



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

Máster en Ingeniería Industrial

MASTER EN INGENIERÍA INDUSTRIAL
ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES
UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

TRABAJO FIN DE MÁSTER

**Hidrogenación de CO₂ con aminas en medio hidrotermal usando Pd/C
como catalizador**

Autor: D. Víctor Ciordia Asenjo

Tutor: D. Ángel Martín Martínez

Tutor: Dña. Laura Quintana Gómez

Valladolid, mayo, 2022



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

Máster en Ingeniería Industrial

MASTER EN INGENIERÍA INDUSTRIAL
ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES
UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

TRABAJO FIN DE MÁSTER

**Hidrogenación de CO₂ con aminas en medio hidrotermal usando Pd/C
como catalizador**

Autor: D. Víctor Ciordia Asenjo

Tutor: D. Ángel Martín Martínez

Tutor: Dña. Laura Quintana Gómez

Valladolid, mayo, 2022

RESUMEN

Los procesos de captura y conversión de dióxido de carbono son una de las vías más prometedoras para reducir las emisiones de CO₂ y sus efectos sobre el medio ambiente. En este TFM se realizará un estudio experimental de la producción de ácido fórmico a partir de dióxido de carbono capturado en soluciones básicas de aminas, empleando catalizadores de Pd soportado sobre carbono activo. Los experimentos se realizarán en un reactor discontinuo de tanque agitado y se analizará el rendimiento de la reacción utilizando técnicas de caracterización de los efluentes líquidos (HPLC, TOC) y de los catalizadores sólidos (SEM/TEM, XRD). El producto obtenido tras la reacción ha sido principalmente ácido fórmico, logrando rendimientos superiores al 65 % con el solvente 3-amino, 75 bar de presión, 125 °C y 2 horas de reacción.

Palabras clave:

Captura de CO₂, Hidrogenación de CO₂, Hidrógeno verde, Reacciones hidrotermales, Ácido fórmico.

ABSTRACT

Carbon dioxide capture and conversion processes are one of the most promising ways to reduce CO₂ emissions and their effects on the environment. In this TFM, an experimental study of the production of formic acid from carbon dioxide captured in basic amine solutions, using Pd catalysts supported on active carbon, will be carried out. The experiments will be carried out in a batch stirred tank reactor and the performance of the reaction will be analyzed using techniques to characterize the liquid effluents (HPLC, TOC) and the solid catalysts (SEM/TEM, XRD). The product obtained after the reaction has been mainly formic acid, achieving yields greater than 65% with 3-amino solvent, 75 bar, 125 °C and 2 hours of reaction.

Keywords:

CO₂ Capture, CO₂ Hydrogenation, Green Hydrogen, Hydrothermal Reaction, Formic Acid

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
1.1. CO ₂ Y CAMBIO CLIMÁTICO	1
1.2. MEDIDAS PARA REDUCIR LA CONCENTRACIÓN DE CO ₂ EN LA ATMÓSFERA.....	2
2. OBJETIVOS	7
3. ESTADO DE LA TÉCNICA.....	9
3.1. CAPTURA CO ₂ CON AMINAS.....	9
3.2. USOS ACTUALES DEL CO ₂	11
3.3. REDUCCIÓN DEL CO ₂	12
3.3.1. <i>Reducción electroquímica</i>	12
3.3.2. <i>Fotoreducción</i>	13
3.3.3. <i>Reducción con H₂</i>	13
3.3.4. <i>Reducción hidrotermal</i>	15
3.4. ÁCIDO FÓRMICO.....	16
4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	19
4.1. MATERIALES	19
4.2. METODOLOGÍA.....	19
4.2.1. <i>Preparación de disolución de amina:</i>	19
4.2.2. <i>Hidrogenación del dióxido de carbono:</i>	20
4.3. ANÁLISIS DE MUESTRA	21
5. RESULTADOS.....	25
5.1. RENDIMIENTOS OBTENIDOS.....	25
5.2. CARACTERIZACIÓN XRD	31
5.3. CARACTERIZACIÓN SEM.....	32
6. CONCLUSIONES.....	35
6.1. RESUMEN DE RESULTADOS.....	35
6.2. LÍNEA FUTURA	35
7. BIBLIOGRAFÍA	37

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. CO₂ y cambio climático

En la naturaleza, la actividad metabólica de los organismos aeróbicos emite dióxido de carbono (CO₂). Estas emisiones son sutilmente reguladas gracias al proceso de la fotosíntesis, mediante el cual, las plantas captan ese CO₂ y lo transforman en carbohidratos gracias a la energía de la luz solar.

Sin embargo, en los últimos siglos las emisiones antropológicas, como pueden ser la combustión de combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural principalmente), la actividad industrial, transportes, cementeras, deforestación... [1] están desajustando el ciclo natural del CO₂. Como se puede observar en la *Figura 1*, los principales emisores de dióxido de carbono son el transporte y la generación de electricidad.

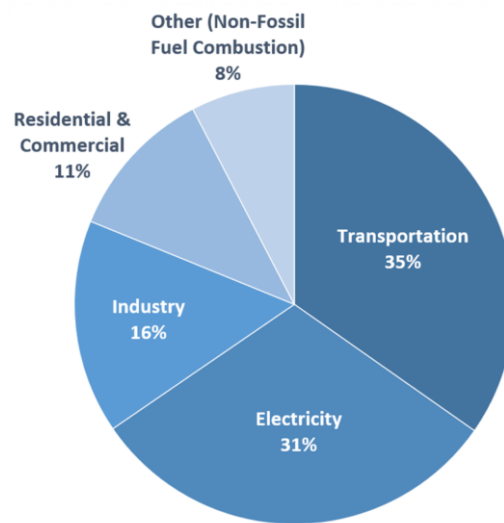


Figura 1: Emisiones mundiales de CO₂ en 2019 por sector [1].

Según el observatorio Mauna Loa (Hawai, EEUU), en noviembre de 2021, la concentración de CO₂ en el planeta era de 416 ppm [2]. Comparando estos niveles con los de la época preindustrial, donde la concentración de CO₂ rondaba los 275 ppm, hace más que destacable el aumento de emisiones desde la revolución industrial [3], [4]. A la vista de la *Figura 2*, la concentración de dióxido de carbono se ha visto fuertemente incrementada desde 1950 [4].

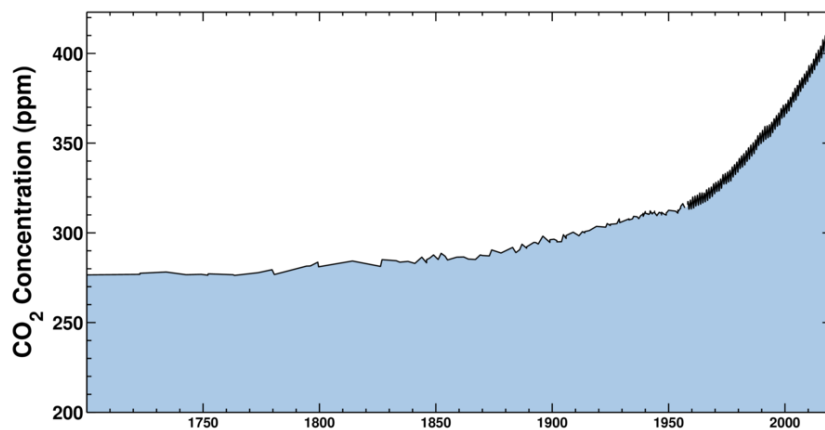


Figura 2: Concentración de CO₂ en los últimos siglos [4].

Pese a que el CO₂ no es tóxico ni nocivo, este es uno de los principales gases de efecto invernadero, ya que es capaz de absorber radiación a longitudes de onda dentro del rango de emisión de la superficie terrestre. Por ese motivo, dicha radiación ya no abandona la atmósfera, sino que es absorbida y radiada de nuevo hacia la superficie terrestre.

Como consecuencia, el cambio climático se está viendo acelerado, propiciando el deshielo de los polos y aumentando el nivel de los océanos, climas más extremos, etc. Esto ha despertado la necesidad de concienciación para mitigar las excesivas emisiones de CO₂.

Por si fuera poco, este aumento de los niveles de dióxido de carbono está generando la acidificación de los océanos. Cerca del 30% del CO₂ atmosférico se disuelve en el agua marina, dando como producto ácido carbónico (H₂CO₃). Como consecuencia, el pH del océano disminuye, siendo su biosfera la principal perjudicada [5]. Otros ecosistemas terrestres también se están viendo afectados por el aumento de la concentración del CO₂ en el aire, debido a la sensibilidad que presentan ciertas especies vegetales a estos cambios [6].

Según un informe del Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC), la temperatura del planeta en 2017 se vio aumentada en 1°C respecto a los niveles preindustriales. La tendencia prevé un aumento de 0,2°C por década [7]. Un tratado internacional, el Acuerdo de París, fue adoptado en el 2015, en la Conferencia sobre el Cambio Climático de las Naciones Unidas. Su objetivo, limitar el aumento de la temperatura del planeta en menos de 2°C respecto a niveles preindustriales.

1.2. Medidas para reducir la concentración de CO₂ en la atmósfera

El origen del CO₂ puede ser muy variado, puesto que es un producto en gran cantidad de reacciones químicas. Sin embargo, la combustión de combustibles fósiles ricos en carbono representa el 80% de las emisiones totales de gases de efecto invernadero [8]. En la *Figura 3* se muestra un esquema simplificado del ciclo del CO₂ y los principales procesos involucrados en el mismo [9].

