



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Química

**Desarrollar un proceso en reactor batch
de liberación de hidrógeno del agua por
reacción con metales reductores como el
Al, Zn y Mn.**

Autor:

Almarza Barbado, Miguel

Tutor(es):

Martín Martínez, Ángel

Del Río Blandón, Juan Ignacio

Departamento: Ingeniería química

Valladolid, Marzo de 2022.

Resumen

Debido a la gran cantidad de CO₂ que se vierte, se buscan nuevas formas y procedimientos para la captura de este dando lugar a gran variedad de estudios. En este trabajo se ha estudiado la reducción hidrotermal del dióxido de carbono disuelto en agua en forma de carbamato empleando hidrógeno producido mediante metales, llamado hidrógeno azul porque aparece CO₂ durante su producción. Se han hecho distintos experimentos mezclando metales reductores como el aluminio, el zinc, el manganeso y el hierro con catalizadores de paladio, de cobre y de platino, soportados en carbón activo, catalizador de rutenio en alúmina, espuma catalítica de paladio y carbón activo. De estos experimentos se ha calculado la selectividad, conversión y rendimiento dando como mejor el experimento que utiliza aluminio y paladio como catalizador, con una selectividad del 27.8%, un rendimiento del 15.61% y una conversión del 55.42%. Se han hecho análisis DRX y TEM para caracterizar las muestras sólidas.

Palabras clave: Captura de CO₂, ácido fórmico, producción de hidrógeno, catálisis heterogénea, carbamato de amonio.

Abstract

Due to the large amount of CO₂ that produced, new ways and procedures for capturing it are being sought, giving rise to a wide variety of studies. The hydrothermal reduction of carbon dioxide dissolved in water in the form of carbamate has been studied using hydrogen produced by metals, called blue hydrogen because CO₂ appears during its production. Different experiments have been carried out by mixing reducing metals such as aluminium, zinc, manganese and iron with palladium, copper and platinum catalysts, supported on activated carbon, ruthenium catalyst on alumina, palladium catalytic foam and activated carbon. From these experiments, the selectivity, conversion and yield have been calculated, giving as best the experiment using aluminium and palladium as catalyst, with a selectivity of 27.8%, a yield of 15.61% and a conversion of 55.42%. XRD and TEM analyses were performed to characterise the solid samples.

Keywords: CO₂ capture, hydrogen production, formic acid, heterogeneous catalysis, ammonium carbamate.

Índice

1. Introducción y objetivos.....	7
2. Desarrollo del TFG	13
- Desarrollo de los experimentos	13
- Análisis de los resultados obtenidos	15
- Balances de materia y energía.....	60
3. Conclusiones.....	71
Nomenclatura:	71
4. Bibliografía	73

Índice de Figuras:

Fig. 1 Comparación de la selectividad del ácido fórmico de los diferentes metales utilizando el mismo catalizador.....	20
Fig. 2 Comparación del rendimiento de la producción de ácido fórmico entre los diferentes metales utilizando el mismo catalizador.....	21
Fig. 3 Comparación de la conversión del carbamato de amonio a CO ₂ entre los diferentes metales utilizando el mismo catalizador.....	22
Fig. 4 Comparación de la selectividad del ácido fórmico entre los distintos tamaños de partícula de aluminio empleado.	25
Fig. 5 Comparación del rendimiento de la producción de ácido fórmico entre los distintos tamaños de partícula de aluminio empleado.....	26
Fig. 6 El patrón DRX de la muestra de aluminio con el catalizador de paladio en carbono 5% en peso.	27
Fig. 7 El patrón DRX de la muestra de aluminio con el catalizador de cobre en carbono 3% en peso.	27
Fig. 8 El patrón DRX de la muestra de aluminio con el catalizador de platino en carbono 5% en peso.	28
Fig. 9 El patrón DRX de la muestra de aluminio con el catalizador de rutenio en alúmina 5 % en peso.	28
Fig. 10 El patrón DRX de la muestra de aluminio sin catalizador.	28
Fig. 11 El patrón DRX de la muestra de aluminio de 250 µm con el catalizador de paladio en carbono 5% en peso.	29
Fig. 12 El patrón DRX de la muestra de viruta de aluminio de 250 µm con el catalizador de paladio en carbono 5% en peso.....	29
Fig. 13 El patrón DRX de la muestra de viruta de aluminio de 250 µm	30
Fig. 14 El patrón DRX de la muestra de zinc con el catalizador de paladio en carbono 5% en peso.	30
Fig. 15 El patrón DRX de la muestra de zinc con el catalizador de cobre en carbono 3% en peso.	31
Fig. 16 El patrón DRX de la muestra de zinc con el catalizador de platino en carbono 5% en peso.	31

Fig. 17 El patrón DRX de la muestra de zinc con el catalizador de rutenio en alúmina 5% en peso.	32
Fig. 18 El patrón DRX de la muestra de zinc sin catalizador.	32
Fig. 19 El patrón DRX de la muestra de manganeso con el catalizador de paladio en carbono 5% en peso.	33
Fig. 20 El patrón DRX de la muestra de manganeso con el catalizador de cobre en carbono 3% en peso.	33
Fig. 21 El patrón DRX de la muestra de manganeso con el catalizador de platino en carbono 5% en peso.	34
Fig. 22 El patrón DRX de la muestra de manganeso con el catalizador de rutenio en alúmina 5% en peso.	34
Fig. 23 El patrón DRX de la muestra de manganeso sin catalizador.	35
Fig. 24 El patrón DRX de la muestra de hierro con el catalizador de paladio en carbono 5% en peso.	35
Fig. 25 El patrón DRX de la muestra de hierro con el catalizador de cobre en carbono 3% en peso.	36
Fig. 26 El patrón DRX de la muestra de hierro con el catalizador de platino en carbono 5% en peso.	36
Fig. 27 El patrón DRX de la muestra de hierro con el catalizador de rutenio en alúmina 5% en peso.	37
Fig. 28 El patrón DRX de la muestra de hierro sin catalizador.	37
Fig. 29 MEB del polvo de aluminio, (a) polvo de aluminio menor a 100 μm , (b) polvo de aluminio después de la reacción con catalizador Pd/C y (c) polvo de aluminio después de la reacción sin catalizador.	39
Fig. 30 MEB del polvo de aluminio de 250 μm , (a) antes de la reacción y (b) después de la reacción con el catalizador de Pd/C.	40
Fig. 31 MEB de la viruta de aluminio de 250 μm	41
Fig. 32 MEB del polvo de zinc después de la reacción con el catalizador de Pd/C.	42
Fig. 33 MEB del polvo de manganeso después de la reacción con el catalizador de Pd/C.	42
Fig. 34 MEB del polvo de hierro después de la reacción con el catalizador de Pd/C.	43
Fig. 35 Comparación del rendimiento de la producción de hidrógeno entre los distintos catalizadores utilizando el mismo metal.	49
Fig. 36 Seguimiento de la presión del experimento de liberación de hidrógeno con aluminio y bicarbonato de sodio durante 10 horas.	50
Fig. 37 Seguimiento de la presión del experimento de liberación de hidrógeno con aluminio y carbamato de amonio durante 10 horas.	51
Fig. 38 Seguimiento de la presión del experimento de liberación de hidrógeno con aluminio y amoniaco durante 10 horas.	52
Fig. 39 Seguimiento de la presión del experimento de liberación de hidrógeno con zinc y bicarbonato de sodio durante 10 horas.	52
Fig. 40 Seguimiento de la presión del experimento de liberación de hidrógeno con zinc y carbamato de amonio durante 10 horas.	53

Fig. 41 Seguimiento de la presión del experimento de liberación de hidrógeno con zinc y amoniaco durante 10 horas.	54
Fig. 42 Rendimiento de las reacciones de liberación de hidrógeno usando bicarbonato de sodio y agua.	59
Fig. 43 Rendimiento de las reacciones de liberación de hidrógeno usando carbamato de amonio y agua.....	59
Fig. 44 Rendimiento de las reacciones de liberación de hidrógeno usando amoniaco y agua.	60
Fig. 45 Diagrama de flujo del proceso continuo.	62

Índice de tablas

Tabla 1. Datos de las muestras líquidas de los experimentos con el catalizador de Pd.	15
Tabla 2. Datos de las muestras líquidas de los experimentos con el catalizador de Cu.	16
Tabla 3. Datos de las muestras líquidas de los experimentos con el catalizador de Pt.	16
Tabla 4. Datos de las muestras líquidas de los experimentos con el catalizador de Ru.	17
Tabla 5. Datos de las muestras líquidas de los experimentos sin catalizador.	17
Tabla 6. Datos de las muestras líquidas de los experimentos utilizando carbón activo.....	18
Tabla 7. Datos de las muestras líquidas sobre las espumas catalíticas utilizadas.....	18
Tabla 8. Formación de ácido fórmico a partir de la concentración del catalizador de paladio y el metal utilizado.....	23
Tabla 9. Datos de los experimentos con distinto tamaño de articula del aluminio y con el catalizador de paladio.....	24
Tabla 10. Propiedades texturales de los catalizadores, metales y muestras solidas tomadas al final de la reacción.	44
Tabla 11. Resultados de los experimentos con el catalizador de Pd.....	45
Tabla 12. Resultados de los experimentos con el catalizador de Cu.....	45
Tabla 13. Resultados de los experimentos con el catalizador de Pt.....	46
Tabla 14. Resultados de los experimentos con el catalizador de Ru.	46
Tabla 15. Resultados de los experimentos sin catalizador.	47
Tabla 16. Resultados de los experimentos utilizando carbón activo.....	47
Tabla 17. Datos sobre las espumas utilizadas.	48
Tabla 18. Resultados de los experimentos de 2 horas para comparar rendimiento del polvo de aluminio y polvo de zinc.....	55
Tabla 19. Resultados de los experimentos de 4 horas para comparar rendimiento del polvo de aluminio y polvo de zinc.....	55
Tabla 20. Resultados de los experimentos de 6 horas para comparar rendimiento del polvo de aluminio y polvo de zinc.....	56

Tabla 21. Resultados de los experimentos de 8 horas para comparar rendimiento del polvo de aluminio y polvo de zinc.....	57
Tabla 22. Resultados de los experimentos de 10 horas para comparar rendimiento del polvo de aluminio y polvo de zinc.....	58
Tabla 23. Balance de materia en masa del diagrama de flujo.....	63
Tabla 24. Balance de materia en moles del diagrama de flujo.....	64
Tabla 25. Balance de energía del diagrama de flujo.....	65

1. Introducción y objetivos.

La gran producción de CO₂ es uno de los problemas medioambientales más grandes que han ocurrido durante el siglo XXI; viene de siglos anteriores, del uso indiscriminado de combustibles fósiles para la industria y sus emisiones, y todavía sigue en aumento debido a que no se ha conseguido reducir lo suficiente la producción de CO₂. Por ello se han hecho muchos estudios sobre cómo reducir esa producción, como reutilizar el CO₂ y como capturar el CO₂ producido por la industria. Se han propuesto muchas técnicas para capturar el CO₂, como la combustión en bucle químico (CLC), que se trata de un método para capturar el CO₂ que se produce de la combustión de combustibles fósiles y requiere dos etapas de reacción[1]; el uso de membranas en dos fases para la captura de CO₂, que se trata de un método que utiliza membranas en dos fases para conseguir una gran captura y separación del CO₂ de la corriente gaseosa [2], el uso de metales a través de una reacción hidrotérmica, donde se utilizan metales de transición para producir hidrógeno que se utiliza para hidrogenar el CO₂ en metano, metanol, alcoholes, ácido fórmico, etc.[3] y se han hecho otros estudios sobre esa captura. Aunque la mayoría de los procedimientos en curso se basan en la absorción del CO₂ con aminas, donde se utilizan columnas de absorción en las que se encuentran las aminas que absorben el CO₂ de la corriente gaseosa[4].

Además, el CO₂ también se almacena en campos de petróleo y gas agotados, en formaciones acuíferas salinas profundas y en vetas de carbón profundas que no se pueden minar y están ampliamente distribuidas por todo el mundo en todas las cuencas sedimentarias, generalmente a varios kilómetros por debajo de la superficie de la tierra.[4]. Para poder almacenar el CO₂, este debe transportarse desde el sitio de producción hasta el lugar de almacenamiento o utilización. El CO₂ se transporta a través de tuberías de gas, a través de barcos o a través de trenes, dependiendo de lo económico que sea el medio de transporte[5], y se almacena en los sitios descritos anteriormente.

Además de capturar y almacenar CO₂ se llevan proponiendo distintos procesos donde se utilice el CO₂ como materia prima y estos procesos se pueden dividir en procesos no convencionales, donde el CO₂ no se utiliza como materia prima directa, sino que se utiliza de manera indirecta, por sus propiedades antibacterianas, su capacidad inerte, etc., por ejemplo: como refrigerante, para empaquetamiento de comida, en pozos petrolíferos, en medicina, etc. Y en procesos convencionales, donde el CO₂ se usa como materia prima y se transforma en carboxilatos, carbamatos, carbonatos, isocianatos, etc.[6], [7].

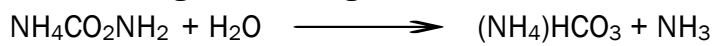
El CO₂ también se puede utilizar como medio de almacenamiento de energía si se une a la producción de hidrógeno, a través de una reacción electroquímica produciendo metano, que se utiliza en la producción de energía para reducir los gastos de electricidad que requiere esta reacción. El CO₂ también se puede

utilizar como fluido transportador de calor para los ciclos termodinámicos de producción de energía, para reducir el calor necesario que se necesita en los ciclos como el ciclo Rankine y como fluido supercrítico en los ciclos Brayton para la producción de electricidad, para la industria a media escala[7].

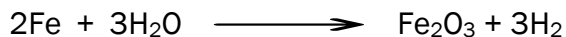
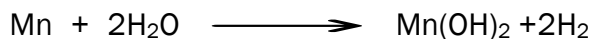
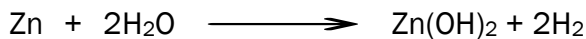
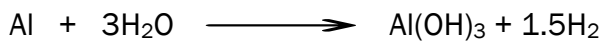
Como se observa, hay mucha documentación sobre la captura del CO₂, por ejemplo: a través de una reacción fotocatalítica donde se trata de replicar la fotosíntesis de las plantas usando catalizadores como el TiO₂; el uso de reacciones electrocatalíticas donde se aplica una diferencia de potencial entre dos electrodos que están conectados respectivamente: uno al CO₂ y el otro al fluido conductor[8], el uso de reacciones hidrotérmicas para la reducción de CO₂ utilizando distintos catalizadores para dar lugar a metanol, ácido fórmico, ácidos carboxílicos, dimetiléter, etc.[9], [7], [10].

También hay mucha documentación sobre el uso del CO₂, como se ha comentado anteriormente, pero hay poca documentación con respecto a la conversión del CO₂ a través de una reacción hidrotérmica catalítica para dar ácido fórmico. En este estudio la reacción de formación del ácido fórmico a partir de carbamato de amonio transcurre de la siguiente manera:

- Primero el carbamato de amonio se disocia en bicarbonato de amonio y amoniaco siguiendo la siguiente reacción:



- Después el metal reductor reacciona con el agua para producir hidrógeno siguiendo las siguientes reacciones:



- Por último, se produce la formación del ácido fórmico a través de la reacción entre el hidrógeno producido por la reacción entre el agua y los metales reductores y el bicarbonato de amonio que se produce de la disociación del carbamato de amonio siguiendo la reacción:



Para la formación de ácido fórmico de este estudio el mecanismo de la reacción de formación es el mismo que describe J.I del Rio et al. en su estudio sobre la conversión catalítica hidrotermal del CO₂ capturado con amoniaco utilizando para producir hidrógeno fuentes de aluminio en condiciones medias de reacción[11].

Para la reacción hidrotérmica catalítica del CO₂ se utilizan metales como el Al, Zn, Mn y Fe, estos son metales que pueden producir hidrógeno con la presencia de CO₂ dentro del agua, mientras que el Fe no produce hidrógeno si no hay CO₂ [3]. Hay estudios que para la reducción hidrotermal del dióxido de carbono

disuelto en agua han utilizado catalizadores homogéneos que contienen Ru, Rh o Ir e incluso algunos contienen Cu, Fe, Ni, o Co; y otros estudios que utilizan catalizadores heterogéneos tales como Pd black, Ni-Raley,[12] y otros que contienen Pd[11], Ru[13], Pt, Au[10], Cu, Ni[3], Rh, Ir[12]. Los catalizadores más utilizados son aquellos que contienen Pd[11] o Pt[14].

Aunque los catalizadores homogéneos pueden producir una gran selectividad y conversión tienen varios problemas que dificultan utilizarlos industrialmente, que son: la baja concentración que se puede utilizar de estos catalizadores y su inmovilización en la superficie de los soportes. Debido a estos problemas se está estudiando el uso de los catalizadores heterogéneos dado que no sufren los problemas que tienen los catalizadores homogéneos pero no han sido tan estudiados como los catalizadores homogéneos[10], pueden producir una menor selectividad y necesitan una gran superficie de contacto, aunque su separación del producto es sencilla y se está estudiando el uso de catalizadores bimetálicos y catalizadores con una estructura biometálica como catalizadores heterogéneos [12].

Los metales utilizados como reductores para la hidrogenación del CO₂ se convertirán en hidróxidos y óxidos metálicos a partir de las reacciones de producción de hidrógeno. Estos metales aún tienen una gran importancia en la industria, en la investigación y en la creación de nuevos catalizadores, donde se utilizan estos óxidos e hidróxidos como precursores del catalizador, por ejemplo: el hidróxido de aluminio se utiliza para producir aluminio a través de su oxidación a alúmina y luego se le aplica un potencial eléctrico para separar el oxígeno de aluminio, también se utiliza en la construcción, tratamiento de aguas[15], etc., el hidróxido de zinc se utiliza como precursor para la preparación de catalizadores y otros compuestos que necesiten zinc[16], el óxido de hierro se utiliza en la preparación de catalizadores, sobre todo aquellos que lo utilizan como material magnético para su preparación, en pinturas para dar ese color rojizo, en medicina para tratar problemas con la hemoglobina, etc.

La mayoría de los hidróxidos se van a utilizar en el tratamiento de aguas para eliminar los fosfatos que se encuentran en las aguas residuales debido a sus excelentes capacidades de absorción, su buena cinética de reacción y buena selectividad. Además, para eliminar los fosfatos que se encuentran en las aguas residuales se les añade carbón activo, zeolitas, cerámicas porosas, bio materiales, etc. para aumentar sus capacidades de absorción[15].

El ácido fórmico también se utiliza como material para el almacenamiento de hidrógeno y como combustible para células de combustible de ácido fórmico. Se utiliza para el almacenamiento de hidrógeno debido a que se puede utilizar para producir hidrógeno, a través de su descomposición con catalizadores homogéneos y con catalizadores heterogéneos, es fácil de transportar y se

puede producir de maneras distintas a la hidrogenación catalítica del CO₂, que son: oxidación de biomasa, mediante el craqueo térmico o catalizadores en medios acuosos en condiciones de operación intermedia, y reducción enzimática y fotoquímica del CO₂, aunque esta se utiliza más para producir monóxido de carbono debido a que su producción es más favorable[12].

Existen otras formas de producir hidrógeno que se pueden utilizar como sustitutas en vez de utilizar metales para la producción de hidrógeno y a través de la transformación del ácido fórmico en hidrógeno y CO₂. Estas formas son: la conversión de glicerol en un gas rico en hidrógeno, donde se utiliza glicerol obtenido de un subproducto de la producción de biocombustible utilizando procesos de fotocatalisis a temperaturas medias y altas y pirólisis no catalíticas[17]; otra forma de obtenerlo es a través de la conversión termoquímica de la biomasa utilizando catalizadores de níquel y reactores que captan el CO₂ in situ[18], etc.

Existen estudios previos relacionados con este trabajo como el estudio realizado por J.I. del Rio et al. donde se utilizan carbamato de amonio, carbonato de amonio, bicarbonato de amonio y bicarbonato de sodio como fuentes de CO₂ para producir ácido fórmico a través de la reacción hidrotermal del CO₂ con agua utilizando un catalizador de paladio, con distintas concentraciones de catalizador en los experimentos, entre 0 y 60% de masa de catalizador, y aluminio como metal para producir hidrógeno, para comparar su rendimiento frente al rendimiento del hidrógeno gas. En este estudio se ha observado la influencia de la temperatura de la reacción, donde se compararon la selectividad, rendimiento y conversión de la reacción dentro del intervalo de temperatura de 80 °C hasta 300 °C, ahí se halló un punto óptimo para la reacción hidrotermal que es 120 °C, donde el rendimiento de la reacción ronda el 20%; la influencia del tiempo de reacción, se ha llegado a la conclusión de que el tiempo óptimo para esta reacción son 2 horas, dado que la selectividad de la reacción disminuye con el tiempo y se quiere optimizar la selectividad y rendimiento de la reacción. Considerando el efecto del contenido del catalizador que hay dentro del reactor, se ha llegado a la conclusión de que la óptima cantidad de catalizador es del 15%, dado que la selectividad aumenta más rápido que el rendimiento cuando se utiliza más cantidad de catalizador, al usar un 60% en masa del catalizador se obtuvo una selectividad del 84%, un rendimiento del 40% y una conversión del 45%. Respecto del efecto que produce el porcentaje de llenado del reactor, se ha observado que se produce un efecto modesto sobre el rendimiento. Se ha observado también el efecto de la relación molar entre la fuente de CO₂ y el metal reductor, para ello se ha estudiado la relación molar entre la fuente de CO₂ y el aluminio 1:1.5 y 1:6, llegando a la conclusión de que es mejor utilizar la mayor relación molar; y la diferencia que existe entre utilizar hidrógeno gas y aluminio como fuente de hidrógeno llegando a la conclusión de que el aluminio solo se utiliza para

producir hidrógeno pero no da el mismo rendimiento que el hidrógeno gas [11]. Este estudio se ha utilizado como precedente para el desarrollo de este TFG. Existe otro estudio que utiliza distintos metales como aluminio, zinc, hierro y manganeso para producir hidrógeno con catalizadores de cobre, de níquel, o sin catalizador, utiliza bicarbonato de sodio como fuente de CO_2 ; las condiciones de operación de este estudio son: una temperatura de operación de 300°C y un tiempo de reacción de 2 horas para concluir que el catalizador de níquel obtiene rendimientos medios y bajos utilizando aluminio, zinc, manganeso y hierro, mientras que el catalizador de cobre solo da rendimientos de formación de ácido fórmico cuando se utiliza el hierro como metal reductor; además de observar cómo reciclar los óxidos producidos durante la reacción a través de su reacción con glicerina para convertir la glicerina en glucosa [3]. También hay un estudio donde se utilizan catalizadores de rutenio con soportes de alúmina o carbón activo para producir ácido fórmico a partir de CO_2 , utiliza como fuente de CO_2 el bicarbonato de sodio. Las condiciones de operación son: una temperatura de operación de 80°C , una presión de 5 Mpa y un tiempo de reacción de una hora para observar la influencia del soporte del catalizador, el efecto de la temperatura, el efecto del contenido de rutenio en el catalizador y el efecto del pH de la reacción. Este estudio concluye que el óptimo porcentaje de rutenio es el 2% porque mayores porcentajes de rutenio reducen su TON, la temperatura óptima es de 80°C , el mejor soporte es el soporte de alúmina dado que da el mayor rendimiento y el pH óptimo es 12.8[13].

Los objetivos de esta investigación son desarrollar un procedimiento para la producción de hidrógeno mediante el uso de metales reductores y agua y el uso de este hidrógeno para la captura de CO_2 , en concreto, para la transformación de CO_2 en ácido fórmico.

2. Desarrollo del TFG

- Desarrollo de los experimentos

Para el desarrollo del TFG se han utilizado los siguientes compuestos químicos:

- Productos químicos:

Se utilizó carbamato de amonio (AC) (99%) como fuente de CO₂. Se usaron polvo fino de catalizador comercial de Pd / C de 5% en peso, catalizador de Cu / C de 3% en peso, catalizador de Pt / C de 5% en peso y catalizador de Ru / Al de 5% en peso se usaron tal como se recibieron. Polvo de aluminio (Al) (<5 μm, 99,5%), polvo de aluminio (Al) (250 μm, 99,5%), polvo de aluminio (Al) (500 μm, 99,5%), afeitado de aluminio (Al) (250 μm, 99,5%) Aluminio afeitado (Al) (500 μm, 99,5%), zinc en polvo (Zn) (<5 μm, 99,5%), zinc granular (Zn) (<5 μm, 99,5%), manganeso en polvo (Mn) (< 5 μm, ≥99%). Todos los reactivos, excepto el aluminio (Panreac), se adquirieron de Sigma-Aldrich.

Este proceso se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable de Parr Instruments (Reactores Micro Agitados Serie 4791 de 25 mL, máxima presión de 200 bar, y temperatura máxima de 350 °C) con agitación, a 500 rpm, con presión autógena y calentamiento en rampa de 14 °C / min utilizando un calentador de banda. El dispositivo medidor de presión tenía un error de ± 2 bar. Antes de cada ejecución, se pesaron todos los sólidos (metal y catalizador), se pesó el carbamato de amonio para que la concentración inicial de carbamato de amonio fuese 0.5 M y se diluyeron o suspendieron en agua. Una vez que se selló el reactor, se pasó un suave flujo de nitrógeno a través del espacio de cabeza para purgar el aire restante del sistema. A continuación, se puso en marcha el calentador de banda para que el reactor se calentara hasta los 120 °C, para mantener la temperatura constante se utiliza un PI que viene integrado en el calentador de banda y se mantuviera constante durante 2 horas. Después de la reacción, el recipiente se sumergió rápidamente en un baño de agua fría. Luego, se recogió la muestra líquida y se filtró a través de un filtro de 0,22 mm, mientras que el sólido se almacenó para su caracterización y también se recogió parte de la muestra gaseosa para el estudio de la producción de hidrógeno y CO₂ producido por la reacción. Se estableció un punto central de referencia de las condiciones de reacción, comprendiendo los valores: relación molar metal: carbamato de amonio de 6:1 y relación molar carbamato de amonio: catalizador, 1: 0.0038, 70% del volumen de llenado del reactor a temperatura ambiente.

