mcgraw-Hil, New York, San Francisco, Washington, D.C. Auckland, Bogotá, Caracas, Lisbon, London, Madrid, Mexico City, Milan, Montreal, New Delhi, San Juan, Singapore, Sydney, Tokyo, Toronto, Prepared, 1997.

Anexos

Todas las figuras, tablas ecuaciones, etc irán numeradas y referenciadas en el texto.

A.1 Tablas de experimentos

Aquí se presentan las tablas con los rendimientos obtenidos

Tabla 5. Rendimientos a ácido fórmico sin reductores a distintas temperaturas sin usar catalizador con 2h de tiempo de reacción.

sin reductor	
T	sin cat
200	0,47
250	0,06
300	0,51

Como se puede ver, cuando no hay ni catalizador ni reductor, el rendimiento es despreciable pues no se consigue alcanzar la energía de activación necesaria.

Tabla 6. Rendimientos a ácido fórmico con distintos reductores a distintas temperaturas usando Cu como catalizador con 2h de tiempo de reacción.

Catalizador	Cu	Rendimientos		
T	Al	Fe	Zn	
200	2,51	2,37	8,96	
250	20,63	15,50	21,53	
300	54,89	41,01	51,32	

Tabla 7. Rendimientos a ácido fórmico con distintos reductores a distintas temperaturas usando Ni como catalizador con 2h de tiempo de reacción.

Catalizador	Ni	Rendimientos		
T	Al	Fe	Zn	
200	22,39	6,57	9,73	
250	45,45	16,67	26,05	
300	42,05	22,97	34,55	

Tabla 8. Rendimientos a ácido fórmico con distintos reductores a distintas temperaturas usando Fe_2O_3 como catalizador con 2h de tiempo de reacción.

Catalizador	Fe_2O_3	Rendimientos		
T	Al	Fe	Zn	
200	0,20	2,23	0,51	
250	6,22	3,16	2,80	
300	48,16	24,37	48,88	

7.3) ANEXOS. TRABAJO FUTURO

Tabla 9. Rendimientos a ácido fórmico con distintos reductores a distintas temperaturas usando Fe_3O_4 como catalizador con 2h de tiempo de reacción.

Catalizador	Fe_3O_4	Rendimientos	
	Al	Fe	Zn
T			
200	2,93	2,50	0,72
250	5,84	2,65	8,12
300	45,71	31,06	39,51

Tabla 10. Rendimientos a ácido fórmico con distintos reductores a distintas temperaturas usando Pd/C como catalizador con 2h de tiempo de reacción.

Catalizador	Pd/C	Rendimientos	
	Al	Fe	Zn
T			
200	38,15	22,67	23,07
250	56,80	23,41	34,83
300	61,92	19,06	36,19

Tabla 11. Rendimientos a ácido fórmico con distintos reductores a distintas temperaturas sin usar catalizador con 2h de tiempo de reacción.

Catalizador	Sin catal	Rendimientos	
	Al	Fe	Zn
T			
200	0,41	0,16	5,36
250	6,19	0,79	12,04
300	54,47	9,11	37,77

A.2 Tablas de compuestos

Tabla 12. Propiedades del ácido fórmico

A.2.1 Ácido fórmico			
color	inoloro	Punto de fusión	8,2-8,4
Fase natural	Líquido	Presión crítica (atm)	72,9
Densidad relativa	1,22	Factor compresibilidad	0,19
Peso molecular	46,03	Calor de ebullición (cal/mol)	5240
Presión de vapor (KPa)	4,2 a 20°C	Entalpia de formación estándar	-90,49
Punto de ebullición	101	solubilidad	Miscible
Punto de inflamación	49,5	Límite inferior de explosividad % volumen de aire	18
Temperatura de autoignición (°C)	520	Límite superior de explosividad % volumen de aire	57
Temperatura crítica	307	PH (a 20°C)	2,2

Tabla 13. Propiedades del agua

A.2.2 Agua			
color	inoloro	Temperatura crítica	647,35
Fase natural	Líquido	Punto de fusión	0
Densidad relativa	1	Presión crítica (atm)	218,29
Peso molecular	18,02	Factor compresibilidad	0,26
Punto de ebullición	100	Calor de ebullición (cal/mol)	9717
Punto de inflamación	49,5 copa cerrada	Entalpia de formación estándar	-57,8
Temperatura de autoignición (°C)	520	PH (a 20°C)	de 6 a 8