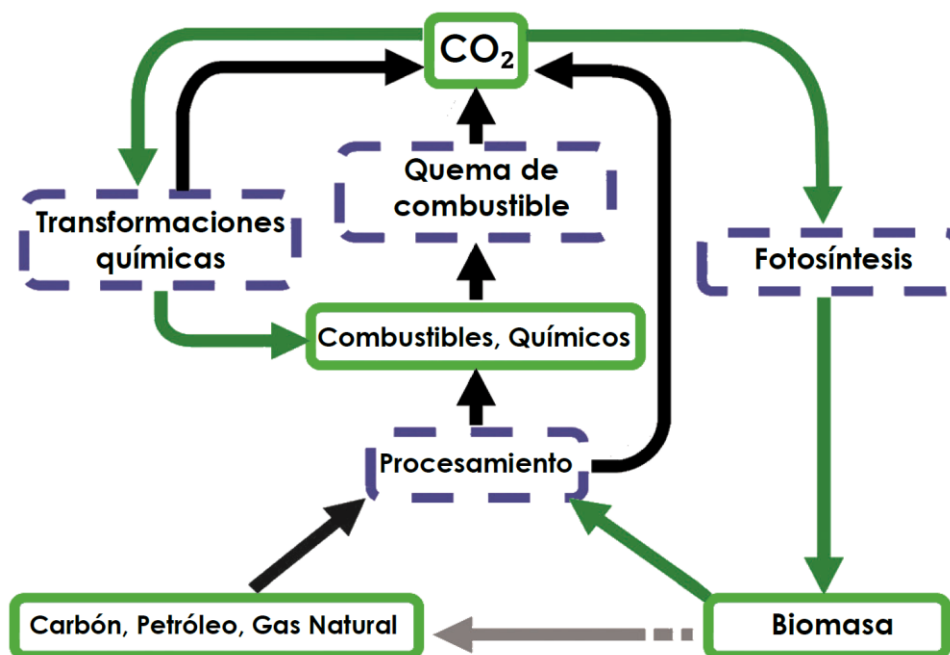


Figura 3: Ciclo del CO₂ y los procesos involucrados [9].

Puesto que el tiempo de respuesta a las medidas implantadas para combatir este aumento de emisiones de dióxido de carbono es lento, la Agencia Internacional de Energía prevé unas emisiones globales de 40 gigatoneladas de CO₂ para el 2025 [10].

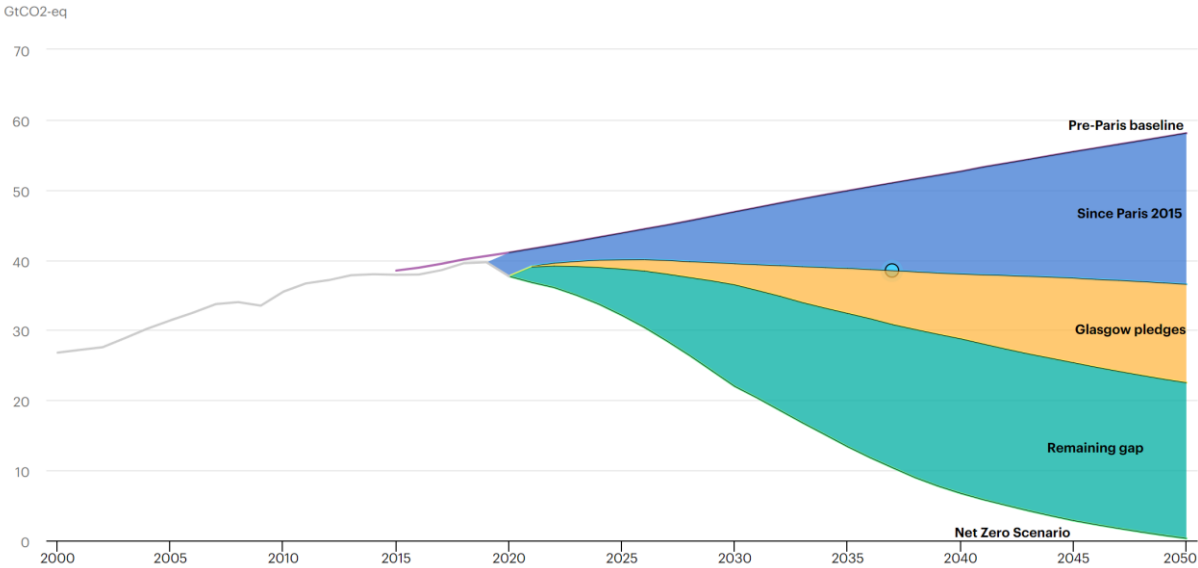


Figura 4: Previsión de emisiones de CO₂ en los próximos años [10].

Por ello, es esencial el desarrollo de tecnologías para mitigar las emisiones de CO₂. El uso de energías renovables, tales como la biomasa, la energía hidráulica, solar, eólica o geotérmica, pueden ser candidatas a sustituir a los combustibles fósiles a largo plazo. Sin embargo, tal y como se puede observar en la Figura 5, la contribución de las energías limpias en 2019 apenas representaba el 30% de la generación global de energía, siendo los combustibles fósiles los precursores del resto de la energía [11].

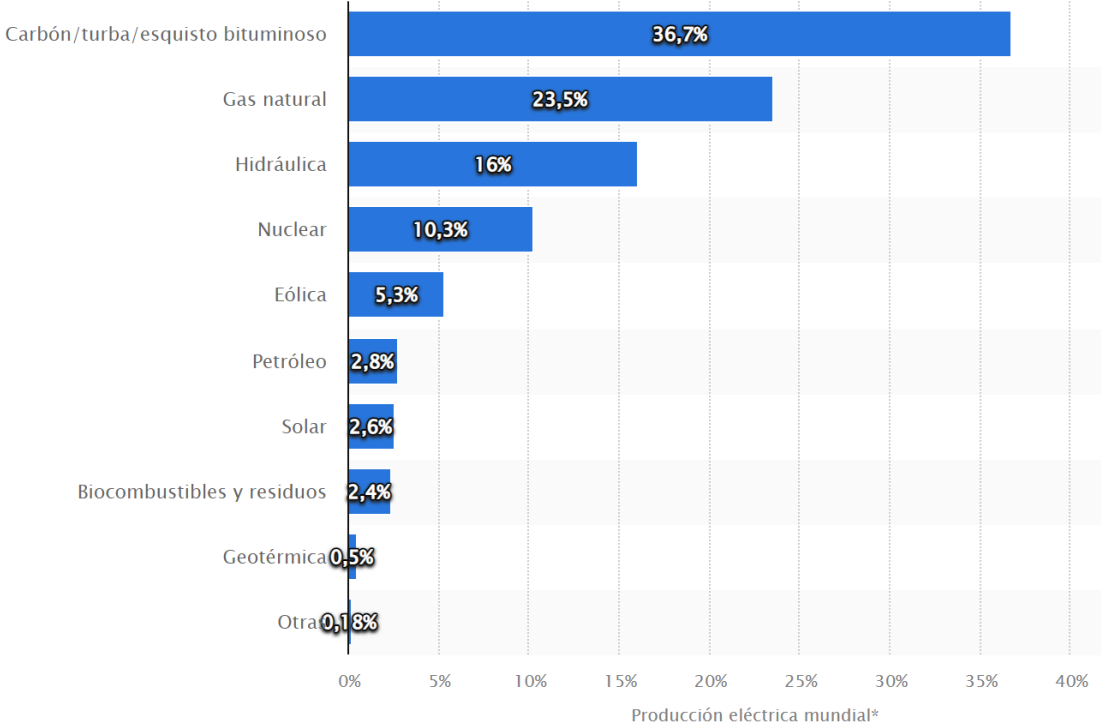


Figura 5: Distribución porcentual de la generación de electricidad en el mundo en 2019, por fuente de energía [11].

Las propias plantas de generación de electricidad son una de las principales emisoras del CO₂, representando el 25% de las emisiones globales [12]. Otro gran productor de CO₂ es la industria química, más concretamente, la producción del amoníaco, el hidrógeno, acero o cemento [13].

La Unión Europea ha lanzado el Plan SET (Strategic Energy Technology Plan), animando a usar el CO₂ como una fuente de carbono para la producción de combustibles, químicos y almacenamiento de energía. De esta forma se apunta a la consecución de un ciclo con huella de carbono nulo [14].

Una estrategia a corto plazo puede ser la captura y almacenamiento del carbono (CCS). De esta forma, se reducirían las emisiones de CO₂ mientras los combustibles fósiles sigan en uso [15]. La captura en la post combustión (PCC) es actualmente la técnica más extendida y desarrollada en cuanto a la captura de carbono se refiere, ya que puede ser acoplada en las propias centrales eléctricas [16]. Una de las principales ventajas de esta tecnología es su flexibilidad, ya que ofrece la posibilidad de apagar la planta de captura y la central puede seguir funcionando.

La absorción química basada en procesos PCC puede separar el CO₂ de corrientes gaseosas donde el dióxido de carbono esté considerablemente diluido, con eficiencias cercanas al 90% [17]. Por ejemplo, los gases emitidos por las centrales eléctricas basadas en la quema de combustibles fósiles, contienen una concentración de CO₂ de apenas el 10-15% [18], [19].

Existen diferentes técnicas de captura en la post combustión. La absorción, adsorción, separación criogénica, membranas o sistemas híbridos [20]. En este informe se profundizará en la absorción química, más concretamente, en la *sección 3.1*.