Las muestras recogidas se categorizaron según si eran sólidas, líquidas y gaseosas y se analizaron respectivamente. Las muestras gaseosas se analizaron con un micro cromatógrafo de gases para conocer la composición de hidrógeno que se produce durante la reacción. Las muestras líquidas se

analizaron a través de una cromatografía de alta presión (HPLC) para saber la cantidad de carbamato de amonio que no reaccionaba y la cantidad de ácido fórmico que se había producido. A las muestras sólidas se les hizo una difracción de rayos X (DRX) para saber los compuestos que tenían después de la reacción, también se les hizo un análisis BET para conocer el área superficial, porosidad y volumen del poro de los catalizadores para poder compararlos. A los catalizadores se les analizó con una desorción a temperatura programada con amoníaco (TPD). A las muestras sólidas de aluminio y a aquellas que han producido ácido fórmico se les ha hecho fotos con un microscopio electrónico de barrido para ver su estructura.

También se toman datos de presión y temperatura durante la duración del experimento, en intervalos de 15 minutos, para poder calcular el número de moles producidas de hidrógeno durante la reacción. Para poder calcular el número de moles de hidrógeno se utiliza la ecuación de los gases ideales que proporciona un resultado cercano al valor real.

La ecuación de los gases ideales es la siguiente:

Ecuación 1
$$P * x_{H_2} * V = n * R * T$$

En esta ecuación P es la presión absoluta del reactor, x_{H_2} es la fracción molar de hidrógeno, V es el volumen ocupado por el gas, n es el número de moles, R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura del reactor. Para calcular el volumen ocupado por el gas se han hecho interacciones intrínsecas en Excel suponiendo un volumen de gas, luego se calculan el número de moles de hidrógeno y con el número de moles de hidrógeno se vuelve a calcular el volumen que ocupa el gas hasta que se obtengan dos valores que coincidan.

Para poder determinar mediante HPLC la cantidad de ácido fórmico que se ha producido se han utilizado rectas de calibrado a partir de compuestos puros para calcular los moles de carbamato de amonio y de ácido fórmico que había en cada muestra líquida y a partir de ahí se han calculado el rendimiento, la conversión y la selectividad de cada reacción.

La conversión del carbamato de amonio se calcula de la siguiente forma:

Ecuación 2
$$X = \frac{(n_{H_2NCOONH_4i} - n_{H_2NCOONH_4f})}{n_{H_2NCOONH_4i}} * 100$$

En esta ecuación la X es la conversión; $n_{H_2NCOONH_4i}$ es el número de moles iniciales de carbamato y $n_{H_2NCOONH_4f}$ es el número de moles finales de carbamato.

El rendimiento de la reacción de formación del ácido fórmico se calcula como:

Ecuación 3
$$Y_{HCOOH} = \frac{n_{HCOOH}}{n_{H_2NCOONH_4i}} * 100$$

Donde Y_{HCOOH} es el rendimiento de la reacción de formación de ácido fórmico y n_{HCOOH} es el número de moles de ácido fórmico que se producen en la reacción.

El rendimiento de la reacción de liberación de hidrógeno se calcula como:

$$\text{Ecuación 4} \quad Y_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{metal}} * 100$$

Donde Y_{H_2} es el rendimiento de la reacción y n_{H_2} es el número de moles de hidrógeno que se producen en la reacción y n_{metal} es el número de moles de metal que se introducen en la reacción.

La selectividad de la reacción se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Ecuación 5} \quad S = \frac{X}{Y} * 100$$

En esta ecuación la S es la selectividad de la reacción.

El TON(Turnover number) del catalizador se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Ecuación 6} \quad TON = \frac{n_{HCOOH}}{n_{catalizador}}$$

Donde el TON es el número de moles de sustrato que puede convertir un mol de catalizador antes de desactivarse, $n_{catalizador}$ es el número de moles de catalizador.

- Análisis de los resultados obtenidos

Primero, se muestran los datos obtenidos del análisis de las muestras líquidas a través del HPLC en forma de tabla:

Metal	Moles de metal (mol)	Concentración inicial carbamato de amonio (M)	Tiempo de muestreo (h)	Presión en el reactor (bar)
Aluminio	0.0525	0.5	2	4.61
Zinc	0.0525	0.5	2	19.31
Manganeso	0.0525	0.5	2	4.21
Hierro	0.0525	0.5	2	8.21

Concentración final del carbamato de amonio (M)	Concentración del ácido fórmico producido (M)	Conversión (%)	Selectividad (%)
0.22	0.077	55.42	27.8
0.23	0.011	54.86	3.83
0.08	0.025	83.94	6
0.26	0.023	47.41	10.03

Tabla 1. Datos de las muestras líquidas de los experimentos con el catalizador de Pd.

Metal	Moles de metal (mol)	Concentración inicial carbamato de amonio (mol)	Tiempo de muestreo (h)	Presión en el reactor (bar)
Aluminio	0.0525	0.5	2	2.31
Zinc	0.0525	0.5	2	8.01
Manganeso	0.0525	0.5	2	4.71
Hierro	0.0525	0.5	2	2.71

Concentración final del carbamato de amonio (M)	Concentración del ácido fórmico producido (M)	Conversión (%)	Selectividad (%)
0.44	0	10.51	0
0.33	0	33.87	0
0.22	0	55.62	0
0.44	0	12.19	0

Tabla 2. Datos de las muestras líquidas de los experimentos con el catalizador de Cu.

Metal	Moles de metal (mol)	Concentración inicial carbamato de amonio (mol)	Tiempo de muestreo (h)	Presión en el reactor (bar)
Aluminio	0.0525	0.5	2	5.11
Zinc	0.0525	0.5	2	24.21
Manganeso	0.0525	0.5	2	3.91
Hierro	0.0525	0.5	2	10.61

Concentración final del carbamato de amonio (M)	Concentración del ácido fórmico producido (M)	Conversión (%)	Selectividad (%)
0.4	0	20	0
0.32	0	35.12	0
0.2	0	59.42	0
0.21	0	58.03	0

Tabla 3. Datos de las muestras líquidas de los experimentos con el catalizador de Pt.

Metal	Moles de metal (mol)	Concentración inicial carbamato de amonio (mol)	Tiempo de muestreo (h)	Presión en el reactor (bar)
Aluminio	0.0525	0.5	2	0.4
Zinc	0.0525	0.5	2	20.11
Manganeso	0.0525	0.5	2	4.01
Hierro	0.0525	0.5	2	3.91

Concentración final del carbamato de amonio (M)	Concentración del ácido fórmico producido (M)	Conversión (%)	Selectividad (%)
0.47	0	5.46	0
0.17	0	66.38	0
0.26	0	48.31	0
0.3	0	39.68	0

Tabla 4. Datos de las muestras líquidas de los experimentos con el catalizador de Ru.

Metal	Moles de metal (mol)	Concentración inicial carbamato de amonio (mol)	Tiempo de muestreo (h)	Presión en el reactor (bar)
Aluminio	0.0525	0.5	2	1.41
Zinc	0.0525	0.5	2	5.61
Manganeso	0.0525	0.5	2	4.91
Hierro	0.0525	0.5	2	7.01

Concentración final del carbamato de amonio (M)	Concentración del ácido fórmico producido (M)	Conversión (%)	Selectividad (%)
0.49	0	1.86	0
0.42	0	16.33	0
0.22	0	55.65	0
0.27	0	45.31	0

Tabla 5. Datos de las muestras líquidas de los experimentos sin catalizador.

Metal	Moles de metal (mol)	Concentración inicial carbamato de amonio (mol)	Tiempo de muestreo (h)	Presión en el reactor (bar)
Aluminio	0.0525	0.5	2	7.41
Zinc	0.0525	0.5	2	4.91
Manganeso	0.0525	0.5	2	2.51
Hierro	0.0525	0.5	2	2.41

Concentración final del carbamato de amonio (M)	Concentración del ácido fórmico producido (M)	Conversión (%)	Selectividad (%)
0.35	0	30.97	0
0.25	0	49.58	0
0.12	0	76.68	0
0.23	0	54.41	0

Tabla 6. Datos de las muestras líquidas de los experimentos utilizando carbón activo.

Metal	Moles de metal (mol)	Concentración inicial carbamato de amonio (mol)	Tiempo de muestreo (h)	Presión en el reactor (bar)
Aluminio	0.0525	0.5	2	0.2
Zinc	0.0525	0.5	2	4.3
Manganeso	0.0525	0.5	2	1.1
Hierro	0.0525	0.5	2	3.1

Concentración final del carbamato de amonio (M)	Concentración del ácido fórmico producido (M)	Peso final de la espuma (g)	Conversión (%)	Selectividad (%)
0.48	0	0.297	2.99	0
0.35	0	0.332	30.63	0
0.34	0	0.383	60.10	0
0.27	0	0.4	32.73	0

Tabla 7. Datos de las muestras líquidas sobre las espumas catalíticas utilizadas.

Como se puede observar, en la tabla 1 el polvo de aluminio es el mejor metal para la reducción de CO₂ a ácido fórmico ya que produce una concentración de ácido fórmico de 0.077M mientras que los otros metales producen concentraciones menores siendo el zinc el metal que menor concentración ha producido 0.011M. Estos datos de producción de ácido fórmico con un catalizador de paladio concuerdan con los datos que obtuvo J.I. del Rio et al. al usar carbamato de amonio como fuente de CO₂ y catalizadores de paladio [11].

En las tablas se observa que el catalizador de paladio es el único que ha catalizado la reacción de formación del ácido fórmico, los demás catalizadores no son capaces de catalizar la reacción. Esto se puede deber al catalizador o al soporte en el que están los catalizadores.

Como se puede observar de la tabla 7, la espuma catalítica de paladio no es capaz de catalizar la reacción de hidrogenación del CO_2 para producir ácido fórmico mientras que el catalizador de paladio es capaz de catalizar la reacción de producción de ácido fórmico. Esto señala que el soporte de catalizador influye de alguna manera en la reacción.

De estas tablas de datos se obtienen las gráficas de rendimiento, selectividad y conversión del carbamato de amonio en ácido fórmico:

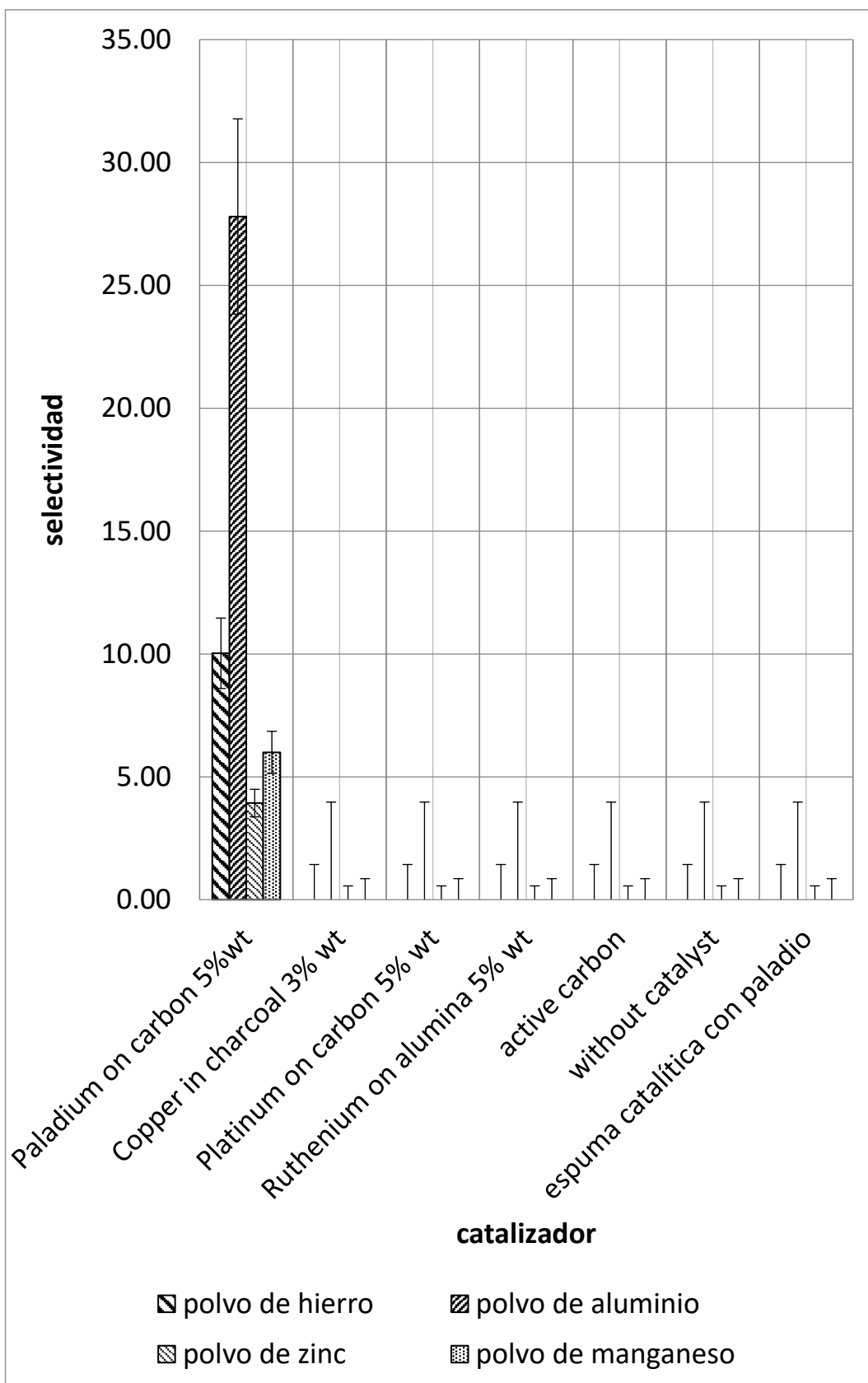


Fig. 1 Comparación de la selectividad del ácido fórmico de los diferentes metales utilizando el mismo catalizador.

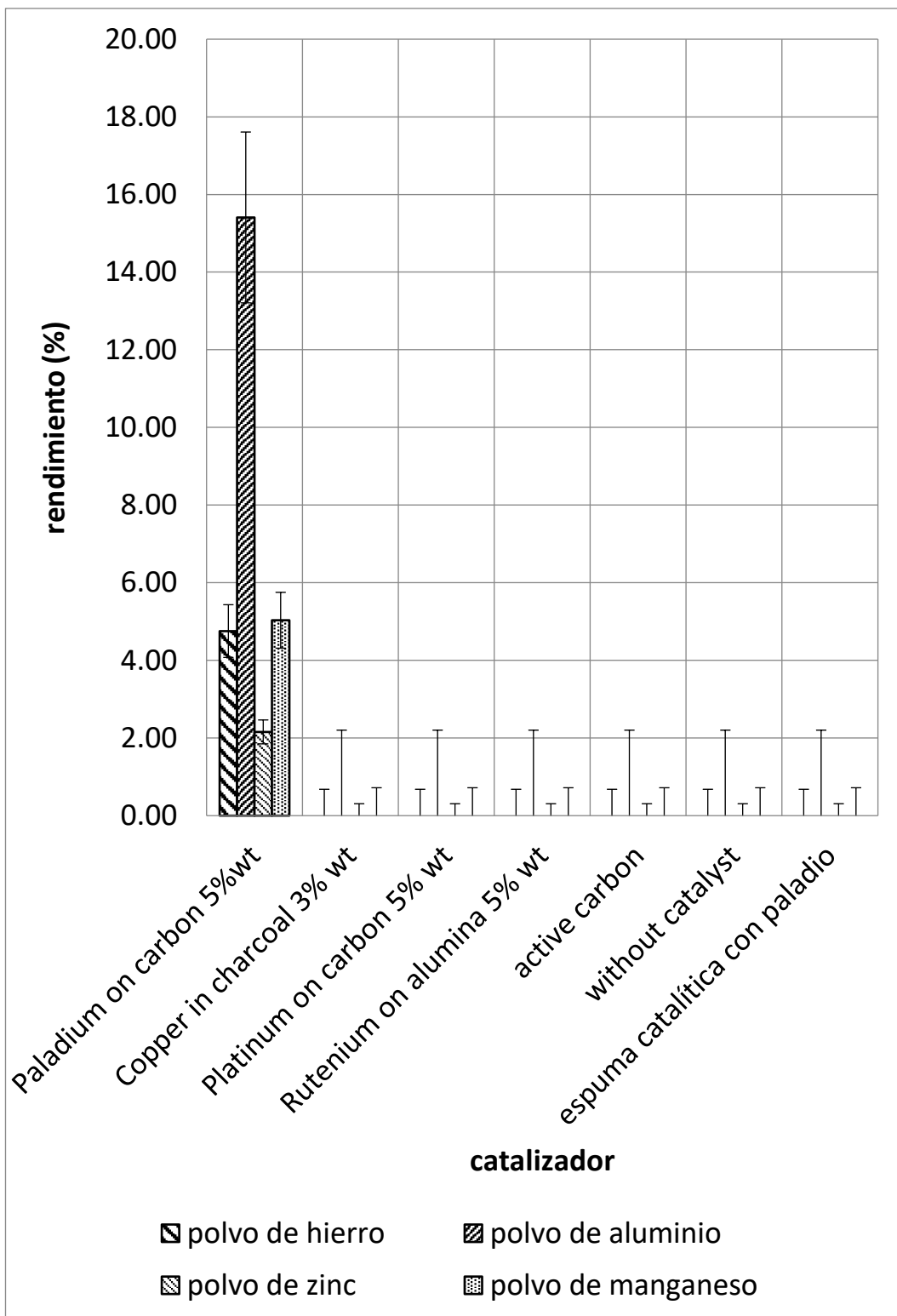


Fig. 2 Comparación del rendimiento de la producción de ácido fórmico entre los diferentes metales utilizando el mismo catalizador.

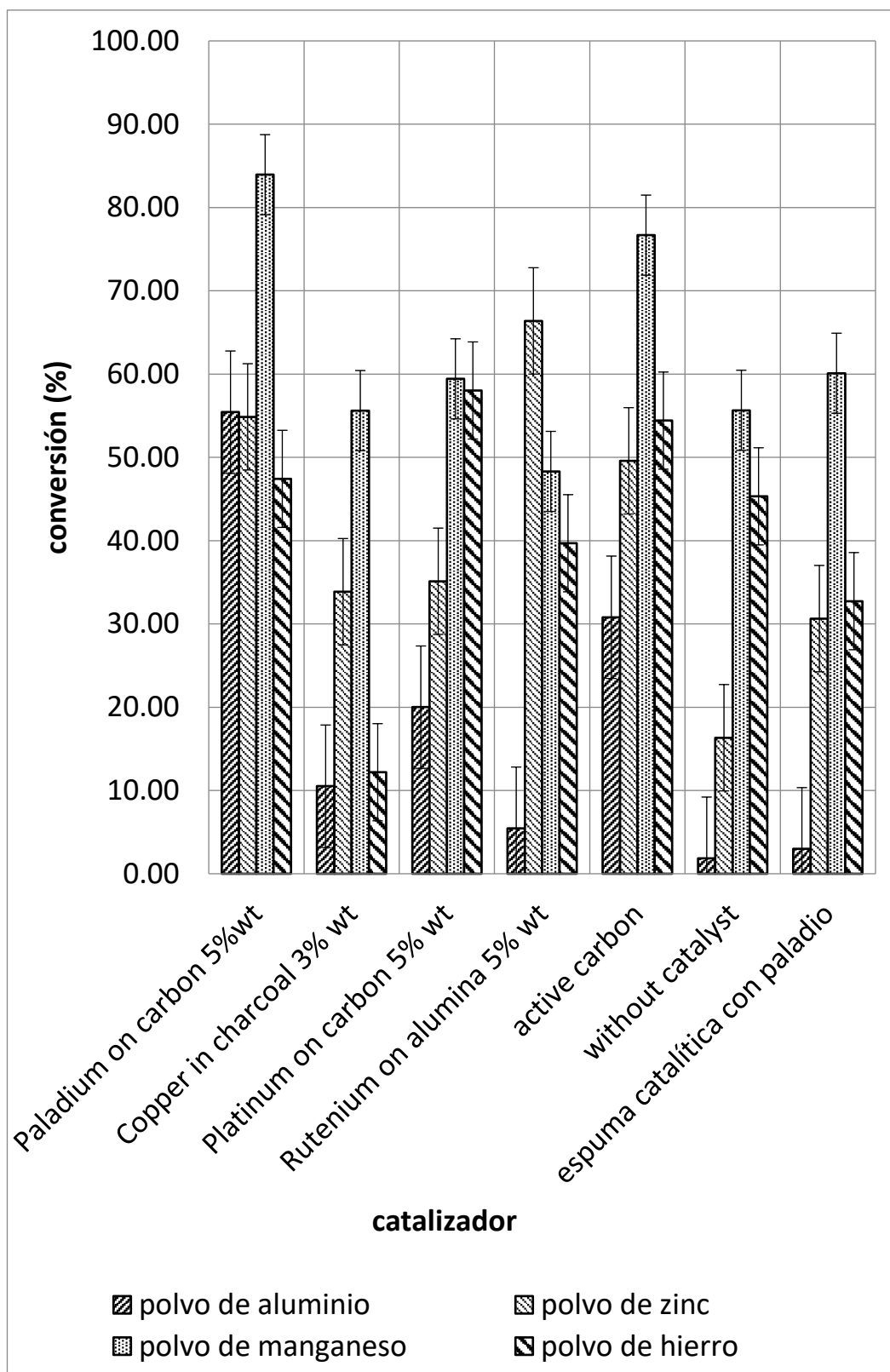


Fig. 3 Comparación de la conversión del carbamato de amonio a CO₂ entre los diferentes metales utilizando el mismo catalizador.

Como se puede observar en estas tres figuras, los experimentos donde se utiliza el catalizador de paladio son los que más interés tienen dado que obtienen mejores resultados que los demás en la producción de ácido fórmico a partir de CO₂ a través de una reacción hidrotérmica, es el único catalizador que ha sido capaz de catalizar la reacción de formación del ácido fórmico a partir de CO₂ y H₂. El metal que tiene mayor selectividad con respecto al ácido fórmico es el polvo de aluminio, tiene una selectividad del 27.8%, siguiendo del polvo de hierro, 10%, luego sigue el polvo de manganeso con una selectividad del 6% y el que menor selectividad tiene es el polvo de zinc, 4%. Esto mismo ocurre con el rendimiento donde el rendimiento del aluminio es del 15%; siguiendo del rendimiento del polvo de manganeso que es 5%, luego el del polvo de hierro que es del 4.75% y el del polvo de zinc que es del 2.2%. En la conversión del carbamato de amonio a bicarbonato de amonio, el metal que tiene mayor conversión es el polvo de manganeso, con una conversión del 84%, mientras que el polvo de aluminio y el polvo de zinc tienen una conversión parecida, la conversión del polvo de aluminio es del 55.4% frente al 54.9% de conversión del polvo de zinc, mientras que el metal que menos conversión tiene es el polvo de hierro que tiene una conversión del 47.4%. Esto solo pasa cuando se utiliza como catalizador paladio en carbono activo 5%wt, con los otros catalizadores se puede observar que la conversión del polvo de aluminio es menor que las demás conversiones de los otros metales.

En la tabla siguiente se muestra la eficacia del catalizador de paladio:

metal	Concentración de catalizador (paladio en carbón activo 5% en peso) (M)	HCOOH (M)	TON
aluminio	0.00189	0.077	41
zinc	0.00192	0.011	6
manganeso	0.00189	0.025	13
hierro	0.00190	0.024	13

Tabla 8. Formación de ácido fórmico a partir de la concentración del catalizador de paladio y el metal utilizado.

En la tabla 8 se puede observar la diferencia entre usar distintos metales a través del TON, un número que indica el número de moles que un mol de catalizador puede convertir, y concluirse que el aluminio es el mejor metal reductor para usar con el catalizador de paladio.

Debido a los resultados obtenidos de los experimentos se ha planteado la posibilidad de que el tamaño de partícula pudiera afectar a la reacción, por lo que se han hecho experimentos con distintas muestras de aluminio que contenían partículas de aluminio de diferentes tamaños para observar si el tamaño de partícula afecta a la selectividad y al rendimiento de la reacción.

De estos experimentos se han obtenido los siguientes datos:

Metal	Moles de metal (mol)	Concentración inicial carbamato de amonio (mol)	Tiempo de muestreo (h)	Presión en el reactor (bar)
Aluminio en polvo	0.0525	0.5	2	4.61
Aluminio 250 μm	0.0525	0.5	2	1.61
Aluminio 500 μm	0.0525	0.5	2	1.91
Aluminio viruta 250 μm	0.0525	0.5	2	3.51
Aluminio viruta 500 μm	0.0525	0.5	2	2.51

Concentración final del carbamato de amonio (M)	Concentración del ácido fórmico producido (M)	Conversión (%)	Selectividad (%)
0.22	0.077	55.42	27.8
0.44	0.015	10.54	28.2
0.41	0.029	17.58	33.5
0.4	0.013	19.95	13.01
0.44	0.014	11.94	23.04

Tabla 9. Datos de los experimentos con distinto tamaño de articula del aluminio y con el catalizador de paladio.

