



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID
ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Química

**Reducción hidrotermal de dióxido de carbono
empleando residuos de biomasa
lignocelulósica**

Autor:

Ismaail El Yaakoubi Maai

Tutores:

Martín Martínez, Ángel

Chinchilla Dueñas, Maira Ivette

Departamento:

Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente

Valladolid, Septiembre 2022

ÍNDICE

ABSTRACT / RESUMEN	5
1. FUNDAMENTO TEÓRICO	7
1.1. CO ₂ y sus efectos en el calentamiento global	7
1.2. La química del dióxido de carbono (CO ₂)	8
1.3. CO ₂ como alternativa a los combustibles fósiles	9
1.4. Captura y almacenamiento de CO ₂	9
1.5. Métodos de reducción del CO ₂	11
1.5.1. Reducción con H ₂	11
1.5.2. Fotoreducción	12
1.5.3. Reducción electroquímica	12
1.5.4. Reducción hidrotermal del CO ₂	12
1.6. Biomasa como agente reductor del CO ₂	14
1.7. Posibles mecanismos de la descomposición de la biomasa	16
1.8. Agentes reductores y catalizadores en la conversión del CO ₂	17
1.9. Ácido fórmico como producto de reducción del CO ₂	18
2. OBJETIVO DEL TRABAJO	19
3. MATERIALES Y MÉTODOS	19
3.1. Materiales	19
3.2 Métodos	20
3.2.1. Procedimiento experimental	20
3.2.2. Análisis de muestras	20
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
4.1. Resultados de HPLC	22
4.1.1. Ácido Fórmico	23
4.1.2. Ácido Acético	25
4.1.3. Ácido Láctico	27
4.2. Resultados de NMR	29
5. Propuesta de planta de producción de ácido fórmico a partir de CO ₂ capturado, biomasa como agente reductor y catalizador	32
6. CONCLUSIONES	35
7. RETOS Y LÍNEAS FUTURAS	35
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37

ABSTRACT / RESUMEN

En este trabajo se lleva a cabo la reducción hidrotermal del CO₂ capturado en forma de bicarbonato en una disolución básica para producir ácido fórmico, usando catalizadores metálicos como Pd/C 5%, Pd/C 10%, carbón activado granular, carbón activado en polvo, Ru/C 5%, y residuos de biomasa como el bagazo de caña de azúcar, remolacha, agujas de pino, vermicompost, corcho, madera blanda y celulosa que actuaron como agentes reductores.

Las reacciones se llevaron a cabo a 200, 250 o 300 °C y 2 horas, siendo la mezcla de catalizador de Pd/C 5% y el residuo de madera blanda o la celulosa la combinación más prometedora para producir ácido fórmico y reducir el CO₂ dando valores de rendimientos de alrededor del 18%.

El ácido fórmico obtenido puede provenir de la oxidación de la biomasa o de la reducción del NaHCO₃, por lo que se investigó el origen del ácido fórmico utilizando un isótopo de bicarbonato de sodio (NaH¹³CO₃). Se observó que el catalizador que genera mayormente ácido fórmico del NaH¹³CO₃ es el Pd/C 5%, usando madera blanda como agente reductor. Del total del ácido fórmico obtenido alrededor del 73% provino del CO₂ capturado y el 27% se generó a partir de la biomasa.

Palabras clave: CO₂, biomasa, condiciones hidrotermales, Ácido fórmico

In this work, the hydrothermal reduction of CO₂ captured in the form of bicarbonate in a basic solution to produce formic acid was carried out using metals such as Pd/C 5%, Pd/C 10%, granular activated carbon, powdered activated carbon, Ru/C 5%, and biomass residues such as sugar cane bagasse, beet, pine needles, vermicompost, cork, softwood and cellulose that acted as reducing agents.

The reactions were carried out at 200, 250 or 300 °C and 2 hours, being the catalyst of Pd/C 5% and the residue of softwood or cellulose the most promising combination to produce formic acid and reduce CO₂. The reaction provided yield values of about 12% (soft wood) and 18% (cellulose).

In this system, formic acid can come from the oxidation of biomass or from the reduction of NaHCO₃. Therefore, the origin of formic acid was investigated using an isotope of sodium bicarbonate (NaH¹³CO₃). It was found that the catalyst that generates mostly formic acid from NaH¹³CO₃ is Pd/C 5%, using softwood as a reducing agent. Of the total formic acid obtained, around 73% came from the captured CO₂ and 27% remained came from the biomass.

Key words: CO₂, Biomass, Hydrothermal conditions, Formic acid

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1. CO₂ y sus efectos en el calentamiento global

La revolución industrial y el desarrollo de la máquina de vapor propiciaron que muchos trabajos que hasta entonces se hacían con la fuerza bruta se sustituyeran por máquinas, locomotoras, bombas, motores de combustión interna, entre otros que hicieron disparar los requerimientos energéticos para el funcionamiento de estos equipos. Desde entonces la actividad industrial no ha hecho más que crecer y con ello las emisiones del dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) y óxido de nitrógeno (N₂O) que forman parte de los gases de efecto invernadero que provocan el calentamiento global.

En la actualidad las emisiones del dióxido de carbono representan aproximadamente el 83 % del total de los gases de efecto invernadero en todo el mundo y seguirá creciendo con el avance de los años. Como es de esperar y como se muestra en la Figura 1, los sectores que producen más CO₂ son el sector de la generación de electricidad y transporte respectivamente.

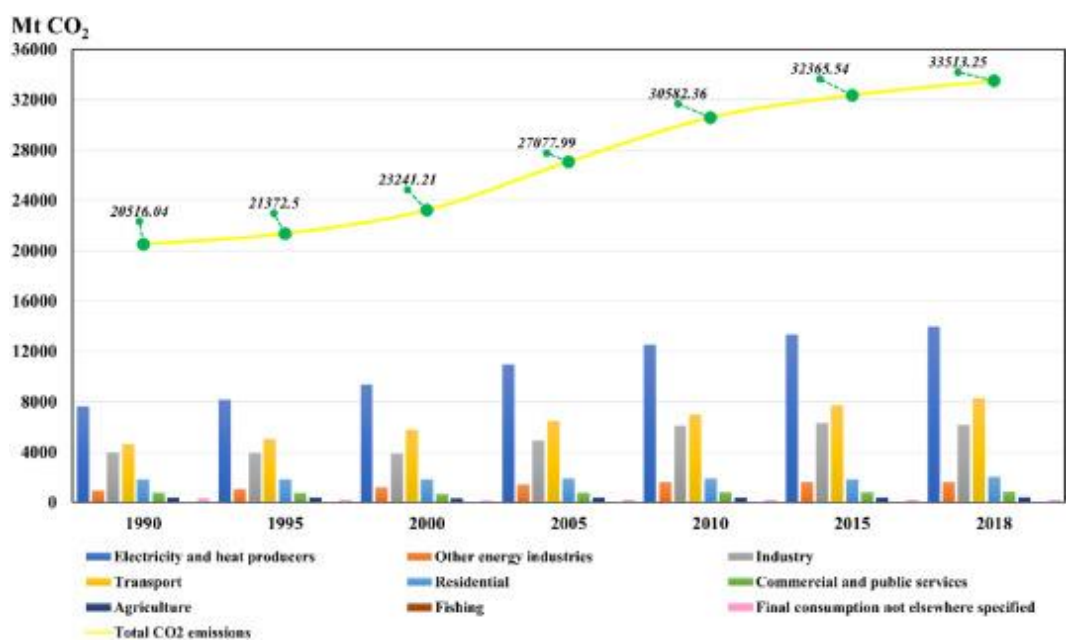


Figura 1. Emisiones de CO₂ total global en diversos sectores (1990 al 2018) [1]

La agencia internacional de la energía (IEA) en un informe publicado en 2019 impulsado por la demanda energética en 2018 menciona que las emisiones de CO₂ globales relacionadas con la energía se incrementaron en un 1.7 % alcanzando 33.1 Gt de CO₂. [1] Según el observatorio Maúna Loa (Figura 2 [2]), la concentración media anual global en junio de 2022 es de 420 ppm de CO₂, demostrando un aumento de 2.4 ppm en comparación con 2017.

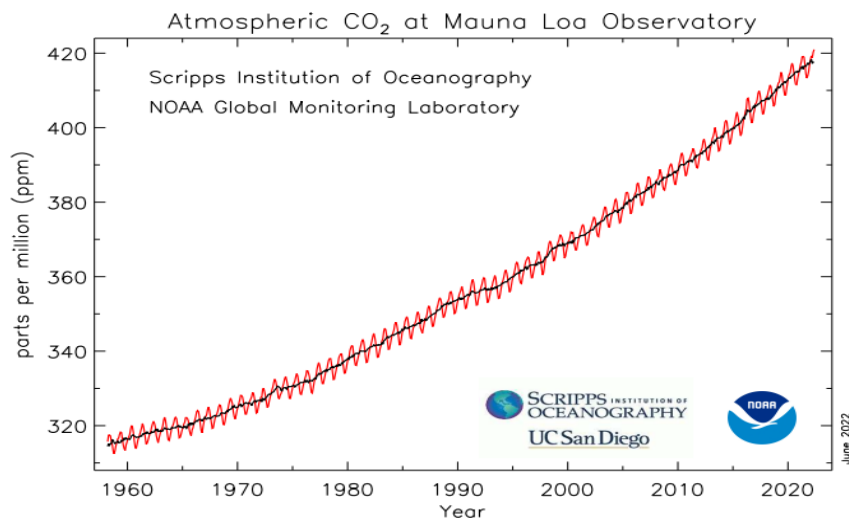


Figura 2. Evolución de la concentración de CO₂ en las últimas décadas [2]

En la Figura 2 se observa que la concentración del CO₂ ha pasado de ser unos 275 ppm en los años 70 a tener una concentración de alrededor de 420 ppm en 2022.

Toda esta intensa actividad industrial, hace que el CO₂ sea uno de los principales gases de efecto invernadero puesto es que tiene capacidad de absorber longitudes de onda dentro del rango de la superficie de la Tierra. Por esta razón, esta radiación se absorbe y no abandona la superficie terrestre y posteriormente es devuelta a la superficie terrestre nuevamente. Por este fenómeno, el cambio climático se está viendo precipitado y apurado provocando lo que se está viendo cada vez más frecuente en todo el mundo en los últimos años, climas extremos, deshielo de los polos, aumento del nivel del mar, deforestación por lluvia ácida, entre otras consecuencias negativas [3,4].

Otro de los efectos del aumento de la concentración del CO₂ es perturbación del pH del mar puesto este gas tiene buena solubilidad en agua dando lugar a ácido carbónico (H₂CO₃). El pH del mar generalmente es básico, ronda los 7.5 a 8. La acidez de los océanos proviene principalmente de los compuestos disueltos como es el mencionado ácido carbónico, el cual perturba los ecosistemas marinos complicando la supervivencia de la fauna marina acostumbrada a unas condiciones determinadas a lo largo de la historia [5].

Por esta razón, en las últimas décadas se está intentando concienciar a la población mundial para mitigar estos efectos invirtiendo muchos esfuerzos y recursos para reducir las emisiones y hacer del mundo un lugar más verde, más sostenible.

1.2. La química del dióxido de carbono (CO₂)

El dióxido de carbono es un gas incoloro e inodoro y en pequeñas cantidades es inofensivo. Es un compuesto que por su estructura lineal y propiedades es muy poco reactivo con otras sustancias. Se obtiene en abundancia en todos los procesos donde haya reacciones de combustión, fermentación y respiración, lo cual por una parte puede ser una ventaja para uso como fluido inerte en ciertas reacciones y procesos químicos. Por su bajo punto ebullición (-79 °C) se utiliza como refrigerante en diversos procesos y como conservante en la industria alimentaria [6–9]

El CO₂ es un compuesto cinética y termodinámicamente estable, lo que hace que su reactividad con otros compuestos sea muy baja. Además, su captura es bastante costosa y laboriosa.[10]

1.3. CO₂ como alternativa a los combustibles fósiles

En la actualidad, la mayor parte de la energía empleada en todo el mundo procede de los combustibles fósiles, es decir, proviene del gas natural, del carbón y del petróleo principalmente. No obstante, a pesar de su abundancia, se presume que los combustibles fósiles se agotarán con el tiempo, mientras que la demanda de éstos seguirá creciendo cada vez más.[11]

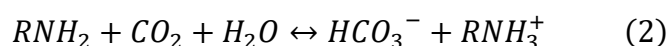
Cabe destacar que no solo la industria energética está íntimamente relacionada con los combustibles fósiles, sino que, hay una gran cantidad de industrias que están relacionadas de manera directa o indirecta con la industria de los hidrocarburos, como la industria de los plásticos y cauchos, asfaltos, fertilizantes y otros productos químicos para la industria agrícola como los plaguicidas, herbicidas y fungicidas, además de los productos de limpieza como los detergentes entre otros.[12]

Por esta dependencia, es de vital importancia buscar otras alternativas para hacer frente al cambio climático, además de reducir la dependencia de los recursos no renovables y mejorar la eficiencia en el uso de los recursos. Entre estas alternativas se puede considerar desarrollar nuevos procesos y técnicas para la captura y reducción del dióxido de carbono que permitan utilizarlo para elaborar productos de valor añadido.[13,14]

1.4. Captura y almacenamiento de CO₂

La captura y el almacenamiento de dióxido de carbono (CCS: Carbon Capture Storage) es un proceso que consiste en la separación de CO₂ de los gases de combustión producidos por la actividad industrial y las fuentes relacionadas con el sector energético, así como su traslado a la ubicación de almacenamiento para su aislamiento a largo plazo o para su reducción mediante diferentes técnicas para obtener productos de valor añadido.[15,16]

La absorción en aminas acuosas es uno de los métodos más estudiados. En contacto con disoluciones básicas de aminas, el CO₂ reacciona según la reacción (1) y (2) para producir hidrogeno carbonato y el carbamato respectivamente. Se observa que el consumo de moles en la formación de carbamato es el doble que en la formación de bicarbonato. Esto es positivo, pues el componente de interés es el bicarbonato puesto que tiene mayor capacidad de absorción de dióxido de carbono. [16]



Con esta técnica se consigue la transformación química del CO₂ y se reduce la huella del carbono cerrando el ciclo que se muestra en la Figura 3.

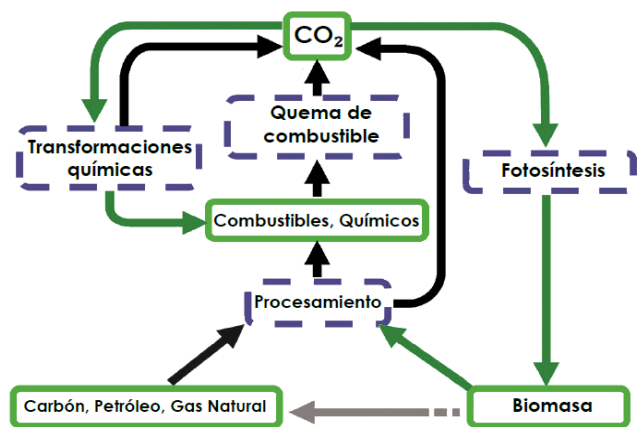
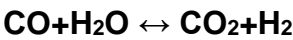


Figura 3. El ciclo del carbono y los procesos que intervienen [17]

Las técnicas más extendidas de captura de CO₂ son las que enumeran a continuación de forma resumida y en la Figura 4 [18]:

- *Postcombustión*: es una de las primeras tecnologías que se instauró a nivel industrial, el proceso de captura se realiza después de la combustión, lo que es una gran ventaja puesto que se puede instalar sistema de captura a las plantas ya existentes, así como, a las nuevas.
- *Precombustión*: En este caso se hace un acondicionamiento del combustible antes de la combustión para obtener una mezcla de H₂ y CO₂, de esta manera, el hidrógeno se quema para generar energía y el dióxido de carbono queda disponible para su captura. Las técnicas más usadas para producir la mezcla de gases de H₂ y CO₂ son el reformado con vapor de agua, oxidación parcial y el reformado autotérmico. [19]



Son procesos muy energéticos y altas presiones puesto que en algunas reacciones se requiere O₂ puro, el cual a nivel industrial se obtiene mediante el proceso Linde-Claude mediante la separación criogénica del aire. Esto se traduce en elevados gastos de inversión y el consumo energético de la planta. Sin embargo, con la integración energética y la alta eficiencia del proceso y el bajo coste de gasificación además de la ausencia del N₂ en el syngas o gas de síntesis (CO y H₂) hace que el proceso global sea provechoso tanto desde el punto económico como desde el punto de vista ambiental [20,21].