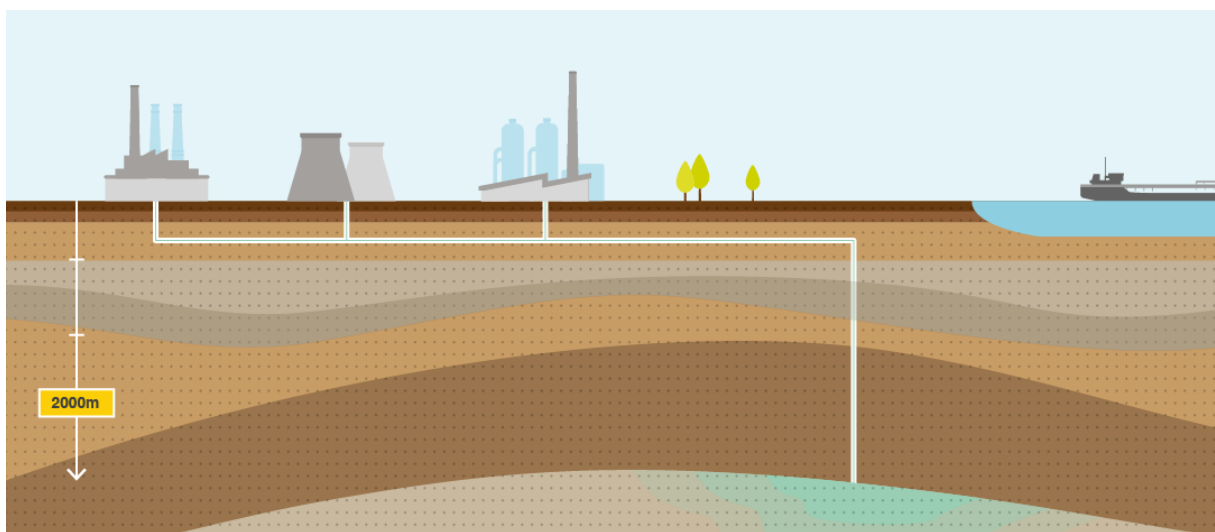


Figura 6: Esquema general del proceso de captura y almacenamiento del CO₂ [82].

Otra estrategia es la captura y utilización del carbono (CCU). En este caso, el CO₂ capturado es empleado como materia prima renovable para obtener combustibles o productos químicos de valor añadido [21], [22]. La revalorización del CO₂ puede compensar parte de la penalización energética causada por el proceso PCC [23]. En presencia de ciertos catalizadores, el CO₂ puede ser transformado en un amplio abanico de productos de valor añadido, como pueden ser el metano, ácido fórmico (AF), monóxido de carbono o hidrocarburos [24]–[27].

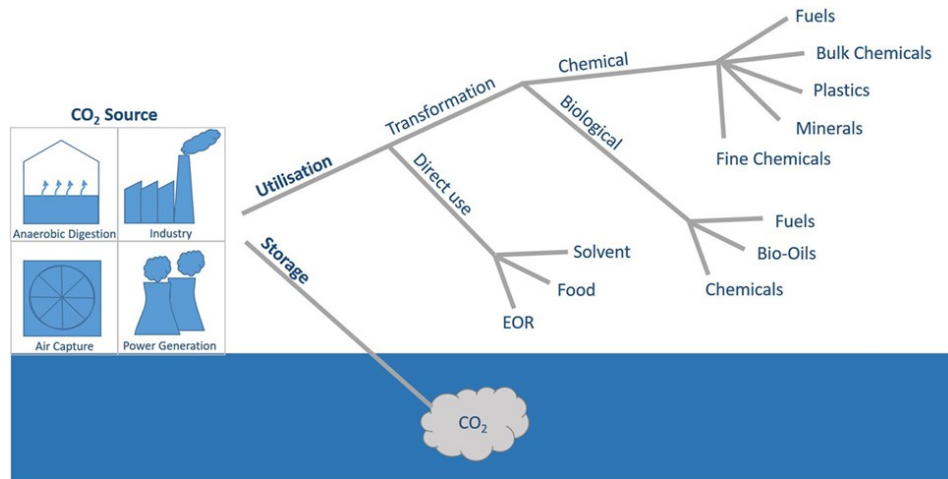


Figura 7: Posibles usos del CO₂ [22].

Sin embargo, el proceso de captura y utilización del carbono normalmente se lleva a cabo en diferentes etapas, donde el CO₂ desorbido del proceso de captura necesita ser comprimido y transportado para su posterior utilización. Esto frena el desarrollo e implementación de esta tecnología, ya que, como se mencionó anteriormente, los requerimientos energéticos para desorber y comprimir el CO₂ son muy elevados.

Es aquí donde surge el proceso integrado de la captura y conversión del CO₂ en la propia disolución, evitando las altas demandas energéticas de desorber y comprimir el CO₂ [28], [29].

Esta tecnología se puede clasificar en dos categorías principales, dependiendo del medio empleado para capturar el CO₂. Por un lado, están los solventes basados en hidróxidos alcalinos metálicos y por otro lado las aminas acuosas. Los productos obtenidos cuando se trabaja con aminas típicamente es el ácido fórmico. Este es obtenido gracias a la reducción hidrotermal al calentar la sal de formiato de amonio, logrando simultáneamente la regeneración del disolvente captador del CO₂.

Para evitar el proceso de desorber y comprimir el CO₂ para su posterior uso, desarrollar un proceso para poder utilizar el CO₂ disuelto en la amina acuosa, sin necesidad de desorción ni compresión, será la principal motivación de la línea de investigación en la que esta englobado este trabajo.

En general, se puede conseguir una reducción de los costos utilizando una infraestructura industrial existente. Esta es una de las principales motivaciones para seguir investigando sobre la utilización de los derivados del CO₂ en procesos comerciales, tratando de incorporar la nueva estrategia de reciclaje del carbono en los procesos industriales.

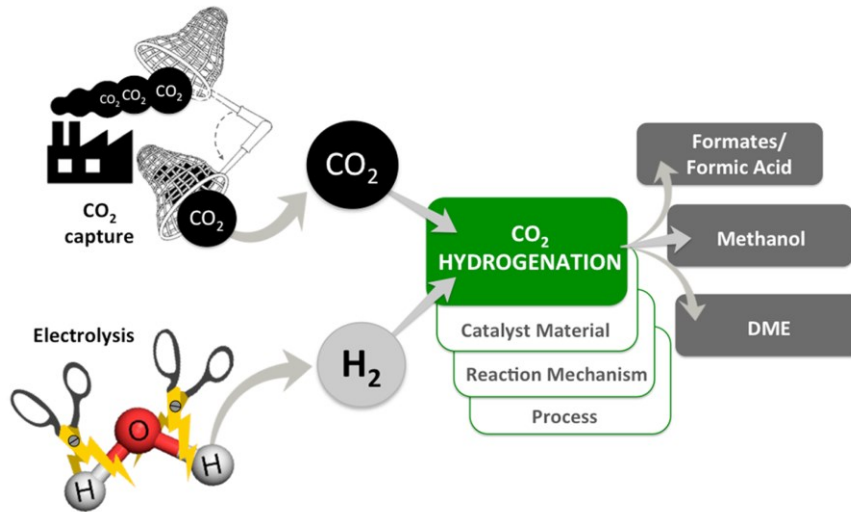


Figura 8: Esquema ilustrativo del proceso de hidrogenación del CO₂ [83].

2. OBJETIVOS

Como se mencionó en la última parte de la introducción, poder utilizar el CO₂ disuelto en la disolución absorbente sería un gran avance en el campo de la reutilización del dióxido de carbono. Por ello, se investigará el efecto de las condiciones de la reacción para la hidrogenación del CO₂, tanto de temperaturas, presiones y tiempos de reacción. A su vez, se emplearán 2-amino-2-metil-1-propanol y por otro lado 3-amino-1-propanol, determinando cuál de las dos soluciones acuosas de amina es más conveniente emplear. También se comparará el rendimiento de la reacción catalizada frente a la misma sin catalizar, deduciendo así la conveniencia o no de emplear dicho catalizador.

3. ESTADO DE LA TÉCNICA

3.1. Captura CO₂ con aminas

Como se ha mencionado anteriormente, la absorción del dióxido de carbono en soluciones de aminas es uno de los métodos más extendidos en cuanto a la captura de CO₂ se refiere. Ya desde 1996 empezó a emplearse este método en Noruega [30].

Este proceso se rige por la Ley de Henry. El dióxido de carbono es absorbido a alta presión y baja temperatura. Posteriormente es desorbido a baja presión y alta temperatura. Algunos ejemplos de procesos industriales que utilizan esta tecnología son la producción de gas natural o de hidrógeno [31].

Por lo general, un proceso de absorción consiste en una columna de absorción y otra de desorción (stripping), en el cual el absorbente es regenerado térmicamente. En la primera etapa, el gas de combustión del cual se quiere capturar el CO₂ es introducido en el lecho de absorción, a contracorriente con el absorbente del dióxido de carbono. Ahí la solución alcalina, como pueden ser hidróxidos metálicos o aminas acuosas, capturan el CO₂. Tras la absorción, el absorbente rico en CO₂ se bombea hasta una columna de desorción, para regenerarlo térmicamente. El absorbente recuperado se recircula a la columna de absorción. El CO₂ recuperado, con elevada pureza, es comprimido hasta los 50 – 100 bar para su posterior transporte y almacenaje. El proceso de absorción y desorción normalmente se hace a presión atmosférica. Las temperaturas en el absorbedor y stripper alcanzan los 40-60°C y 120-140°C, respectivamente [32]. Un esquema del proceso puede verse en la *Figura 9*.