De la tabla 9 se puede observar que el polvo de aluminio es el metal que produce más ácido fórmico seguido de aluminio de 500 μm , luego el aluminio de 250 μm , después la viruta de aluminio de 500 μm y por último la viruta de aluminio de 250 μm .

Estos datos sugieren que a partir de un cierto tamaño de partícula del aluminio la producción de ácido fórmico mejora por lo que se podría sustituir el polvo de aluminio por otros polvos de aluminio que tuvieran un mayor tamaño de partícula siempre que sea inferior a 250 μm dado que es tamaño de partícula que menos ácido fórmico ha producido dentro del aluminio en polvo. También sugieren que no se debería utilizar otra forma de partícula que no sea el polvo dado que da peores resultados.

A continuación, se muestran las gráficas de la selectividad y el rendimiento de la reacción con los distintos tamaños de partícula:

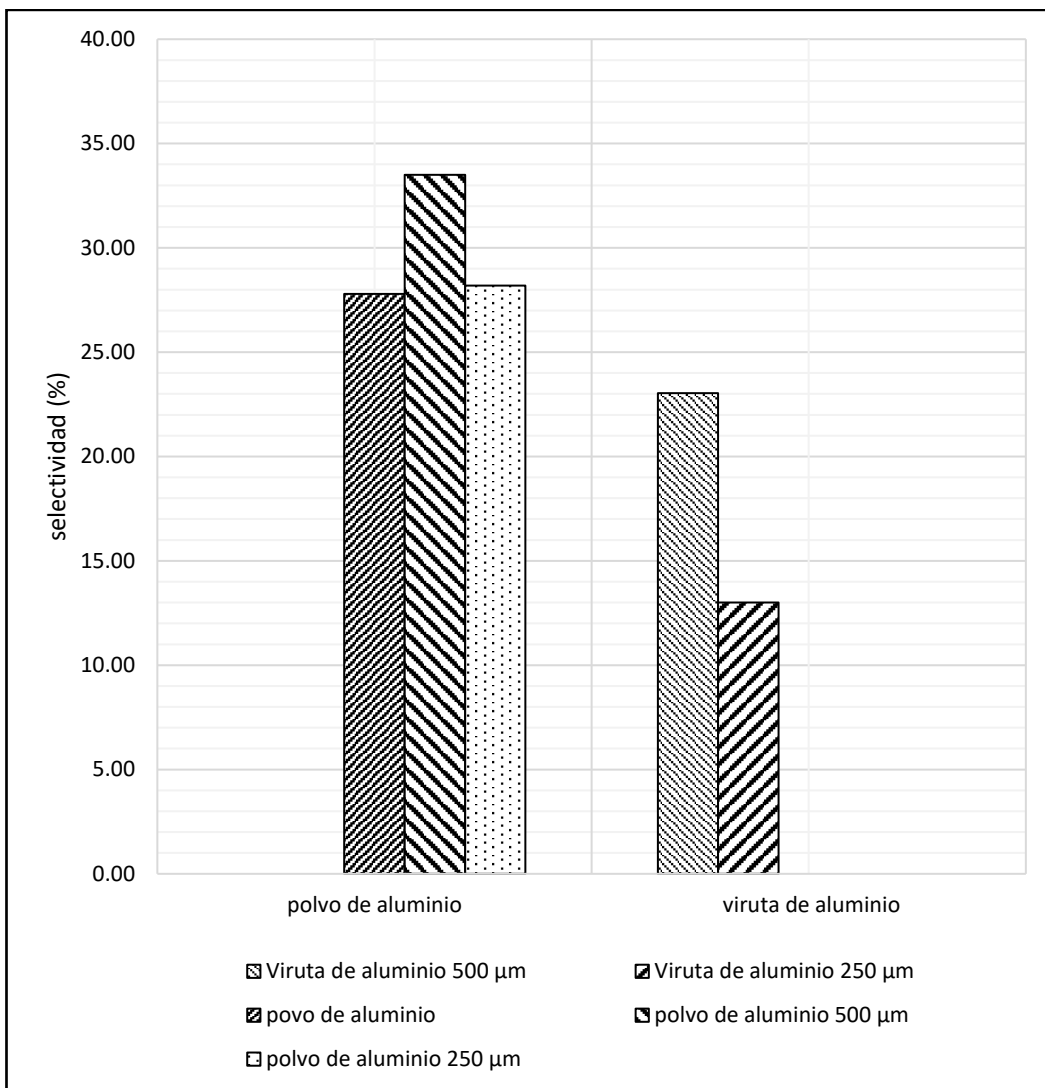


Fig. 4 Comparación de la selectividad del ácido fórmico entre los distintos tamaños de partícula de aluminio empleado.

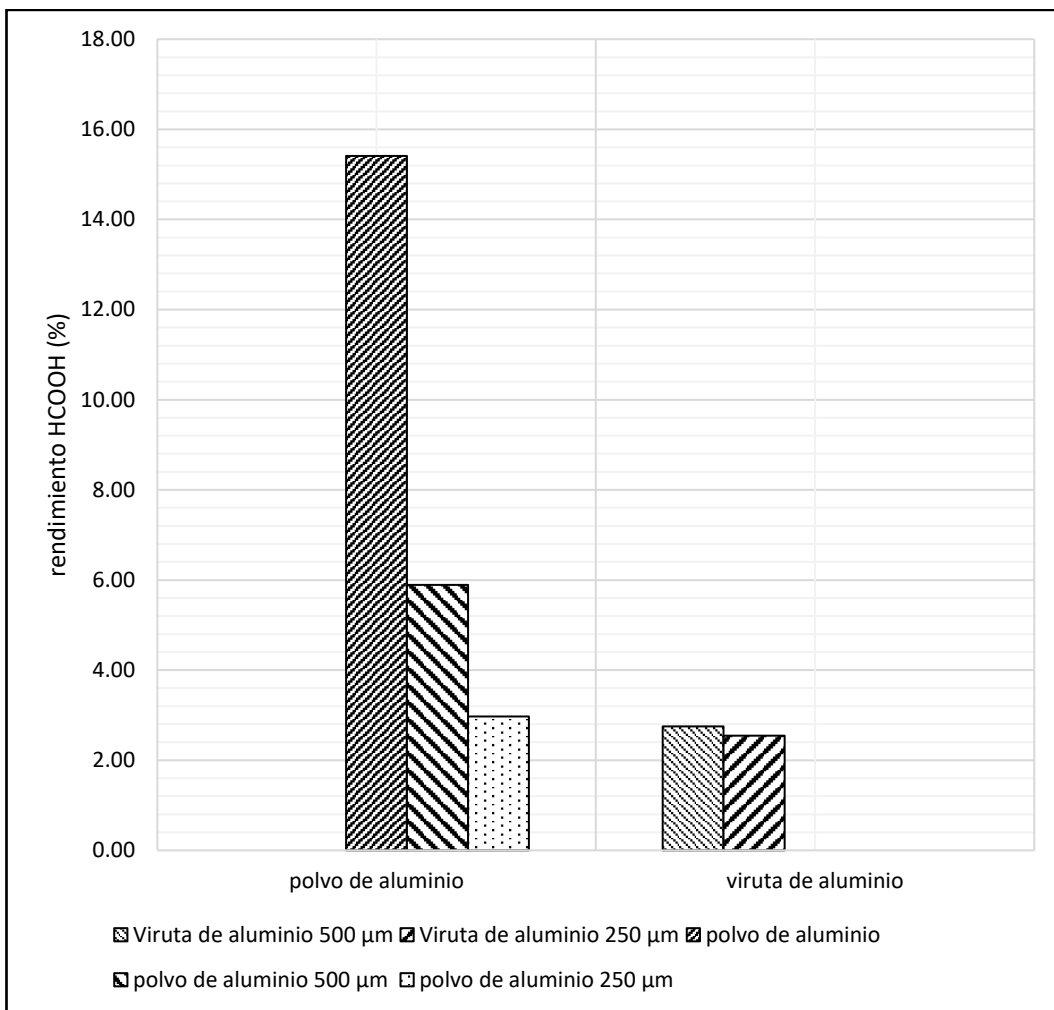


Fig. 5 Comparación del rendimiento de la producción de ácido fórmico entre los distintos tamaños de partícula de aluminio empleado.

Como se puede observar al aumentar el tamaño de partícula utilizado se mejora un poco la selectividad de la reacción, la selectividad del aluminio de 500 μm es de 33.5%, la selectividad del aluminio de 250 μm es de 28.2% mientras que la selectividad del polvo de aluminio es del 27.8%, pero se reduce mucho el rendimiento, se pasa de un rendimiento del polvo de aluminio del 15% al rendimiento del polvo de aluminio de 500 μm de 5.89% y al rendimiento del polvo de aluminio de 250 μm de 2.97%.

Se puede observar que la selectividad del polvo de aluminio y la viruta de aluminio son distintas, la selectividad del aluminio de 500 μm es de 33.5%, la selectividad del aluminio de 250 μm es de 28.2% mientras que la selectividad de la viruta de aluminio de 500 μm es de 23.04% y la selectividad de la viruta de aluminio de 250 μm es de 13.01%. También se puede observar que el rendimiento es muy distinto si se utiliza polvo de aluminio, pues el rendimiento del polvo de aluminio de 500 μm es de 5.89% y al rendimiento del polvo de aluminio de 250 μm es de 2.97%, o se utiliza viruta de aluminio; el rendimiento

de la viruta de aluminio de 500 μm es de 2.75% y el rendimiento de la viruta de aluminio de 250 μm es de 2.55%.

Luego se caracterizaron las muestras s3lidas que se obtuvieron de las distintas reacciones con los distintos metales a trav3s del DRX para conocer los subproductos s3lidos que se produjeron durante la reacci3n:

- Muestras de aluminio:

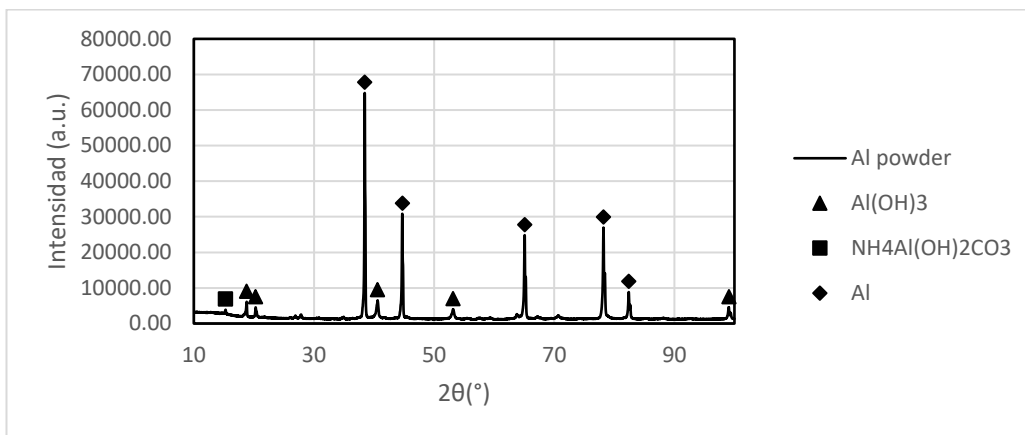


Fig. 6 El patr3n DRX de la muestra de aluminio con el catalizador de paladio en carbono 5% en peso.

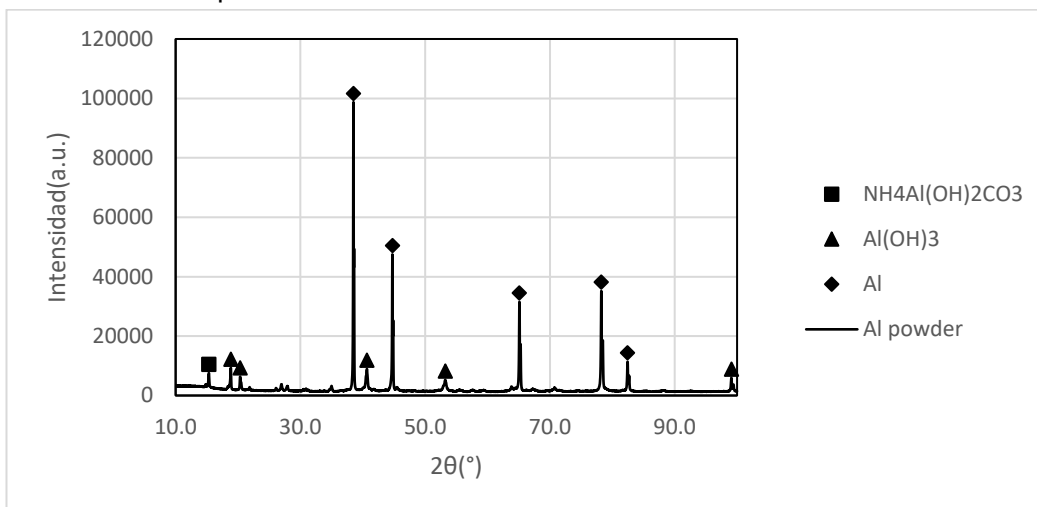


Fig. 7 El patr3n DRX de la muestra de aluminio con el catalizador de cobre en carbono 3% en peso.

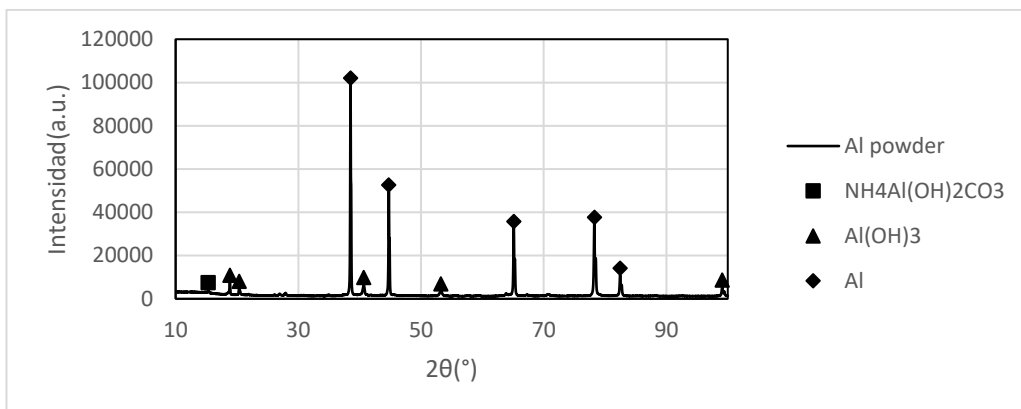


Fig. 8 El patrón DRX de la muestra de aluminio con el catalizador de platino en carbono 5% en peso.

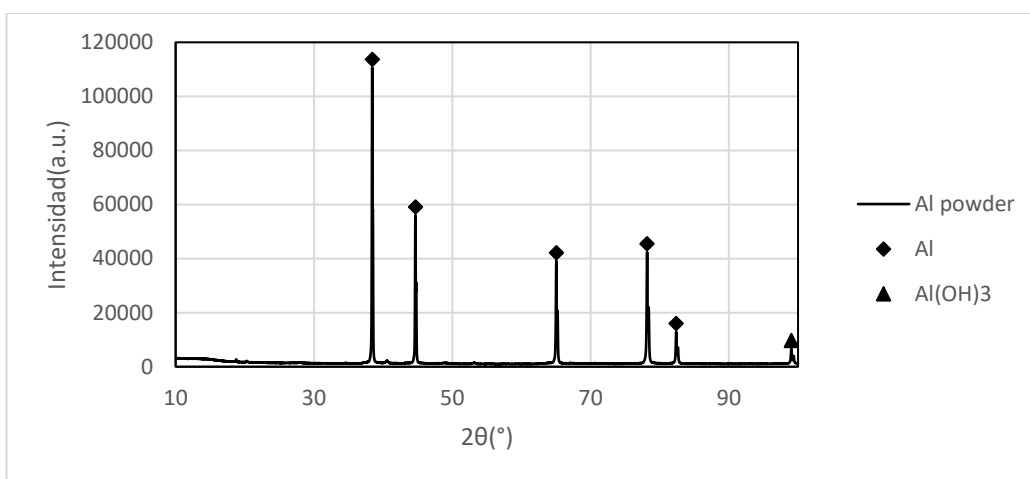


Fig. 9 El patrón DRX de la muestra de aluminio con el catalizador de rutenio en alúmina 5 % en peso.

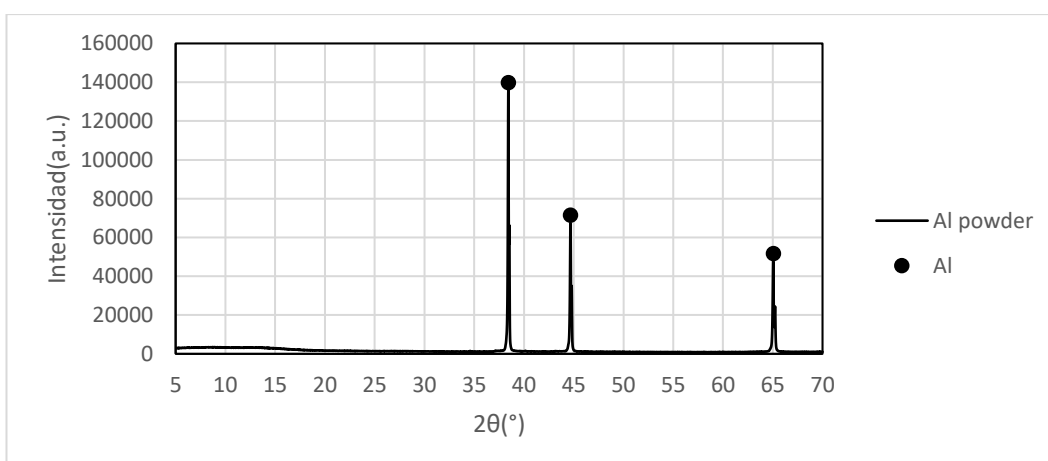


Fig. 10 El patrón DRX de la muestra de aluminio sin catalizador.

En las figuras 6, 7, 8 y 9 se observa que hay parte del aluminio que se ha oxidado a hidróxido de aluminio, como lo demuestran los picos de difracción

que se encuentran en el plano 2θ a 18.9° , 20.3° , 40.7° , 53.2° y 99.1° ; y una pequeña parte que se ha transformado en hidróxido de carbonato de aluminio y amonio, como se puede ver en el pico de difracción que se encuentra en el plano 2θ a 15.3° . Los picos de aluminio se encuentran en los puntos 38.5° , 44.7° , 65.1° , 78.2° y 82.4° respectivamente sobre el plano 2θ .

En la Fig.9 se observa que solo se ha detectado un pico que pertenece a la especie de hidróxido de aluminio, el pico de difracción se encuentra en el plano 2θ a 99.1° . En la Fig.10 se observa que solo existe el aluminio y que el aluminio no ha reaccionado lo suficiente como para dar hidróxido de aluminio.

- Muestras de aluminio con mayor tamaño de partícula:

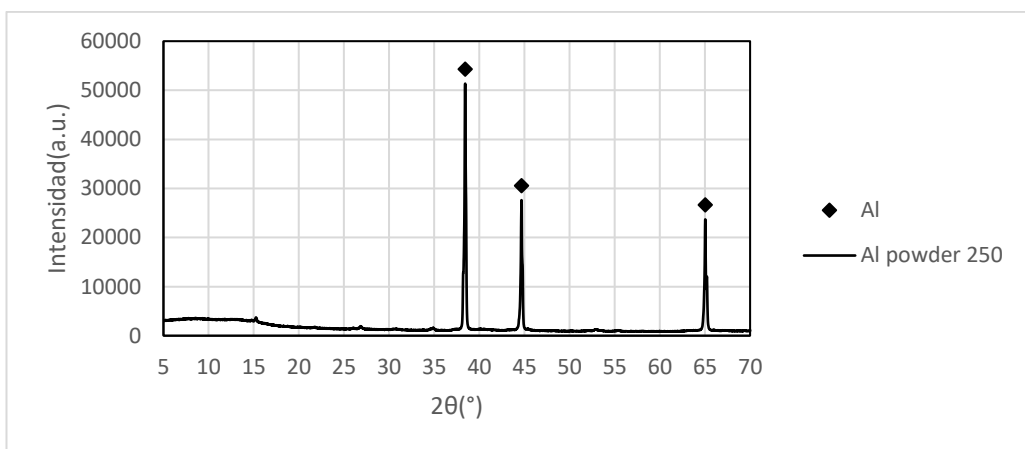


Fig. 11 El patrón DRX de la muestra de aluminio de $250\ \mu\text{m}$ con el catalizador de paladio en carbono 5% en peso.

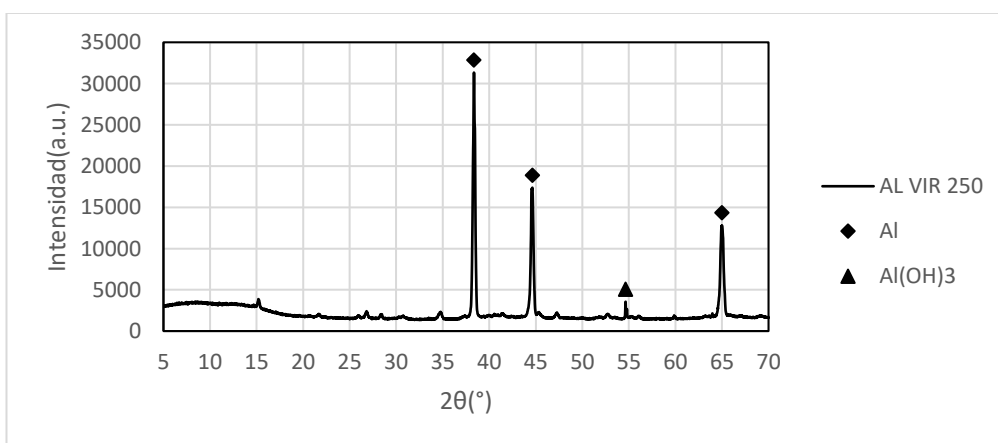


Fig. 12 El patrón DRX de la muestra de viruta de aluminio de $250\ \mu\text{m}$ con el catalizador de paladio en carbono 5% en peso.

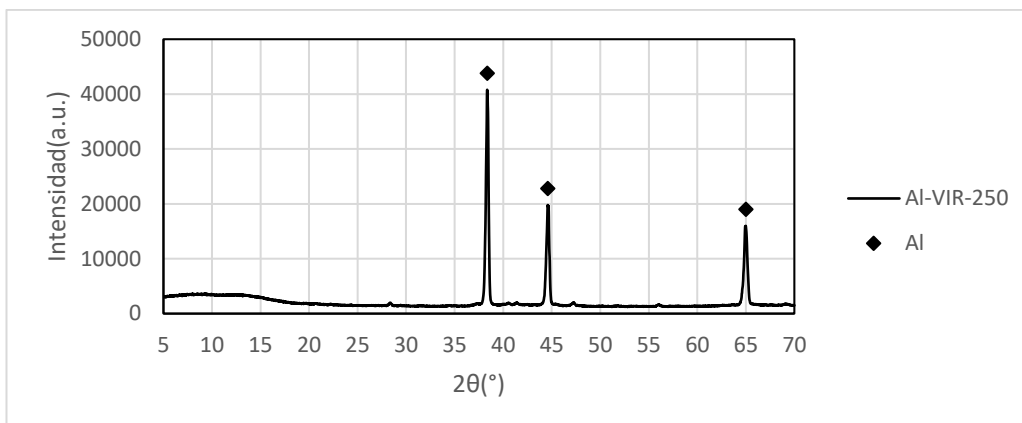


Fig. 13 El patrón DRX de la muestra de viruta de aluminio de 250 μm .

En las figuras 11, 12 y 13 se detectan picos de aluminio en la posición 38.5° , 44.7° y 65.1° del plano 2θ . En la Fig. 11 también se ha detectado otro pico en 53.2° del plano 2θ , que se trata del hidróxido de aluminio.

- Muestras de zinc:

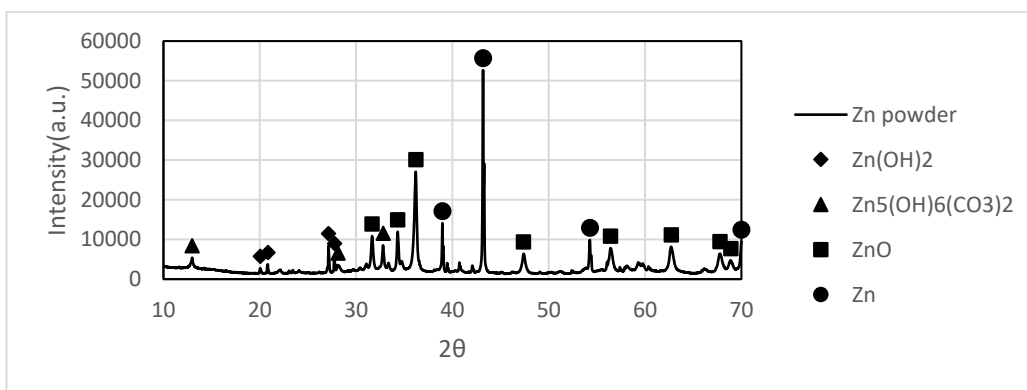


Fig. 14 El patrón DRX de la muestra de zinc con el catalizador de paladio en carbono 5% en peso.

En la Fig. 14 los picos en los puntos 20° , 20.8° , 27.1° y 27.8° del eje 2θ son picos donde se ha detectado el compuesto $\text{Zn}(\text{OH})_2$ en la muestra sólida, los picos en los puntos 13° , 28.1° y 32.8° del eje 2θ pertenecen al compuesto $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$, en los picos en los puntos 31.7° , 34.3° , 36.2° , 47.4° , 56.4° , 62.7° , 67.8° y 68.9° del eje 2θ se ha detectado el compuesto ZnO y en los picos en los puntos 39° , 43.2° , 54.3° y 70° del eje 2θ se detecta el zinc.