- *Combustión Oxyfuel*: consiste en eliminar previamente el N₂ del aire para que la reacción tenga lugar con el oxígeno puro y parte de los gases de combustión que se recirculan. De esta forma se obtiene una mezcla de dióxido de carbono y vapor de agua cuya separación es más asequible mediante el proceso de compresión. Este método no es adecuado cuando se emplea el carbón como combustible, pues en este caso, en la combustión de éste se generan los óxidos de nitrógeno (NO_x) y los óxidos de azufre (SO_x) que para el medioambiente son más dañinos que el propio

CO₂, por un lado, por otro lado, cuando se forman estos óxidos de nitrógeno y azufre en un proceso es necesario eliminarlos cuanto antes para evitar la corrosión de los equipos y las tuberías [20,22]

Para el transporte del CO₂ gaseoso, se comprime a una presión superior a 8 MPa con el objetivo de evitar el flujo bifásico (líquido y vapor) y para aumentar la densidad, lo cual abarata el almacenamiento y el transporte. En la actualidad, el método más extendido para el transporte de dióxido de carbono son los gasoductos, aunque también se puede transportar en camiones cisterna o buques en estado líquido a altas presiones [23].

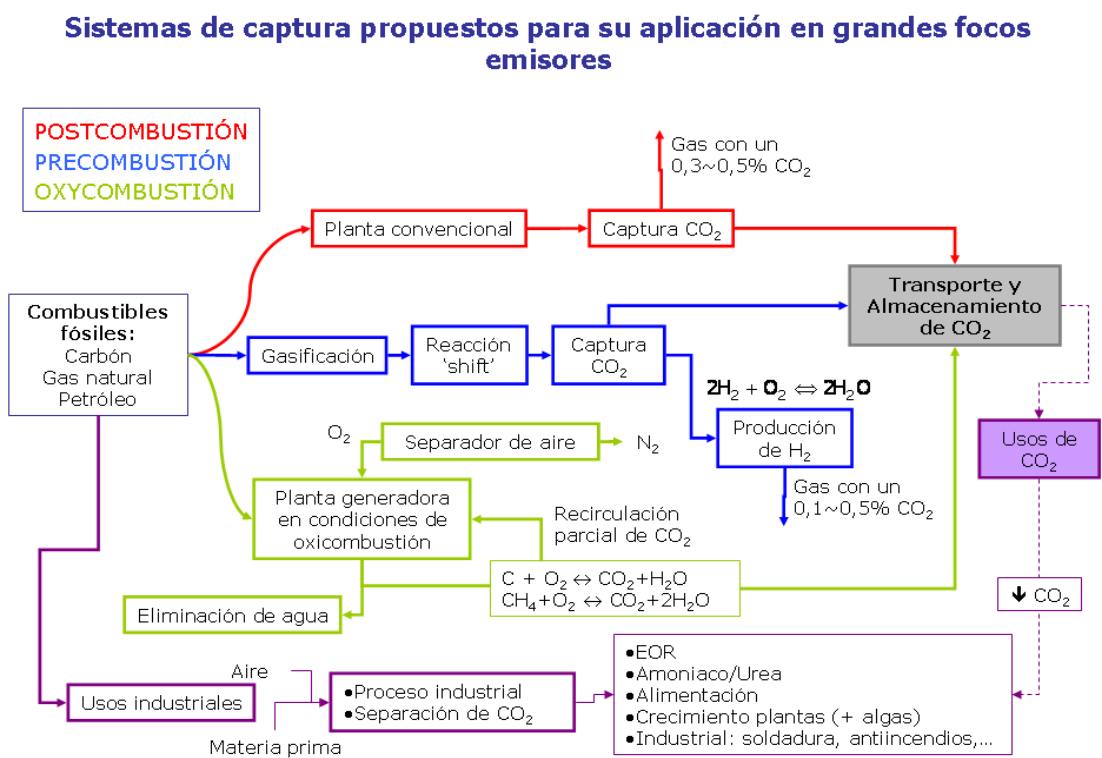


Figura 4. Procesos de captura de CO₂ más desarrollados en grandes focos emisores [24]

1.5. Métodos de reducción del CO₂

A continuación, se describen algunos de los métodos utilizados para la reducción del CO₂ en otros compuestos de interés industrial.

1.5.1. Reducción con H₂

Como se mencionó anteriormente, el CO₂ es componente muy estable termodinámicamente, por lo que es necesario el empleo de algún reductor muy energético, y el hidrógeno es uno de ellos, el cual tiene la capacidad de reducir el CO₂ a productos químicos de interés como el ácido fórmico, el metanol o metano [25]. En general esta conversión requiere de condiciones de operación de presión y temperatura considerables, las cuales se han mejorado en los últimos años con la investigación y el desarrollo de catalizadores que favorecen la cinética de la reacción y reducen de manera considerable las condiciones de presión y temperatura. Uno de los inconvenientes de esta técnica es la necesidad del hidrógeno puro, el cual es caro de obtener y en consecuencia encarece el proceso.

Además, la recuperación del catalizador aún no existe un método separación y recuperación de éste para reducir el coste de la operación. [26,27]

En este proceso se supone que el CO₂ se reducirá a ácido fórmico según la reacción:



1.5.2. Fotoreducción

El mecanismo de reducción de dióxido de carbono mediante esta técnica es un proceso complejo que tiene lugar a través de varias etapas o pasos. El método en sí se fundamenta en la reducción del CO₂ por la acción de los rayos de luz, no obstante, debido a su alta estabilidad como se mencionó anteriormente, su reducción es complicada a priori con este método. Sin embargo, se puede reducir a ácido fórmico utilizando unos semiconductores fotosensitivos suspendidos en el medio a los cuales se les aplica una radiación UV. Además, con esta técnica de la fotoreducción también se consigue la descomposición del agua dando lugar a la formación de H₂ que se utiliza para hidrogenar el CO₂ e incluso, la formación de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) que da lugar a varias reacciones secundarias que reducen aún más el rendimiento. [28,29]

1.5.3. Reducción electroquímica

La reducción electroquímica o también denominado electrocatalítica es una técnica bastante desarrollada. El proceso redox tiene lugar en las llamadas celdas electroquímicas. Esta técnica es atractiva porque suele proporcionar unas velocidades de reacción muy altas en unas condiciones de reacción bastante asequibles y benignas con el medioambiente.[30] Es una técnica energéticamente costosa, sin embargo, se puede combinar con fuentes de energía renovables como la eólica, hidroeléctrica y solar. Otra ventaja de esta tecnología es que convierte el CO₂ directamente en componentes de valor añadido como combustibles y otros productos químicos. La principal desventaja de esta tecnología es que el electrodo suele dar problemas en etapa de transferencia de materia. [30,31]

1.5.4. Reducción hidrotermal del CO₂

En la reducción hidrotermales se utiliza de agua a altas presiones y temperaturas como medio de reacción para reducir el CO₂. [32] Algunos autores definen el agua en condiciones de alta temperatura (HTW) como agua en estado líquido por encima de 200 °C.[33] En la Figura 5 se observa la evolución de algunas propiedades del agua a altas temperaturas a 250 bar como la densidad, la viscosidad y la constante del producto iónico del agua (K_w). La variación de estas propiedades con el aumento de la temperatura y la disminución de la densidad hace que los puentes de hidrógeno de las moléculas de agua se tornen débiles y poco estables, lo cual es bueno para la cinética de las reacciones.

En cuanto a las propiedades del agua supercrítica, éstas son una combinación de las propiedades del agua líquida y vapor de agua. Lo que se manifiesta según las gráficas es una caída de la constante dieléctrica, de la densidad y de la viscosidad, lo que convierte al agua en disolvente similar a los disolventes orgánicos (el agua en condiciones subcríticas es altamente polar mientras que en la fase o región supercrítica se convierte en apolar).

Estas propiedades permiten que el agua supercrítica tenga la capacidad de hidrolizar y disolver de manera efectiva la biomasa lignocelulósica. El agua en fase supercrítica se caracteriza por la alta concentración de iones H^+ y HO^- , lo cual, en el medio de la reacción puede actuar como catalizador básico o ácido favoreciendo la ruptura de enlaces las grandes moléculas.[33,34]

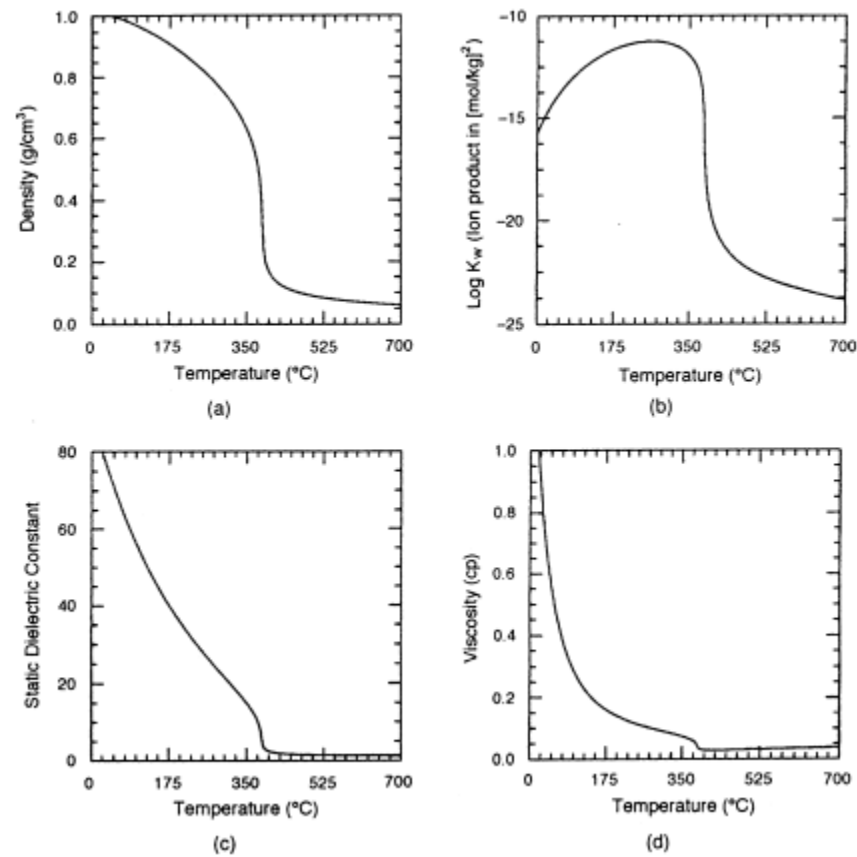


Figura 5: propiedades del agua pura a 250 bar [33]

Como se observa en la Figura 5, al aumentar la temperatura, la densidad cerca del punto crítico empieza a cambiar drásticamente, y al cruzarlo a presión constante comienza a disminuir con la temperatura, y a temperatura constante comienza a aumentar con la presión. Este comportamiento afecta directamente a la solubilidad de las sustancias.[35]

El coeficiente de difusión disminuye con la presión y aumenta con la temperatura, la difusión del agua en estado supercrítico facilita la penetración de las especies reactivas.

La viscosidad en el punto crítico se comporta casi como en la fase gaseosa, siendo relativamente baja, afectando favorablemente a los fenómenos de transporte. La

viscosidad aumenta con la presión a temperatura constante y disminuye con la temperatura a presión constante.

En cuanto a la compresibilidad del agua comienza a incrementarse cerca de la zona supercrítica y se vuelve infinita en el punto crítico. La constante dieléctrica del agua supercrítica es relativamente baja, de este modo favorece la solubilidad de los compuestos orgánicos. [36,37]

1.6. Biomasa como agente reductor del CO₂

La biomasa es un recurso muy abundante, renovable, económico y fácilmente accesible en todo el mundo, por lo tanto, el desarrollo de la tecnología para la transformación y el aprovechamiento de este recurso es de gran interés.

La biomasa está compuesta esencialmente por 5 elementos químicos: carbono (C), hidrógeno (H), oxígeno (O), nitrógeno (N) y azufre (S). En la Figura 6, se puede observar de forma esquemática la estructura interna de la biomasa lignocelulósica, su composición puede variar considerablemente en función de su procedencia. Los compuestos que mayormente forman la biomasa son la celulosa, la hemicelulosa y la lignina, que se describen a continuación:

- *La celulosa* es un compuesto orgánico representado habitualmente por la fórmula genérica $(C_6H_{10}O_5)_n$ donde n es el número de moléculas de glucosa que generalmente suele ir desde 7000 a 15000 unidades que se compone de un contenido en masa del 44.4% de carbono, 6.2% de hidrógeno y 49.4% de oxígeno respectivamente [38]. La celulosa es un polisacárido de cadena larga de unidades de β -(1→4)-D-glucopiranosas con un alto grado de polimerización, es decir, tiene la capacidad de formar macromoléculas de un gran peso molecular. Tejidos como el algodón están compuestos por alrededor de un 90% de celulosa, sin embargo, la madera suele tener aproximadamente de un 40-50% de contenido de celulosa.[39,40]

- *La hemicelulosa* es un heteropolisacárido amorfo relacionado con la celulosa que forma aproximadamente el 20-30% del peso seco de la mayoría de las especies de madera, pero en las biomásas herbáceas o agrícolas la cantidad es considerablemente inferior. La estructura de la hemicelulosa varía en dependiendo de la fuente de biomasa, generalmente está formada por monómeros de D-xilopiranosas, L-arabinofuranosas, D-glucopiranosas, D-manopiranosas y D-galactopiranosas. Tiene un grado de polimerización inferior al de la celulosa, es de aproximadamente 100-200 por cada molécula de hemicelulosa. [41,42]

- La lignina es un polímero natural formado por bloques aromáticos reticulados por enlaces de carbono y éter. Es un material no cristalino, considerado como hidrofóbico puesto que su hidrólisis y solubilidad en agua es bastante baja. La lignina constituye el 15-35% de los materiales lignocelulósicos y es la mayor fuente renovable de aromáticos. Las moléculas de lignina son muy relevantes en la formación de las paredes celulares, especialmente en materiales como la madera.

Los componentes de este biopolímero suelen despolimerizarse a través de una serie de reacciones que implican la ruptura y la reubicación de algunos de sus grupos funcionales que depende generalmente de las condiciones de operación. Los principales productos resultantes de esta degradación son compuestos fenólicos con grupos metilos y etilos.[43–45]

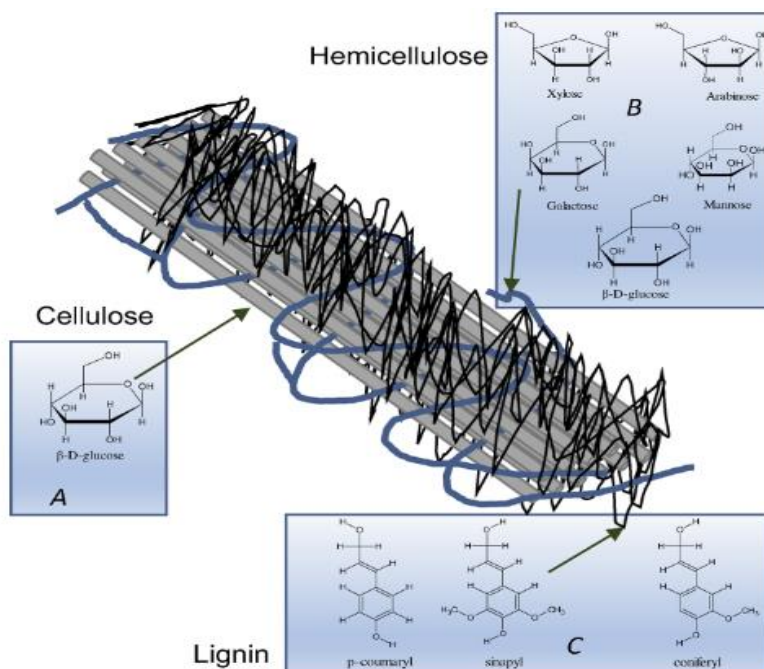


Figura 6: Representación esquemática de la composición de la biomasa (A) β-D-Glucosa. Principal constituyente de la celulosa. (B) Principales monómeros constituyentes de la hemicelulosa. (C) Principales constituyentes de la lignina [46]

El agua subcrítica puede actuar como catalizador básico o ácido; tiene un producto iónico más alto y una constante dieléctrica más baja que el agua a temperatura ambiente. En estas condiciones, la celulosa, hemicelulosa y lignina de la biomasa pueden aislarse y despolimerizarse en unidades monoméricas (principalmente azúcares o fenoles). Muchas moléculas se pueden obtener a partir de la hidrólisis de biomasa lignocelulósica en medios hidrotermales como, por ejemplo, compuestos orgánicos que contienen grupos alcohólicos, como el isopropanol el glicerol, la glucosa, los alcoholes C2 y C3, los sacáridos y los derivados de la lignina. Algunos investigadores han documentado que las moléculas derivadas de la biomasa se utilizan a menudo como reductores del CO₂ capturado en soluciones básicas. [8] [28] [29] El uso de biomasa es de gran interés principalmente debido a la valorización de residuos lignocelulósicos que pueden convertirse en varios productos intermedios como ácido fórmico, ácido láctico, ácido acético y vainillina. [30,31] Realizar la hidrólisis de la biomasa simultáneamente con la reducción del CO₂ capturado como solución básica (i.e. bicarbonato de sodio) podría ser interesante porque muchos de los productos de hidrólisis de la biomasa contienen grupos alcohol que pueden actuar como reductores del CO₂ en condiciones hidrotermales.