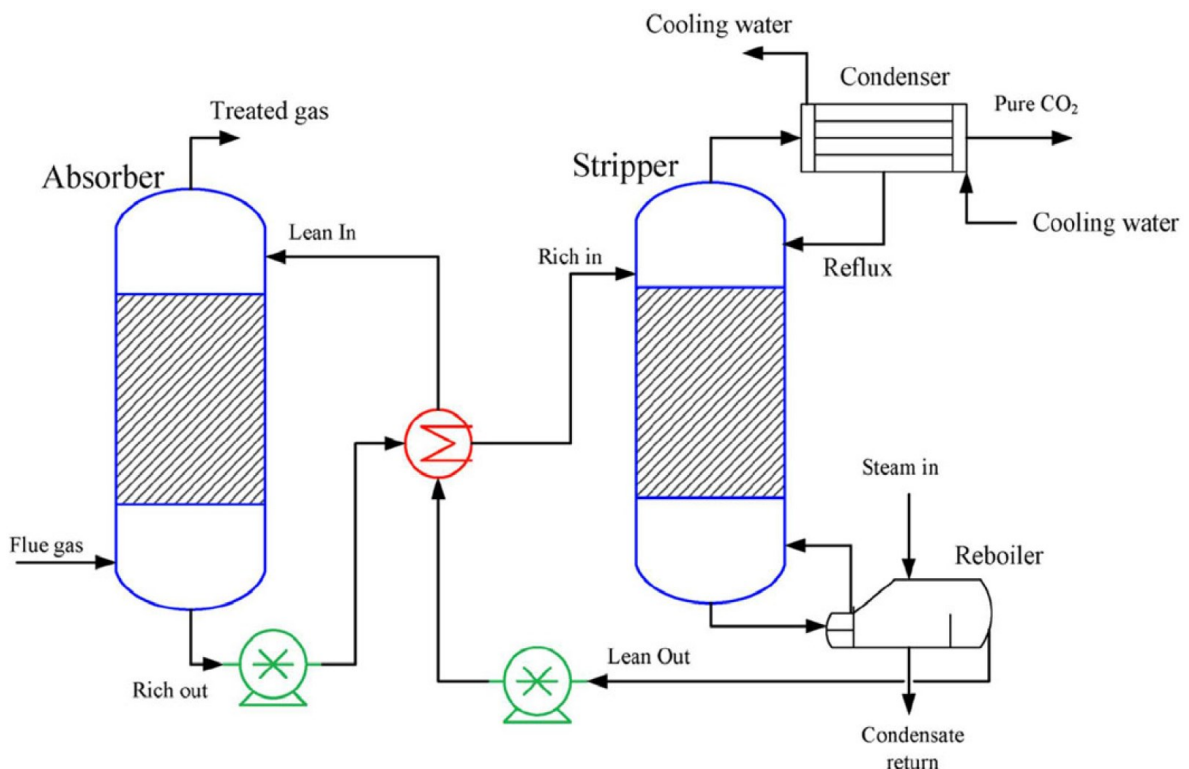


Figura 9: Diagrama de una planta de captura de CO₂ convencional [20]

A la vista de las características de este proceso, y teniendo en cuenta la baja capacidad de carga de CO₂, es evidente que uno de los principales obstáculos es el coste del inmovilizado, ya que hay que tratar unos flujos volumétricos muy elevados. Otro aspecto limitante es la cantidad de energía requerida para calentar la corriente rica en CO₂ en el proceso de desorción, para así obtener el CO₂ y regenerar la solución de amina. Además, el coste de compresión y bombeo hasta el lugar de almacenamiento hacen que la aplicación del proceso PCC ofrezca una fuerte penalización energética, es decir, gran parte de la energía generada debe ser empleada en hacer funcionar la planta de recuperación de CO₂ [33]–[35]. Otro inconveniente es la degradación de las aminas causada por el SO₂, NO₂ y O₂ presentes en los gases de combustión [36], [37]. Aproximadamente el 80% de la energía del proceso es empleada para la regeneración del solvente orgánico [38].

Las alcalonaminas son unos de los principales absorbentes utilizados en la captura del CO₂. La estructura de estas incluye aminas primarias, secundarias y terciarias. La reactividad de las aminas con el CO₂ es mayor en las primarias, y va disminuyendo en las secundarias y es aún menor en las terciarias. Por otro lado, la capacidad de carga de las aminas terciarias es de 1 mol de CO₂ por mol de amina, mientras que en las primarias y secundarias la capacidad varía entre 0,5 y 1 mol de CO₂ por mol de amina.

El dióxido de carbono reacciona con las aminas según las reacciones Ec (1) y Ec. (2), obteniendo como resultado carbamato y bicarbonato.



A la vista de las reacciones, para formar un mol de carbamato, se necesitan 2 moles de amina, tal y como se puede ver en la estequiometría de la Ec. (1). La relación estequiométrica en la Ec. (2) es de 1:1, haciendo que la producción de bicarbonato absorba el doble de CO₂ que el carbamato [39].

La reacción de las aminas primarias y secundarias con el dióxido de carbono forma un producto intermedio llamado Zwitterión, para luego formar el carbamato (Ec (1)). Las aminas terciarias forman directamente bicarbonato (Ec(2)), sin pasar por el carbamato [40].

Además de las aminas presentadas anteriormente, existen otras aminas que, debido a su geometría, presentan un efecto estérico. Un ejemplo de esta sería la 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP). Su uso es conveniente debido a que la repulsión estérica que presenta la AMP reduce la estabilidad del carbamato, haciendo que este se hidrolice formando bicarbonato, mientras que libera las moléculas de amina para que estas sigan reaccionando con el dióxido de carbono. De esta forma, mejora el punto de equilibrio, haciendo que la capacidad de carga sea próxima a 1 mol de CO₂ por mol de amina [31], [41], [42].

Adicionalmente, la temperatura de degradación de este tipo de aminas es superior a los 200°C y se necesita menor aporte de energía para regenerarlas [38]. La principal desventaja de este tipo de aminas es su elevado costo en comparación con otras aminas primarias, como la MEA.

3.2. Usos actuales del CO₂

El CO₂ ha emergido como materia prima C1, desafortunadamente, el CO₂ es una molécula cinética y termodinámicamente estable, tal y como se puede deducir de su elevada energía de enlace (806 kJ/mol). Por ello, sus usos están mucho más limitados que el del monóxido de carbono o el metanol. Las principales características de esta molécula son su gran estabilidad, su no toxicidad y su abundancia, haciéndola una materia prima renovable. Sin embargo, el uso directo del CO₂ como materia prima no está muy extendido en la industria, debido a su alta estabilidad termodinámica.

Actualmente, el uso de CO₂ como materia prima solamente tiene presencia en procesos relacionados con la síntesis de urea, la reacción de Kolbe-Schmitt para sintetizar el ácido salicílico y la producción de carbonatos inorgánicos [39], [43].

El dióxido de carbono también se emplea en la producción de bebidas carbonatadas, como conservante en la industria alimentaria, en invernaderos o el hielo seco.

Una aplicación en auge en las últimas décadas es la utilización del dióxido de carbono como fluido supercrítico. Estos son muy buenos disolventes ya que su comportamiento se asemeja al de los disolventes orgánicos. Además, su viscosidad y coeficiente de difusión son próximos a los de los gases, lo que facilita las propiedades de transporte. Su tensión superficial es nula, haciendo de los fluidos supercríticos un excelente medio para la extracción de sustancias contenidas en matrices sólidas. Induciendo variaciones en la presión y/o temperatura, se puede modificar su poder de solvatación, permitiendo así la extracción fraccionada de los solutos, junto a la recuperación completa del disolvente.

El CO₂ es el FSC más utilizado, debido a su baja temperatura crítica ($T_C=31^\circ\text{C}$) y presión crítica ($P_C=74\text{ bar}$), tal y como se puede observar en la *Figura 10*. Además, gracias a las características mencionadas anteriormente, como su no toxicidad, disponibilidad, etc, puede considerarse como un disolvente “verde”, puesto que no existe un límite de concentración máxima que lo haga tóxico o nocivo.

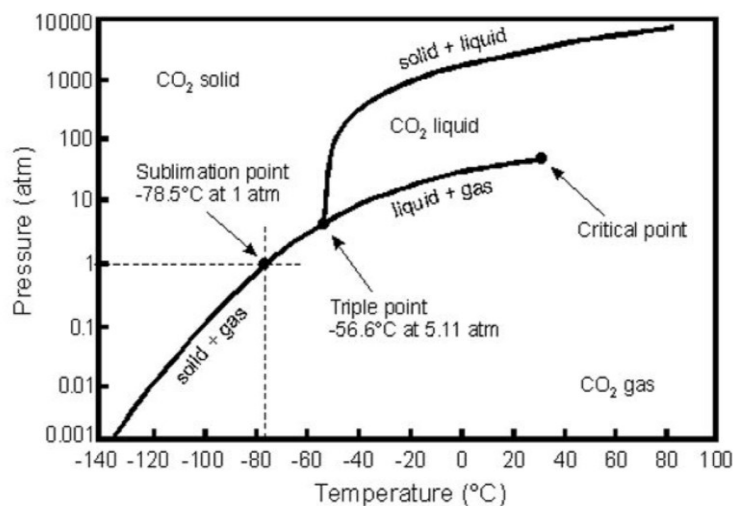


Figura 10: Diagrama de fases del CO₂

Este proceso se ha empleado a escala comercial fundamentalmente por la industria de alimentos, como puede ser el descafeinado de los granos de café y hojas de té o la extracción de sabores amargos de lúpulo. Notar que en España también se aplica a gran escala en la extracción de 2,4,6-tricloroanisól del corcho [44].

3.3. Reducción del CO₂

Como se vio en la sección anterior, el CO₂ no suele emplearse en su forma molecular como materia prima debido a su bajo nivel energético y alta estabilidad termodinámica. Para lidiar con este inconveniente, han de emplearse reactivos altamente energéticos como el hidrógeno (H₂), compuestos organometálicos o de anillos pequeños. Otra alternativa es el aporte de energía externa, bien sea en forma de luz o electricidad [45].