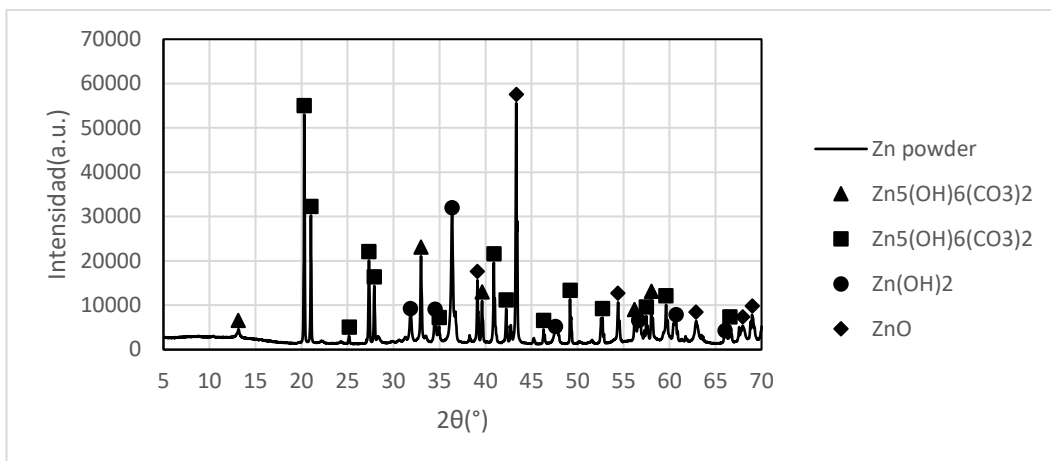


Fig. 15 El patrón DRX de la muestra de zinc con el catalizador de cobre en carbono 3% en peso.

En la Fig. 15 los picos en los puntos 20.3°, 21°, 25.2°, 27.3°, 27.9°, 35°, 40.9°, 42.3°, 46.3°, 49.2°, 52.7°, 57.5°, 60.7° y 66° del eje 2θ son picos donde se ha detectado el compuesto Zn(OH)₂ en la muestra sólida, los picos en los puntos 13,1°, 33°, 39.6°, 56.2°, 58°, 59.6° y 66.6° del eje 2θ pertenecen al compuesto Zn₅(OH)₆(CO₃)₂, en los picos en los puntos 31.8°, 34.5°, 36.4°, 47.6°, 56.6°, 62.9°, 67.9° y 69° del eje 2θ se ha detectado el compuesto ZnO y en los picos en los puntos 39.1°, 43.3° y 54.4° del eje 2θ se detecta el zinc.

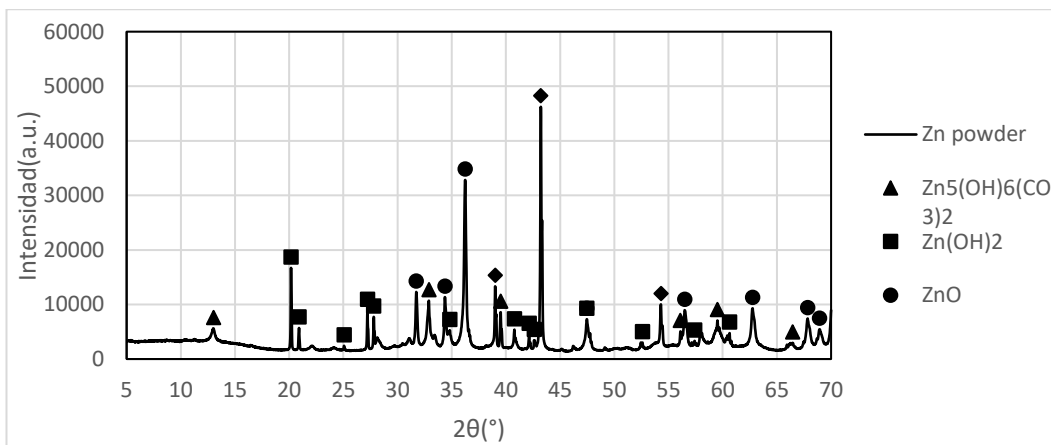


Fig. 16 El patrón DRX de la muestra de zinc con el catalizador de platino en carbono 5% en peso.

En la Fig. 16 los picos en los puntos 20.2°, 20.9°, 25.1°, 27.2°, 27.8°, 34.8°, 40.8°, 42.1°, 42.6°, 47.5°, 52.6°, 57.4° y 60.6° del eje 2θ son picos donde se ha detectado el compuesto Zn(OH)₂ en la muestra sólida, los picos en los puntos 13°, 32.9°, 39.5°, 56.1°, 59.5° y 66.4° del eje 2θ pertenecen al compuesto Zn₅(OH)₆(CO₃)₂, en los picos en los puntos 31.7°, 34.4°, 36.2°, 47.5°, 56.5°, 62.8°, 67.8° y 68.9° del eje 2θ se ha detectado el compuesto

ZnO y en los picos en los puntos 39°, 43.2° y 54.3° del eje 2θ se detecta el zinc.

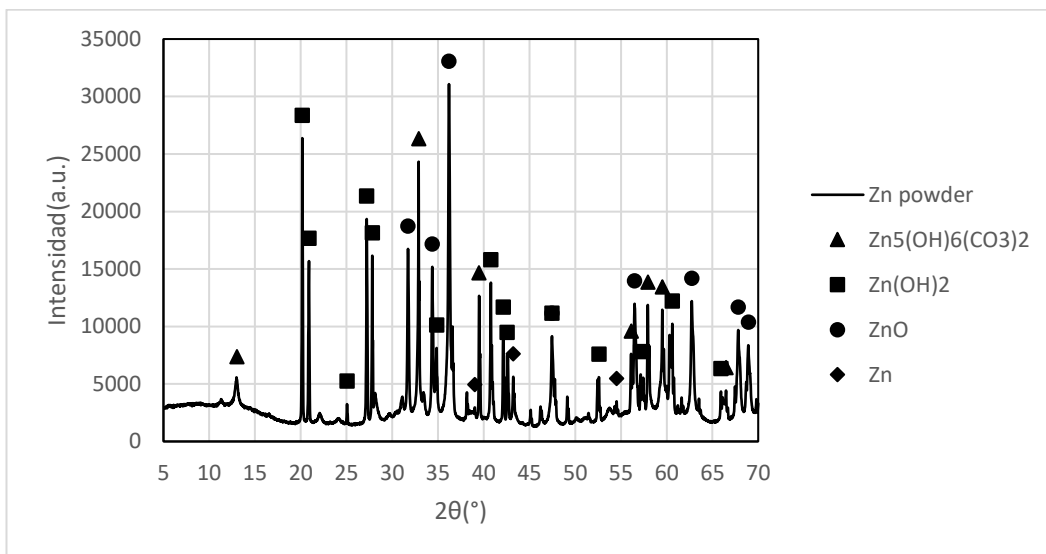


Fig. 17 El patrón DRX de la muestra de zinc con el catalizador de rutenio en alúmina 5% en peso.

En la Fig. 17 los picos en los puntos 20.2°, 20.9°, 25.1°, 27.2°, 27.8°, 34.9°, 40.8°, 42.1°, 42.6°, 47.5°, 52.6°, 57.4°, 60.6° y 65.9° del eje 2θ son picos donde se ha detectado el compuesto $Zn(OH)_2$ en la muestra sólida, los picos en los puntos 13°, 32.9°, 39.5°, 56.1°, 57.9°, 59.5° y 66.5° del eje 2θ pertenecen al compuesto $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$, en los picos en los puntos 31.7°, 34.4°, 36.2°, 47.5°, 56.5°, 62.8°, 67.8° y 68.9° del eje 2θ se ha detectado el compuesto ZnO y en los picos en los puntos 39°, 43.2° y 54.3° del eje 2θ se detecta el zinc.

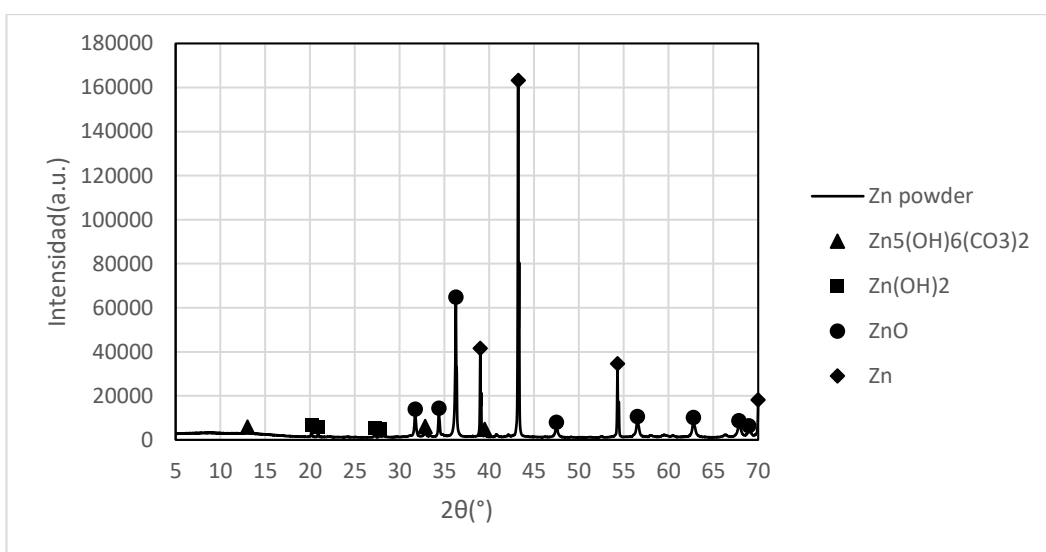


Fig. 18 El patrón DRX de la muestra de zinc sin catalizador.

En la Fig. 18 los picos en los puntos 20.2° , 20.9° , 27.2° y 27.8° del eje 2θ son picos donde se ha detectado el compuesto $Zn(OH)_2$ en la muestra sólida, los picos en los puntos 13° , 32.9° y 39.5° del eje 2θ pertenecen al compuesto $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$, en los picos en los puntos 31.7° , 34.4° , 36.3° , 47.5° , 56.5° , 62.8° , 67.9° y 69° del eje 2θ se ha detectado el compuesto ZnO y en los picos en los puntos 39° , 43.2° , 54.3° y 70° del eje 2θ se detecta el zinc.

- Muestras de manganeso:

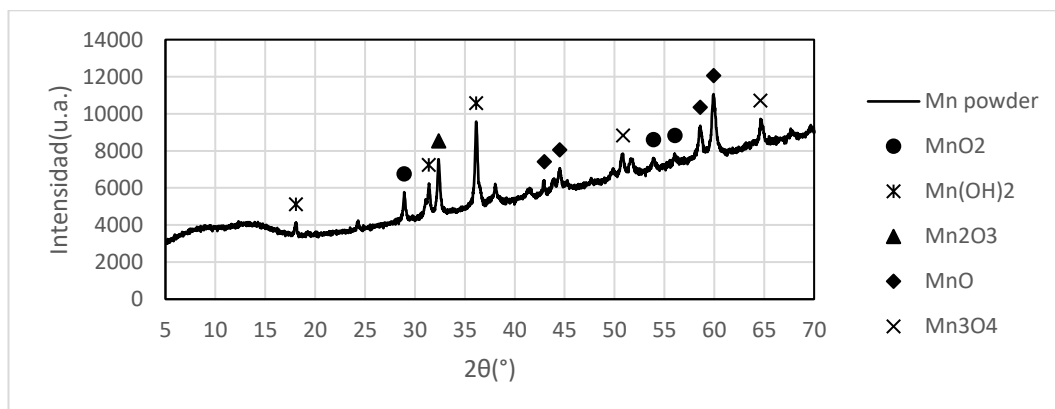


Fig. 19 El patrón DRX de la muestra de manganeso con el catalizador de paladio en carbono 5% en peso.

En la Fig. 19 se observan picos en los puntos 28.9° , 53.9° y 56° del eje 2θ que corresponden con el compuesto MnO_2 , picos en los puntos 18.1° , 31.4° y 36.1° del eje 2θ que corresponden al compuesto $Mn(OH)_2$, picos en los puntos 50.8° y 64.6° del eje 2θ que corresponden al compuesto Mn_3O_4 , picos en los puntos 43° , 44.5° , 58.6° y 59.9° del eje 2θ que corresponden con la especie MnO y el pico en el punto 32.4° corresponde al compuesto Mn_2O_3 .

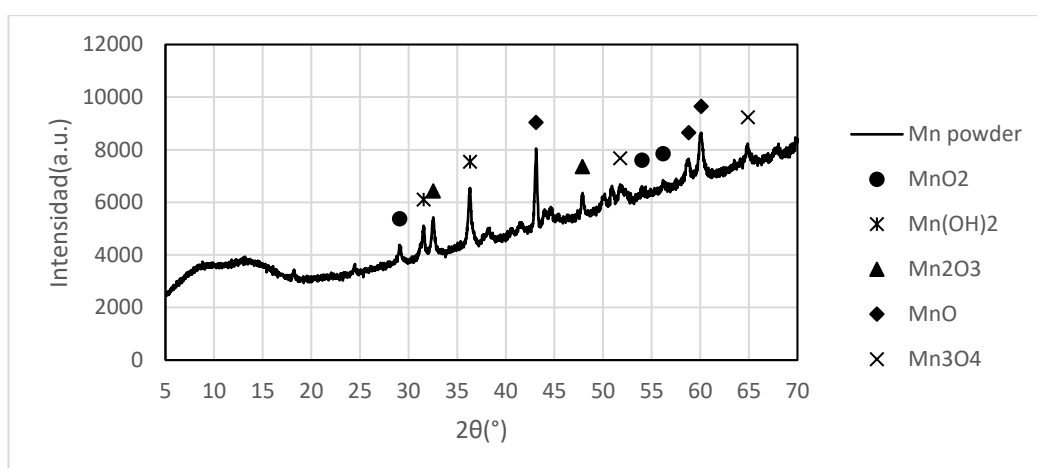


Fig. 20 El patrón DRX de la muestra de manganeso con el catalizador de cobre en carbono 3% en peso.

En la Fig. 20 se observan picos en los puntos 29.1° , 54° y 56.2° del eje 2θ que corresponde con el compuesto MnO_2 , se observan picos en los puntos 31.5° y 36.3° del eje 2θ que corresponden al compuesto $Mn(OH)_2$, picos en los puntos 51.8° y 64.9° del eje 2θ que corresponden al compuesto Mn_3O_4 y picos en los puntos 43.1° , 58.8° y 60.1° del eje 2θ que corresponden con la especie MnO y los picos en los puntos 32.5° y 47.9° corresponde al compuesto Mn_2O_3 .

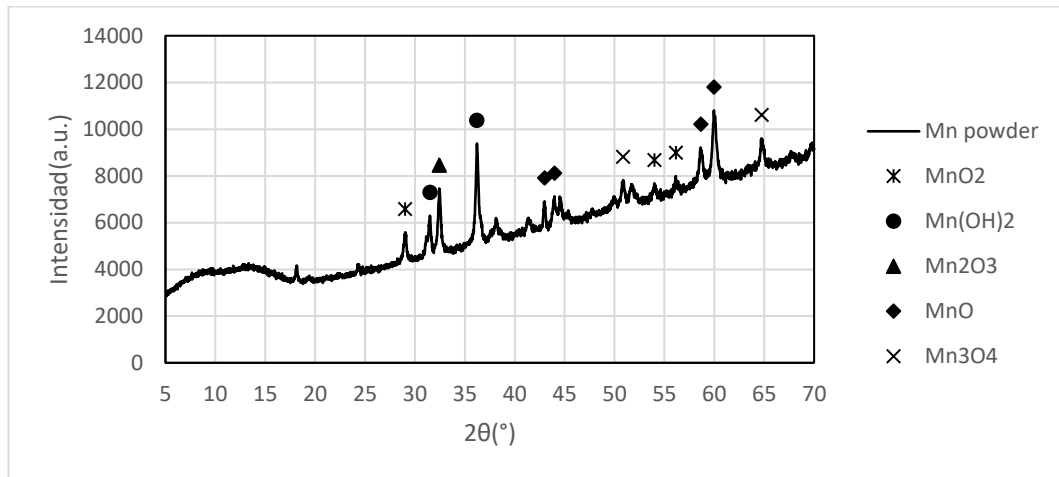


Fig. 21 El patrón DRX de la muestra de manganeso con el catalizador de platino en carbono 5% en peso.

En la Fig. 21 se observan picos en los puntos 29° , 54° y 56.1° del eje 2θ que corresponden con el compuesto MnO_2 , picos en los puntos 31.5° y 36.2° del eje 2θ que corresponden al compuesto $Mn(OH)_2$, picos en los puntos 50.9° y 64.7° del eje 2θ que corresponden al compuesto Mn_3O_4 y picos en los puntos 43° , 44° , 58.6° y 60° del eje 2θ que corresponden con la especie MnO y el pico en el punto 32.4° corresponde al compuesto Mn_2O_3 .

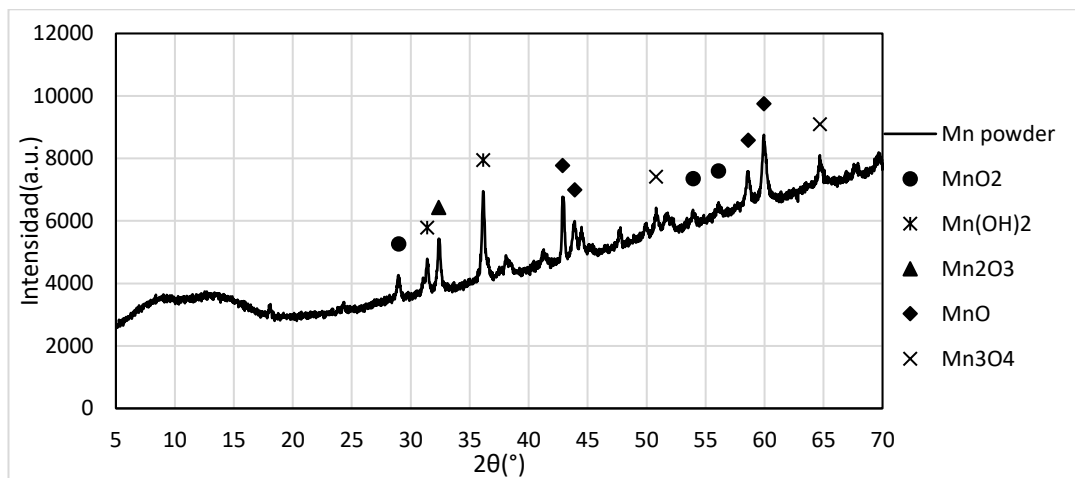


Fig. 22 El patrón DRX de la muestra de manganeso con el catalizador de rutenio en alúmina 5% en peso.

En la Fig. 22 se observan picos en los puntos 29° , 53.9° y 56.1° del eje 2θ que corresponden con el compuesto MnO_2 , picos en los puntos 31.4° y 36.1° del eje 2θ que corresponden al compuesto $\text{Mn}(\text{OH})_2$, picos en los puntos 50.8° y 64.7° del eje 2θ que corresponden al compuesto Mn_3O_4 , picos en los puntos 42.9° , 43.9° , 58.6° y 59.9° del eje 2θ que corresponden con la especie MnO y el pico en el punto 32.4° y 47.7° corresponde al compuesto Mn_2O_3 .

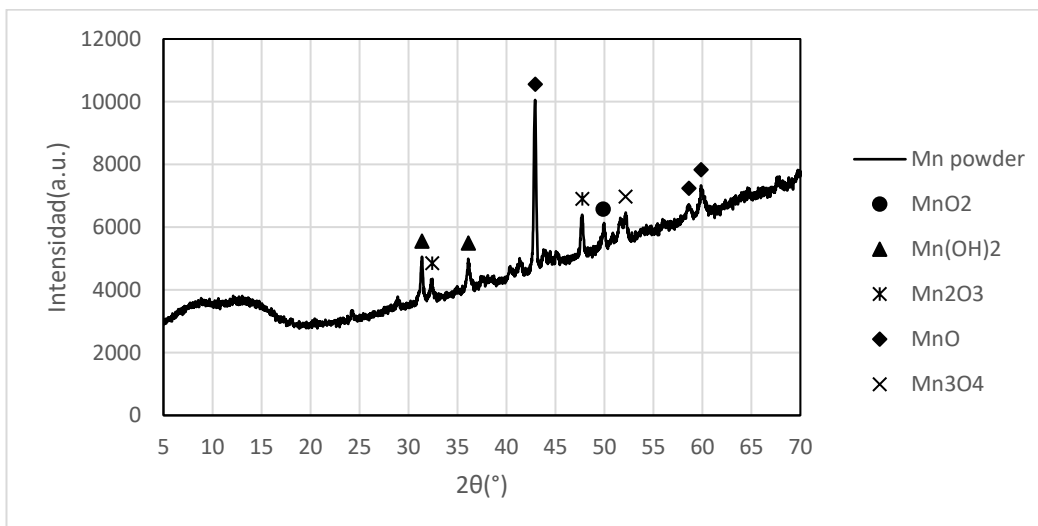


Fig. 23 El patrón DRX de la muestra de manganeso sin catalizador.

En la Fig. 23 se observa un pico en el punto 49.9° del eje 2θ que corresponden con el compuesto MnO_2 , también se observan picos en los puntos 31.4° y 36.1° del eje 2θ que corresponden al compuesto $\text{Mn}(\text{OH})_2$, picos en los puntos 52.2° del eje 2θ que corresponden al compuesto Mn_3O_4 , picos en los puntos 42.9° , 58.6° y 59.9° del eje 2θ que corresponden con la especie MnO y los picos en los puntos 32.4° y 47.7° corresponde al compuesto Mn_2O_3 .

- Muestras de hierro:

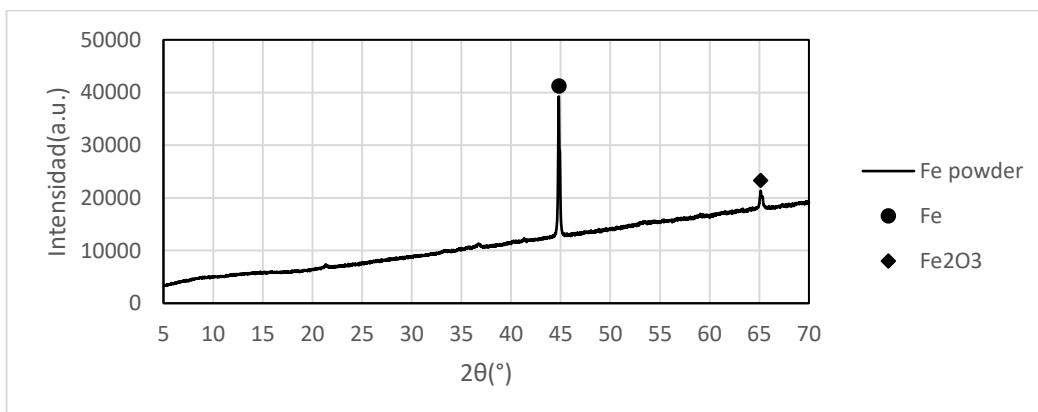


Fig. 24 El patrón DRX de la muestra de hierro con el catalizador de paladio en carbono 5% en peso.

En la Fig. 24 se observan dos picos, uno que se encuentra en el punto 44.8° del eje 2θ que corresponde con el polvo de hierro y otro pico que se encuentra en el punto 65.1° del eje 2θ que corresponde con el compuesto Fe_2O_3 .

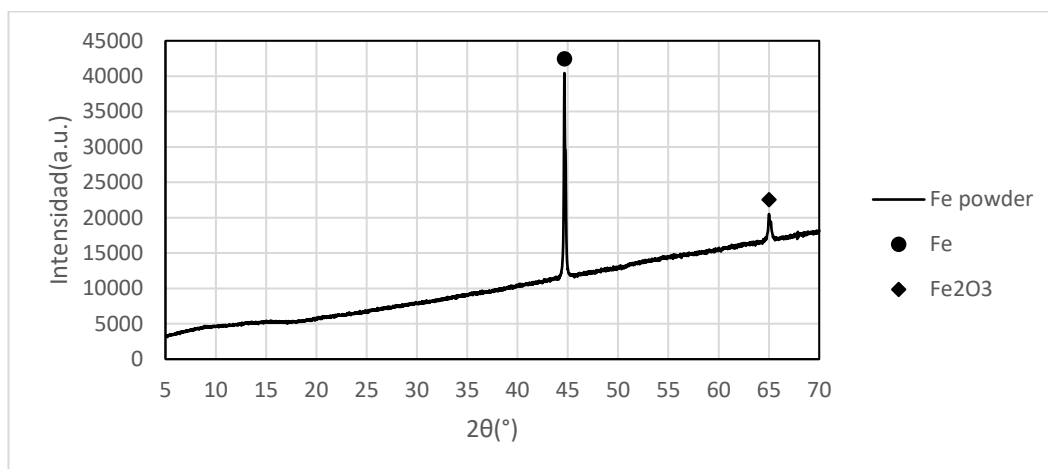


Fig. 25 El patrón DRX de la muestra de hierro con el catalizador de cobre en carbono 3% en peso.