1.7. Posibles mecanismos de la descomposición de la biomasa

En cuanto a los posibles mecanismos de reacción, en la literatura se encuentra los mecanismos de descomposición de la celulosa en medio ácido a alta temperatura. En este proceso, la celulosa se hidroliza a oligosacáridos y pequeños sacáridos como la celobiosa; luego los sacáridos se hidrolizan a glucosa [47] y finalmente la glucosa se degrada a otros productos.[48,49] En la Figura 7 se presenta el posible mecanismo de reacción recogido de la literatura.

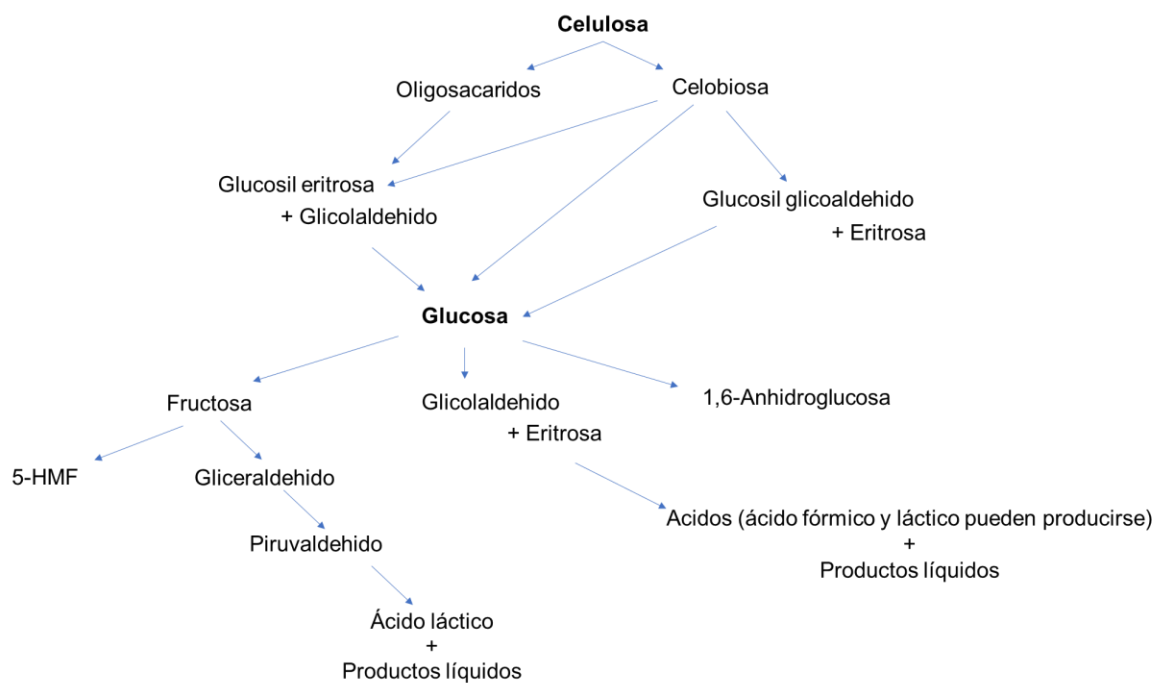


Figura 7. Posibles mecanismos de degradación de la celulosa [47,49,50]

Se observa que de la descomposición de la celulosa se obtiene la glucosa que a su vez se oxida mediante una serie de reacciones de isomerización, condensación retroaldol, deshidratación, etc., que promueven la formación del ácido fórmico, acético, láctico entre otros productos.

Otros autores han propuesto mecanismos de reacción en medio básico para obtener ácido fórmico a partir de la oxidación de la glucosa en condiciones hidrotermales básicas, como la que se muestra en la Figura 8.[51] En la que se considera que en medio básico se inhibe la formación de 1,5-anhidroglucosa y el formaldehído derivado de las reacciones de degradación del gliceraldehído y del gliceraldehído sería el precursor que reacciona con el anión bicarbonato para dar ácido fórmico.

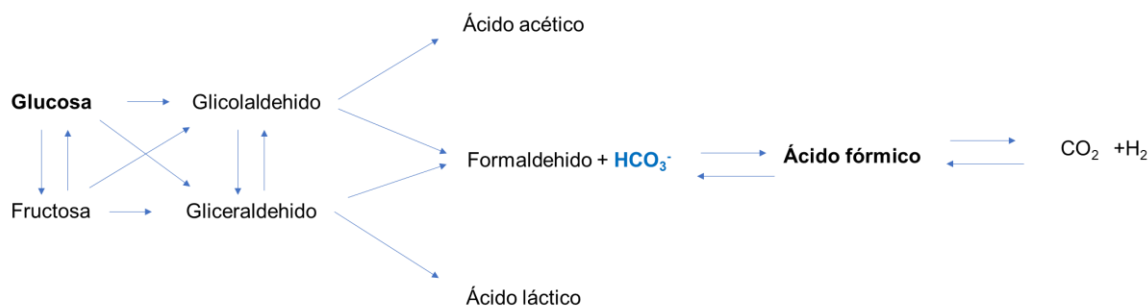


Figura 8. Mecanismos de reacción propuestos en literatura [51]

Otros investigadores mencionan que hemicelulosas contenidas en la biomasa podrían producir ácido acético y ácido fórmico [52] en medio ácido como se observa en la Figura 9, en donde la hemicelulosa se hidroliza en azúcares monoméricos, que luego se deshidratan para producir furfural. La glucosa también es parte de los compuestos de degradación de las hemicelulosas contenidas en la biomasa por lo que los mecanismos de reacción mencionados anteriormente también pueden ser válidos.

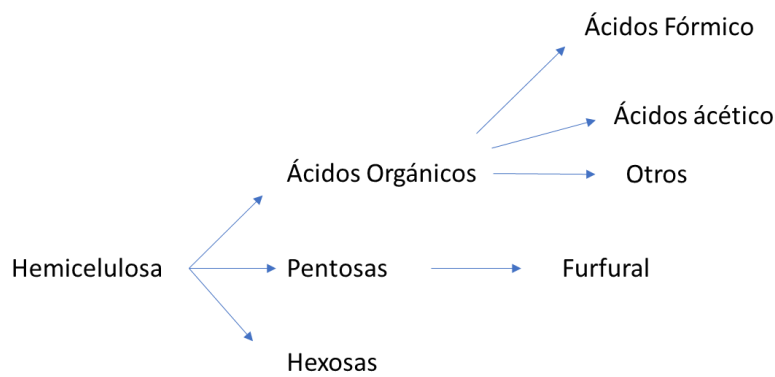


Figura 9. Reducción hidrotermal de la hemicelulosa [53]

En cuanto a la lignina, algunos autores mencionan que, a la hora de fraccionar biomasa, la lignina disuelta puede precipitar sobre la celulosa y crear una capa que dificulta su disolución [50], por lo que en nuestro proceso la lignina contenida en la biomasa podría provocar la caída en el rendimiento de producción de AF que proveniente de la celulosa.

Una posible explicación para el aumento en la producción de ácido fórmico con el aumento de la temperatura de reacción podría ser que la reducción de HCO^{3-} en AF tiene una alta energía de activación, entonces aumentar la temperatura es ventajoso para superar la alta energía de activación.[54]

1.8. Agentes reductores y catalizadores en la conversión del CO₂

En la literatura, diversos metales han sido estudiados como reductores de CO₂: Zn [18], Fe [19], Mn [20], Mg [20] y Al [20] (eficiencia: Al > Zn > Mn > Fe) [10,21] se mencionan como favorables para el proceso. Catalizadores metálicos metales como Ni-ferrita [22], Ni nanopartículas [23], Ni [24], Raney Ni [25], Cu [20,21], Fe₂O₃ [26], Ru/C [27] y Pd/C [12,27] se puede usar tal cual o junto con metales "cerovalentes" para mejorar la reacción; sin embargo, se debe considerar la reducción del metal después del proceso para reciclar el material.

En cuanto a la reducción del NaHCO₃, en la literatura se encontró en reacciones en las que se usan metales como agentes reductores como el Al que generan hidrógeno al oxidarse, la especie HCO^{3-} se adsorbe en la superficie del Pd/C y promoviendo la formación de especies intermedias C1 que a su vez reaccionan con el hidrógeno formado in situ. Estas especies intermedias dan lugar a la generación de enlaces C-C que pueden generar compuestos de C2 como el ácido fórmico. [54] En cuanto al Ru/C se encontró que en algunos casos se usa en medio ácido para

descomponer el ácido fórmico e hidrogenar otros compuestos como el ácido levulínico,[55] un bajo rendimiento de AF con este catalizador puede indicar que está deshidrogenando el ácido fórmico en otros compuestos. En otros estudios [56] donde se utiliza isopropanol como agente reductor, mencionan que, a alta temperatura, las moléculas de agua pueden actuar como catalizador permitiendo transferir el hidrógeno del alcohol y reducir el bicarbonato. En nuestro caso podría permitir la transferencia de átomos de hidrógeno de los compuestos intermedios con alcoholes primarios derivados de la oxidación de la biomasa y que favorecen mayormente a la formación de ácido fórmico. [57] En otros estudios se menciona por medio de mecanismos de estados de transición cíclicos, el H^- del carbono α de un grupo funcional ^-OH puede transferirse al ion bicarbonato dando como resultado una especie que podría deshidratarse rápidamente en formiato. [56–58]

1.9. Ácido fórmico como producto de reducción del CO_2

En la reducción hidrotermal de CO_2 , el producto obtenido con mayor frecuencia es el ácido fórmico. Este es un compuesto de gran interés para el sector energético porque es una fuente alternativa de hidrógeno y puede ser utilizado directamente como portador de energía densa para pilas de combustible;[16] además, es biodegradable y menos inflamable que otros combustibles a temperatura ambiente.[17]

El ácido fórmico tiene muchas aplicaciones. En la agricultura se usa como insecticidas y conservante de los alimentos para el ganado, su efecto antibacteriano detiene los procesos de descomposición y hace que el valor nutritivo del pienso conserve sus propiedades a largo plazo [59]. En la industria del calzado y textil, se usa para refinar y teñir textiles y cueros. Las sales derivadas del ácido fórmico se utilizan en grandes cantidades en la seguridad vial en invierno para reducir el riesgo de accidentes. Otra aplicación que se está estudiando es la utilización del ácido fórmico en celdas de combustible para producir hidrogeno de forma directa o indirecta.[60,61]

El uso del H_2 para producir energía calorífica o electricidad es de gran interés para la industria ya que si se obtiene por medios renovables (energías limpias y materiales renovables) no produce emisiones como el CO_2 y no tiene efectos agresivos para el planeta.[62,63] Sin embargo, el almacenamiento y su transporte del gas presenta un alto costo.[62,64] De aquí surge la necesidad de buscar alternativas como portadores de hidrógeno, como por ejemplo el ácido fórmico que puede almacenar 53 g H_2 por litro de ácido.[65,66] El ácido fórmico en condiciones normales es un líquido, lo que resulta fácil de almacenar, manipular y transportar, y se puede obtener a partir de fuentes sostenibles en grandes cantidades a nivel mundial.[66–68]

En la Figura 10 se muestra el esquema de producción de hidrógeno en forma indirecta [69,70]. El ácido fórmico se transforma en una mezcla de gases de H_2 y

CO₂ con que se alimenta la pila de combustible. La principal ventaja de este proceso es que no se requiere almacenar el hidrógeno gas a bajas temperaturas y altas presiones. En la producción de hidrógeno de manera directa, el ácido fórmico se inyecta directamente en celda, lo cual, suprime la necesidad de obtener hidrógeno por reformado catalítico a partir del petróleo.[69,70]

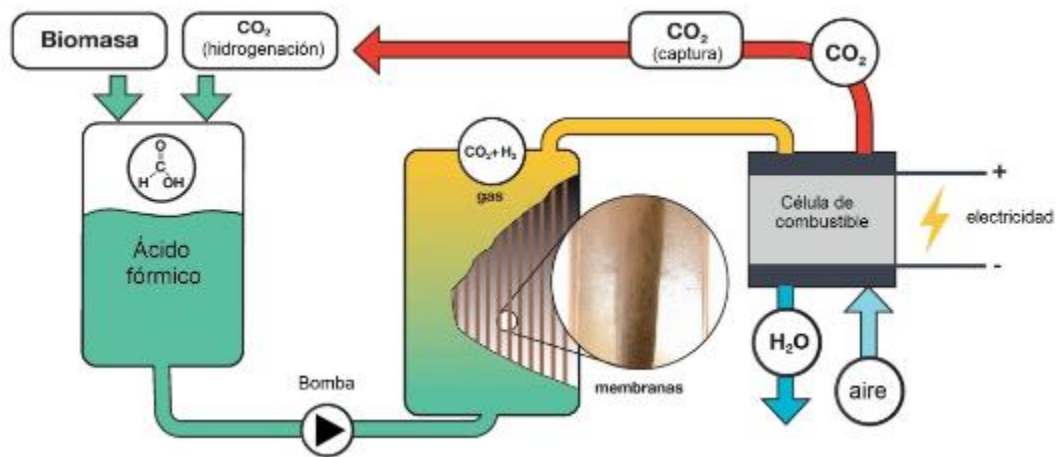


Figura 10: Transformación del FA en H₂ de forma indirecta en una pila de combustible ecológica [60]

2. OBJETIVO DEL TRABAJO

El objetivo de este trabajo es determinar las mejores condiciones de reacción para reducir CO₂ capturado en una solución básica de bicarbonato de sodio para obtener ácido fórmico, utilizando catalizadores metálicos y empleando diversos tipos de biomasa como agente reductor.

Además, según la bibliografía, a baja temperatura, las moléculas derivadas de la biomasa generan el ácido fórmico, por otra parte, a alta temperatura el ácido generado puede provenir de la reducción del CO₂ por lo que además en este trabajo se investiga el origen del ácido fórmico empleando un isótopo de bicarbonato de sodio analizándola con resonancia magnética nuclear.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Materiales

En la experimentación llevada a cabo se han utilizado los siguientes reactivos: bicarbonato de sodio (>99%) (COFARCAS) como fuente de CO₂ capturado (solución al 0.5 M). Carbón activado (granular ≤5 mm), Pd/C (5% wt), Pd/C (10% wt) y Ru/C (5%, 50% water wet paste) se usaron como catalizadores y se obtuvieron de Sigma Aldrich, menos el Ru/C que se adquirió de Strem Chemicals. Todas las diluciones se hicieron con agua MiliQ.

Como biomasa se utilizó: bagazo de la caña de azúcar, residuos de la remolacha, agujas del pino, vermicompost, corcho, celulosa microcristalina (Sigma Aldrich) y madera blanda.

3.2 Métodos

3.2.1. Procedimiento experimental

Las reacciones Batch se llevan a cabo en reactores horizontales elaborados con tubos Inconel 718 de 1/2" de diámetro con 0.083" de espesor. El volumen interno de los reactores es de 10 mL.