Actualmente, uno de los procesos más desarrollados es la producción de policarbonatos mediante la copolimerización del CO₂ con epóxidos [46].

La transformación del dióxido de carbono, C (IV) en otros químicos o combustibles requiere la reducción del carbono en una o más etapas. Estas etapas son, tal y como se muestra en la *Figura 11*: CO₂ (IV) → Ácido fórmico (II) → Formaldehído (0) → Metanol (-II) → Metano (-IV). (Los números romanos hacen referencia al estado de oxidación) [47].

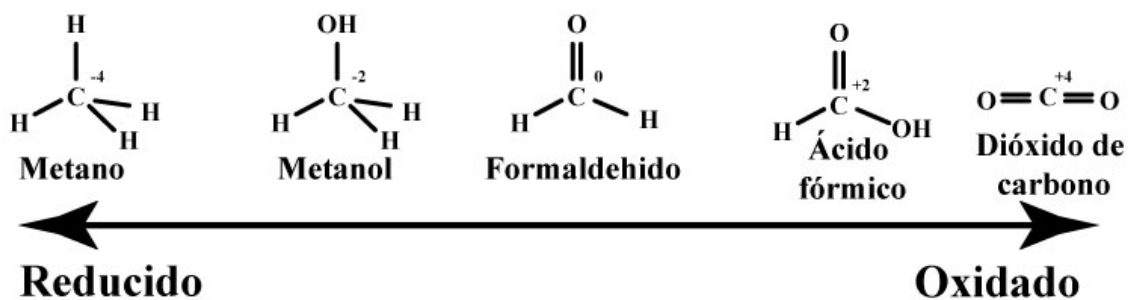


Figura 11: Estados de oxidación del CO₂.

En las últimas décadas se han investigado diversos métodos de reducción. A continuación, se expondrán los procesos más significativos para llevar a cabo dicha reducción [48]. Los productos obtenidos dependerán en gran medida del catalizador empleado y las condiciones de la reacción.

3.3.1. Reducción electroquímica

La reducción electroquímica o electrocatalítica ha sido ampliamente investigada. Al reducir el CO₂ en un proceso electroquímico, los productos obtenidos pueden variar desde monóxido de carbono (CO), metanol, metano, formatos o ácido fórmico.

Los procesos electroquímicos son reacciones redox en las cuales la energía liberada por una reacción espontánea se convierte en electricidad o la energía eléctrica se aprovecha para provocar una reacción química no espontánea.

En el caso de la reducción del CO₂, hay que aportar energía a la celda galvánica. El ánodo es el electrodo donde se lleva a cabo la oxidación y el cátodo donde se produce la reducción [49].

El inconveniente de esta tecnología es el aporte externo de energía eléctrica para llevar a cabo la electrolisis [50].

3.3.2. Fotoreducción

En la fotoreducción, el CO₂ se reduce por la acción de la luz. Como se mencionó anteriormente, el dióxido de carbono es muy estable, dificultando así la reducción fotoquímica.

Una forma de reducir el CO₂ a ácido fórmico es mediante la suspensión de polvos semiconductores fotosensitivos bajo irradiación, generalmente ultravioleta. En este proceso, el agua que pueda estar presente en el sistema se descompone, generando así H₂. Esto se traduce en posibles problemas de selectividad [50]. El principal problema que presenta esta técnica es la baja productividad, ya que la reacción es muy lenta y presenta bajos rendimientos de conversión para el CO₂.

3.3.3. Reducción con H₂

Para poder reducir el CO₂ es necesario emplear algún compuesto con gran cantidad de energía. El hidrógeno puede ser capaz de convertir el CO₂ en otras sustancias de mayor interés. Esta transformación normalmente requiere de condiciones de temperatura y presión considerables. Además, el hidrógeno deberá ser cuanto más puro mejor. También es conveniente la presencia de un catalizador que ayude con la cinética de la reacción. Por ejemplo, la obtención de ácido fórmico mediante la hidrogenación catalítica del CO₂ fue propuesta por primera vez hace ya más de un siglo [51].

No fue hasta los años 80 cuando se empezó a investigar la hidrogenación con catalizadores heterogéneos [52]–[54]. Hasta la fecha, solamente se habían utilizado catalizadores homogéneos debido a sus buenos rendimientos [55]. La principal desventaja de este tipo de catalizadores es la dificultad para separarlos de los productos obtenidos [56]. Además, estos catalizadores también promueven la descomposición del fórmico obtenido a CO₂ y H₂ durante el proceso de separación [57], [58].

Por otro lado, los catalizadores heterogéneos resuelven el problema de la separación que presentaban los catalizadores homogéneos. Además, estos catalizadores se pueden volver a emplear para futuras reacciones.

Existen diferentes tipos de catalizadores heterogéneos, según sean catalizadores másicos o soportados [59]. El uso de estos últimos es más conveniente, ya que en los catalizadores a granel hay gran parte del mismo que no se emplea durante la reacción, puesto que la catálisis es superficial. En la *sección 5.3* de este informe se pueden ver imágenes del catalizador heterogéneo empleado, paladio sobre carbono activado, obtenidas mediante un microscopio de barrido electrónico (SEM).

En los últimos años se han desarrollado procesos que permiten trabajar a temperaturas más moderadas [43]. Su et al. [60] obtuvieron un rendimiento de AF del 40% a una temperatura de 20°C y 27,5 bar de presión. El disolvente empleado fue etanol. En esas mismas condiciones, pero sustituyendo el etanol por agua, el rendimiento fue del 11,6%.

En este informe se efectuará la hidrogenación a ácido fórmico. La ecuación que rige el proceso es:



Como se puede observar, la reacción es exotérmica. El equilibrio está desplazado hacia la izquierda debido a la naturaleza de los componentes.

Cuando el producto obtenido es metanol, la reacción de hidrogenación del CO₂ se lleva a cabo de acuerdo a la siguiente ecuación:



Las condiciones a las que tiene lugar esta reacción son mucho más exigentes que las de la hidrogenación a ácido fórmico, ya que el grado de reducción del CO₂ es mayor. El producto obtenido es una de las materias primas más relevantes en la industria de la química orgánica, además de un posible combustible.

El principal inconveniente de esta reacción es el consumo de H₂ para formar agua.

Si el resultado de la hidrogenación es metano, el proceso se denomina metanación. La reacción en este caso es:



Al igual que con la hidrogenación a metanol, en la metanación también se emplea H₂ para producir agua, haciendo que este proceso no sea del todo eficiente y por ello viéndose su uso limitado.

El factor común de estos procesos de reducción es la necesidad de hidrógeno. Para obtener el hidrógeno, se emplean procesos poco sostenibles, como pueden ser el reformado y gasificación de hidrocarburos fósiles, tales como el carbón o el gas natural, haciendo que el reciclaje de CO₂ a través de su hidrogenación no sea del todo sostenible.

Sin embargo, recientemente se está haciendo un gran esfuerzo en el desarrollo de procesos para producción de “hidrógeno verde”, es decir, H₂ obtenido con emisiones de CO₂ limitadas.

Existen varias tecnologías para conseguir hidrógeno, dependiendo de si la fuente de partida es un combustible fósil o una fuente renovable se puede clasificar según la *Figura 12* [61].

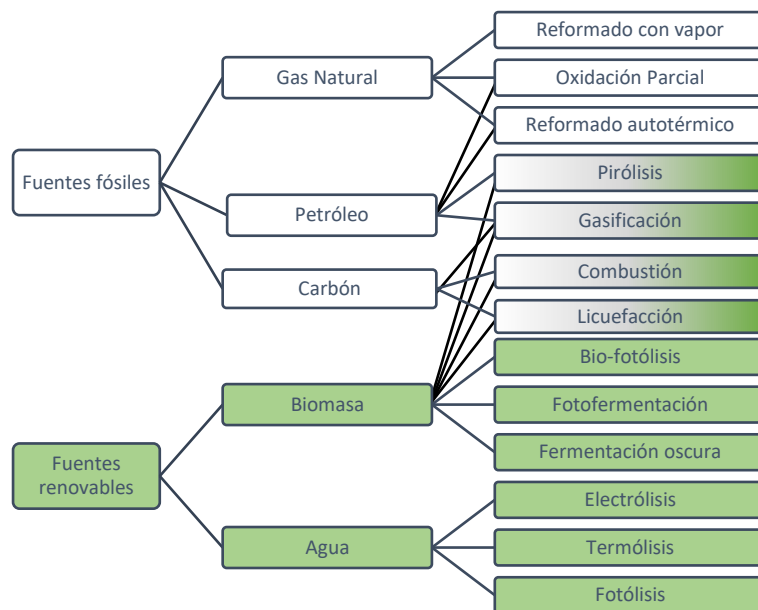


Figura 12: Clasificación de las diferentes tecnologías para la obtención del hidrógeno. [61]

El hidrógeno obtenido mediante el reformado de vapor de metano (SMR) se considera “gris”. Si adicionalmente al SMR se usa captura y almacenamiento del carbono (CSS), se denomina hidrógeno “azul”. En el caso de la pirólisis del metano el color es “turquesa” y de la obtención a través de la electrolisis del agua con membranas de electrolito de polímero es hidrógeno “verde”.

Tanto el hidrógeno gris como el verde ya tienen usos comerciales, mientras que el azul se usa en la escala industrial y el turquesa todavía se encuentra en investigación y desarrollo.