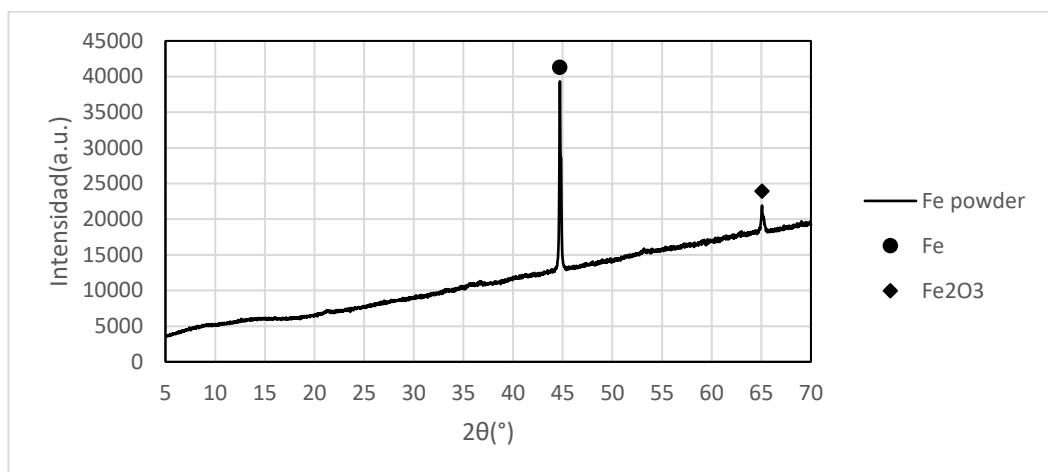


Fig. 26 El patrón DRX de la muestra de hierro con el catalizador de platino en carbono 5% en peso.

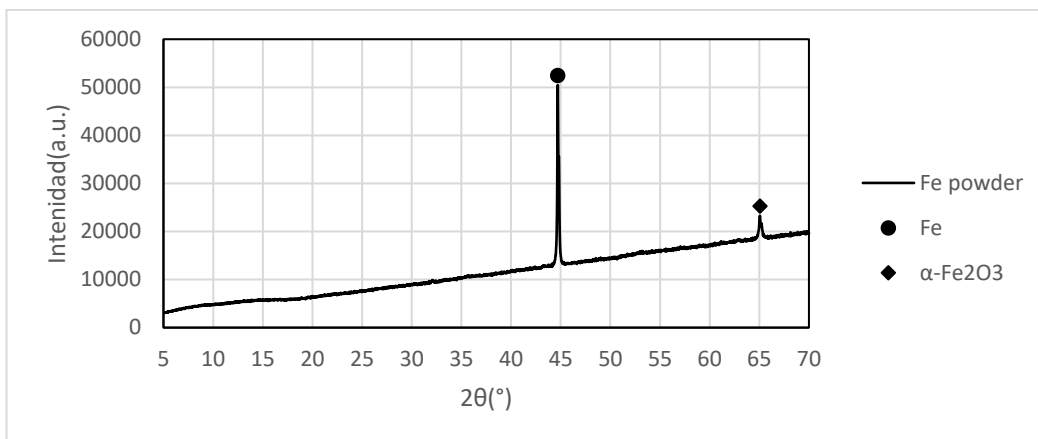


Fig. 27 El patrón DRX de la muestra de hierro con el catalizador de rutenio en alúmina 5% en peso.

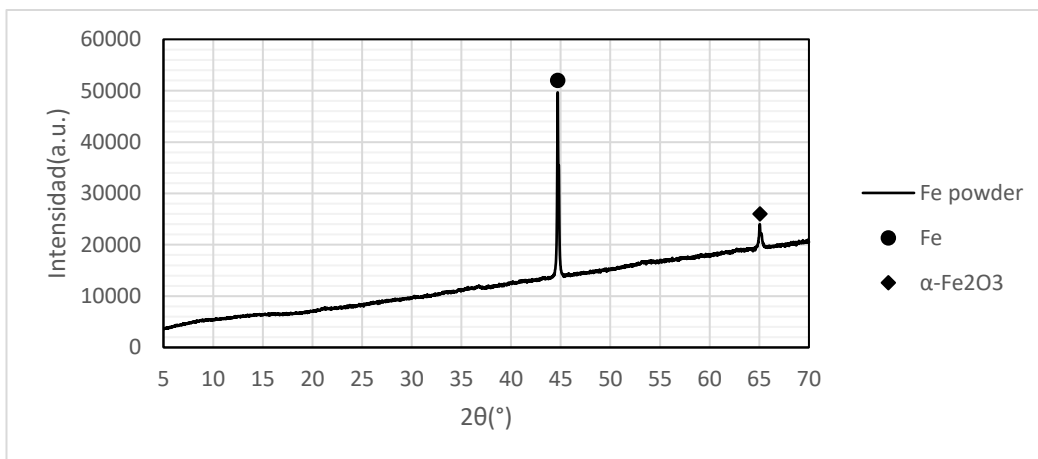
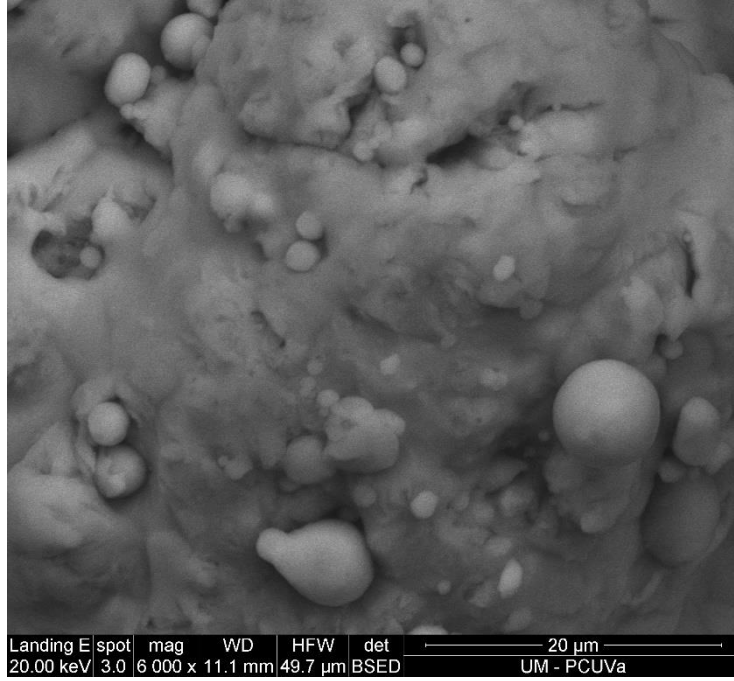


Fig. 28 El patrón DRX de la muestra de hierro sin catalizador.

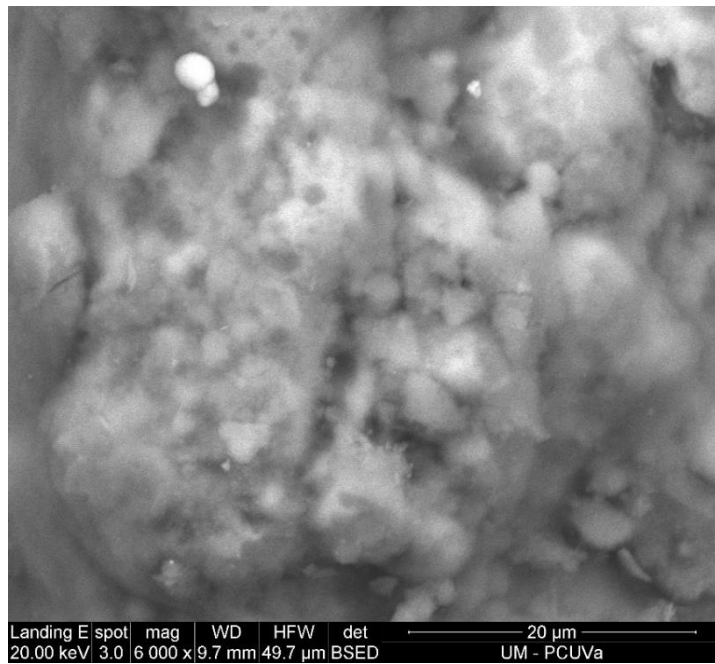
En las figuras 25, 26, 27 y 28 se observan dos picos, uno que se encuentra en el punto 44.7° del eje 2θ que corresponde con el polvo de hierro y otro pico que se encuentra en el punto 65° del eje 2θ que corresponde con el compuesto Fe_2O_3 .

Se han hecho fotografías con el microscopio electrónico de barrido para ver la estructura de las muestras solidas que han producido ácido fórmico y las distintas muestras que contiene aluminio, las cuales se presentan a continuación:

A



B



C

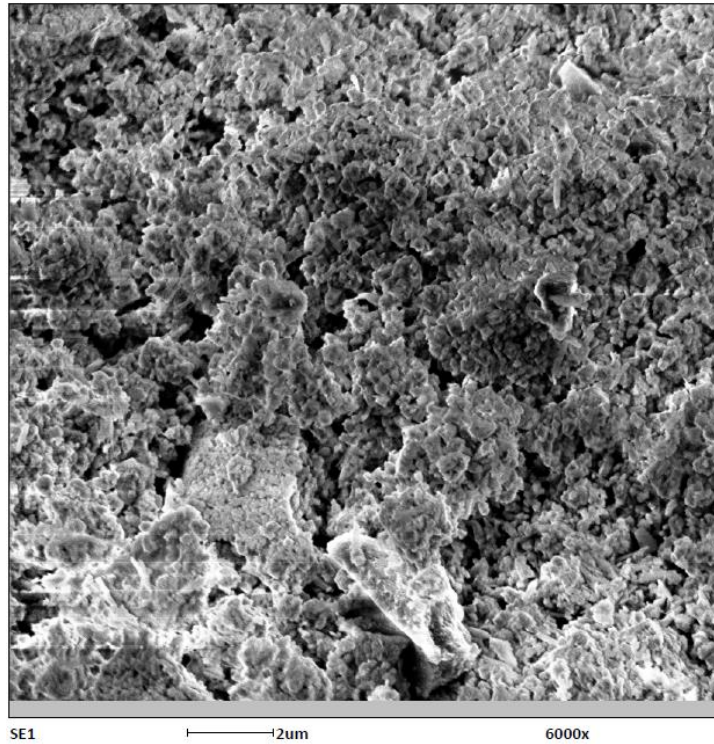
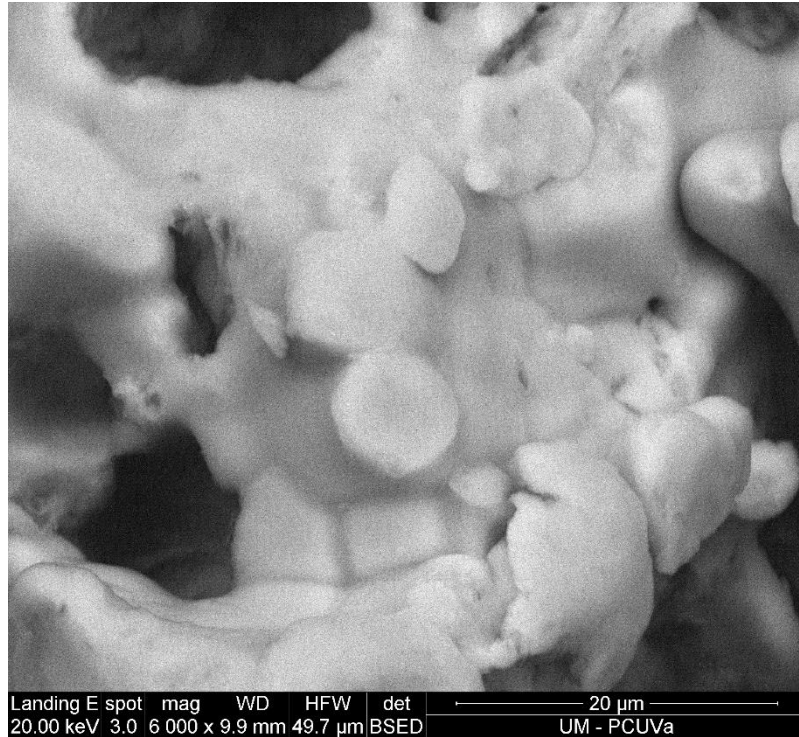


Fig. 29 MEB del polvo de aluminio, (a) polvo de aluminio menor a 100 μm , (b) polvo de aluminio después de la reacción con catalizador Pd/C y (c) polvo de aluminio después de la reacción sin catalizador.

En la Fig.29 (a) se puede ver la molécula del polvo de aluminio y los distintos tamaños y formas que puede tener. En la Fig.29 (b) se puede observar la forma que adopta el hidróxido de aluminio que se encuentra alrededor del aluminio formando una capa blanca. Lo mismo se observa en la Fig.29 (c).

A



B

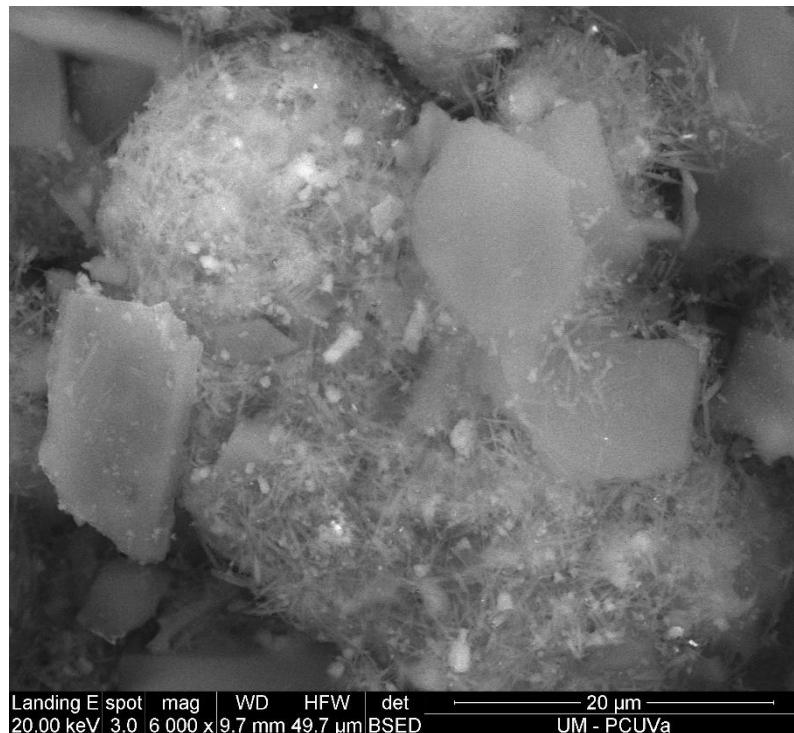


Fig. 30 MEB del polvo de aluminio de 250 μm, (a) antes de la reacción y (b) después de la reacción con el catalizador de Pd/C.

En la Fig.30 (a) se puede observar la forma que tiene el polvo de aluminio de 250 μm mientras que en la Fig.30 (b) se pueden observar figuras tetraédricas

que son el soporte del catalizador, filamentos que son el hidróxido de aluminio que se ha formado y esferas recubiertas de filamentos donde las esferas están formadas por aluminio y los filamentos contienen el catalizador de paladio.

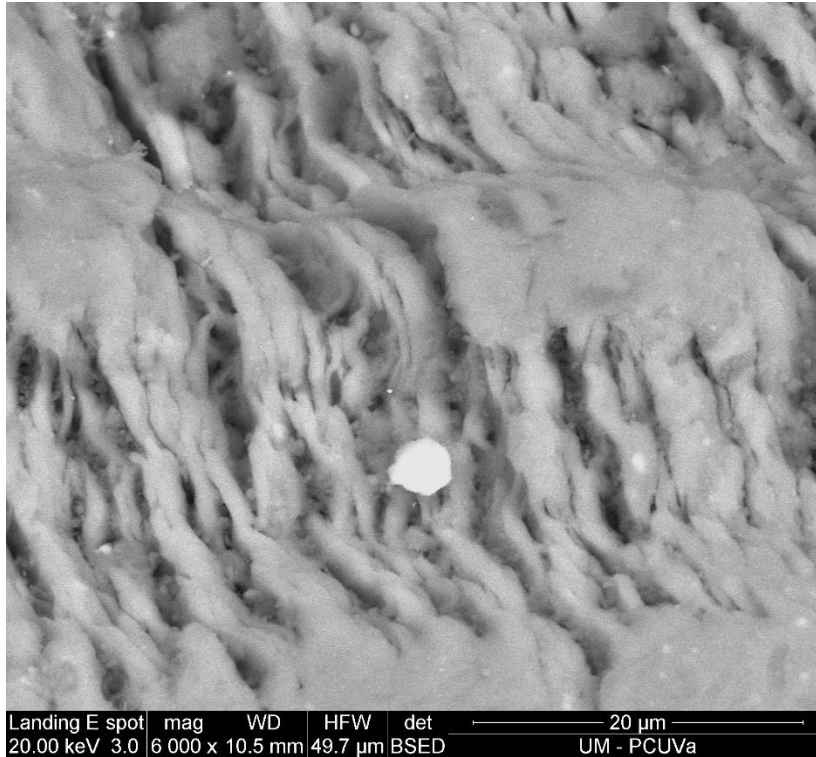


Fig. 31 MEB de la viruta de aluminio de 250 µm.

En la Fig.31 se puede observar la forma que tiene la viruta de aluminio, donde existen trazas de silicio en la superficie de la viruta y algunos óxidos que se encuentran en la esfera blanca de la Fig.31.

Luego se muestran fotografías de aquellas muestras solidas que han producido ácido fórmico durante los experimentos:

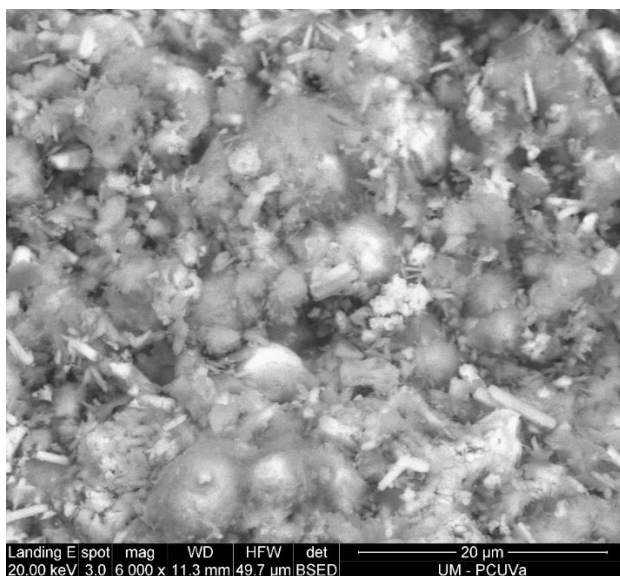


Fig. 32 MEB del polvo de zinc después de la reacción con el catalizador de Pd/C.

En la Fig.32 se puede observar la forma del polvo de zinc después de la reacción donde el óxido de zinc se encuentra como filamentos blancos en la Fig.32, las formas globulares son el soporte del catalizador donde se encuentra el polvo de zinc reaccionando para dar el hidróxido de zinc.

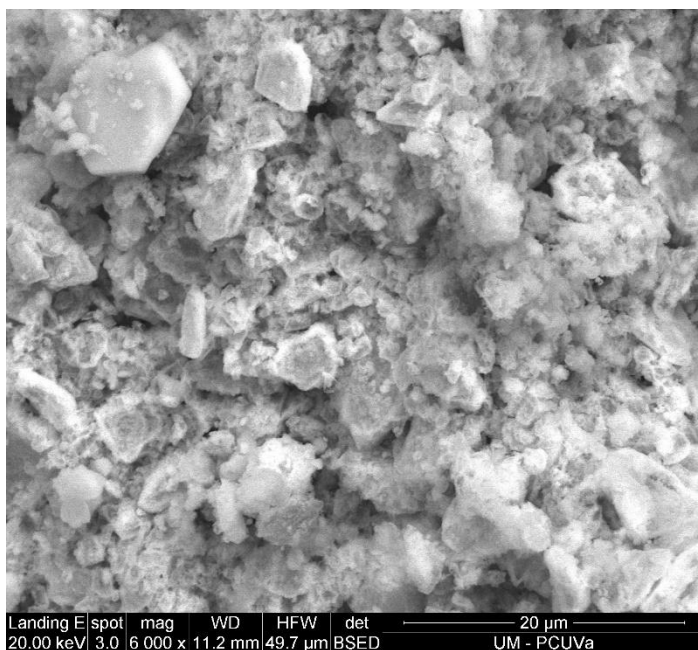


Fig. 33 MEB del polvo de manganeso después de la reacción con el catalizador de Pd/C.

En la Fig.33 se puede observar la forma del polvo de manganeso después de la reacción. En esta figura el hidróxido de manganeso se encuentra formando

cristales de color blanquecino, el manganeso se encuentra en las zonas grises de la figura y el catalizador se encuentra en las zonas oscuras de la figura.

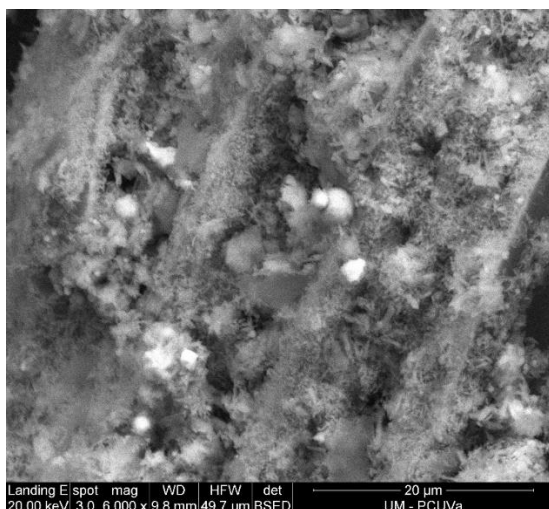


Fig. 34 MEB del polvo de hierro después de la reacción con el catalizador de Pd/C.

En la Fig.34 se puede observar la forma del polvo de hierro después de la reacción. En esta figura el óxido de hierro se encuentra formando esferas de color blanquecino, el hierro se encuentra formando filamentos grises y el catalizador se encuentra formando cristales de color gris dentro de la figura.

Se ha hecho un análisis BET para determinar si las diferencias en el rendimiento de los catalizadores pueden deberse a diferencias en sus propiedades texturales que afecten a la transferencia de materia hacia el catalizador:

Muestra	Área superficial (m ² /g)	Volumen del poro (cm ³ /g)	Tamaño del poro (Å)
Pd/C 5%wt	948.9625	0.701556	29.5715
Cu/C 3%wt	1234.7055	0.989450	32.0546
Pt/C 5%wt	1490.6315	1.220129	32.7413
Ru/Al ₂ O ₃ 5%wt	168.5794	0.152181	36.1091
Al en polvo	0.1182	0.000712	240.8769
Zn en polvo	0.2355	0.000454	77.0997
Zn granular	0.1838	0.000197	42.7795
Mn en polvo	0.2046	0.000422	82.6078
Fe en polvo	0.3199	0.000398	49.7795
Al 250 µm	0.1677	0.000254	60.6658
Al 500 µm	0.0965	0.000114	47.1037
Al viruta 250 µm	4.6782	0.006054	51.7608
Al viruta 500 µm	1.1647	0.002173	74.6143

Muestra	Área superficial (m ² /g)	Volumen del poro (cm ³ /g)	Tamaño del poro (Å)
Al en polvo y Pd/C 5%wt	91.6399	0.063740	27.8221
Al 250 µm y Pd/C 5%wt	51.6210	0.036414	28.2166
Al 500 µm y Pd/C 5%wt	50.2790	0.034550	27.4866
Al viruta 250 µm y Pd/C 5%wt	80.4840	0.063908	31.7621
Al viruta 500 µm y Pd/C 5%wt	75.4840	0.057019	30.2153
Zn en polvo y Pd/C 5%wt	26.1386	0.026777	40.9775
Zn granular y Pd/C 5%wt	12.3989	0.010958	35.3515

Tabla 10. Propiedades texturales de los catalizadores, metales y muestras solidas tomadas al final de la reacción.

En la Tabla 10 el catalizador de paladio tiene menor área superficial, volumen del poro y tamaño del poro que el catalizador de platino, por lo que el catalizador de platino es mejor catalizador que el de paladio respecto a sus propiedades texturales; pero el único catalizador que ha dado ácido fórmico es el catalizador de paladio por lo que la diferencia se encuentra en otro aspecto de los catalizadores, esta diferencia se encuentra en la afinidad hacia la adsorción del hidrógeno de ambos catalizadores.

Según P. Verma et al. “el paladio tiene una gran afinidad hacia la adsorción de hidrógeno”[14] ,que lo corroboran I. C. Gerber y P Serp, diciendo que las uniones Pd-hidrógeno dependen del tamaño del átomo y la energía que necesitan para formarse varían entre 0 y 10,6 Kcal/mol mientras que las uniones Pt-hidrógeno necesitan una cantidad de energía entre 56 Kcal/mol y 74 Kcal/mol para que se formen, haciendo que el catalizador de paladio sea un mejor catalizador que el de platino[19]. Ocurre lo mismo con el catalizador de cobre.

El catalizador de rutenio no ha producido ácido fórmico debido a la proporción de rutenio que contenía el catalizador y al soporte del catalizador impidiendo que ocurra la reacción según C. Hao et al.[13].

Por último, se analizan los datos obtenidos de las muestras gaseosas medidas en el micro GC para estudiar la liberación de hidrógeno que se ha producido, en forma de tablas:

Metal	Moles de metal (mol)	Fuente de CO ₂	Concentración fuente de CO ₂ (mol)	Volumen inicial de agua (ml)	Tiempo de muestreo (horas)
Aluminio	0.0525	Carbamato de amonio	0.00875	17.5	2
Zinc	0.0525	Carbamato de amonio	0.00875	17.5	2
Manganeso	0.0525	Carbamato de amonio	0.00875	17.5	2
Hierro	0.0525	Carbamato de amonio	0.00875	17.5	2

Presión en el reactor (bar)	Concentración de H ₂ (%)	Moles de H ₂ producidas (mmol)	Volumen final de agua (ml)
4.61	55	2.7	17.43
19.31	81.3	8.73	17.19
4.21	71.5	2.01	17.44
8.21	72.7	3.53	17.44

Tabla 11. Resultados de los experimentos con el catalizador de Pd.