Se prepara una solución de bicarbonato de sodio 0.5 M. A cada reactor se agrega 0.1 g de catalizador y 0.025, 0.05 o 0.1 g de biomasa y se llenan con 4.6 ml de líquido. Luego los reactores se sumergen en un calentador de lecho fluidizado con polvos de alúmina hasta alcanzar la temperatura de reacción (200 °C, 250°C o 300°C) por 2 horas. La presión a la que se trabaja es la presión de saturación del agua a la temperatura de la reacción. La temperatura de reacción se alcanza generalmente a un tiempo comprendido entre 6 y 7 minutos.

Una vez finalizado el tiempo de reacción establecido, se retiran los reactores del baño de harena y se enfrían inmediatamente con agua fría. Se obtiene la muestra líquida filtrando el contenido del reactor con filtros de nylon de 22 µm para luego analizarlos en el HPLC.

En la Figura 11 se muestra el modelo del reactor y el calentador de lecho fluidizado utilizado para llevar a cabo la reacción.

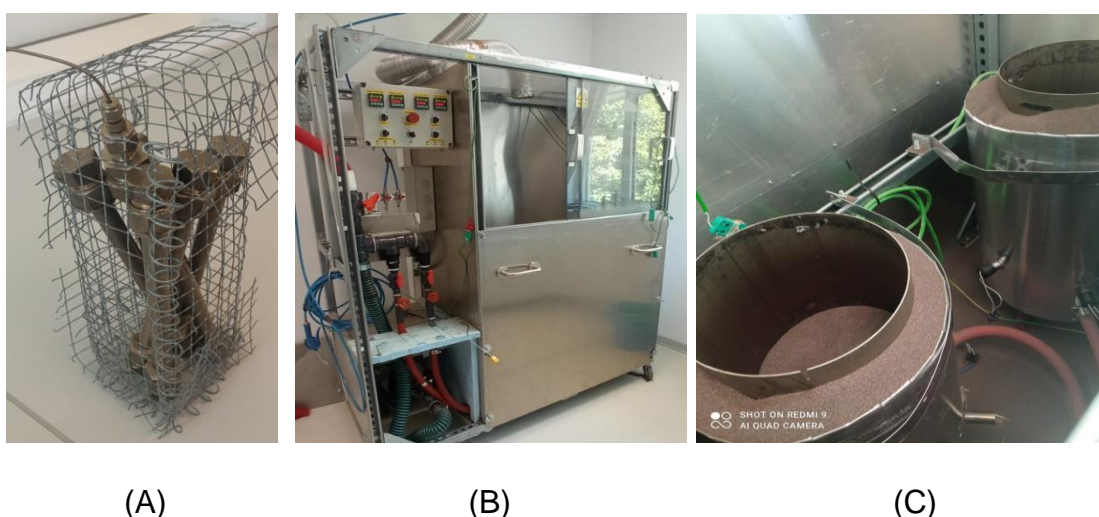


Figura 11. (A) Reactores Batch, (B) Lechos fluidizados, (C) Interior de lechos fluidizados

Los rendimientos de los productos de interés ($Y_{Producto}$) se calcularon con la siguiente expresión:

$$Y_{Producto} = \frac{C_{Producto}}{C_{NaHCO_3, inicial}} * 100\%$$

3.2.2. Análisis de muestras

- *Preparación de la biomasa*

Antes de realizar los experimentos la biomasa molió se en un molino Bosh TSM6A011W. La biomasa se tamizó en una malla de 100 micras, y se utilizó el cernido para realizar los experimentos.

- *Medición del % de Humedad*

Se midió el %humedad por medio de un método termogravimétrico usando un analizador de humedad Sartorius Modelo MAT 160. Definiendo el valor de la temperatura de secado de la biomasa como 80°C.

- *Cromatografía líquida de alta presión (HPLC)*

Las muestras líquidas se analizaron por HPLC (Waters, módulo de separación Alliance e2695) con detector RI (Waters, módulo 2414) y una columna Rezex™ ROA-Organic Acid H⁺ (8%). Se utilizó H₂SO₄ 25 mM como fase móvil a 0.5 mL/min de caudal. Las temperaturas de la columna y del detector fueron de 40 °C y 30 °C.

- *Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)*

Todas las muestras en las que se utilizó NAH¹³CO₃ como fuente de carbono se analizaron en un equipo Agilent de 500 MHz con una sonda OneNMR. Los parámetros de adquisición para los espectros de RMN de ¹³C fueron 25 °C, retardo de relajación de 70 s entre transitorios, ancho de pulso de 45°, ancho espectral de 31250 Hz, un total de 16 transitorios y un tiempo de adquisición de 1048 s. Se utilizó la técnica de desacoplamiento inverso para suprimir el efecto nuclear Overhauser (NOE) para obtener una medición cuantitativa. Los parámetros de adquisición para los espectros de RMN de ¹H fueron 25 °C, retardo de relajación de 70 s entre transitorios, ancho de pulso de 90°, ancho espectral de 8012.8 Hz, un total de 4 transitorios y un tiempo de adquisición de 2044 s. Se utilizó la secuencia PRESAT para suprimir la fuerte señal del agua. Los desplazamientos químicos (δ) de la RMN de ¹H y ¹³C se indicaron en partes por millón (ppm) y se referenciaron al tetrametilsilano (TMS).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se describen los resultados obtenidos durante la experimentación. La humedad de las muestras de biomasa se puede observar en la Tabla 1. Todos los experimentos se realizaron por duplicado, el error de la medición se calculó con la desviación estándar cuya media en los experimentos fue del 3%. En todas las muestras el porcentaje de humedad es menor del 6%.

Tabla1. Porcentaje de humedad de las diferentes muestras de biomasa

Biomosas	Remolacha	Agujas de pino	Vermicompost	Bagazo de caña de azúcar	Corcho	Madera blanda
%Humedad	3.6	2.9	2.1	6.6	2.7	2.9

4.1. Resultados de HPLC

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para la producción de ácido fórmico (FA) luego de realizar la reacción con las diferentes biomazas, los catalizadores y el CO₂ capturado en solución básica como bicarbonato de sodio (BS).

En todos los casos se detectó en mayor proporción ácido fórmico (AF), ácido acético (AA), ácido láctico (AL) y ácido glicólico. En menor se detectó gliceraldehído, glicolaldehído, formaldehído, etilenglicol, acetona, piruvaldehído, ácido galacturónico, 5-HMF entre otros, que son productos típicos que derivan de la descomposición de la biomasa. En la Figura 12 se muestra un modelo del cromatograma obtenido.

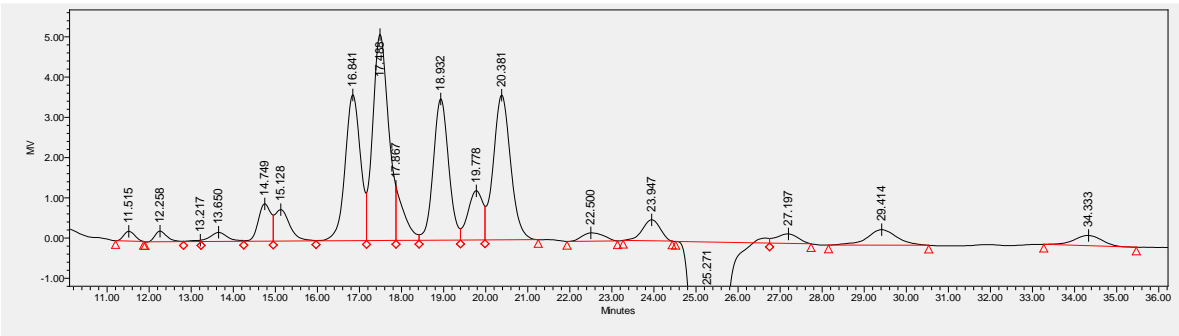


Figura 12. Modelo de cromatogramas obtenidos en la experimentación

Algunos de los compuestos identificados junto con sus tiempos de retención se muestran en la siguiente Tabla 2.

Tabla 2. Compuestos identificados por HPLC

COMPUESTO	TIEMPO DE RETENCIÓN (min)
Ac. Galacturónico	12.214
Glucosa	12.493
Fructosa	13.552
Ac. Glicólico	16.822
Ac. Láctico	17.32
Glicerina	17.687
Formaldehído	18.1
Ac. Fórmico	18.778
Ac. Acético	20.187
Etilenglicol	20.784
1-2 Propanodiol	21.791
Metanol	23.834
Ac. acrílico	24.811
Bicarbonato de sodio	24.991
Etanol	26.624
Isopropanol	28.874
Acetona	28.946
5-HMF	31.1
Furfural	47.7

Para obtener los rendimientos se realizaron los cálculos de las concentraciones de los diversos productos. Para ello se elaboraron curvas de calibración para los

productos. En la Figura 13 se presentan las calibraciones realizadas para los productos que aparecen en mayor proporción AF, AA, AL y el BS. Las pendientes obtenidas para estos compuestos son $m_{AF}= 5093320$, $m_{AA}=8839059$, $m_{AL}= 16050442$ y $m_{BS}=1278087$.

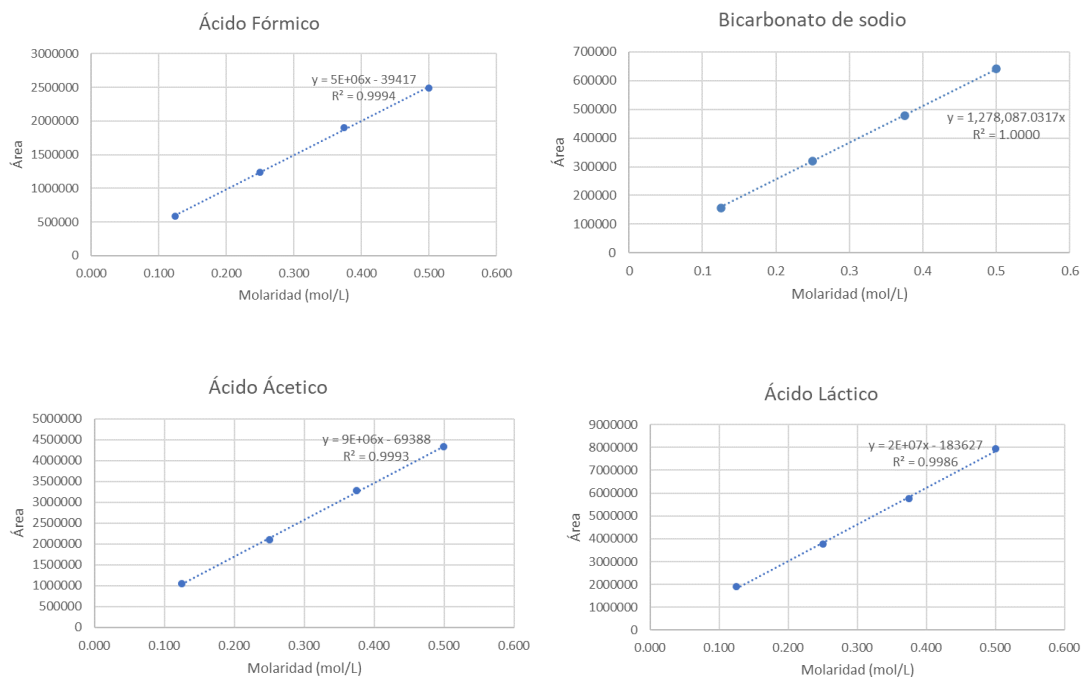


Figura 13. Rectas de calibrado para el ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico y bicarbonato de sodio

4.1.1. Ácido Fórmico

- *Rendimiento de ácido fórmico con diverso catalizador*

Los primeros experimentos se realizaron con 0.1 g de catalizador, 0.1 g de biomasa a 300°C y 2 h de reacción. Se hizo el estudio a 2 h porque estudios previos sugieren que un tiempo de reacción más largo es efectivo para mejorar la producción de ácido fórmico [54]. Se realizó a esta temperatura porque en otras publicaciones realizadas en reactores batch en las que se usa glicerina como agente reductor sin catalizador se menciona que se encontró mayor rendimiento a altas temperaturas y largos tiempos de reacción.[58] Los rendimientos de AF obtenidos a estas condiciones se muestran en la Figura 14.

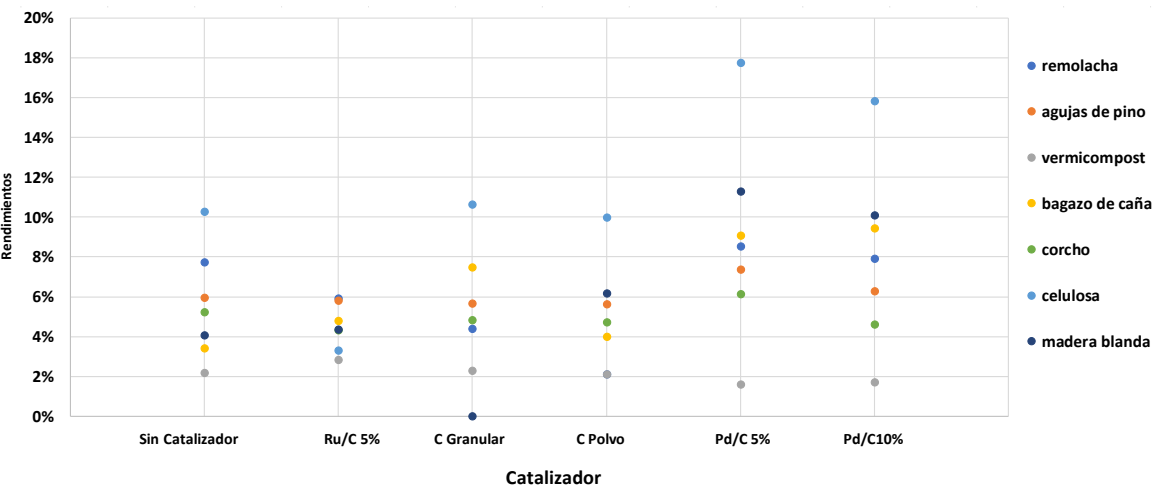


Figura 14. Rendimientos de FA con diversa biomasa y catalizador a 300°C y 2h de reacción

Se observó que el mayor rendimiento de AF es de 18% y se obtuvo cuando se usa celulosa como derivado de la biomasa (puntos azul-celeste), y con el catalizador de Pd/C 5%; seguido de un 16% de rendimiento obtenido también con la celulosa y el Pd/C10% (puntos azul-celeste). Con la biomasa de madera blanda se obtuvo un rendimiento máximo de AF de 12 y 10% y usando Pd/C 5% y Pd/C 10% (puntos azul marino), respectivamente. Por otra parte, las biomásas con las que se obtuvo menor cantidad de AF fueron el vermicompost (menor del 2%) y el corcho (menor del 6%) y agujas de pino (menor del 7%).

Tabla 3. Mejores rendimientos de FA para cada caso respecto de la reacción sin catalizador

**Muestras con mejores rendimientos de ácido fórmico.

- *Efecto de la temperatura*

En la Figura 15 se observa que a mayor temperatura de reacción (puntos azules) se obtiene mayor rendimiento de ácido fórmico. Por ejemplo, para la celulosa que es el derivado de la biomasa que mayor rendimiento de FA produce ya que se obtuvo un rendimiento de 18% a 300°C y luego este valor cayó a casi 4% a 200°C. En el caso de la madera blanda el rendimiento cae de un 11% a un 1%. El mismo comportamiento se observó en todos los experimentos. En el caso del vermicompost, los rendimientos variaron muy poco con respecto del cambio de temperatura y rondan entre 0.2 (a 200°C) y 2% (a 300°C).