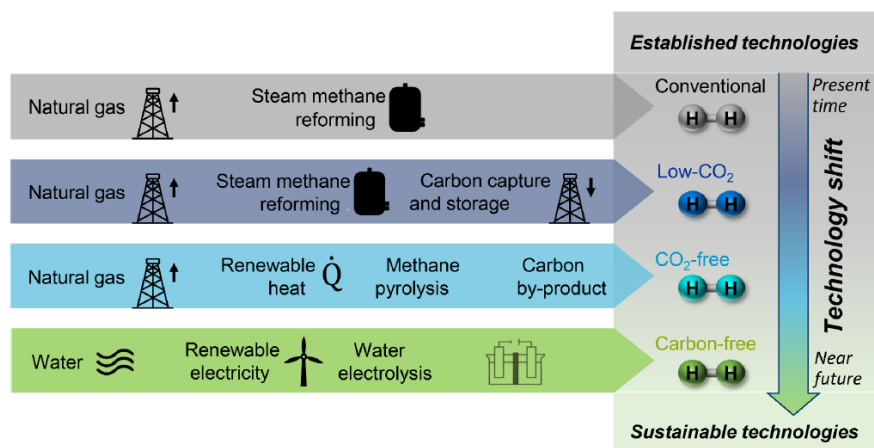


Figura 13: Diferentes colores para el hidrógeno según el proceso empleado para su formación. [61]

En el momento que se consiga obtener hidrógeno sin apenas emitir dióxido de carbono, el proceso de hidrogenación del CO₂ cobrará más sentido, poseyendo una huella de carbono casi nula.

3.3.4. Reducción hidrotermal

En condiciones hidrotermales (temperaturas superiores a 120°C), el dióxido de carbono se puede convertir en otros compuestos orgánicos de valor añadido, tales como el ácido fórmico.

En este proceso, se emplea agua a alta temperatura (*High Temperature Water, HTW*) como solvente en el que producirá la reducción. Pese a que el HTW es agua, sus propiedades son muy distintas a las del agua líquida en condiciones normales [62]. Empleando este medio de reacción, se puede conseguir reducir el CO₂ con un solvente sostenible [63]. Para llevar a cabo la reducción, se podrán utilizar metales como el Al o Zn, o compuestos orgánicos como alcoholes [64], [65]. La función de estos compuestos es reducir el H₂O en H₂, el cual posteriormente reacciona con el CO₂ para producir ácido fórmico entre otros compuestos.

Cuando el agua es calentada a temperaturas cercanas a su temperatura crítica (374°C) a una presión suficientemente alta para mantener su estado líquido (la presión crítica del agua es 221,2 bar), las propiedades físicas experimentan grandes variaciones [58]. La constante dieléctrica disminuye, la solubilidad de los gases a dichas temperaturas aumenta. El producto iónico aumenta mientras se calienta el agua (hasta los 200°C) y luego disminuye si se sigue calentando hasta condiciones supercríticas.

En comparación con otros procesos alternativos para la conversión de CO₂, la reducción hidrotermal logra rendimientos bastante atractivos en tiempos de reacción cortos (2-3h). Usando bicarbonato como precursor del carbono y Zn como reductor a una temperatura de 325°C, un rendimiento del 60% de AF se consiguió en tan solamente 10 minutos de reacción.

En tiempos superiores, se obtuvieron trazas de metano [67]. También con el aluminio como reductor se han conseguido rendimientos del 60% con una selectividad cercana al 100% [68].

Sin embargo, los procesos hidrotermales no son exclusivos de las investigaciones que se han llevado a cabo en las últimas décadas en el campo de la conversión hidrotermal de CO_2 en productos de valor añadido. También tienen lugar en entornos naturales, particularmente en los respiraderos submarinos [69], [70]. Las condiciones de estos lugares hacen que sean unos medios ideales para llevar a cabo reacciones químicas, ya que el agua a alta temperatura se mezcla con gases y minerales liberados en los respiraderos. Las mezclas pueden incluir fuentes de carbono inorgánicas, tales como carbonatos y metano.

Se piensa que estos entornos han podido tener un rol importante en el origen de la vida. En concreto, quizá haya sido aquí el lugar donde se dio el salto entre las moléculas inorgánicas u orgánicas simples, hacia las moléculas orgánicas complejas necesarias para mantener la vida [24], [71].

Es por ello de gran interés investigar estas reacciones y las posibles formas en las que producen los compuestos orgánicos complejos que pudieron estar presentes en el origen de la vida. Además, estas reacciones pueden servir como modelo para la conversión de CO_2 en productos de valor añadido.

3.4. Ácido Fórmico

De entre los diferentes productos que se pueden obtener mediante la reducción hidrotermal del CO_2 o la hidrogenación del CO_2 , la producción de ácido fórmico (AF) como líquido orgánico portador de hidrógeno puede resultar especialmente atractivo, ya que se logra la utilización del CO_2 a la vez que el almacenamiento del hidrógeno para posteriores usos [72], [73]. Destacar la posibilidad de regenerar el ácido fórmico tras la descomposición del mismo en H_2 y CO_2 . De esta manera, se logra un suministro de energía con huella de carbono reducida.

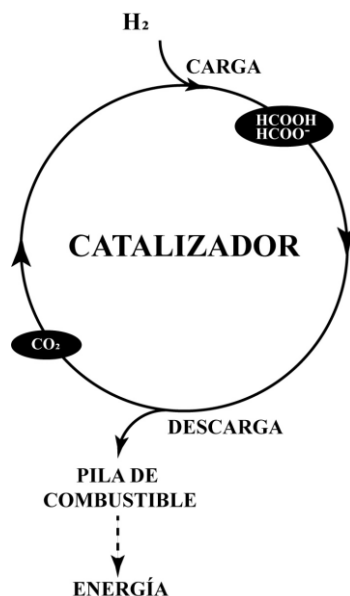


Figura 14: Ciclo catalítico para el almacenamiento de H_2 .

Los métodos de producción de ácido fórmico más extendidos en la industria incluyen la hidrólisis de formiato de metilo o formamida. Otra técnica muy utilizada es la oxidación de la biomasa [74].

El ácido fórmico presenta una baja densidad (1,22 g/mL) y elevada capacidad volumétrica en condiciones normales (53 g H₂/L). Como referencia para notar su alta capacidad volumétrica, 1 L de ácido fórmico contiene 26,5 mol de H₂, mientras que en una bombona de hidrógeno de 1 L a 220 bar contendría 9,8 mol de H₂ [75]. Esto, junto a la capacidad de liberar el H₂ en condiciones moderadas, lo convierte en un portador de H₂ en estado líquido comúnmente aceptado.

Por ello, uno de los usos más comunes del AF es alimentar las pilas de combustible de hidrógeno, utilizadas principalmente en vehículos.

También se usa en el campo de la *catálisis syngas*, donde el AF es un intermediario esencial para la síntesis de ciertos compuestos que contengan oxígeno (i.e., alcoholes, ésteres, ácidos...) [76]. Otros usuarios de este producto son la agricultura, la industria farmacéutica y la industria textil. Se utiliza como conservante, anti bactericida, insecticida y como agente descongelante [77], [78].

La demanda de AF se está viendo aumentada gracias a su muy baja toxicidad y corrosividad, haciendo su manutención muy sencilla. De acuerdo con la European Chemical Agency, el ácido fórmico es considerado un material biodegradable.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. Materiales

Los reactivos que se van a emplear son CO₂, H₂ y N₂ de la casa Linde. La pureza del hidrógeno es 5.0

El catalizador a emplear es heterogéneo. Más en concreto, paladio soportado en carbono activo al 5% en peso. El proveedor de dicho catalizador es Sigma Aldrich.

A continuación, se muestran las aminas utilizadas, también del suministrador Sigma Aldrich:

- 2-amino-2-metil-1-Propanol (95%)
 - Sinónimos: AMP, AMP 95, b-Aminoisobutyl alcohol
 - Formula lineal: (CH₃)₂C(NH₂)CH₂OH
 - CAS No.: 124-68-5
 - Peso molecular: 89.14
- 3-Amino-1-propanol (99%)
 - Sinónimos: 3-Aminopropyl alcohol
 - Formula lineal: HO(CH₂)₃NH₂
 - CAS No.: 157-87-6
 - Peso molecular: 75.11

Para hacer el análisis en el HPLC, se toma como muestra ácido fórmico al 98% del proveedor Fluka.

El agua destilada utilizada es ultrapura (MilliQ).

4.2. Metodología

4.2.1. Preparación de disolución de amina:

Se prepara una disolución de la amina. El disolvente es agua ultrapura MilliQ. La cantidad de 2-amina es 5% en peso respecto a la masa total. Para la 3-amina se utiliza 3,7% en peso. De esta forma, se consigue que la concentración de CO₂ se mantenga prácticamente constante para tiempos de carga mayores a 30-35 minutos. Esto significa que la amina ya se ha saturado y no puede captar más dióxido de carbono.

Una vez preparada la disolución, se burbujea CO₂ durante 30 minutos aproximadamente, permitiendo la absorción del CO₂ por el disolvente. El objetivo es dotar a la disolución una concentración próxima a 0,5 M. Este valor es un punto de partida, el cual ha asignado gracias a la experiencia del grupo de investigación del laboratorio.

Para ello, se vierte la solución de amina en un matraz. A su vez, en dicho matraz hay un tubo de nylon con micro perforaciones, por el cual se hace pasar al CO₂ una vez el tubo este sumergido en la amina. Para evitar que aumente la presión en el recipiente, este se conecta con el venteo, haciendo que el matraz quede a presión atmosférica.