Metal	Moles de metal (mol)	Fuente de CO ₂	Concentración fuente de CO ₂ (mol)	Volumen inicial de agua (ml)	Tiempo de muestreo (horas)
Aluminio	0.0525	Carbamato de amonio	0.00875	17.5	2
Zinc	0.0525	Carbamato de amonio	0.00875	17.5	2
Manganeso	0.0525	Carbamato de amonio	0.00875	17.5	2
Hierro	0.0525	Carbamato de amonio	0.00875	17.5	2

Presión en el reactor (bar)	Concentración de H ₂ (%)	Moles de H ₂ producidas (mmol)	Volumen final de agua (ml)
2.31	33.29	0.41	17.48
8.01	64.52	2.71	17.4
4.71	61.82	1.53	17.44
2.71	47.87	0.68	17.49

Tabla 12. Resultados de los experimentos con el catalizador de Cu.

Metal	Moles de metal (mol)	Fuente de CO ₂	Concentración fuente de CO ₂ (mol)	Volumen inicial de agua (ml)	Tiempo de muestreo (horas)
Aluminio	0.0525	Carbamato de amonio	0.00875	17.5	2
Zinc	0.0525	Carbamato de amonio	0.00875	17.5	2
Manganeso	0.0525	Carbamato de amonio	0.00875	17.5	2
Hierro	0.0525	Carbamato de amonio	0.00875	17.5	2

Presión en el reactor (bar)	Concentración de H ₂ (%)	Moles de H ₂ producidas (mmol)	Volumen final de agua (ml)
5.11	57.93	1.55	17.44
24.21	89.44	11.58	17.08
3.91	66.23	1.36	17.45
10.61	76.86	4.25	17.42

Tabla 13. Resultados de los experimentos con el catalizador de Pt.

Metal	Moles de metal (mol)	Fuente de CO ₂	Concentración fuente de CO ₂ (mol)	Volumen inicial de agua (ml)	Tiempo de muestreo (horas)
Aluminio	0.0525	Carbamato de amonio	0.00875	17.5	2
Zinc	0.0525	Carbamato de amonio	0.00875	17.5	2
Manganeso	0.0525	Carbamato de amonio	0.00875	17.5	2
Hierro	0.0525	Carbamato de amonio	0.00875	17.5	2

Presión en el reactor (bar)	Concentración de H ₂ (%)	Moles de H ₂ producidas (mmol)	Volumen final de agua (ml)
1.41	-	-	17.5
20.11	88.05	9.5	17.16
4.01	59.12	1.25	17.45
3.91	51.4	1.06	17.48

Tabla 14. Resultados de los experimentos con el catalizador de Ru.

Metal	Moles de metal (mol)	Fuente de CO ₂	Concentración fuente de CO ₂ (mol)	Volumen inicial de agua (ml)	Tiempo de muestreo (horas)
Aluminio	0.0525	Carbamato de amonio	0.00875	17.5	2
Zinc	0.0525	Carbamato de amonio	0.00875	17.5	2
Manganeso	0.0525	Carbamato de amonio	0.00875	17.5	2
Hierro	0.0525	Carbamato de amonio	0.00875	17.5	2

Presión en el reactor (bar)	Concentración de H ₂ (%)	Moles de H ₂ producidas (mmol)	Volumen final de agua (ml)
1.41	1.041	0.008	17.5
5.61	60.45	1.77	17.44
4.91	68.89	1.76	17.44
7.01	65.47	2.43	17.46

Tabla 15. Resultados de los experimentos sin catalizador.

Metal	Moles de metal (mol)	Fuente de CO ₂	Concentración fuente de CO ₂ (mol)	Volumen inicial de agua (ml)	Tiempo de muestreo (horas)
Aluminio	0.0525	Carbamato de amonio	0.00875	17.5	2
Zinc	0.0525	Carbamato de amonio	0.00875	17.5	2
Manganeso	0.0525	Carbamato de amonio	0.00875	17.5	2
Hierro	0.0525	Carbamato de amonio	0.00875	17.5	2

Presión en el reactor (bar)	Concentración de H ₂ (%)	Moles de H ₂ producidas (mmol)	Volumen final de agua (ml)
7.41	66.08	2.58	17.41
4.91	75.15	1.93	17.43
2.51	59.97	0.79	17.47
2.41	57	0.72	17.49

Tabla 16. Resultados de los experimentos utilizando carbón activo.

Metal	Moles de metal (mol)	Fuente de CO ₂	Concentración fuente de CO ₂ (mol)	Volumen inicial de agua (ml)	Tiempo de muestreo (horas)
Aluminio	0.0525	Carbamato de amonio	0.00875	17.5	2
Zinc	0.0525	Carbamato de amonio	0.00875	17.5	2
Manganeso	0.0525	Carbamato de amonio	0.00875	17.5	2
Hierro	0.0525	Carbamato de amonio	0.00875	17.5	2

Presión en el reactor (bar)	Concentración de H ₂ (%)	Moles de H ₂ producidas (mmol)	Volumen final de agua (ml)	Peso final de la espuma (g)
1.23	0.31	0.002	17.5	0.297
5.31	81.9	2.274	17.42	0.332
2.11	60.7	0.67	17.48	0.383
4.11	70	1.5	17.47	0.4

Tabla 17. Datos sobre las espumas utilizadas.

Debido a estas tablas de datos sobre la producción de hidrógeno, se puede concluir que el aluminio produce muy poco hidrógeno utilizando cualquiera de los catalizadores y sin utilizarlos, menos con carbón activo donde se puede observar que el aluminio es el metal reductor que más hidrógeno produce. El zinc es el mejor metal reductor para la producción de hidrógeno utilizando cualquiera de los catalizadores menos el carbón activo y es el segundo metal reductor que produce más hidrógeno si no se utilizan catalizadores. El manganeso es un metal reductor que produce más hidrógeno que el hierro en los casos donde se utilizan los catalizadores de cobre y de rutenio y cuando se utiliza carbón activo. El hierro es un metal reductor que produce más hidrógeno si no se utilizan catalizadores o carbón activo.

Se ha hecho una gráfica del rendimiento de la liberación de hidrógeno por parte de los metales reductores utilizados y los catalizadores empleados:

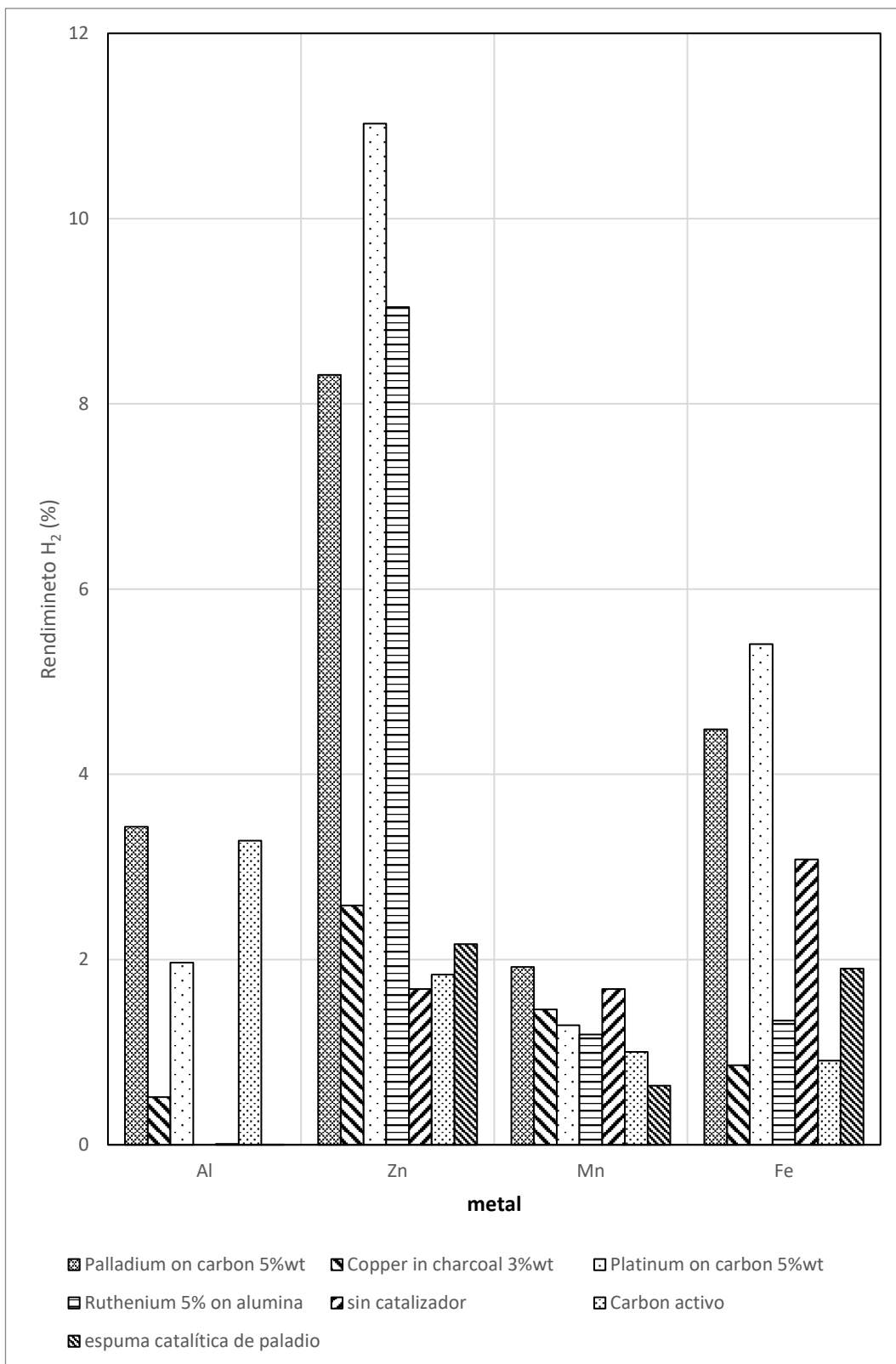


Fig. 35 Comparación del rendimiento de la producción de hidrógeno entre los distintos catalizadores utilizando el mismo metal.

En esta gráfica se puede observar que el mejor metal para producir hidrógeno es el polvo de zinc, pues dependiendo del catalizador es capaz de dar hasta un rendimiento del 11.02%, siguiendo el polvo de hierro, que da un rendimiento hasta el 5.4%, dado que existe una gran diferencia entre estos metales y el polvo de aluminio. Además, el mejor catalizador para obtener hidrógeno es el platino porque obtiene los mejores rendimientos, menos con el manganeso donde los rendimientos de los distintos catalizadores son parecidos y están cerca del 2% y con el aluminio donde tiene mejor rendimiento el catalizador de paladio.

Para comprobar porqué ocurre esto se han hecho experimentos de producción de hidrógeno durante 10 horas con el fin de comparar la producción de hidrógeno entre el zinc y el aluminio o si el CO₂ disuelto afecta a la producción de hidrógeno como ocurre con el polvo de hierro[3]. De tal manera que se ha hecho un seguimiento de la presión del reactor obteniéndose las siguientes gráficas, las caídas de presión que se pueden observar en estas gráficas se deben a que es el momento en el que se está cogiendo la muestra gaseosa para su análisis posterior, la unidad de presión en estas gráficas es el barg debido a que a presión atmosférica muestran un 0:

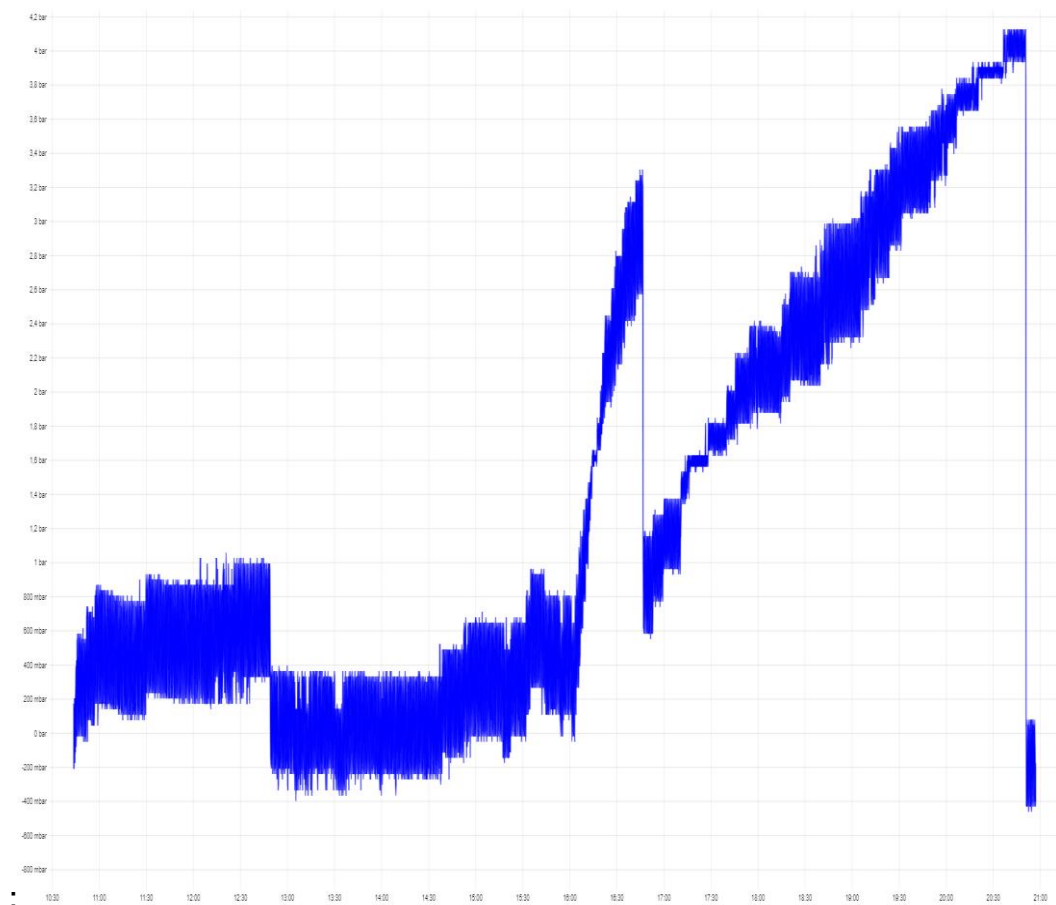


Fig. 36 Seguimiento de la presión del experimento de liberación de hidrógeno con aluminio y bicarbonato de sodio durante 10 horas.

En la Fig. 36 se puede observar cómo varía la presión en función del tiempo durante 10 horas, se puede observar que la presión sube despacio durante las 2 primeras horas, hasta 0.7 barg, luego se mantiene estable durante las siguientes 2 horas y comienza a subir de nuevo con una pendiente mayor que la de las 2 primeras horas hasta que finaliza el experimento.

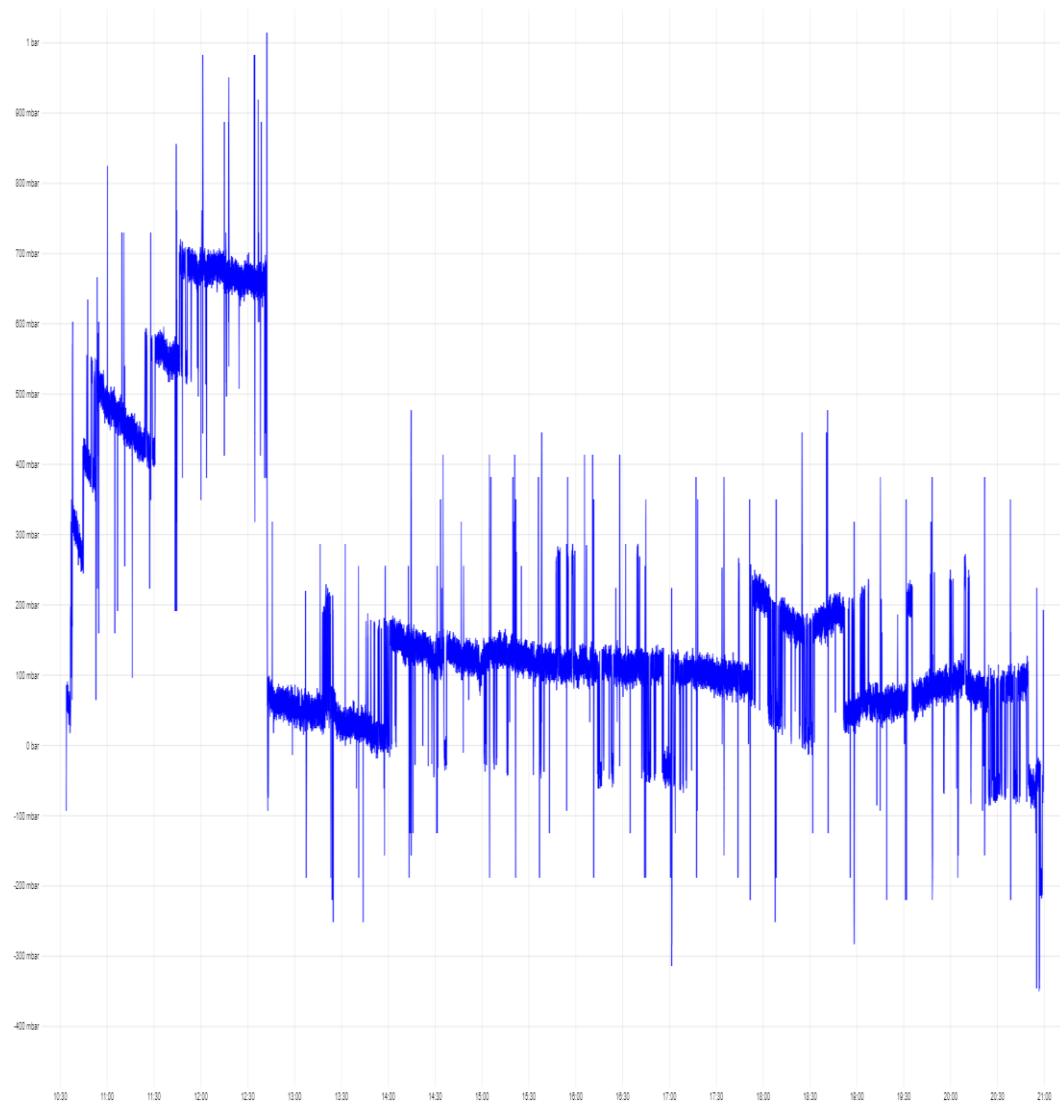


Fig. 37 Seguimiento de la presión del experimento de liberación de hidrógeno con aluminio y carbamato de amonio durante 10 horas.

En la Fig.37 se puede observar el aumento de presión que ocurre en el experimento de liberación de hidrógeno con aluminio y carbamato de amonio. Se observa un aumento de presión durante las 2 primeras horas, hasta 0.7barg, y luego se observa como la presión se mantiene estable hasta el final del experimento. Esto se puede deber a que el carbamato de amonio tiene menor afinidad con el agua que el bicarbonato de sodio.

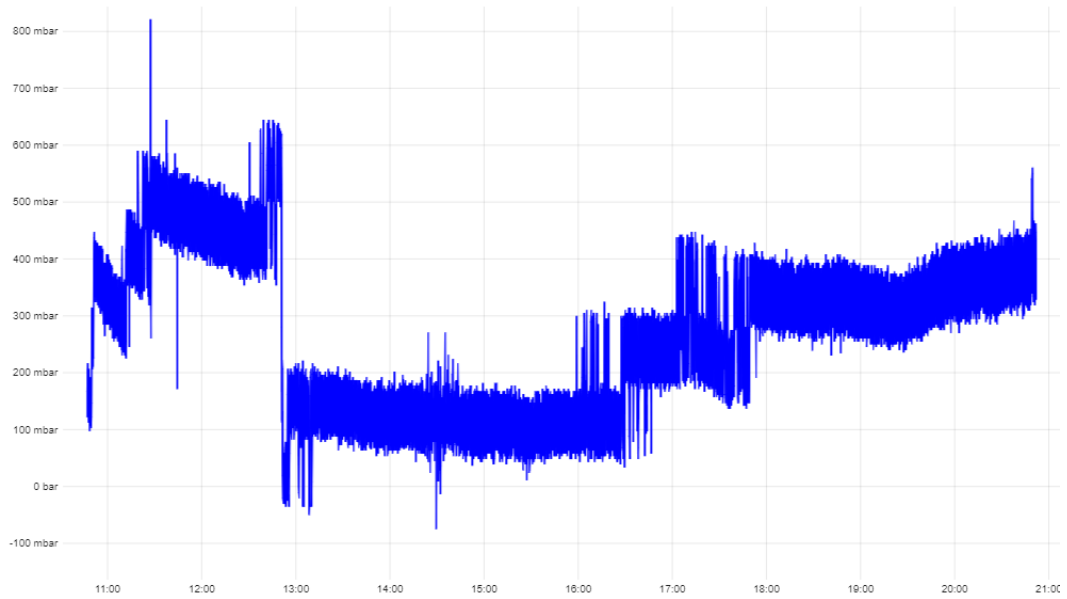


Fig. 38 Seguimiento de la presión del experimento de liberación de hidrógeno con aluminio y amoniaco durante 10 horas.

En la Fig.38 se puede observar como la presión dentro del reactor aumenta durante las 2 primeras horas, hasta 0.6 barg, luego se mantiene estable durante tres horas y comienza a subir un poco para luego permanecer estable hasta el final del experimento.

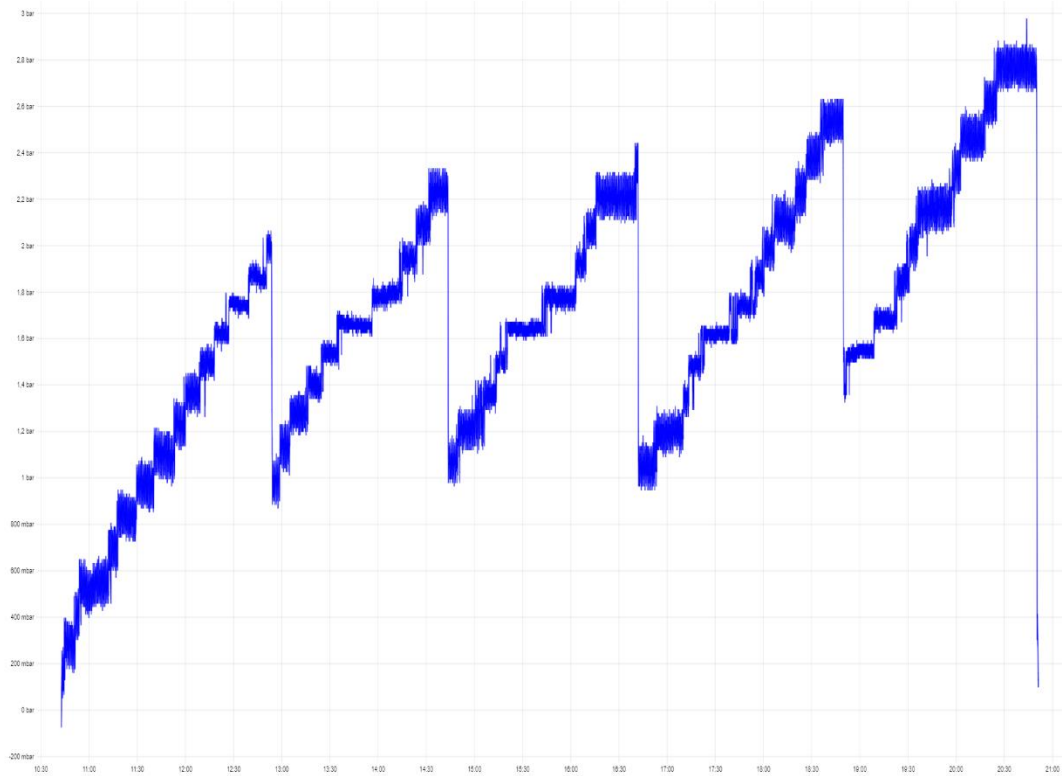


Fig. 39 Seguimiento de la presión del experimento de liberación de hidrógeno con zinc y bicarbonato de sodio durante 10 horas.

En la Fig.39 se puede observar el comportamiento de la presión durante el experimento de liberación de hidrógeno de 10 horas con zinc y bicarbonato de sodio. Se puede observar que la presión aumenta durante todo el experimento y después de cada toma de muestra gaseosa.