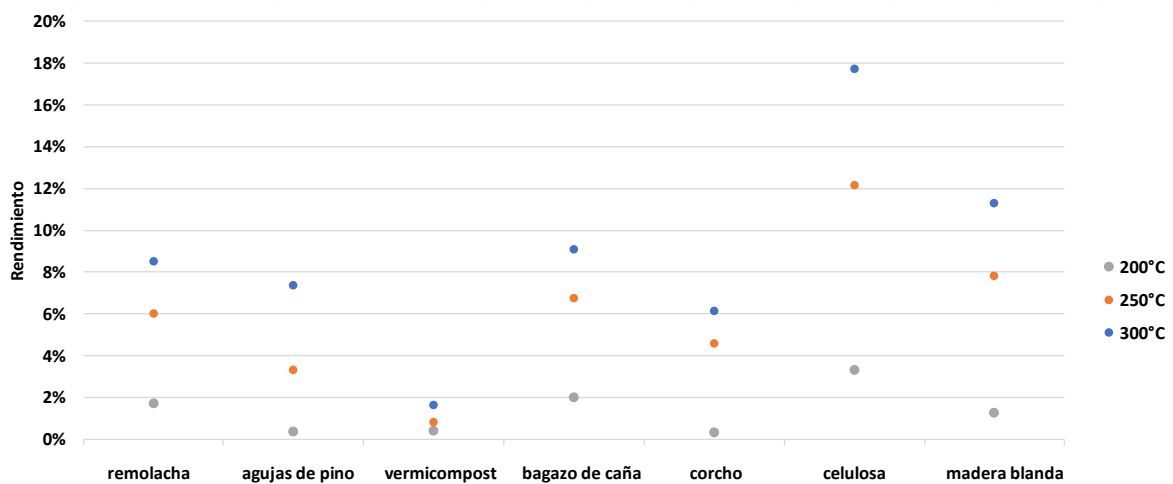


Figura 15. Efecto de la variación de la temperatura

- *Efecto de la cantidad de biomasa*

Se estudió el efecto de la cantidad de biomasa añadida en el experimento siempre con Pd/C 5% a 300°C, usando 0.025, 0.05 o 0.1 g de biomasa. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 16.

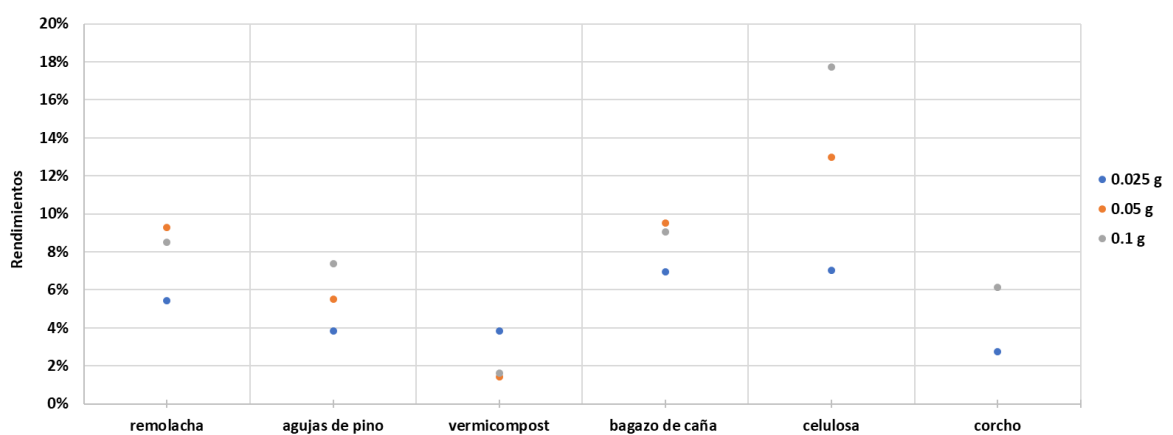


Figura 16. Efecto de la variación de la cantidad de biomasa

En la Figura 16 se observa que, para la celulosa, las agujas de pino y el corcho, el rendimiento de ácido fórmico es proporcional a la cantidad de biomasa agregada; por ejemplo, con 0.1 g de celulosa se obtuvo un rendimiento del 18% y con 0.025 g se obtuvo un rendimiento del 7%. En el caso de la remolacha y el bagazo de caña, el rendimiento de FA aumentó ligeramente (al 9.3% y 9.5%) al usar 0.05 g de biomasa en lugar de 0.1 g (que presentaron un rendimiento del (8.5 y 9.1%). Para el vermicompost el mayor rendimiento (4%) se obtuvo cuando se agregó menor cantidad de biomasa 0.025 g en el reactor (2%).

4.1.2. Ácido Acético

A continuación, se presentan los resultados del rendimiento de ácido acético obtenido en los experimentos.

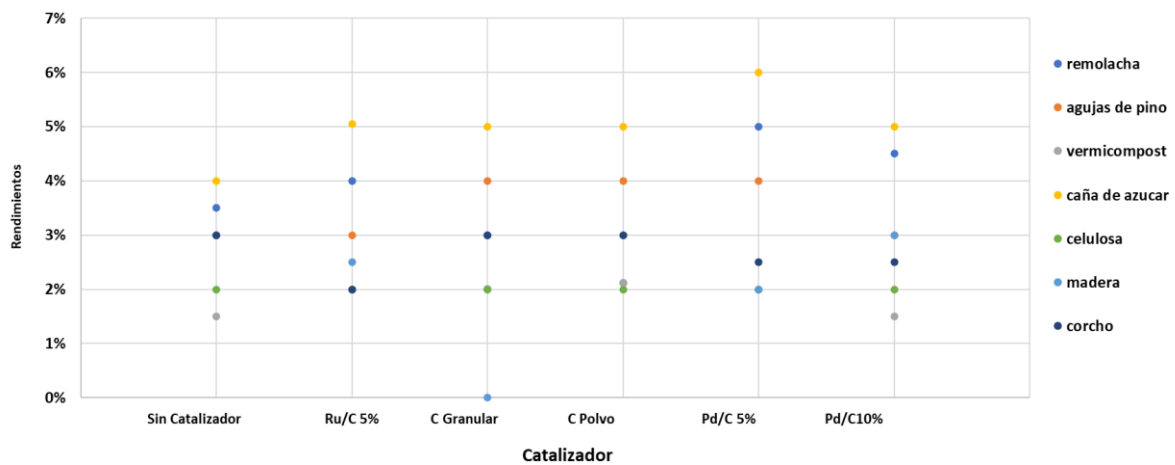


Figura 17. Rendimientos de ácido acético por catalizador y biomasa

Como se observa en la Figura 17 las biomásas con las que se obtiene mayor cantidad de ácido acético son el bagazo de caña de azúcar (4-6%), la remolacha (3.5-5%) y las agujas de pino (3-4%). Las biomásas que presentaron menor rendimiento de ácido acético son la celulosa (2%), la madera (2-3%) y el corcho (2-3%). En la Tabla 3 se presentan los experimentos que presentaron mayor o igual rendimiento de AA en comparación con la muestra sin catalizador. Los rendimientos más altos se obtuvieron usando Pd/C 5% como catalizador en combinación con biomásas ricas en azúcar como los residuos de remolacha y el bagazo de caña.

Tabla 4. Mejores rendimientos de AA para cada caso respecto de la reacción sin catalizador

Biomásas	remolacha	agujas de pino	Vermi-compost	bagazo de caña	corcho	madera blanda	celulosa
Sin catalizador	4.0%	3.0%	2%	4.0%	2.0%	3.0%	3.0%
Ru/C 5%	4.0%	3.0%	2.0%	5.1%**	2.0%	3.0%	2.0%
C granular	3.0%	4.0%	2.0%	5.0%**	2.0%	3.0%	2.0%
C polvo	2.0%	4.0%	2.1%	5.0%**	2.0%	3.0%	3.0%
Pd/C 5%	5.0%**	4.0%	2.0%	6.0%**	2.0%	3.0%	2.0%
Pd/C 10%	5.0%	3.0%	2%	5.0%**	2.0%	3.0%	3.0%

**Muestras con mejores rendimientos de ácido acético.

Se realizaron los siguientes experimentos con el Pd/C 5% variando la temperatura y la cantidad de biomasa.

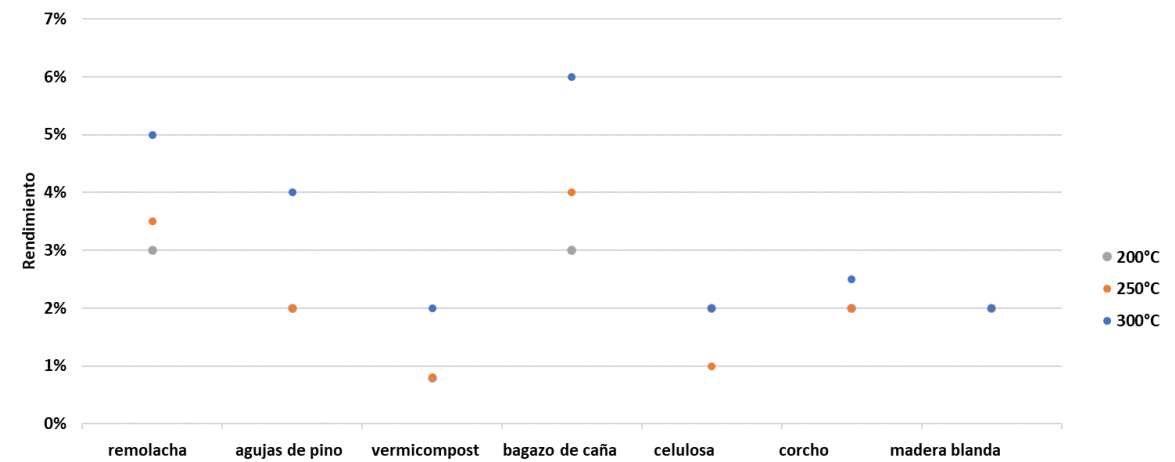


Figura 18. Rendimientos de ácido acético variando la temperatura

En la Figura 18 se observa que en la mayoría de los casos el rendimiento de AA aumenta ligeramente al aumentar la temperatura. En el caso del corcho, la celulosa

y el vermicompost aumenta levemente de 1% (200°C) al 2% (300°C), siendo los valores a 200°C y 250°C prácticamente similares que se superponen en el gráfico (puntos grises y naranjas). En el caso de la madera, el rendimiento de AA se mantuvo igual al cambiar la temperatura por eso se observan los tres puntos superpuestos al 2%-

En el caso de los residuos de remolacha y del bagazo de caña se observó que el rendimiento de AA al aumentar la temperatura fue mayor (del 3 al 5% y del 3 al 6% respectivamente). Lo mismo con sucedió con las agujas de pino (2 al 4%)

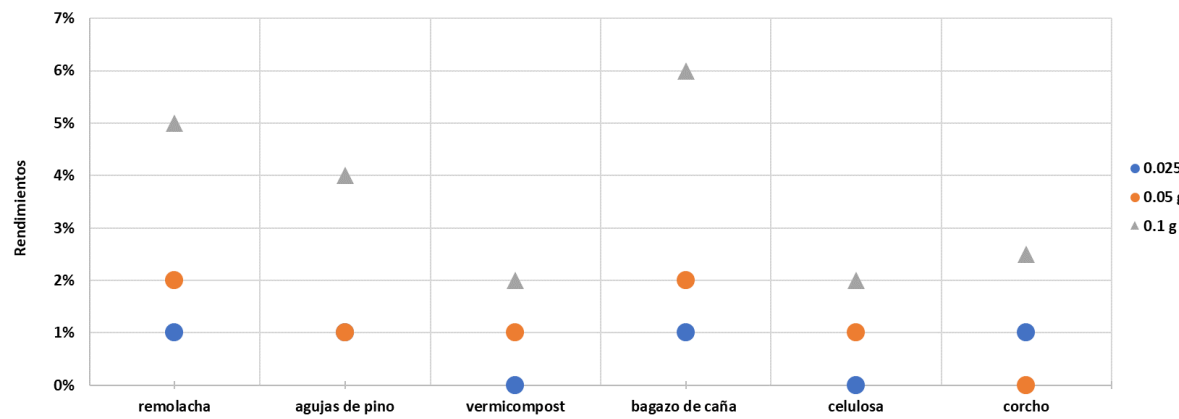


Figura 19. Rendimiento de ácido acético variando la cantidad de biomasa

En la Figura 19 se observa que, usar Pd/C 5% como catalizador, en el caso del vermicompost, la celulosa y el corcho, el rendimiento de AA aumenta ligeramente (del 1 al 2%) al aumentar la cantidad de biomasa. En el caso de los residuos de remolacha, el bagazo de caña y el vermicompost se observa mayor producción de AA con el aumento de la cantidad de biomasa (del 1 al 5%, del 1 al 6% y del 1 al 4% respectivamente).

4.1.3. Ácido Láctico

En las Figuras 20, 21 y 22 se observan los rendimientos de AL obtenidos en los experimentos.

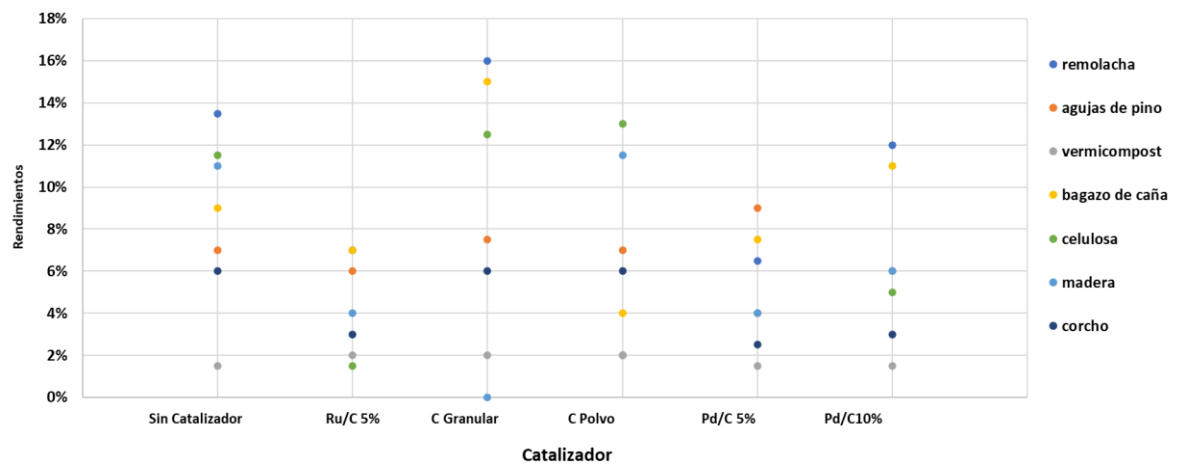


Figura 20. Rendimientos de ácido láctico por catalizador y biomasa

En la Figura 20 se observan que los mayores rendimientos de AL se obtienen al utilizar C granular como catalizador y de bagazo de caña de azúcar (15%) y remolacha (16%) como biomasa. En la Tabla 4 se observan los rendimientos de los

experimentos realizados que presentaron mayor o igual rendimiento de AL respecto de la muestra sin catalizador.

Tabla 5: Mejores rendimientos de AL para cada caso respecto de la reacción sin catalizador

Biomاسas	remolacha	agujas de pino	Vermi-compost	bagazo de caña	corcho	madera blanda	celulosa
Sin catalizador	14%	7%	2%	9%	6%	11%	12%
Ru/C 5%	7%	6%	2%	7%	3%	4%	2%
C granular	16%**	8%	2%	15%**	6%	6%	13%
C polvo	2%	7%	2%	4%	6%	12%	13%
Pd/C 5%	7%	9%	2%	8%	4%	4%	4%
Pd/C 10%	12%	6%	2%	11%	5%	6%	5%

**Muestras con mejores rendimientos de ácido láctico.

Se observa que con el C granular se incrementa ligeramente el rendimiento de AL en las biomاسas ricas en azúcar como el residuo de remolacha (de 14 a 16%) y el bagazo de caña (de 9 a 15%). En el caso del vermicompost, el corcho, la madera blanda y la celulosa, podría considerarse que el rendimiento de AL no cambia considerablemente al utilizar un catalizador diferente.

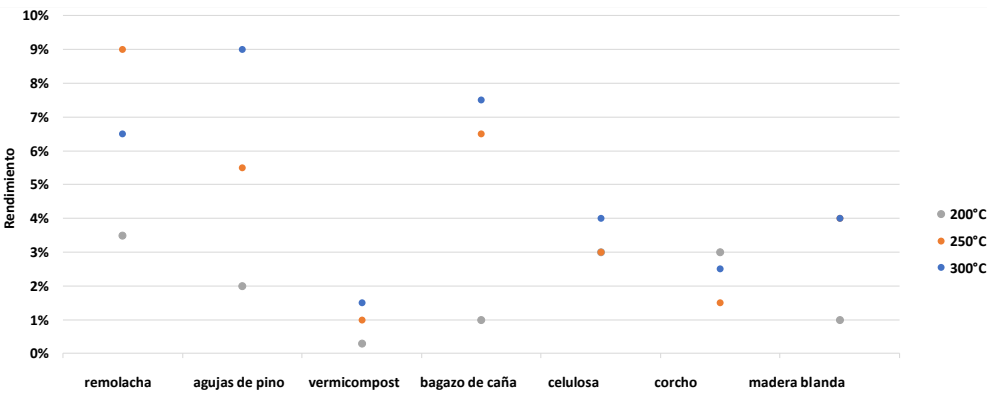


Figura 21. Rendimientos de ácido láctico variando la temperatura

Al hacer experimentos con el Pd/C 5%, se observó que el rendimiento de AL en general aumenta al subir la temperatura. Este incremento fue considerable en el caso del bagazo de caña de azúcar y de las agujas de pino (de 2 a 9% y de 1 a 6.5%). En el caso de vermicompost, la celulosa, el corcho y la madera blanda se observó el rendimiento de AL se incrementó ligeramente con el aumento de temperatura (de 0 a 1.5%, de 3 a 4%, de 1.5 a 3%, y de 1 a 4%, respectivamente).