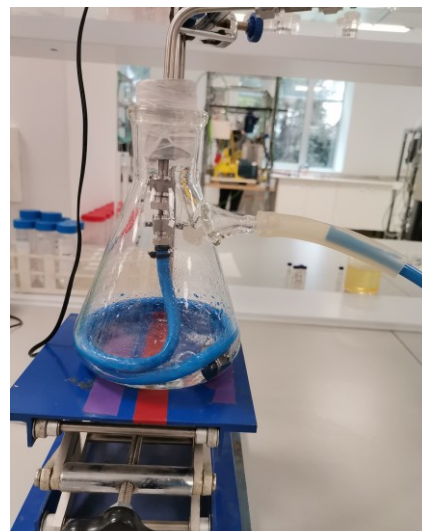


Figura 15: Carga de la amina con CO₂

4.2.2. Hidrogenación del dióxido de carbono:

A continuación, se explicará el procedimiento para llevar a cabo la reacción de hidrogenación. En la *Figura 16* se puede observar un esquema de la planta piloto de hidrogenación empleada.

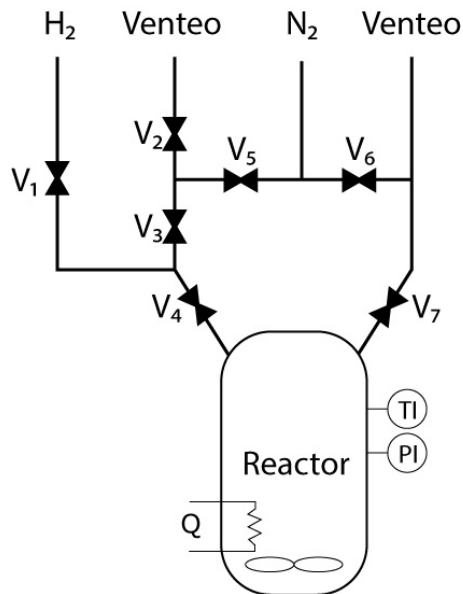


Figura 16: Esquema de la instalación de hidrogenación.

En primer lugar, puesto que será necesaria una agitación dentro del reactor, hay que introducir el imán del agitador magnético junto con un anillo metálico, para conseguir que la agitación sea lo más uniforme posible. Para el agitador empleado, se comprobó que a 700 rpm se conseguía una agitación óptima.

Se carga el catalizador, en este caso 0,05 gramos de Pd/C. A continuación, se añaden 10 mL de la dilución acuosa de la amina con CO₂. Este valor corresponde con el 40% del volumen del reactor (25 mL). En este momento, el reactor ya está cargado y puede cerrarse.

Ahora, puesto que la reacción va a tener lugar con hidrógeno, es necesario extremar las medidas de seguridad, ya que el H₂ es un gas altamente inflamable. Para evitar el contacto del hidrógeno con el comburente (oxígeno), se hace una purga con un gas inerte; En este caso, nitrógeno. De esta forma se consigue evacuar el oxígeno tanto del reactor como de los conductos de entrada y salida del mismo.

Se carga el reactor tres veces con nitrógeno hasta alcanzar los 5 bar. Para ello, todas las válvulas permanecerán cerradas, excepto la V₃, V₄ y V₅. Para despresurizar el reactor, se abre solamente la V₇. Se evitará despresurizar abruptamente, ya que puede arrastrar parte de la disolución líquida del interior del reactor.

Una vez evacuado el oxígeno con el nitrógeno, se repite la operación con el hidrógeno, reemplazando el nitrógeno existente en el sistema. Esta vez la carga se hará con las válvulas V₁ y V₄. La despresurización, por medidas de seguridad, ha de hacerse en presencia de nitrógeno, de esta forma se consigue diluir la concentración de H₂ en la corriente de salida. En este caso, las válvulas que se deben abrir son la V₆ y V₇.

Cuando ya solamente hay hidrógeno en los conductos, se carga el H_2 hasta alcanzar la presión a la que tendrá lugar la reacción. Puesto que el hidrógeno se expande muy rápido, la mejor manera de controlar la presión es mediante una válvula con medidor de presión, tal y como se puede ver en la *Figura 17*. De esta forma, la presión de la línea de alimentación al reactor, aguas arriba de la válvula V_4 , quedará fijada gracias a la válvula V_1 .



Figura 17: Válvula con indicador de presión. V_1

Antes de empezar el calentamiento, por motivos de seguridad se cierra la línea de alimentación de hidrógeno y se despresuriza la línea de entrada al reactor. Para ello, se evacúa el hidrógeno mezclado con nitrógeno por un conducto de venteo. Las válvulas abiertas para llevar a cabo esta operación son la V_2 , V_3 , V_4 y V_5 .

El tiempo de reacción empezará a correr en el momento que se pongan en marcha tanto el agitador como el calentador.

Tras finalizar el tiempo de reacción estipulado, se recupera la solución obtenida. En caso de que la reacción haya tenido lugar a temperatura elevada, se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Para acelerar el proceso de enfriamiento, se sumerge el reactor en un baño con agua fría. En el momento que se alcanzan los $20^{\circ}C$ aproximadamente, se despresuriza el reactor. Para hacerlo, se abren las válvulas V_6 y V_7 .

Posteriormente se abre el reactor y se recuperan los productos. Para ello, se filtra la muestra líquida, separando el catalizador con un filtro de $0,22 \mu m$. Por último, se prepara una muestra de los productos obtenidos en un vial de 1 mL, el cual será analizado en un cromatógrafo.

Adicionalmente, se recupera parte del catalizador, para poder analizarlo posteriormente. En este informe, las técnicas de caracterización serán mediante XRD o SEM. Más adelante, en la *sección 5.2 y 5.3* se mostrarán dichas caracterizaciones.

4.3. Análisis de muestra

En esta sección se presentarán las técnicas y equipos utilizados para determinar la concentración de la disolución de CO_2 en la amina y los productos obtenidos. Adicionalmente se expondrán dos tecnologías empleadas para analizar el catalizador sólido tras haber completado la reacción.

Previamente a ejecutar la reacción, se empleará el TOC para determinar la concentración de CO_2 en la solución de amina acuosa. Una vez finalizada la reacción, los productos se

analizarán con el HPLC, obteniendo información sobre la composición de dichos productos. Finalmente, con las técnicas de XRD y SEM se analizará el catalizador empleado tras completar la reacción.

- TOC-V_{CSH}:

Por sus siglas, Total Organic Carbon Analyzer, del fabricante Shimadzu, es un equipo capaz de medir todo tipo de compuestos orgánicos presentes en una muestra acuosa. Para ello, oxida mediante una combustión catalítica, no solamente los compuestos de bajo peso molecular, sino también los compuestos de alto peso molecular o insolubles. De esta forma, cuantifica toda sustancia orgánica presente en la muestra, independientemente de las condiciones de la misma (pH, conductividad, etc) [79].

- HPLC 717plus Autosampler:

Por sus siglas, High Performance Liquid Chromatography, de la marca Waters. Junto a ello, se emplea una columna RezexTM ROA-Organic Acid H⁺ (8%), de la marca Phenomenex y un detector IR (Waters, 2414 module). La fase móvil es 25 mM H₂SO₄ con un flujo de 0,6 mL/min. Las temperaturas de la columna y el detector son de 40°C y 30°C, respectivamente.

El rendimiento de ácido fórmico (Y_{FA}) se calcula de acuerdo a la Ec. (3):

$$Y_{FA} = \frac{C_{FA,f}}{C_{CO_2,i}} \cdot 100 \quad (3)$$

Donde C_{FA,f} es la concentración molar de ácido fórmico al final de la reacción y C_{CO₂,i} es la concentración molar inicial de la disolución de CO₂ en la amina.

Para obtener C_{FA,f} se precisa de una recta de calibrado. Para ello, se analiza un patrón de ácido fórmico, el cual se prepara empleando 2 mL de ácido fórmico al 98% en un matraz de 10 mL. Esto resulta en una concentración cercana a 0,5M.

La estrategia empleada para obtener diferentes puntos se basa en analizar distintos volúmenes de muestra. En el caso de este informe, 5 mL, 10 mL, 15 mL y 20 mL. Con el área de pico obtenida en esos cuatro puntos, se traza una recta de regresión lineal. De esta forma, cuando se analiza una muestra, se obtiene el área de pico de ácido fórmico y con la ecuación de la recta se obtiene la concentración para dicha muestra. Esta recta de calibrado ha de hacerse cada vez que se usa el equipo. En la *Figura 18* se muestra una de las rectas de calibrado que se usó para conocer la concentración del ácido fórmico en las muestras.

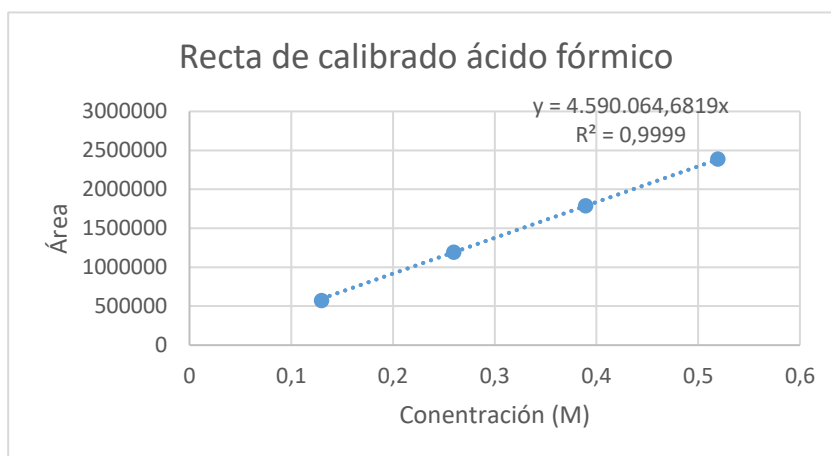


Figura 18: Recta de calibrado para el ácido fórmico.