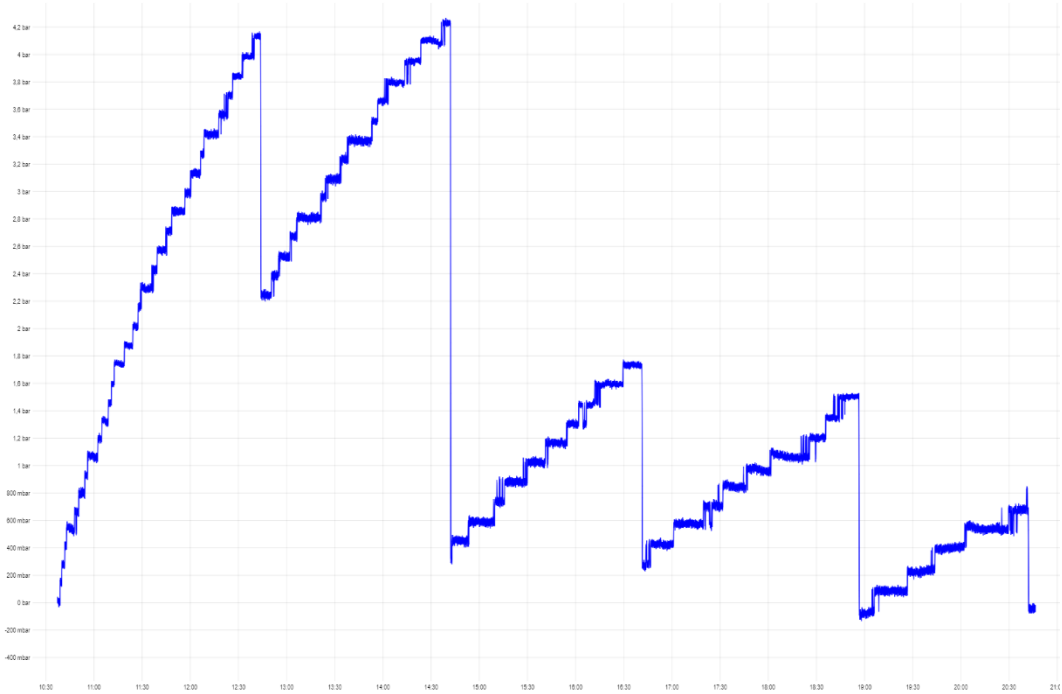


Fig. 40 Seguimiento de la presión del experimento de liberación de hidrógeno con zinc y carbamato de amonio durante 10 horas.

En la Fig.40 se puede observar que la presión siempre va a aumentar a lo largo del tiempo durante el experimento, aunque después de cada caída de presión la subida de esta es menor que las anteriores.

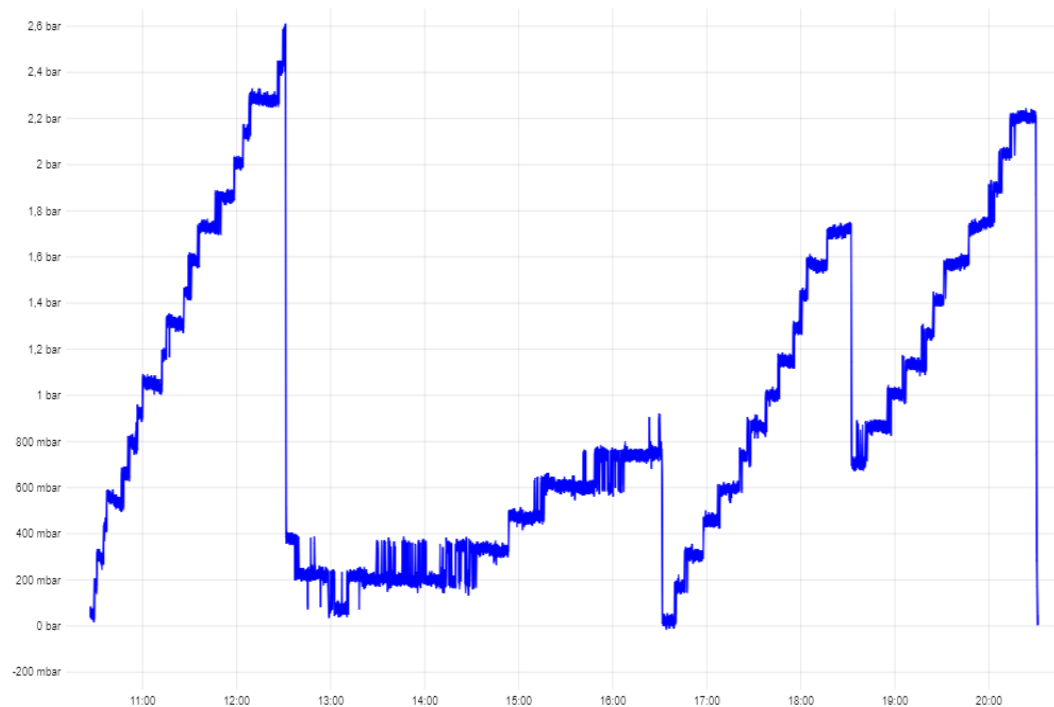


Fig. 41 Seguimiento de la presión del experimento de liberación de hidrógeno con zinc y amoniaco durante 10 horas.

En la Fig.41 se puede observar el aumento de presión durante las 10 horas del experimento de liberación de hidrógeno con zinc y amoniaco. La presión aumenta durante las 2 primeras horas, luego hay una pequeña caída de presión que se recupera rápidamente y empieza a aumentar de nuevo durante las siguientes 4 horas y sigue aumentando hasta el final del experimento.

Luego se ha tomado una muestra gaseosa cada 2 horas y se ha analizado esa muestra en el micro GC dando lugar a estos datos:

Metal	Moles de metal (mol)	Sustancia disuelta en agua	Concentración sustancia disuelta en agua (M)	Volumen inicial de agua (ml)	Tiempo de muestreo (horas)
Aluminio	0.0525	amoniaco	7.40E-06	8	2
Zinc	0.0525	amoniaco	7.40E-06	8	2
Aluminio	0.0525	Carbamato de amonio	0.5	8	2
Zinc	0.0525	Carbamato de amonio	0.5	8	2
Aluminio	0.0525	Bicarbonato de sodio	0.5	8	2
Zinc	0.0525	Bicarbonato de sodio	0.5	8	2

Presión en el reactor (bar)	Concentración de H ₂ (%)	Moles de H ₂ producidas (mmol)
1.61	5	0.06
3.51	52.78	1.42
1.71	1.04	0.01
5.11	57.58	2.16
1.71	1.5	0.02
3.01	43.62	1

Tabla 18. Resultados de los experimentos de 2 horas para comparar rendimiento del polvo de aluminio y polvo de zinc.

En la tabla 18 se observa que el zinc libera una mayor cantidad de hidrógeno que el aluminio en 2 horas de reacción independientemente de cualquier sustancia disuelta que haya en el agua, siendo la reacción de liberación de hidrógeno de zinc y carbamato de amonio la que más hidrógeno libera.

Metal	Moles de metal (mol)	Sustancia disuelta en agua	Concentración sustancia disuelta en agua (M)	Volumen inicial de agua (ml)	Tiempo de muestreo (horas)
Aluminio	0.0525	amoniaco	7.40E-06	8	4
Zinc	0.0525	amoniaco	7.40E-06	8	4
Aluminio	0.0525	Carbamato de amonio	0.5	8	4
Zinc	0.0525	Carbamato de amonio	0.5	8	4
Aluminio	0.0525	Bicarbonato de sodio	0.5	8	4
Zinc	0.0525	Bicarbonato de sodio	0.5	8	4

Presión en el reactor (bar)	Concentración de H ₂ (%)	Moles de H ₂ producidas (mmol)
-	-	-
-	-	-
-	-	-
5.21	69.66	4.83
-	-	-
3.31	59.48	2.48

Tabla 19. Resultados de los experimentos de 4 horas para comparar rendimiento del polvo de aluminio y polvo de zinc.

En la tabla 19, en la que se representa la comparación entre el polvo de zinc y el polvo de aluminio sobre la liberación de hidrogeno en experimentos de 4 horas, se puede observar que solo se ha podido coger muestra de los experimentos con zinc, menos el experimento que utiliza amoniaco. Esto se debe a que la presión que había dentro del reactor en ese momento era insuficiente para poder coger una muestra clara por lo que su valor no se ha recogido, este valor se encuentra como una zona estable de presión en las gráficas de seguimiento de la presión en los experimentos de liberación de hidrógeno durante 10 horas.

Metal	Moles de metal (mol)	Sustancia disuelta en agua	Concentración sustancia disuelta en agua (M)	Volumen inicial de agua (ml)	Tiempo de muestreo (horas)
Aluminio	0.0525	amoniaco	7.40E-06	8	6
Zinc	0.0525	amoniaco	7.40E-06	8	6
Aluminio	0.0525	Carbamato de amonio	0.5	8	6
Zinc	0.0525	Carbamato de amonio	0.5	8	6
Aluminio	0.0525	Bicarbonato de sodio	0.5	8	6
Zinc	0.0525	Bicarbonato de sodio	0.5	8	6

Presión en el reactor (bar)	Concentración de H ₂ (%)	Moles de H ₂ producidas (mmol)
-	-	-
1.81	68	2.36
-	-	-
2.51	72.21	6.16
3.41	86.29	2.1
3.41	67.13	4.21

Tabla 20. Resultados de los experimentos de 6 horas para comparar rendimiento del polvo de aluminio y polvo de zinc.

En la tabla 20 en la que se representa la comparación entre el polvo de zinc y el polvo de aluminio sobre la liberación de hidrogeno en experimentos de 6 horas, se puede observar que los datos siguen la tendencia descrita anteriormente, el zinc produce una mayor liberación de hidrógeno que el aluminio en los mismos experimentos. También se observa que el experimento de aluminio con bicarbonato de sodio tiene la mayor concentración de hidrógeno. Los datos que no están puestos son de experimentos que no ha sido

posible su muestreo debido a que no se podía coger suficiente muestra gaseosa para el análisis.

Metal	Moles de metal (mol)	Sustancia disuelta en agua	Concentración sustancia disuelta en agua (M)	Volumen inicial de agua (ml)	Tiempo de muestreo (horas)
Aluminio	0.0525	amoniaco	7.40E-06	8	8
Zinc	0.0525	amoniaco	7.40E-06	8	8
Aluminio	0.0525	Carbamato de amonio	0.5	8	8
Zinc	0.0525	Carbamato de amonio	0.5	8	8
Aluminio	0.0525	Bicarbonato de sodio	0.5	8	8
Zinc	0.0525	Bicarbonato de sodio	0.5	8	8

Presión en el reactor (bar)	Concentración de H ₂ (%)	Moles de H ₂ producidas (mmol)
-	-	-
2.71	83.05	4.08
-	-	-
2.21	76.56	7.41
-	-	-
3.51	70.96	6.09

Tabla 21. Resultados de los experimentos de 8 horas para comparar rendimiento del polvo de aluminio y polvo de zinc.

En la tabla 21, en la que se representa la comparación entre el polvo de zinc y el polvo de aluminio sobre la liberación de hidrogeno en experimentos de 8 horas, se observa la misma tendencia con respecto a la liberación de hidrógeno que en las tablas anteriores, aunque la concentración de hidrógeno difiere de las anteriores debido a que en esta tabla la reacción de liberación de hidrógeno con zinc y amoniaco es la que tiene mayor concentración de hidrógeno. Los datos que no están puestos son de experimentos que no ha sido posible su muestreo debido a que no se podía coger suficiente muestra gaseosa para el análisis.

Metal	Moles de metal (mol)	Sustancia disuelta en agua	Concentración sustancia disuelta en agua (M)	Volumen inicial de agua (ml)	Tiempo de muestreo (horas)
Aluminio	0.0525	amoniacó	7.40E-06	8	10
Zinc	0.0525	amoniacó	7.40E-06	8	10
Aluminio	0.0525	Carbamato de amonio	0.5	8	10
Zinc	0.0525	Carbamato de amonio	0.5	8	10
Aluminio	0.0525	Bicarbonato de sodio	0.5	8	10
Zinc	0.0525	Bicarbonato de sodio	0.5	8	10

Presión en el reactor (bar)	Concentración de H ₂ (%)	Moles de H ₂ producidas (mmol)	Volumen final de agua (ml)
1.41	23.46	0.3	7.83
3.21	87.14	6.22	6.02
1.21	3.73	0.04	7.96
1.91	71.42	8.41	7
3.41	92.52	4.36	7.64
3.71	83.3	8.42	6.35

Tabla 22. Resultados de los experimentos de 10 horas para comparar rendimiento del polvo de aluminio y polvo de zinc.

En la tabla 22, en la que se representa la comparación entre el polvo de zinc y el polvo de aluminio sobre la liberación de hidrógeno en experimentos de 10 horas, se puede observar que, como en las demás tablas, el zinc produce más moles de hidrógeno que el aluminio. También se puede observar que la concentración de hidrógeno producida por la reacción del agua con aluminio y bicarbonato de sodio es mayor que la concentración de hidrógeno reducida por la misma reacción utilizando zinc como metal.

Para comprobar que el zinc tiene un mejor rendimiento en la liberación de hidrógeno que el aluminio se han realizado las siguientes gráficas con los datos obtenidos de las muestras gaseosas:

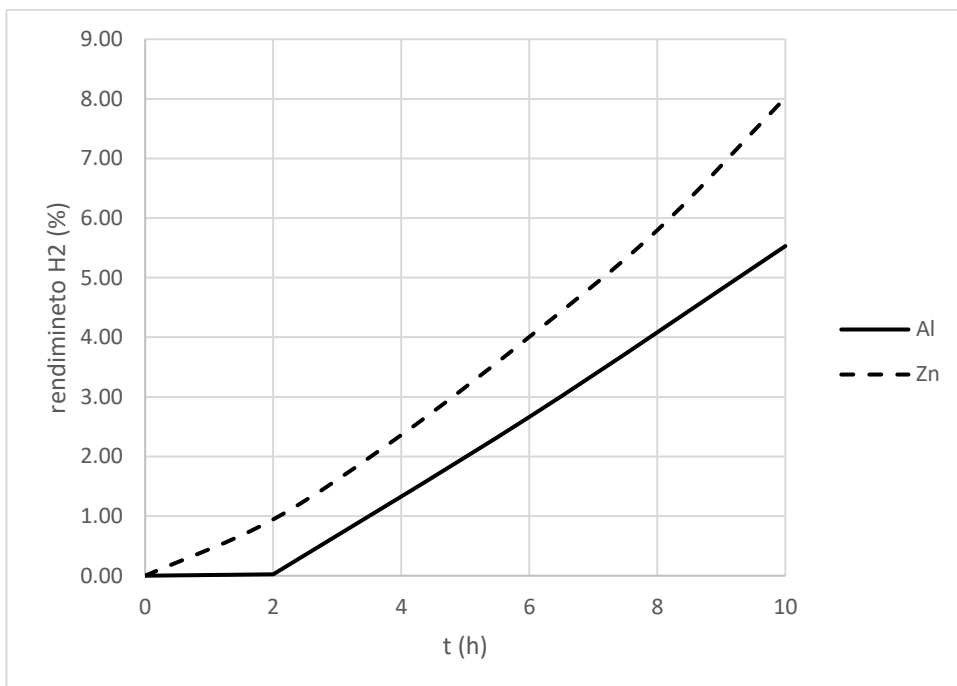


Fig. 42 Rendimiento de las reacciones de liberación de hidrógeno usando bicarbonato de sodio y agua.

En la Fig.42 se puede observar la diferencia que existe entre utilizar aluminio o zinc como metal reductor para la reacción de liberación de hidrógeno dado que el zinc llega hasta un rendimiento del 8.02% mientras que el aluminio llega al 5.53%.

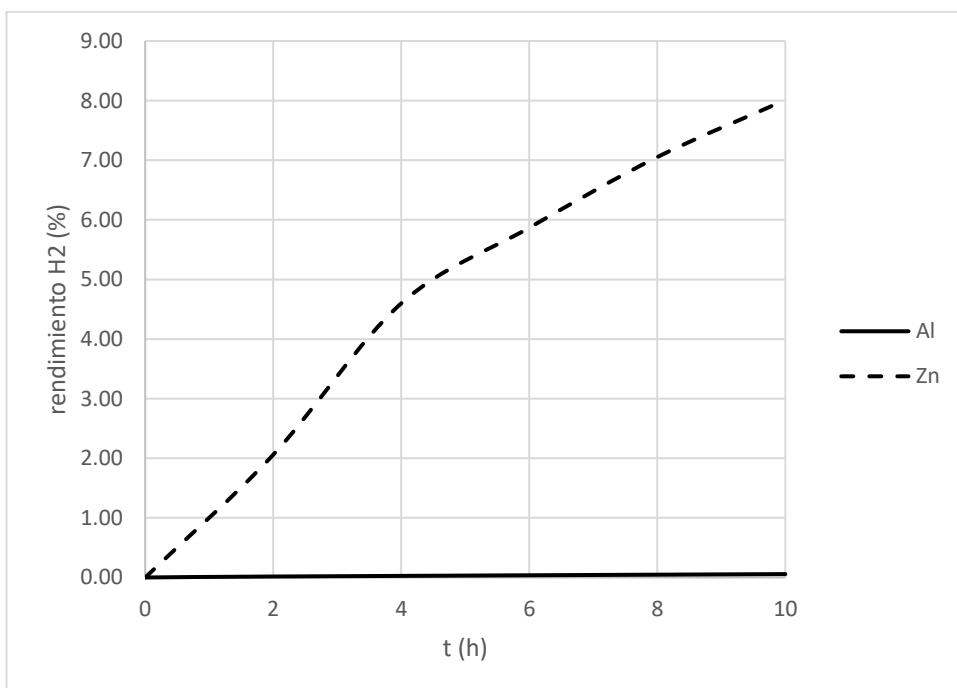


Fig. 43 Rendimiento de las reacciones de liberación de hidrógeno usando carbamato de amonio y agua.

En la Fig.43 se puede observar la diferencia que existe entre utilizar aluminio cómo metal reductor para la reacción de liberación de hidrógeno con carbamato de amonio y el zinc. Esta diferencia es muy grande debido a que el aluminio da un rendimiento muy pequeño, 0.06%; mientras que el zinc da un rendimiento del 8.01%.

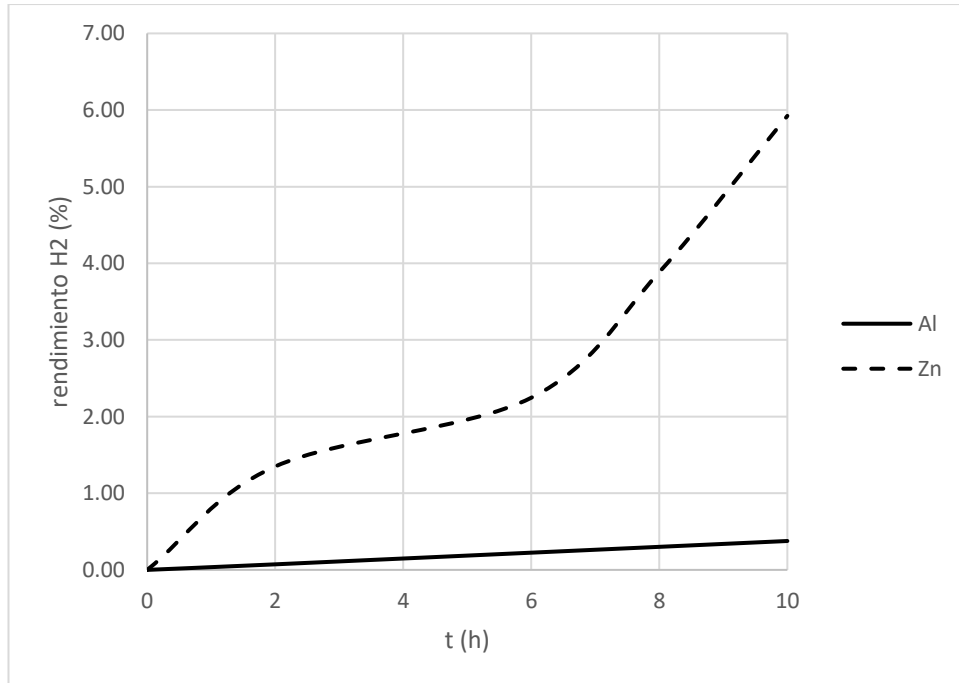


Fig. 44 Rendimiento de las reacciones de liberación de hidrógeno usando amoniaco y agua.

En la Fig. 44 también se puede observar la diferencia que existe en el rendimiento de las reacciones de liberación de hidrógeno al utilizar zinc o aluminio con amoniaco y agua. Se observa que el rendimiento del zinc alcanza un valor de 5.92% mientras que el rendimiento del aluminio es del 0.38%. También se observa que hay un cambio de pendiente en la curva del rendimiento del zinc que luego recupera. Esto puede suceder debido a la caída de presión que se ha registrado en la Fig.41 y su recuperación que ocurre dentro de ese intervalo de tiempo.

De todos los datos y graficas sacados de estos experimentos de liberación de hidrógeno se puede concluir que el mejor metal para la liberación de hidrógeno es el zinc dado que llega a rendimientos del 8.02% en 10 horas utilizando bicarbonato de sodio mientras que el aluminio llega a rendimientos del 5.53%.

- **Balances de materia y energía**

A la vista de estos resultados se propone en este apartado un proceso continuo para transformar el CO₂ que está contenido en forma de carbamato de amonio en ácido fórmico. Este proceso se ha diseñado para el proceso que ha dado los mejores rendimientos entre los experimentos realizados; de manera que el metal reductor que se utiliza es el aluminio y el catalizador que se utiliza es el

catalizador de paladio en carbón activo. La temperatura que se utiliza es 120 °C dado que es la temperatura de operación de los experimentos. El sistema de la planta industrial a partir de una planta piloto se presenta en la Fig. 45. En la tabla 23 se muestran los flujos masicos, molar y de energía que se han calculado siguiendo el diagrama de flujo que se muestra en la Fig.45.

A continuación, se da una explicación de los equipos que se ven en la Fig.45:

- P-1: bomba de impulsión, que impulsa la disolución de agua con carbamato de amonio 0.5M desde la presión atmosférica a 4.61 bares.
- HE-1: Intercambiador de calor, que calienta la corriente que viene de la bomba hasta una temperatura de 122.36 °C para que la corriente 5 esté a 120 °C al mezclarse con el metal reductor y el catalizador.
- T-1: mezclador, donde se mezclan los sólidos con la disolución de agua y carbamato de amonio que irá al reactor para que se produzca la reacción.
- R-1: Reactor continuo de tanque agitado, donde ocurre la reacción de producción de ácido fórmico a una temperatura constante de 120 °C y una presión de 4.61 bar. El reactor tiene una válvula de seguridad SV-1 que permite que la presión del reactor no pase un punto determinado. La presión del reactor se regula a través de la válvula V-1.
- HE-2: Intercambiador de calor, que enfría la corriente de salida del reactor de 120 °C a 40 °C.
- DV-1: válvula de despresurización, que se utiliza para bajar la presión de la corriente 8 hasta la presión atmosférica.
- F-1: columna de flash, se utiliza para separar la corriente gaseosa de la corriente líquida en equilibrio.
- D-1: tanque de precipitación, en él se separan los sólidos de los líquidos por precipitación de la corriente líquida, sin embargo, arrastran un 5% de la disolución por lo que la corriente 13 contiene además de los metales agua, carbamato de amonio, bicarbonato de amonio y ácido fórmico.

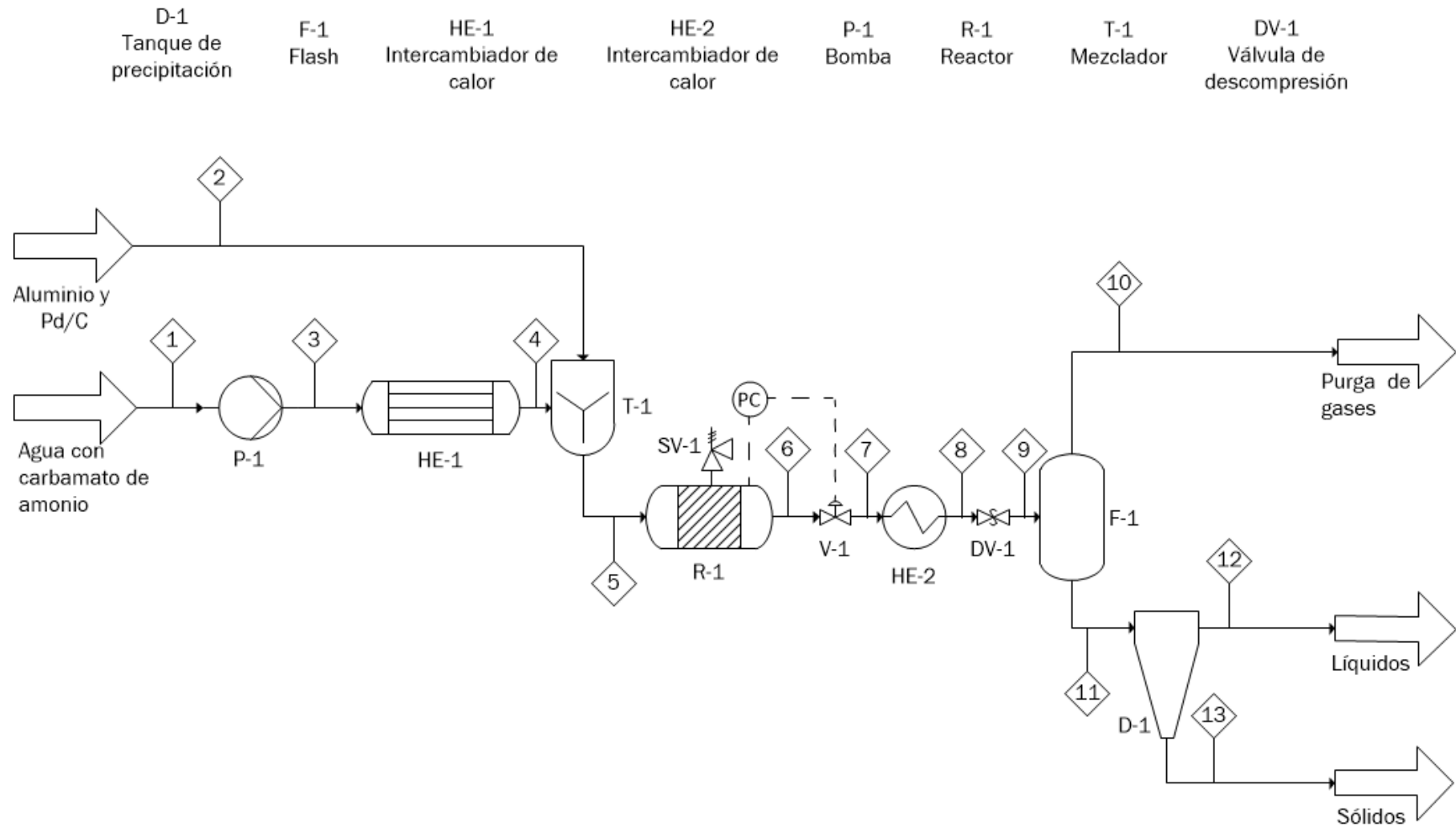


Fig. 45 Diagrama de flujo del proceso continuo.