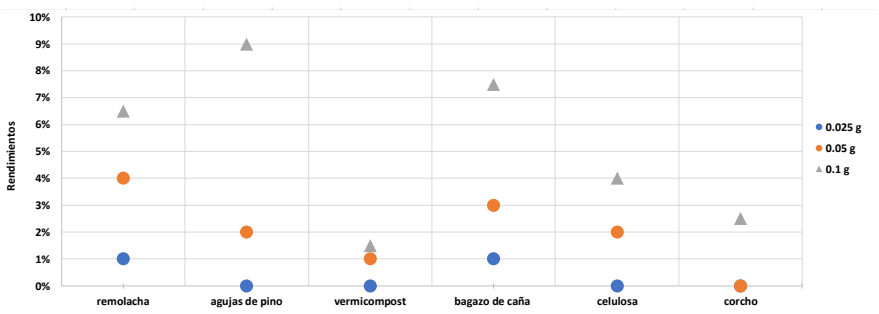


Figura 22. Rendimientos de ácido láctico variando la cantidad de biomasa

En la Figura 22, luego de usar Pd/C 5% como catalizador, se observó que el rendimiento de AL en general aumentó al subir la cantidad de biomasa en los experimentos. El incremento en el rendimiento fue considerable en la muestra

obtenidas con las agujas de pino, el bagazo de caña y el residuo de remolacha (de 0 a 9%, de 1 a 7.5% y de a 6.5% respectivamente). El incremento en el rendimiento de AL del corcho y de la celulosa fue bajo (de 0 a 4% y de 0a 2.5%), mientras que no fue considerable en el caso del vermicompost (de 0 a 1.5%).

4.2. Resultados de NMR

Según la literatura, el FA puede provenir de dos vías, de la oxidación de los compuestos de la biomasa o de la reducción de BS que es la fuente de CO₂. Se utilizó la técnica de NMR para determinar cuánto ácido fórmico proviene de cada especie. Los experimentos se realizaron con NaH¹³CO₃ (BS-¹³C) que es un isótopo del BS, y esto permite diferenciar entre el FA que tiene átomos de carbono que provienen de la biomasa de los átomos de carbono ¹³C que provienen del BS-¹³C. El error de los experimentos se calculó usando la desviación estándar, siendo el error promedio del 13%.

En la Figura 23 se observa el modelo de espectro de carbono en NMR que es similar en todos los experimentos.

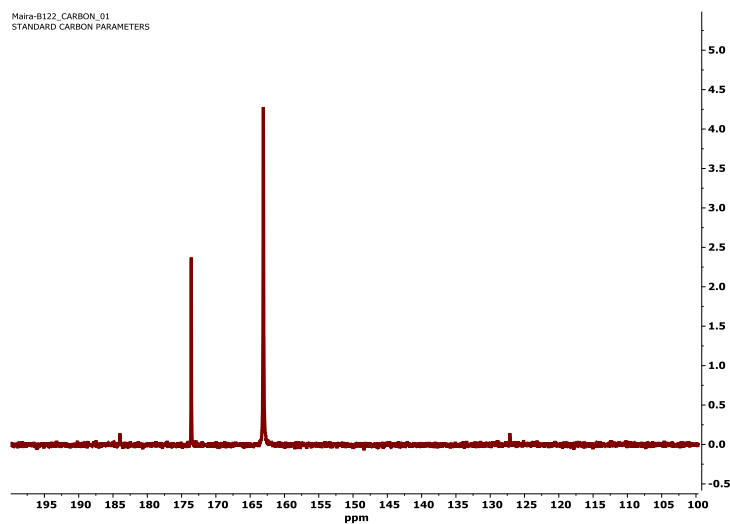


Figura 23. Espectro carbono observado en todos los experimentos

En el espectro del carbono se puede observar que los únicos compuestos que derivaron de la oxidación del CO₂ como BS-¹³C fueron el ácido acético (δ=183) y el ácido fórmico (δ=173). El pico en δ=163 y δ=127 corresponden al BS-¹³C que no reaccionó y al ¹³CO₂ diluido en la muestra.

En el espectro del protón de la Figura 24 se puede observar todas las especies que derivan de la oxidación de los compuestos de la biomasa. La señal del ácido fórmico corresponde a los tres picos que se observa en el δ =11-10. En la Figura 25 se representa un esquema de las regiones donde se encontrarían algunos posibles compuestos. El ácido fórmico se encuentra en la región δ =11-10 de los ácidos carboxílicos. Luego, en la muestra se podrían encontrar compuestos alquenos δ =8 - 7, alcoholes δ =7 – 4 y otros compuestos del carbono δ =5 – 3.

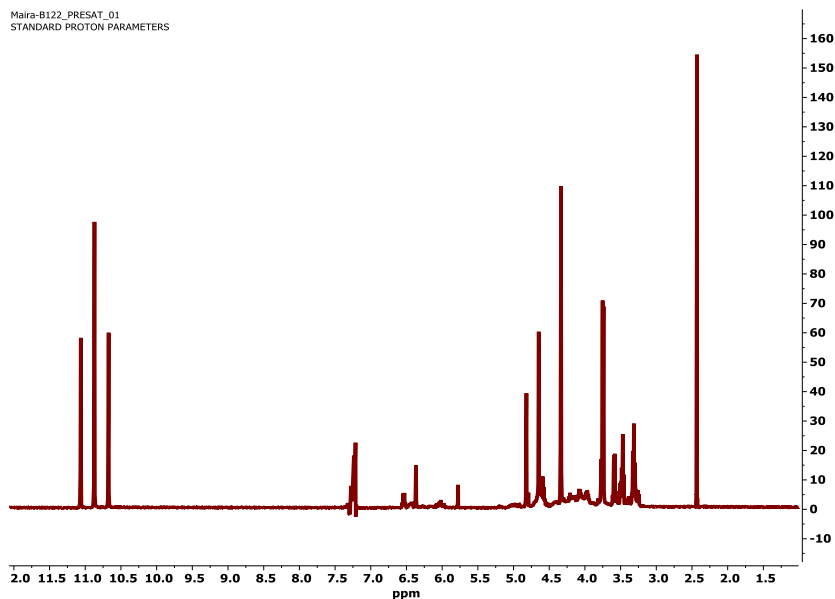


Figura 24. Espectro protón observado en la mayoría de los experimentos

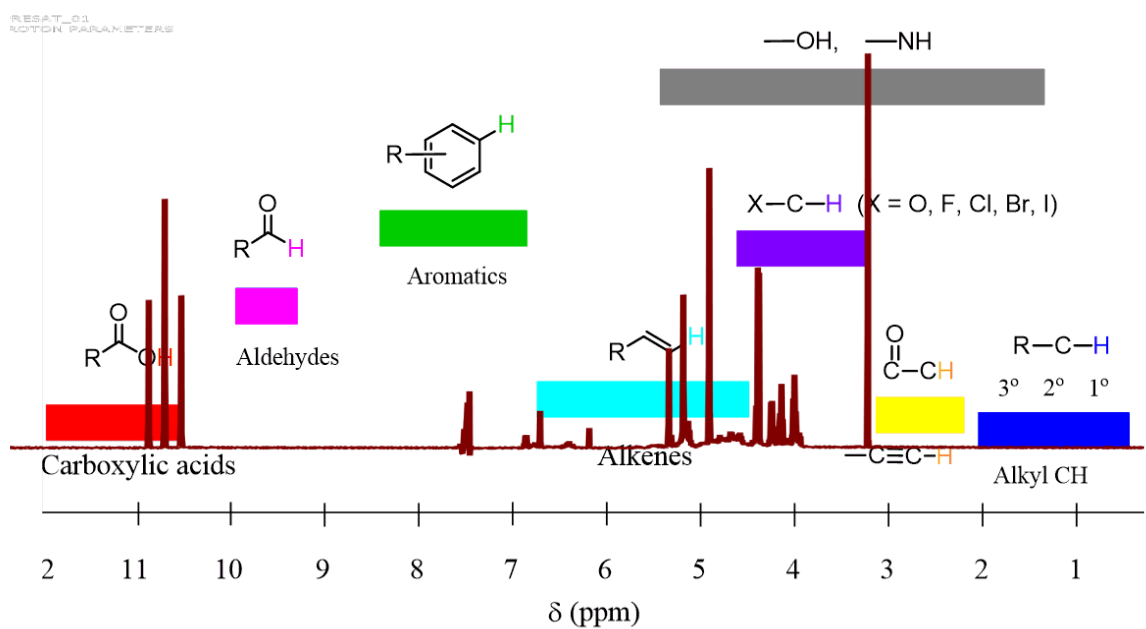


Figura 25. Posibles compuestos que se pueden identificar en el espectro de protón del NMR

Como se observa en la Figura 24 la señal de FA que proviene de BS-¹³C viene representada por tres picos. El pico al medio corresponde al FA de viene de la biomasa y los de los laterales corresponde al ¹³FA que proviene del BS-¹³C. La fracción de FA que proviene de la reducción del BS-¹³C se calcula mediante una relación de áreas entre los picos mediante la siguiente ecuación:

$$X_{FA, NaH^{13}CO_3} = \frac{Area\ de\ picos\ FA,\ NaH^{13}CO_3}{Area\ de\ pico\ FA,\ biomasa + Area\ de\ picos\ FA,\ NaH^{13}CO_3}$$

Para calcular la fracción de FA que proviene del BS-¹³C se realizaron experimentos con 0.1 de Pd/C 5% y 0.1 g. Los resultados se presentan en la Figura 26.

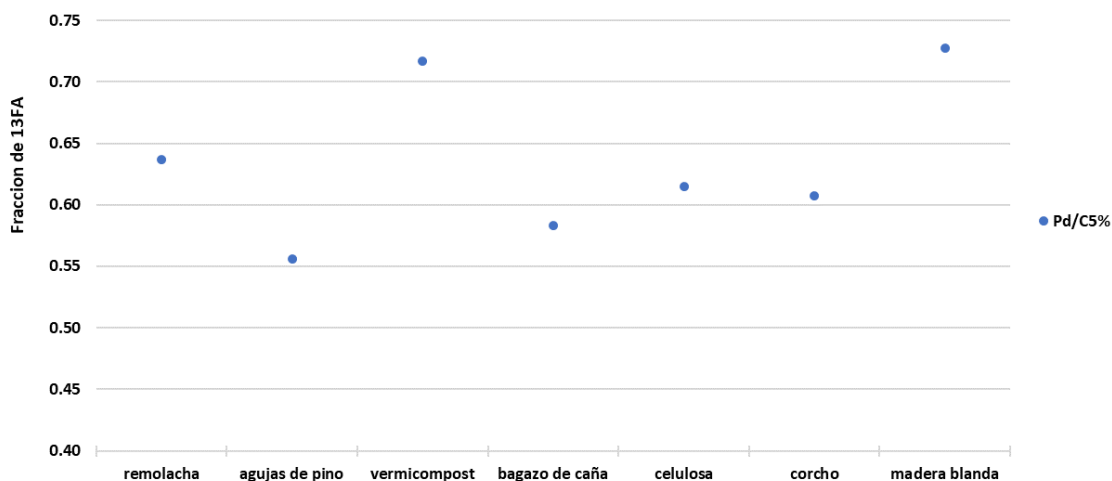


Figura 26. Fracción del ácido fórmico que viene del isotopo de bicarbonato de sodio con Pd/C5%

Se observó que las fracciones de ^{13}FA se obtuvieron en mayor cantidad con las biomásas de vermicompost (0.72) y de madera blanda (0.73). La combinación de Pd/C 5% con estas biomásas hace que se tenga mayor ^{13}FA proveniente del bicarbonato de sodio que de la biomasa.

Se realizaron experimentos con Pd/C 5% y biomasa a alta y baja temperatura para determinar el efecto de la variación de la temperatura en la fracción de ^{13}FA proveniente del BS- ^{13}C . Los resultados se muestran en la Figura 27.

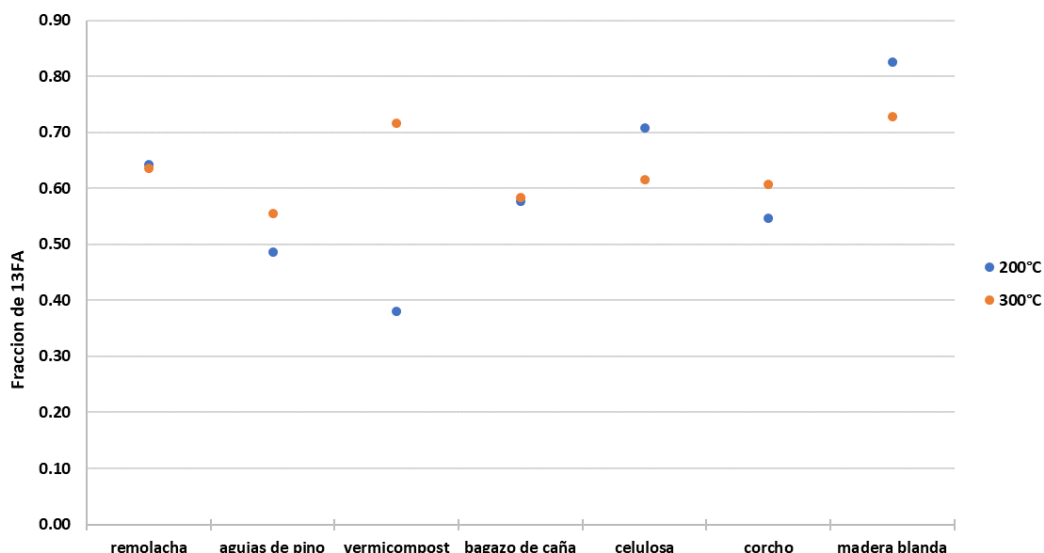


Figura 27. Fracción del ácido fórmico con Pd/C 5% variando la temperatura

Para el caso de la remolacha (0.65) y el bagazo de caña (0.58), el efecto de la temperatura no produce mayor cambio en la fracción de ^{13}FA . En la celulosa y madera blanda se obtuvo mayor fracción de ^{13}FA a 200°C (siendo de 0.82 y 0.71, respectivamente) que a 300°C (0.73 y 0.61). En las agujas de pino, el vermicompost y el corcho, la fracción de ^{13}FA aumentó al subir la temperatura (la fracción subió de 0.48 a 0.56, 0.38 a 0.71, y 0.55 a 0.61, respectivamente).

5. PROPUESTA DE PLANTA DE PRODUCCIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO A PARTIR DE CO₂ CAPTURADO, BIOMASA COMO AGENTE REDUCTOR Y CATALIZADOR

El proceso de producción de ácido fórmico que se propone se presenta en la Figura 18 y se describe a continuación.

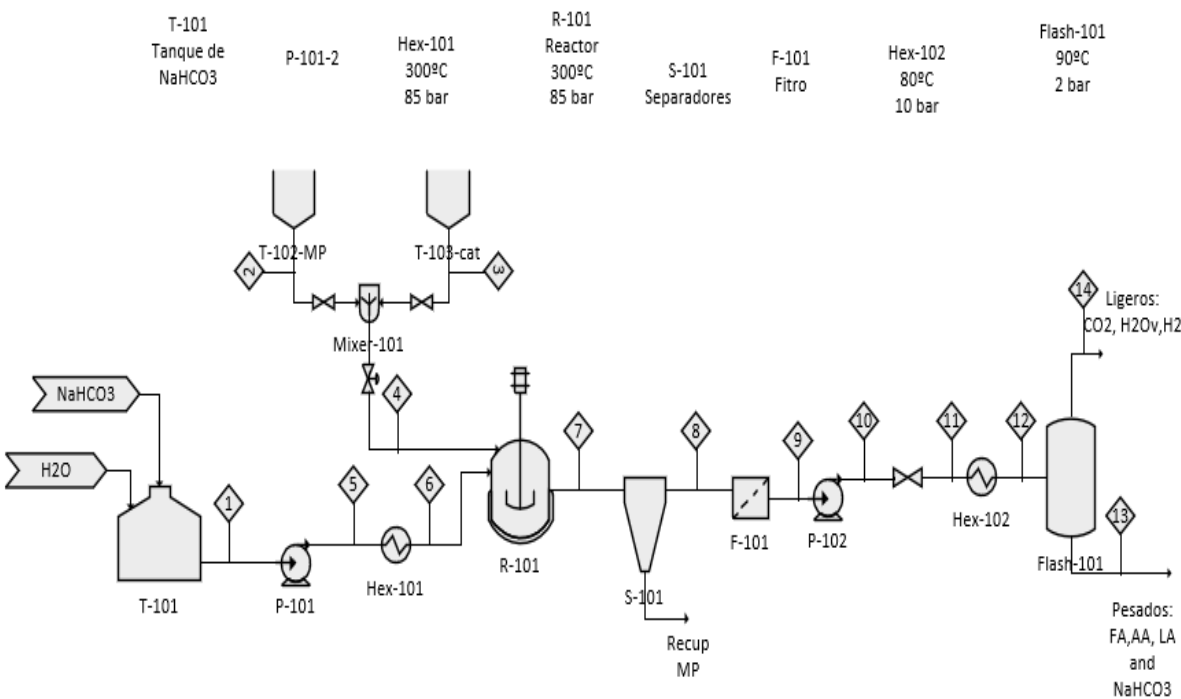


Figura 28. Diagrama de flujo de proceso

El proceso que se propone es el representado en la Figura 28, en el cual, por un lado, se tiene la disolución de bicarbonato con agua en el tanque (T-101), la mezcla resultante de este tanque (corriente 1), se comprime y se precalienta en el intercambiador (Hex-101) hasta llegar a las condiciones de reacción. Por otro lado, se tienen los tanques (T-102 y T-103) que contienen la biomasa acondicionada y el catalizador, los cuales se mezclan en el mezclador (Mixer-101) dando lugar a la corriente 4 para posteriormente ingresarse en el reactor junto con la corriente 6.

En el reactor (R-101), tiene lugar la reducción de CO₂ (capturado en forma de bicarbonato) a las condiciones de presión y temperatura de 150 bar y 300 °C respectivamente. Transcurrido el tiempo de reacción, se obtienen los productos en la corriente 7, dicha corriente entra en el ciclón (S-101) para separar los sólidos de mayor tamaño del resto (principalmente biomasa sin reaccionar), es una separación basada en el tamaño de partícula.

Para la separación del catalizador, se dispone de un filtro (F-101) que recupera todo el catalizador y deja la corriente 9 libre de sólidos.

Para separar la corriente 9 (líquido y vapor) se ha decidido por una destilación flash (flash-101), en el cual, se coloca la válvula de estrangulamiento antes del intercambiador para aprovechar el calor liberado en la descompresión (efecto de Joule Thomson) y así tener que enfriar menos en intercambiador de calor (Hex-102).

Para realizar los balances de materia y energía se asumen en la corriente 13 se obtiene solamente como productos de la reacción ácido acético, ácido láctico y ácido fórmico que son los que se obtienen en los experimentos en mayor cantidad y además se obtiene una parte del bicarbonato de sodio que no ha reaccionado.

En cuanto a los balances de materia y energía, se ha utilizado el software de simulación de procesos Aspen Plus V12.

Se tomó una base de cálculo de 3040 kmol/h en la corriente de entrada de bicarbonato sódico, biomasa y agua para la cual, se obtienen los resultados en la siguiente tabla:

Tabla 6. tabla de corrientes de los balances de materia de la planta

Streams	Units	NAHCO3	BIOMASS	5,0	6,0
Temperature	C	20,0	20,0	29,1	300,0
Pressure	bar	1,0	1,0	150,0	150,0
Enthalpy Flow	Watt	-12967285,09800	-5041625,02133	-12927809,33488	-11828276,22208
Average MW		19,22171	27,19315	19,22191	19,06866
Mole Flows	kmol/hr	158,06708	53,00000	158,06548	159,33578
NAHCO3	kmol/hr	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
WATER	kmol/hr	150,06707	50,00000	150,06547	151,30905
HCOOH	kmol/hr	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
ACETI-01	kmol/hr	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
LACTI-01	kmol/hr	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
DEXTR-01	kmol/hr	0,00000	3,00000	0,00000	0,00000
NAOH	kmol/hr	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
CO2	kmol/hr	0,06708	0,00000	0,06548	1,33578
HCOO-Na+		0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
Mass Flows	kg/hr	3038,31964	1441,23703	3038,31964	3038,31964
Mass Fractions					
Volume Flow	cum/sec	0,00086	0,00038	0,00078	0,00110
Molar Vapor Fraction		0,00007	0,00000	0,00000	0,00000
Molar Liquid Fraction		0,99993	1,00000	1,00000	1,00000
Molar Solid Fraction		0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
Molar Enthalpy	J/kmol	-295331751,04518	-342450003,52444	-294435667,19177	-267245655,53964
Molar Entropy	J/kmol-K	-162606,89596	-219354,26060	-160453,07579	-102610,89628
Molar Density	kmol/cum	51,23159	38,88839	56,25720	40,41522
Vapor Phase					
Enthalpy Flow	Watt	-1189,89803			
Average MW		43,42067			
Mole Flows	kmol/sec	0,00000			
Mole Fractions					
Mass Flows	kg/sec	0,00013			
Mass Fractions					
Volume Flow	cum/sec	0,00007			
Molar Enthalpy	J/kmol	-390550562,52394			
Molar Entropy	J/kmol-K	2178,85464			
Molar Density	kmol/cum	0,04125			
Liquid Phase					
<add properties>					

Continuación de la Tabla 6

Streams	Units	7,0	11,0	12,0	13,0	14,0
Temperature	C	300,0	111,2	85,0	70,0	70,0
Pressure	bar	150,0	1,2	1,1	1,0	1,0
Enthalpy Flow	Watt	-15336245,45479	-15336425,88309	-16421953,89709	-15923567,44452	-589942,62198
Average MW		23,18707	23,18707	23,18708	22,74465	36,83849
Mole Flows	kmol/hr	193,19197	193,19202	193,19192	187,12710	6,06476
NAHCO3	kmol/hr	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
WATER	kmol/hr	169,39264	169,39620	169,39570	167,72092	1,67472
HCOOH	kmol/hr	1,06356	1,06701	1,06673	1,47518	0,00193
ACETI-01	kmol/hr	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
LACTI-01	kmol/hr	2,19953	2,19953	2,19953	2,19948	0,00005
DEXTR-01	kmol/hr	3,29929	3,29929	3,29929	3,29929	0,00000
NAOH	kmol/hr	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
CO2	kmol/hr	4,39900	4,39905	4,39894	0,02817	4,37071
HCOO-Na+		1,24536	1,24536	1,24536	1,24536	1,24536
Mass Flows	kg/hr	4479,55667	4479,55667	4479,55667	4256,14019	223,41648
Mass Fractions						
Volume Flow	cum/sec	0,00159	0,69739	0,06274	0,00115	0,04784
Molar Vapor Fraction		0,00000	0,49118	0,04263	0,00000	1,00000
Molar Liquid Fraction		1,00000	0,50882	0,95737	1,00000	0,00000
Molar Solid Fraction		0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
Molar Enthalpy	J/kmol	-285780421,20586	-285783707,99911	-306011939,25467	-306341751,68175	-350186063,12909
Molar Entropy	J/kmol-K	-109969,31037	-99622,39085	-152474,27835	-162535,64954	-121,32455
Molar Density	kmol/cum	33,76093	0,07695	0,85535	45,09474	0,03521
Vapor Phase						
Enthalpy Flow	Watt		-6518762,46333	-734739,11523		-589942,62198
Average MW			19,45887	31,96668		36,83849
Mole Flows	kmol/sec		0,02636	0,00229		0,00168
Mole Fractions						
Mass Flows	kg/sec		0,51292	0,07313		0,06206
Mass Fractions						
Volume Flow	cum/sec		0,69666	0,06159		0,04784
Molar Enthalpy	J/kmol		-247306819,51386	-321187339,45919		-350186063,12909
Molar Entropy	J/kmol-K		-33499,63036	-7592,62474		-121,32455
Molar Density	kmol/cum		0,03784	0,03714		0,03521
Liquid Phase						
<add properties>						

En cuanto a los requerimientos energéticos de compresión, precalentamiento y enfriamiento, se tiene lo siguiente:

- Potencia de la bomba (P-101): 25 kW
- Calor requerido (Hex-101): +735 kW
- Calor liberado en el cooler (Hex-102): -620 kW

Se observa que las necesidades de calentamiento son bastante altas y dado el nivel térmico de las corrientes, se podría hacer una integración energética para aprovechar el calor liberado en el Hex-102 para precalentar la corriente de entrada y disminuir las necesidades del Hex-101.

Cabe mencionar que se ha colocado la válvula de estrangulamiento antes del Hex-102 para que las condiciones de operación y de diseño del cambiador sea más económicas.

6. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha logrado la reducción de bicarbonato de sodio en condiciones hidrotermales a ácido fórmico haciendo uso de los residuos de la biomasa lignocelulósica y catalizadores metálicos como agentes reductores en reactores discontinuos.

Tras haber realizado varios experimentos, se obtuvieron mejores rendimientos con el catalizador de Pd/C 5% en la formación de AF con un rendimiento de alrededor del 18 % con la celulosa y alrededor del 12% con la madera blanda que también tiene un alto contenido de celulosa.

Por otro lado, se observó que, para unas condiciones fijas de cantidad de catalizador y tiempo de reacción, a mayor temperatura y cantidad de biomasa el rendimiento de AF también aumenta.

Como el ácido fórmico puede proceder tanto del bicarbonato de sodio como de la biomasa. Se investigó el origen del mismo con el experimento del bicarbonato marcado ($\text{NaH}^{13}\text{CO}_3$) para saber con precisión la cantidad de AF que procede del CO_2 y la procedente de la biomasa se analizaron los productos de las reacciones con NMR (resonancia magnética nuclear). Se observó que entre el 70 y 85% del FA que se produce procede del CO_2 (en forma de BS), especialmente con aquella biomasa con un contenido alto de celulosa como la madera blanda y los residuos de la caña de azúcar y con catalizador de Pd/C 5%. Además, se obtuvo también cantidades apreciables de ácido láctico y ácido acético

Con la mayoría de los catalizadores probados se obtiene un rendimiento para el AA bastante parecido con todas las especies de la biomasa usada (Tabla 4). Mientras que el ácido láctico da un rendimiento de del 14 % con la remolacha sin catalizador (Tabla 5).

7. RETOS Y LÍNEAS FUTURAS

Uno de los principales retos a los que habrá que enfrentarse es desarrollar los mecanismos de las reacciones y las rutas posibles que ocurren dentro los reactores entre la biomasa, el CO_2 y el catalizador, esto permitiría predecir y estimar mejor las condiciones de reacción, así como podría mejorar de manera significativa la selectividad y la conversión.

En este trabajo se ha estudiado las reacciones con catalizadores de Pd/C5%, sería interesante optimizar la cantidad del catalizador ya que el paladio un material de costo considerable.

Además, interesaría diseñar un método efectivo de recuperación del catalizador, pues éste se podría reutilizar durante varias veces hasta su desactivación.

En el futuro sería interesante estudiar las reacciones llevadas a cabo en este trabajo de forma continua o semicontinua y optimizar para estos sistemas el proceso de carga de la biomasa en el reactor, así como optimizar los parámetros de la cantidad de biomasa, temperatura y el tiempo de residencia.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Wang, Y.; Pan, Z.; Zhang, W.; Borhani, T.N.; Li, R.; Zhang, Z. Life Cycle Assessment of Combustion-Based Electricity Generation Technologies Integrated with Carbon Capture and Storage: A Review. *Environ Res* **2022**, *207*, doi:10.1016/J.ENVRES.2021.112219.
2. ESRL Global Monitoring Laboratory - Education and Outreach Available online: https://gml.noaa.gov/education/carbon_toolkit/basics.html (accessed on 21 June 2022).
3. El Efecto Invernadero | Energía y Minería | Junta de Castilla y León Available online: <https://energia.jcyl.es/web/es/biblioteca/efecto-invernadero.html> (accessed on 28 August 2022).
4. Efecto Invernadero: Causas y Consecuencias En El Clima Available online: <https://climate.selectra.com/es/que-es/efecto-invernadero> (accessed on 28 August 2022).
5. El Mar Es Básico | Química, Aire y Ambiente | SciLogs | Investigación y Ciencia Available online: <https://www.investigacionyciencia.es/blogs/fisica-y-quimica/39/posts/el-mar-es-bsico-13433> (accessed on 22 June 2022).
6. Goel, S.; Agarwal, D. Carbon Dioxide. *Encyclopedia of Toxicology: Third Edition* **2014**, 675–677, doi:10.1016/B978-0-12-386454-3.00269-4.
7. Manzello, D.P.; Kleypas, J.A.; Budd, D.A.; Eakin, C.M.; Glynn, P.W.; Langdon, C. Poorly Cemented Coral Reefs of the Eastern Tropical Pacific: Possible Insights into Reef Development in a High-CO₂ World. *Proc Natl Acad Sci U S A* **2008**, *105*, 10450–10455, doi:10.1073/pnas.0712167105.
8. Doney, S.C.; Fabry, V.J.; Feely, R.A.; Kleypas, J.A. Ocean Acidification: The Other CO₂ Problem. *Ann Rev Mar Sci* **2009**, *1*, 169–192, doi:10.1146/annurev.marine.010908.163834.
9. GSA TODAY - Hypercalcification. *Science* *256*.
10. Dióxido de Carbono: Formación, Propiedades y Características Available online: <https://www.caracteristicas.co/dioxido-de-carbono/> (accessed on 22 June 2022).
11. Goeppert, A.; Czaun, M.; Jones, J.P.; Surya Prakash, G.K.; Olah, G.A. Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Derived Products – Closing the Loop. *Chem Soc Rev* **2014**, *43*, 7995–8048, doi:10.1039/C4CS00122B.
12. Derivados Del Petróleo y Su Uso En La Vida Cotidiana - Eadic Available online: <https://eadic.com/blog/entrada/derivados-del-petroleo-y-su-uso-en-la-vida-cotidiana/> (accessed on 27 June 2022).

13. Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Derived Products – Closing the Loop - Chemical Society Reviews (RSC Publishing) Available online: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/cs/c4cs00122b> (accessed on 27 June 2022).
14. Pan, H.; Steiniger, A.; Heagy, M.D.; Chowdhury, S. Efficient Production of Formic Acid by Simultaneous Photoreduction of Bicarbonate and Oxidation of Glycerol on Gold-TiO₂ Composite under Solar Light. *Journal of CO₂ Utilization* **2017**, 22, 117–123, doi:10.1016/J.JCOU.2017.09.016.
15. Metz, B.; Davidson, O. Informe Especial Del IPCC La Captación y El Almacenamiento de Dióxido de Carbono Resumen Para Responsables de Políticas Resumen Técnico. **2005**.
16. Mikkelsen, M.; Jørgensen, M.; Krebs, F.C. The Teraton Challenge. A Review of Fixation and Transformation of Carbon Dioxide. **2009**, doi:10.1039/b912904a.
17. He, M.; Sun, Y.; Han, B. Green Carbon Science: Scientific Basis for Integrating Carbon Resource Processing, Utilization, and Recycling. *Angewandte Chemie - International Edition* **2013**, 52, 9620–9633, doi:10.1002/ANIE.201209384.
18. Captura y Almacenamiento de CO₂ • Ecologistas En Acción Available online: <https://www.ecologistasenaccion.org/7815/captura-y-almacenamiento-de-co2/> (accessed on 27 June 2022).
19. Muñoz, C.B.; Peris, P.M.; David, J.; Rodríguez, R. Estado Del Arte de Las Tecnologías de Captura y Almacenamiento de CO₂ En La Industria Del Cemento.
20. Captura y Almacenamiento de CO₂ • Ecologistas En Acción Available online: <https://www.ecologistasenaccion.org/7815/captura-y-almacenamiento-de-co2/> (accessed on 31 August 2022).
21. Métodos de Captura de Co₂: Innovando Contra El Cambio Climático Available online: https://innovacionyciencia.com/articulos_cientificos/metodos-de-captura-de-co2-innovando-contr-el-cambio-climatico (accessed on 31 August 2022).
22. Captura y Almacenamiento de CO₂: 1. ¿Qué Es La Captura y Almacenamiento de Dióxido de Carbono? Available online: <https://www.greenfacts.org/es/captura-almacenamiento-co2/l-2/1-secuestro-carbono.htm#1> (accessed on 31 August 2022).
23. January 2012 A POLICY STRATEGY FOR CARBON CAPTURE AND STORAGE.