A continuación, se presentan las tablas con los datos obtenidos de los balances de materia y energía hechos al diagrama de flujo.

corrientes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
P(bar)	1.01	1.01	4.61	4.61	4.61	4.61	4.61	4.61	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01
T(°C)	20.00	20.00	20.00	122.36	120.00	120.00	120.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00
T(K)	293.00	293.00	293.00	395.36	393.00	393.00	393.00	313.00	313.00	313.00	313.00	313.00	313.00
Flujos másicos (Kg/h)													
Carbamato de amonio $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$	37.6	0.0	37.6	37.6	37.6	16.7	16.7	16.7	16.7	0.0	16.7	15.9	0.8
H ₂ O	962.4	0.0	962.4	962.4	962.4	953.6	953.6	953.6	953.6	0.0	953.6	905.9	47.7
HCOOH	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.4	3.4	3.4	3.4	0.0	3.4	3.2	0.2
Bicarbonato de amonio $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	15.2	15.2	15.2	15.2	0.0	15.2	14.5	0.8
AL	0.0	75.2	0.0	0.0	0.0	75.2	75.2	75.2	75.2	0.0	75.2	0.0	75.2
AL(OH) ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.7	7.7	7.7	7.7	0.0	7.7	0.0	7.7
NH ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	0.0	0.0	0.0
H ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
Pd/C	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.0	0.2	0.0	0.2
Total	1000.0	75.4	1000.0	1000.0	1000.0	1078.1	1078.1	1078.1	1078.1	6.0	1072.1	939.5	132.6

Tabla 23. Balance de materia en masa del diagrama de flujo.

corrientes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
P(bar)	1.01	1.01	4.61	4.61	4.61	4.61	4.61	4.61	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01
T(°C)	20.00	20.00	20.00	122.36	120.00	120.00	120.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00
T(K)	293.00	293.00	293.00	395.36	393.00	393.00	393.00	313.00	313.00	313.00	313.00	313.00	313.00
Flujos molares (Kmol/h)													
Carbamato de amonio $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$	0.481	0.000	0.481	0.481	0.481	0.215	0.215	0.215	0.215	0.000	0.215	0.204	0.011
H_2O	53.424	0.000	53.424	53.424	53.424	52.934	52.934	52.934	52.934	0.000	52.934	50.287	2.647
HCOOH	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.074	0.074	0.074	0.074	0.000	0.074	0.070	0.004
Bicarbonato de amonio $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.193	0.193	0.193	0.193	0.000	0.193	0.183	0.010
AL	0.000	2.887	0.000	0.000	2.887	2.788	2.788	2.788	2.788	0.000	2.788	0.000	2.788
$\text{AL}(\text{OH})_3$	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.099	0.099	0.099	0.099	0.000	0.099	0.000	0.099
NH_3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.341	0.341	0.341	0.341	0.341	0.000	0.000	0.000
H_2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.000	0.000	0.000
Pd/C	0.000	0.002	0.000	0.000	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.000	0.002	0.000	0.002
Total	53.905	2.889	53.905	53.905	56.794	56.720	56.720	56.720	56.720	0.415	56.304	50.744	5.560

Tabla 24. Balance de materia en moles del diagrama de flujo.

corrientes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
P(bar)	1.01	1.01	4.61	4.61	4.61	4.61	4.61	4.61	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01
T(°C)	20.00	20.00	20.00	122.36	120.00	120.00	120.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00
T(K)	293.00	293.00	293.00	395.36	393.00	393.00	393.00	313.00	313.00	313.00	313.00	313.00	313.00
Balace de energía (KJ/h)													
Carbamato de amonio NH ₂ CO ₂ NH ₄	0	0	0	0	3643	1624	1624	325	323	0	323	307	16
H ₂ O	0	0	0.3	414133	404492	400783	400783	80091	79785	0	79785	75795	3989
HCOOH	0	0	0	0	0	761	761	294	294	0	294	279	15
Bicarbonato de amonio (NH ₄)HCO ₃	0	0	0	0	0	1458	1458	291	290	0	290	276	15
AL	0	0	0	0	5997	5791	5791	1128	1128	0	1128	0	1128
AL(OH) ₃	0	0	0	0	0	206	206	40	40	0	40	0	40
NH ₃	0	0	0	0	0	1227	1227	140	251	251	0	0	0
H ₂	0	0	0	0	0	217	217	43	43	43	0	0	0
Pd/C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total	0	0	0.3	414133	414133	412067	412067	82352	82155	295	81860	76657	5203

Tabla 25. Balance de energía del diagrama de flujo.

Al final del proceso se obtuvieron 3.2 Kg/h de ácido fórmico y 14.5 kg/h de bicarbonato de amonio. La temperatura máxima del proceso son 122.36°C de la corriente 3, después se mantendrá constante a 120°C y la presión de operación de 4.61 bar por el efecto de la válvula de control. Al final se obtienen hidrógeno gas y amoniaco que salen a través de la corriente 10, carbamato de amonio, bicarbonato de amonio agua y ácido fórmico de la corriente 12 y los metales que salen por la corriente 13; todas estas corrientes están a 40°C

Las consideraciones que se han hecho a la hora de calcular los balances de materia y energía son las siguientes:

- Se plantea solo el caso de máximo rendimiento de producción del ácido fórmico que ha ocurrido con el experimento de aluminio y catalizador de paladio a una temperatura de 120 °C.
- Las entalpías específicas para el hidrógeno, el agua, el amoníaco, el ácido fórmico, así como la fase de los compuestos y los demás datos se han obtenido de la bibliografía[20],[21].
- Se supone una disolución inicial de 1000 Kg/h de disolución 0.5 M de carbamato de amonio como alimentación líquida.
- Se establece la presión y temperatura de referencia para calcular las entalpías en 1 atm y 20 °C.
- Se supone que, al estar en disolución, la entalpía específica del carbamato de amonio y la entalpía específica del bicarbonato de amonio son iguales a las del agua dado que las entalpías específicas de estos compuestos pueden considerarse despreciables con respecto al agua.
- Se considera que el aporte de energía por parte del catalizador de paladio es despreciable.
- Se asume que el aluminio y el $Al(OH)_3$ tienen la misma entalpía dado que no se ha encontrado el valor para el $Al(OH)_3$.
- Se supone que la separación de sólidos es perfecta por lo que la corriente 12 no arrastra ningún sólido procedente de la corriente 11 y la corriente 13 arrastra un 5% en masa de los compuestos en disolución y de agua.
- Se supone no hay pérdidas de calor con los alrededores en las corrientes y que el reactor es isotérmico.

Los pasos que se han seguido para el cálculo de los balances de materia y energía se detallan a continuación:

- **Corriente 1:**
Se empieza con una disolución inicial de 1000 Kg/h de una disolución de carbamato de amonio 0.5M, esta corriente se encuentra a las condiciones ambientales de presión y temperatura que son, respectivamente, 1 atm y 20 °C. Se calcula el balance de materia en Kg/h y Kmol/h utilizando la fracción de carbamato de amonio que se utiliza en los experimentos. Como esta corriente está en las condiciones de referencia su entalpía es 0.
- **Corriente 2:**
Esta corriente es la alimentación de aluminio y catalizador de paladio dentro de la disolución. Para calcular los balances de materia hay que aplicar las relaciones molares que se han establecido para los experimentos que son una relación molar de aluminio 6:1 con respecto al carbamato de amonio y una relación molar de 0.0038:1 con respecto al carbamato de amonio. El balance de energía sería 0 puesto que los compuestos se encuentran en las condiciones de referencia.

- **Corriente 3:**

Esta corriente es la que sale de la bomba P-1 de tal manera que tiene los mismos flujos másicos y molares que la corriente 1. El balance de energía para esta corriente se calcula como la diferencia entre la entalpía a la presión de operación menos la entalpía de referencia a la misma temperatura, pero con distinta presión dado que se utiliza la presión obtenida de los experimentos como presión de operación.

- **Corriente 4:**

Esta corriente es la corriente que sale del intercambiador de calor de calor HE-1 por lo que tiene los mismo flujos de materia que la corriente 3. Para calcular el balance de energía primero hay que calcular la temperatura de salida del intercambiador. Para ello se calcula el incremento de entalpía de la corriente 5 a 120°C, luego se supone que la entalpía de esta corriente es igual a la entalpía total de la corriente 5 y que esta entalpía solo la proporciona el agua. Por último, se busca en el NIST la temperatura que corresponde a la entalpía hallada con la presión de operación dando lugar a una temperatura de 122.36°C.

- **Corriente 5:**

Para el balance de materia de esta corriente hay que sumar los flujos molares y másicos de las corrientes 3 y 4. Para el balance de materia se han seguido las suposiciones y se han buscado las entalpías necesarias en la bibliografía [20],[21]. La página del NIST [20], se ha utilizado para conocer la entalpía del agua y para conocer la entalpía del aluminio se ha seguido la fórmula que hay en el Perry's chemical engineers' handbook [21] que es:

Ecuación 7
$$Cp_{Al} \left(\frac{Kcal}{molK} \right) = 4.8 + 0.0322 * T(K)$$

Donde el Cp_{Al} es la capacidad calorífica del aluminio. Para conocer la entalpía específica del aluminio hay que integrar la fórmula del Cp entre las temperaturas de operación y de referencia luego:

Ecuación 8
$$\Delta h_{Al} \left(\frac{KJ}{mol} \right) = 4.186 * \int_{293.15}^{393.15} Cp_{Al} dT$$

Donde Δh_{Al} es la entalpía específica del aluminio. Por último, se multiplica por su flujo molar para obtener el flujo energético del aluminio.

- **Corriente 6:**

Es la corriente a la salida del reactor, para calcular los balances de materia, se empieza con el balance de materia en moles calculando los moles que se producen de las reacciones y sus rendimientos. El cálculo de los balances de materia es el siguiente:

Primero se calculan las moles de ácido fórmico que se producen multiplicando el rendimiento obtenido experimentalmente por las moles de carbamato de amonio de la corriente 5 según la ecuación:

$$\text{Ecuación 9} \quad n_{HCOOH} = Y_{HCOOH} * n_{H_2NCOONH_4i} / 100$$

Luego se calcula el número de moles de hidrógeno que se han producido multiplicando el rendimiento de la reacción de producción de hidrógeno por el número de moles de aluminio según la ecuación:

$$\text{Ecuación 10} \quad n_{H_2} = Y_{H_2} * 1.5 * n_{Al0} / 100$$

Donde n_{Al0} es el número de moles de aluminio iniciales.

Luego se calcula el número de moles finales de aluminio a través de la reacción siguiendo al siguiente ecuación:

$$\text{Ecuación 11} \quad n_{Al} = n_{Al0} - \left(\frac{n_{H_2}}{1.5} \right)$$

Donde n_{Al} es el número de moles de aluminio finales.

Después se calcula el número de moles de hidróxido de aluminio como la conversión del aluminio por el número de moles iniciales del aluminio según la ecuación:

$$\text{Ecuación 12} \quad n_{Al(OH)_3} = \frac{n_{Al0} - n_{Al}}{n_{Al0}} * n_{Al0}$$

Donde $n_{Al(OH)_3}$ es el número de moles de hidróxido de aluminio.

A continuación, se calculan las moles de hidrógeno que hay en la corriente 6 como la diferencia entre el número de moles de hidrógeno que se han producido menos el número de moles de hidrógeno que se utilizan para producir ácido fórmico a través de la siguiente ecuación:

$$\text{Ecuación 13} \quad n_{H_2f} = n_{H_2} - n_{HCOOH}$$

Donde n_{H_2f} es el número de moles de hidrógeno que hayal final de la reacción.

Una vez calculado el número de moles de ácido fórmico producidas, se puede calcular la cantidad de carbamato de amonio que no ha reaccionado a través de su conversión como en la siguiente ecuación:

$$\text{Ecuación 14} \quad n_{H_2NCOONH_4f} = n_{H_2NCOONH_4i} - n_{H_2NCOONH_4i} * X / 100$$

Luego se puede calcular el número de moles de bicarbonato de amonio que hay en la corriente 6 como la diferencia entre las moles de bicarbonato de amonio que se han producido menos las moles de bicarbonato que han reaccionado para producir ácido fórmico a través de la siguiente ecuación:

Ecuación 15
$$n_{(NH_4)HCO_3} = n_{H_2NCOONH_4i} * \frac{X}{100} - n_{HCOOH}$$

Donde $n_{(NH_4)HCO_3}$ es el número de moles finales de bicarbonato de amonio.

Una vez calculadas las moles de bicarbonato de amonio que hay en la corriente 6 se puede calcular el número de moles de amoniaco que se producen según la siguiente ecuación:

Ecuación 16
$$n_{NH_3} = n_{H_2NCOONH_4i} * \frac{X}{100} + n_{HCOOH}$$

Donde n_{NH_3} es el número de moles de amoniaco que se producen.

Por último, se calculan las moles de agua que hay en la corriente 6 como el número de moles de agua que entran en el reactor menos el número de moles que reaccionan para producir bicarbonato de amonio e hidrógeno más el número de moles que se producen cuando se forma el ácido fórmico según la ecuación:

Ecuación 17
$$n_w = n_{w0} - n_{H_2NCOONH_4i} * \frac{X}{100} + n_{HCOOH} - 3 * n_{AlO}$$

En esta ecuación n_w es el número de moles de agua finales y n_{w0} es el número de moles de agua iniciales.

El número de moles de catalizador no cambia por lo que hay el mismo número de moles de catalizador en las corrientes 5 y 6.

Una vez calculadas el número de moles de todos los compuestos hay que multiplicarlos por su peso molecular y comprobar que el flujo masico de la corriente 5 es igual al flujo másico de la corriente 6.

Para calcular el balance de energía lo que hay que hacer es buscar las entalpias específicas en la bibliografía[20],[21].

Para calcular la entalpía del ácido fórmico se utiliza la fórmula que hay en el Perry's chemical engineers' handbook [21] para calcular el Cp del ácido fórmico, que es:

Ecuación 18
$$Cp_{HCOOH} \left(\frac{J}{KmolK} \right) = 78060 + 71.54 * T(K)$$

Donde el Cp_{HCOOH} es la capacidad calorífica del ácido fórmico. Para conocer la entalpía del ácido fórmico hay que integrar la fórmula del Cp entre las temperaturas de operación y de referencia luego:

Ecuación 19
$$\Delta h_{HCOOH} \left(\frac{J}{Kmol} \right) = \int_{293.15}^{393.15} Cp_{HCOOH} dT$$

Donde Δh_{HCOOH} es la entalpía específica del ácido fórmico. Por último, hay que multiplicar las entalpías específicas por su número de moles para hallar el flujo de energía total.

Corriente 7:

En esta corriente los flujos de masa y energía son los mismos que en la corriente 6 debido a que no se produce ninguna reacción o cambio en las variables de la corriente.

- **Corriente 8:**

Los flujos másico y molar son idénticos a los de la corriente 7. Para calcular el balance de materia hay que buscar las entalpías específicas de los compuestos a 40 °C dado que esa es la temperatura de salida del intercambiador de calor HE-2 y luego se multiplica la entalpía específica por el flujo molar para calcular el balance de energía.

- **Corriente 9:**

El flujo másico y el flujo molar serán idénticos a los flujos en la corriente 8. Para calcular el balance de energía hay que buscar las entalpías específicas de los compuestos a 1 atm, manteniendo la temperatura de la corriente 8.

- **Corriente 10:**

Esta corriente es la salida de la columna de flash formada por el amoníaco y el hidrógeno que se encuentran en la corriente 9, de manera que los flujos masico, molar y de energía de esta corriente son los flujos masico molar y de energía de amoníaco y de hidrógeno en la corriente 9.

- **Corriente 11:**

Es la corriente de salida de los líquidos y sólidos del flash de manera que los flujos molares, masicos y de energía son los flujos de la corriente 9 sin los flujos de hidrógeno y amoníaco.

- **Corriente 12:**

Es la corriente líquida que sale de la columna de precipitación. En esta corriente solo se encuentran los compuestos líquidos de la corriente 11 en un 95% en masa debido a que el 5% en masa de la corriente 11 se ha ido con los sólidos en la corriente 13. Para hallar el flujo másico de esta corriente hay que multiplicar el flujo másico líquido de la corriente 11 por el 95% en masa. Para hallar el flujo molar hay que dividir el flujo másico de cada compuesto por su masa molecular. Para hacer el balance de entalpía hay que multiplicar las entalpías específicas buscadas con anterioridad a 1 atm y 40 °C por su flujo molar.

- **Corriente 13:**

Es la corriente sólida que sale de la columna de precipitación. En esta corriente se encuentran los compuestos sólidos de la corriente 11 y un 5% en masa de los líquidos de la corriente 11. Para hallar el flujo másico líquido de esta corriente hay que multiplicar el flujo másico líquido de la corriente 11 por el 5% en masa. Para hallar el flujo molar hay que dividir

el flujo másico de cada compuesto por su masa molecular. Para hacer el balance de entalpía hay que multiplicar las entalpías específicas buscadas con anterioridad a 1 atm y 40 °C por su flujo molar.

3. Conclusiones

De este estudio se puede concluir que para la reacción de hidrogenación del CO₂ el mejor catalizador es el paladio debido a la afinidad con la adsorción del hidrógeno. El aluminio es el mejor metal para hacer la reacción de hidrogenación del CO₂ a ácido fórmico produciendo hidrógeno en el mismo reactor que ocurre la reacción de hidrogenación; el platino es mejor catalizador que el paladio debido a sus propiedades texturales, pero necesita más energía para catalizar la reacción de hidrogenación del CO₂ a ácido fórmico que el catalizador de paladio, además es el mejor catalizador para la producción de hidrógeno. El metal que produce más hidrógeno es el zinc comparándolo con el aluminio con cualquier catalizador utilizado, por lo que se podría plantear hacer las reacciones en dos reactores distintos, en serie, para ver la variación con los datos obtenidos de este estudio, también se podrían utilizar otros catalizadores como el de níquel u otros que tengan una menor o mayor concentración de metal catalítico sobre un soporte como alúmina.

Nomenclatura:

C_{pAL}	Capacidad calorífica del aluminio.
C_{pHCOOH}	Capacidad calorífica del ácido fórmico.
n_{Al0}	Número de moles de aluminio iniciales.
n_{Al}	Número de moles de aluminio finales.
$n_{catalizador}$	Número de moles de catalizador.
n_{H2}	Número de moles de hidrógeno que se han producido.
n_{H2f}	Número de moles de hidrógeno que hayal final de la reacción.
n_{HCOOH}	Número de moles de ácido fórmico.
$n_{H2NCOONH4i}$	Número de moles iniciales de carbamato inicial.
$n_{H2NCOONH4f}$	Número de moles iniciales de carbamato final.
n_{metal}	Número de moles de cualquier metal.
n_{NH3}	Número de moles de amoniaco.
$n_{(NH4)HCO3}$	Número de moles finales de bicarbonato de amonio.
n_w	Número de moles de agua finales.
n_{w0}	Número de moles de agua iniciales.
n	Número de moles.

P	Presión absoluta.
R	Constante de los gases ideales.
S	Selectividad.
T	Temperatura.
TON	Turnover number
V	Volumen del gas.
X_{H_2}	Fracción molar de hidrógeno.
X	Conversión.
Y_{H_2}	Rendimiento de la reacción de liberación de hidrógeno.
Y_{HCOOH}	Rendimiento de la reacción de formación el ácido fórmico.
Δh_{Al}	Entalpía del aluminio.
Δh_{HCOOH}	Entalpía específica del ácido fórmico.

4. Bibliografía

- [1] H. A. Alalwan and A. H. Alminshid, "CO₂ capturing methods: Chemical looping combustion (CLC) as a promising technique," *Science of the Total Environment*, vol. 788. Elsevier B.V., Sep. 20, 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.147850.
- [2] H. Wu *et al.*, "Membrane technology for CO₂ capture: From pilot-scale investigation of two-stage plant to actual system design," *Journal of Membrane Science*, vol. 624. Elsevier B.V., Apr. 15, 2021, doi: 10.1016/j.memsci.2021.119137.
- [3] F. Jin *et al.*, "High-yield reduction of carbon dioxide into formic acid by zero-valent metal/metal oxide redox cycles," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 3, pp. 881–884, Mar. 2011, doi: 10.1039/c0ee00661k.
- [4] F. Nocito and A. Dibenedetto, "Atmospheric CO₂ mitigation technologies: carbon capture utilization and storage," *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 21. Elsevier B.V., pp. 34–43, Feb. 01, 2020, doi: 10.1016/j.cogsc.2019.10.002.
- [5] H. Al Baroudi, A. Awoyomi, K. Patchigolla, K. Jonnalagadda, and E. J. Anthony, "A review of large-scale CO₂ shipping and marine emissions management for carbon capture, utilisation and storage," *Applied Energy*, vol. 287. Elsevier Ltd, Apr. 01, 2021, doi: 10.1016/j.apenergy.2021.116510.
- [6] A. Gulzar, A. Gulzar, M. B. Ansari, F. He, S. Gai, and P. Yang, "Carbon dioxide utilization: A paradigm shift with CO₂ economy," *Chem. Eng. J. Adv.*, vol. 3, no. July, p. 100013, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.100013.
- [7] E. I. Koysoumpa, C. Bergins, and E. Kakaras, "The CO₂ economy: Review of CO₂ capture and reuse technologies," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 132, no. July 2017, pp. 3–16, 2018, doi: 10.1016/j.supflu.2017.07.029.
- [8] C. Du, X. Wang, W. Chen, S. Feng, J. Wen, and Y. A. Wu, "CO₂ transformation to multicarbon products by photocatalysis and electrocatalysis," *Mater. Today Adv.*, vol. 6, 2020, doi: 10.1016/j.mtadv.2020.100071.
- [9] C. He, G. Tian, Z. Liu, and S. Feng, "A mild hydrothermal route to fix carbon dioxide to simple carboxylic acids," *Org. Lett.*, vol. 12, no. 4, pp. 649–651, 2010, doi: 10.1021/ol9025414.
- [10] N. Yan and K. Philippot, "Transformation of CO₂ by using nanoscale metal catalysts: cases studies on the formation of formic acid and dimethylether," *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 20, pp. 86–92, 2018, doi: 10.1016/j.coche.2018.03.006.
- [11] J. I. del Río, E. Pérez, D. León, Á. Martín, and M. D. Bermejo, "Catalytic hydrothermal conversion of CO₂ captured by ammonia into formate using aluminum-sourced hydrogen at mild reaction conditions," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 97, pp. 539–548, 2021, doi: 10.1016/j.jiec.2021.03.015.
- [12] A. K. Singh, S. Singh, and A. Kumar, "Hydrogen energy future with formic

- acid: A renewable chemical hydrogen storage system,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 1, pp. 12–40, 2016, doi: 10.1039/c5cy01276g.
- [13] C. Hao, S. Wang, M. Li, L. Kang, and X. Ma, “Hydrogenation of CO₂ to formic acid on supported ruthenium catalysts,” *Catal. Today*, vol. 160, no. 1, pp. 184–190, 2011, doi: 10.1016/j.cattod.2010.05.034.
- [14] P. Verma *et al.*, “Recent strategies for enhancing the catalytic activity of CO₂ hydrogenation to formate/formic acid over Pd-based catalyst,” *J. CO₂ Util.*, vol. 54, no. August, p. 101765, 2021, doi: 10.1016/j.jcou.2021.101765.
- [15] H. Bacelo, A. M. A. Pintor, S. C. R. Santos, R. A. R. Boaventura, and C. M. S. Botelho, “Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water,” *Chem. Eng. J.*, vol. 381, no. June 2019, p. 122566, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122566.
- [16] O. F. Lopes *et al.*, “Zinc hydroxide/oxide and zinc hydroxy stannate photocatalysts as potential scaffolds for environmental remediation,” *New J. Chem.*, vol. 39, no. 6, pp. 4624–4630, 2015, doi: 10.1039/c5nj00324e.
- [17] N. H. Tran and G. S. K. Kannangara, “Conversion of glycerol to hydrogen rich gas,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 24, pp. 9454–9479, 2013, doi: 10.1039/c3cs60227c.
- [18] B. Dou *et al.*, “Hydrogen production from the thermochemical conversion of biomass: Issues and challenges,” *Sustain. Energy Fuels*, vol. 3, no. 2, pp. 314–342, 2019, doi: 10.1039/c8se00535d.
- [19] I. C. Gerber and P. Serp, “A Theory/Experience Description of Support Effects in Carbon-Supported Catalysts,” *Chem. Rev.*, vol. 120, no. 2, pp. 1250–1349, 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00209.
- [20] “Propiedades termofísicas de sistemas fluidos.” <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/> (accessed Feb. 23, 2022).
- [21] R. H. Perry, D. W. Green, and J. O. Maloney, *Perry’s chemical engineers’ handbook*, 7th ed. 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: Mc-Graw Hill, 1997.