24. CacTecnologías.Gif (964x724) Available online: <https://minasyenergia.upm.es/investigacion/co2/img/cacTecnolog%C3%adas.gif> (accessed on 1 July 2022).
25. Kar, S.; Sen, R.; Goeppert, A.; Prakash, G.K.S. Integrative CO₂ Capture and Hydrogenation to Methanol with Reusable Catalyst and Amine: Toward a Carbon Neutral Methanol Economy. **2018**, doi:10.1021/jacs.7b12183.
26. Wiener, H.; Blum, J.; Feilchenfeld, H.; Sasson, Y.; Zalmanov, N. The Heterogeneous Catalytic Hydrogenation of Bicarbonate to Formate in Aqueous Solutions. *J Catal* **1988**, *110*, 184–190, doi:10.1016/0021-9517(88)90308-9.
27. Filonenko, G.A.; Vrijburg, W.L.; Hensen, E.J.M.; Pidko, E.A. On the Activity of Supported Au Catalysts in the Liquid Phase Hydrogenation of CO₂ to Formates. *J Catal* **2016**, *343*, 97–105, doi:10.1016/J.JCAT.2015.10.002.
28. Wang, W.-N.; Soulis, J.; Yang, Y.J.; Biswas, P. Comparison of CO₂ Photoreduction Systems: A Review. *Aerosol Air Qual Res* **2014**, *14*, 533–549, doi:10.4209/aaqr.2013.09.0283.
29. Wang, W.; Wang, L.; Su, W.; Xing, Y. Photocatalytic CO₂ Reduction over Copper-Based Materials: A Review. *Journal of CO₂ Utilization* **2022**, *61*, 102056, doi:10.1016/J.JCOU.2022.102056.
30. Lu, S.; Wang, Y.; Xiang, H.; Lei, H.; Xu, B. bin; Xing, L.; Yu, E.H.; Liu, T.X. Mass Transfer Effect to Electrochemical Reduction of CO₂: Electrode, Electrocatalyst and Electrolyte. *J Energy Storage* **2022**, *52*, doi:10.1016/J.EST.2022.104764.
31. Nitopi, S.; Bertheussen, E.; Scott, S.B.; Liu, X.; Engstfeld, A.K.; Horch, S.; Seger, B.; Stephens, I.E.L.; Chan, K.; Hahn, C.; et al. Progress and Perspectives of Electrochemical CO₂ Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte. **2019**, doi:10.1021/acs.chemrev.8b00705.
32. Roman-Gonzalez, D.; Moro, A.; Burgoa, F.; Pérez, E.; Nieto, A.; Martín, A.; Bermejo, M.D. Hydrothermal CO₂ Conversion Using Zinc As Reductant: Batch Reaction, Modeling and Parametric Analysis of the Process.
33. Akiya, N.; Savage, P.E. Roles of Water for Chemical Reactions in High-Temperature Water. **2002**, doi:10.1021/cr000668w.
34. PROPIEDADES DEL AGUA SUPERCRÍTICA - PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE BIOMASA VÍA Available online: <https://1library.co/article/propiedades-agua-supercr%C3%ADtica-producci%C3%B3n-hidr%C3%B3geno-partir-biomasa-v%C3%ADa-ydl7exgz> (accessed on 5 July 2022).

35. Alberto Cantero Sposetti Presentada por Danilo Alberto Cantero Sposetti, D.; María Dolores Bermejo Roda Profesora Doctora María José Cocero Alonso, D. Intensification of Cellulose Hydrolysis Process by Supercritical Water. Obtaining of Added Value Products.
36. Gutiérrez Ortiz, F.J. Biofuel Production from Supercritical Water Gasification of Sustainable Biomass. *Energy Conversion and Management: X* **2022**, 14, doi:10.1016/J.ECMX.2021.100164.
37. Biofuel Production from Supercritical Water Gasification of Sustainable Biomass | Elsevier Enhanced Reader Available online: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S2590174521000891?token=60B05D8656D825FDD7E3A6C823FBA8A2F3C04DFD6B441F4925B02426398E7C83F94DA72025BE32DD4778D2501CF2DBCB&originRegion=eu-west-1&originCreation=20220831080605> (accessed on 31 August 2022).
38. MATERIALES | TECNOLOGÍA Y CIENCIA Available online: <https://www3.gobiernodecanarias.org/medusa/ecoblog/msiedel/materiales-2/> (accessed on 7 July 2022).
39. Hirase, R.; Miyamoto, H.; Yuguchi, Y.; Yamane, C. Dissolution of Cellulose into Supercritical Water and Its Dissolving State Followed by Structure Formation from the Solution System. *Carbohydr Polym* **2022**, 275, doi:10.1016/J.CARBPOL.2021.118669.
40. Han, Z.; Zhu, H.; Cheng, J.H. Structure Modification and Property Improvement of Plant Cellulose: Based on Emerging and Sustainable Nonthermal Processing Technologies. *Food Research International* **2022**, 156, doi:10.1016/J.FOODRES.2022.111300.
41. Panthapulakkal, S.; Raghunanan, L.; Sain, M.; Kc, B.; Tjong, J. Natural Fiber and Hybrid Fiber Thermoplastic Composites: Advancements in Lightweighting Applications. *Green Composites: Waste and Nature-based Materials for a Sustainable Future: Second Edition* **2017**, 39–72, doi:10.1016/B978-0-08-100783-9.00003-4.
42. Kamm, B.; Gerhardt, M.; Dautzenberg, G. Catalytic Processes of Lignocellulosic Feedstock Conversion for Production of Furfural, Levulinic Acid, and Formic Acid-Based Fuel Components. *New and Future Developments in Catalysis: Catalytic Biomass Conversion* **2013**, 91–113, doi:10.1016/B978-0-444-53878-9.00005-9.
43. Yuan, J.M.; Li, H.; Xiao, L.P.; Wang, T.P.; Ren, W.F.; Lu, Q.; Sun, R.C. Valorization of Lignin into Phenolic Compounds via Fast Pyrolysis: Impact of Lignin Structure. *Fuel* **2022**, 319, doi:10.1016/J.FUEL.2022.123758.

44. Rencoret, J.; Gutiérrez, A.; Nieto, L.; Jiménez-Barbero, J.; Faulds, C.B.; Kim, H.; Ralph, J.; Martínez, Á.T.; del Río, J.C. Lignin Composition and Structure in Young versus Adult Eucalyptus Globulus Plants. *Plant Physiol* **2011**, *155*, 667–682, doi:10.1104/PP.110.167254.
45. Meščeriakové, S.-M.; Sermyagina, E.; Mäkilä, E.; Meščeriakovas, A.; Karhunen, T.; Nissinen, V.; Suvanto, S.; Lähde, A. Kraft Lignin-Derived Carbon Sheets Produced by Molten Salt-Assisted Thermal Treatment – Graphitization Behavior of the Sheet Structures. *Diam Relat Mater* **2022**, *127*, 109146, doi:10.1016/J.DIAMOND.2022.109146.
46. Cantero, D.A.; Dolores Bermejo, M.; José Cocero, M. Reaction Engineering for Process Intensification of Supercritical Water Biomass Refining. *Journal of Supercritical Fluids* **2015**, *96*, 21–35, doi:10.1016/J.SUPFLU.2014.07.003.
47. Kabyemela, B.M.; Takigawa, M.; Adschiri, T.; Malaluan, R.M.; Arai, K. Mechanism and Kinetics of Cellobiose Decomposition in Sub- and Supercritical Water. *Ind Eng Chem Res* **1998**, *37*, 357–361, doi:10.1021/IE9704408.
48. Aida, T.M.; Sato, Y.; Watanabe, M.; Tajima, K.; Nonaka, T.; Hattori, H.; Arai, K. Dehydration of D-Glucose in High Temperature Water at Pressures up to 80 MPa. *J Supercrit Fluids* **2007**, *40*, 381–388, doi:10.1016/J.SUPFLU.2006.07.027.
49. Kabyemela, B.M.; Adschiri, T.; Malaluan, R.M.; Arai, K. Glucose and Fructose Decomposition in Subcritical and Supercritical Water: Detailed Reaction Pathway, Mechanisms, and Kinetics. *Ind Eng Chem Res* **1999**, *38*, 2888–2895, doi:10.1021/IE9806390.
50. Li, H.; Pu, Y.; Kumar, R.; Ragauskas, A.J.; Wyman, C.E. Investigation of Lignin Deposition on Cellulose during Hydrothermal Pretreatment, Its Effect on Cellulose Hydrolysis, and Underlying Mechanisms. *Biotechnol Bioeng* **2014**, *111*, 485–492, doi:10.1002/BIT.25108.
51. Andérez-Fernández, M.; Ferrero, S.; Queiroz, J.P.S.; Pérez, E.; Álvarez, C.M.; Martín, Á.; Bermejo, M.D. Formic Acid Production by Simultaneous Hydrothermal CO₂ Reduction and Conversion of Glucose and Its Derivatives. *J Taiwan Inst Chem Eng* **2022**, *139*, 104504, doi:10.1016/J.JTICE.2022.104504.
52. Lamminpää; Kaisa Kaisa Lamminpää FORMIC ACID CATALYSED XYLOSE DEHYDRATION INTO FURFURAL.
53. Dussan, K.; Girisuta, B.; Lopes, M.; Leahy, J.J.; Hayes, M.H.B. Conversion of Hemicellulose Sugars Catalyzed by Formic Acid: Kinetics of the Dehydration

- of D -Xylose, L -Arabinose, and D -Glucose. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 1411–1428, doi:10.1002/CSSC.201403328.
54. Zhong, H.; Yao, H.; Duo, J.; Yao, G.; Jin, F. Pd/C-Catalyzed Reduction of NaHCO₃ into CH₃COOH with Water as a Hydrogen Source. *Catal Today* **2016**, *274*, 28–34, doi:10.1016/J.CATTOD.2016.05.010.
 55. Ruppert, A.M.; Jędrzejczyk, M.; Sneka-Platek, O.; Keller, N.; Dumon, A.S.; Michel, C.; Sautet, P.; Grams, J. Ru Catalysts for Levulinic Acid Hydrogenation with Formic Acid as a Hydrogen Source. *Green Chemistry* **2016**, *18*, 2014–2028, doi:10.1039/C5GC02200B.
 56. Shen, Z.; Zhang, Y.; Jin, F. From NaHCO₃ into Formate and from Isopropanol into Acetone: Hydrogen-Transfer Reduction of NaHCO₃ with Isopropanol in High-Temperature Water. *Green Chemistry* **2011**, *13*, 820–823, doi:10.1039/C0GC00627K.
 57. Andérez-Fernández, M.; Pérez, E.; Martín, A.; Bermejo, M.D. Hydrothermal CO₂ Reduction Using Biomass Derivatives as Reductants. *J Supercrit Fluids* **2018**, *133*, 658–664, doi:10.1016/J.SUPFLU.2017.10.010.
 58. Shen, Z.; Zhang, Y.; Jin, F. The Alcohol-Mediated Reduction of CO₂ and NaHCO₃ into Formate: A Hydrogen Transfer Reduction of NaHCO₃ with Glycerine under Alkaline Hydrothermal Conditions. *RSC Adv* **2012**, *2*, 797–801, doi:10.1039/C1RA00886B.
 59. Formic Acid Available online: https://www.cs.mcgill.ca/~rwest/wikispeedia/wpcd/wp/f/Formic_acid.htm (accessed on 27 August 2022).
 60. Uso Del Ácido Fórmico En Pilas de Combustible – TRIPLENLACE Available online: <https://triplenlace.com/2019/09/11/uso-del-acido-formico-en-celulas-de-combustible/> (accessed on 27 August 2022).
 61. Cui, J.; Jing, B.; Xu, X.; Wang, L.; Cheng, F.; Li, S.; Wen, Z.; Ji, S.; Sun, J. Performance of Niobium Nitride-Modified AISI316L Stainless Steel as Bipolar Plates for Direct Formic Acid Fuel Cells. *Int J Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 11830–11837, doi:10.1016/J.IJHYDENE.2017.02.145.
 62. Científicos Suizos Crean Primera Pila de Combustible Con Ácido Fórmico | Spanish.Xinhuanet.Com Available online: http://spanish.xinhuanet.com/2018-03/22/c_137055730.htm (accessed on 27 August 2022).
 63. Uso Del Ácido Fórmico En Pilas de Combustible – TRIPLENLACE Available online: <https://triplenlace.com/2019/09/11/uso-del-acido-formico-en-celulas-de-combustible/> (accessed on 27 August 2022).

64. ¿Cuáles Son Las Propiedades y Aplicaciones Del Ácido Fórmico? - Portal de Productos Del Grupo PCC Available online: <https://www.products.pcc.eu/es/blog/cuales-son-las-propiedades-y-aplicaciones-del-acido-formico/> (accessed on 27 August 2022).
65. Papageorgiou, N. The World's First Formic Acid-Based Fuel Cell.
66. The World's First Formic Acid-Based Fuel Cell - EPFL Available online: <https://actu.epfl.ch/news/the-world-s-first-formic-acid-based-fuel-cell/> (accessed on 27 August 2022).
67. Primera Unidad Viable Para Producir Electricidad a Partir de Ácido Fórmico, En Vivienda Available online: <http://www.revistavivienda.com.ar/empresas/novedades-del-mercado/primera-unidad-viable-para-producir-electricidad-a-partir-de-acido-formico> (accessed on 27 August 2022).
68. Formic Acid Fuel Cell Has Got the Power - Create Available online: <https://createdigital.org.au/formic-acid-fuel-cell/> (accessed on 27 August 2022).
69. Cui, J.; Jing, B.; Xu, X.; Wang, L.; Cheng, F.; Li, S.; Wen, Z.; Ji, S.; Sun, J. Performance of Niobium Nitride-Modified AISI316L Stainless Steel as Bipolar Plates for Direct Formic Acid Fuel Cells. *Int J Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 11830–11837, doi:10.1016/J.IJHYDENE.2017.02.145.
70. Uso Del Ácido Fórmico En Pilas de Combustible – TRIPLÉN LACE Available online: <https://triplenlace.com/2019/09/11/uso-del-acido-formico-en-celulas-de-combustible/> (accessed on 28 August 2022).
71. Şen, A.; Miranda, I.; Santos, S.; Graça, J.; Pereira, H. The Chemical Composition of Cork and Phloem in the Rhytidome of *Quercus Cerris* Bark. *Ind Crops Prod* **2010**, *31*, 417–422, doi:10.1016/J.INDCROP.2010.01.002.
72. Garrett, R.; Barros, T.G.; de Souza, M.O.; da Costa, B.M.C.; Pereira, M.M.; Miranda, L.S.M. Unveiling the Chemical Composition of Sugar Cane Biocrudes by Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry. **2015**, doi:10.1021/acs.energyfuels.5b02317.
73. Chemical Composition of Vermicompost Made from Organic Wastes through the Vermicomposting and Composting with the Addition of Fish Meal and Egg Shells Flour | Nurhidayati | The Journal of Pure and Applied Chemistry Research Available online: <https://jpacr.ub.ac.id/index.php/jpacr/article/view/309/pdf> (accessed on 7 July 2022).
74. Xiao, S.; Gao, R.; Lu, Y.; Li, J.; Sun, Q. Fabrication and Characterization of Nanofibrillated Cellulose and Its Aerogels from Natural Pine Needles.

Carbohydr Polym **2015**, 119, 202–209,
doi:10.1016/J.CARBPOL.2014.11.041.