- Análisis XRD

Los patrones XRD se registraron utilizando un difractómetro Bruker D8 Discover A25 acoplado a un detector LynxEye operando a un voltaje de 40 kV y una corriente de 30 mA. Los datos se recolectaron a temperatura ambiente en el rango de 2θ de 5 a 70° con un tamaño de paso de 0.020° utilizando radiación Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

En la sección de resultados, más concretamente en la *sección 5.2*, se muestran varios análisis XRD efectuados al catalizador tras diferentes reacciones.

- Análisis SEM

La caracterización SEM se efectuó con un microscopio electrónico de barrido ambiental (SEM). En concreto, el modelo FEI-Quanta 200FEG [80]. Las imágenes que se muestran a continuación se efectuaron con un voltaje de 5keV, con el detector ETD (Everhardt-Thornley) y una distancia de trabajo (Working Distance) de 10,5mm.

En la sección de resultados, más concretamente en la *sección 5.3*, se muestran varios análisis SEM efectuados al catalizador tras diferentes reacciones.

5. RESULTADOS

5.1. Rendimientos obtenidos

Tal y como se mencionó en la *sección 4.3*, uno de los puntos más importantes de este informe es conocer las concentraciones de ácido fórmico en el producto obtenido tras la reacción. Para ello, gracias al HPLC se ha ido obteniendo cromatogramas para cada una de las reacciones. A continuación, se comparará un cromatograma de producto obtenido mediante una reacción catalítica frente al producto obtenido sin catalizador.

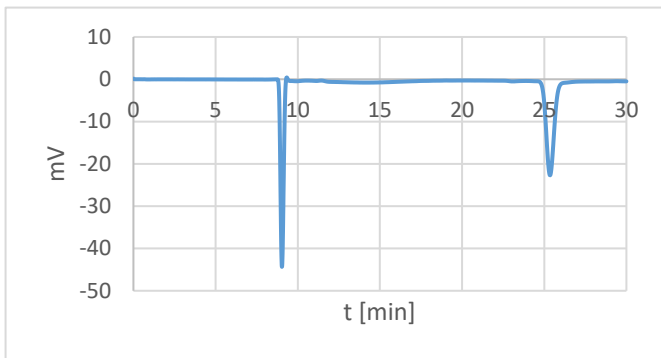


Figura 19: Cromatograma de los productos obtenidos en una reacción sin catalizar

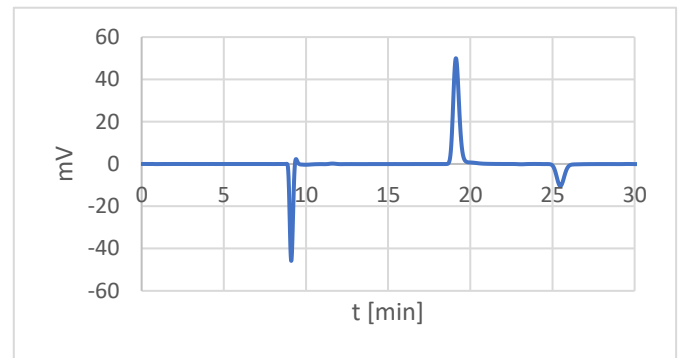


Figura 20: Cromatograma de los productos obtenidos en una reacción con catalizador

Tal y como se puede observar en las *Figura 19* y *20*, la diferencia entre la reacción catalítica y la no catalizada reside en el pico en los 18 minutos. Este es el del ácido fórmico. El pico de los 9 minutos corresponde con el agua y el de los 26 minutos con el bicarbonato.

Otro punto de partida importante es conocer la solubilidad del hidrógeno en el agua. Para ello, se cargó el reactor con agua MilliQ y se siguió el procedimiento de carga explicado en la *sección 4.2.2*. Se monitoreó la evolución de la presión y la temperatura durante dos horas. La presión inicial fue de 75 bar y el set point de la temperatura 125 °C. Los resultados se muestran en las *Figura 21* y *22*.

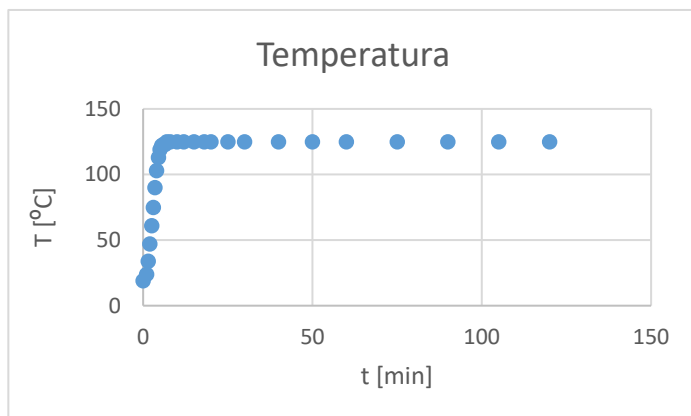


Figura 21: Evolución de la temperatura en condiciones de reacción.

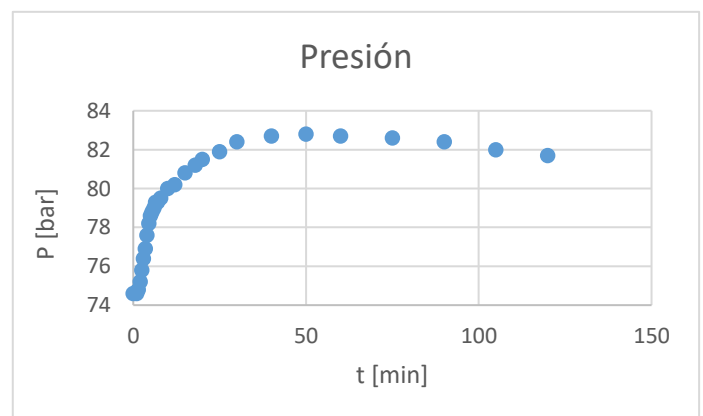


Figura 22: Evolución de la presión en condiciones de reacción.

El aumento inicial de la presión es consecuencia del aumento de la temperatura. Una vez se alcanza la temperatura de 125°C, la presión sigue subiendo hasta estabilizarse cerca de los 80 bar. Conocidos estos datos, se acude a datos bibliográficos (*Tabla 1*, [81]). Interpolando, se obtiene que la solubilidad del hidrógeno en la disolución acuosa para dichas condiciones es de 1,34 cm³/g.

Tabla 1: Valores teóricos de la concentración de hidrógeno en agua, en cm³/g [81].

P _{vg} , MPa	T, °C								
	0	50	100	150	200	250	300	350	370
0,1	0,0212	0,0127							
0,5	0,106	0,0789	0,0645						
1,0	0,213	0,156	0,148	0,104					
2,5	0,537	0,408	0,393	0,421	0,270				
5,0	1,069	0,814	0,810	0,942	0,982	0,401			
10	2,136	1,629	1,638	1,993	2,414	2,594	1,090		
15	3,171	2,417	2,441	3,042	3,825	4,735	4,805		
20	4,190	3,209	3,247	4,074	5,247	6,850	8,443	5,721	
30	6,172	4,726	4,826	6,145	8,235	11,097	15,426	19,231	18,157
40	8,055	6,214	6,367	8,232	10,993	15,398	22,255	33,383	36,744
50	9,839	7,640	7,857	10,313	13,826	19,877	30,565	50,218	62,031

En la *Tabla 2* y *Tabla 3*, se resumen los resultados obtenidos en las reacciones ejecutadas. En la *sección 4.2.2* se pueden ver el resto de condiciones que no vienen especificadas en las tablas y por ello se mantienen constantes para todos los experimentos.

Tabla 2: Rendimientos obtenidos para diferentes condiciones de reacción con 2-amino.

En la primera columna se enumeran las reacciones, las tres siguientes columnas determinan las condiciones de la reacción.

La cuarta columna es el rendimiento obtenido para el ácido fórmico.

La penúltima columna es la desviación estándar (entre dos reacciones con las mismas condiciones)

La última columna es la conversión, suponiendo que solamente están involucrados el ácido fórmico y el bicarbonato.

Reacción 2A	P [bar]	T [°C]	t [min]	Rendimiento 2A	σ_d 2A	χ 2A
1	25	70	60	30,91%	0,62%	19,15
2	25	70	120	40,80%	5,08%	24,79
3	25	100	60	38,36%	2,08%	30,63
4	25	100	120	50,40%	4,01%	38,95
5	25	125	60	38,51%	0,39%	34,14
6	25	125	120	49,89%	0,48%	43,43
7	35	70	60	29,97%	6,74%	11,99
8	35	70	120	46,59%	2,08%	28,97
9	35	100	60	41,08%	0,24%	27,15
10	35	100	120	37,67%	2,08%	38,93
11	35	125	60	40,09%	2,40%	33,43
12	35	125	120	63,48%	1,29%	58,39
13	75	70	60	42,04%	3,04%	34,89
14	75	70	120	49,62%	0,74%	46,98
15	75	100	60	44,10%	6,72%	38,57
16	75	100	120	56,82%	1,13%	54,85
17	75	125	60	57,71%	5,12%	55,22
18	75	125	120	62,99%	3,30%	60,04

Tabla 3: Rendimientos obtenidos para diferentes condiciones de reacción con 3-amino.
En la primera columna se enumeran las reacciones, las tres siguientes columnas determinan las condiciones de la reacción.
La cuarta columna es el rendimiento obtenido para el ácido fórmico.
La penúltima columna es la desviación estándar (entre dos reacciones con las mismas condiciones)
La última columna es la conversión, suponiendo que solamente están involucrados el ácido fórmico y el bicarbonato.

Reacción 3A	P [bar]	T [°C]	t [min]	Rendimiento 3A	σ_d 3A	χ 3A
● 1'	25	70	60	46,23%	1,56%	29,51
● 2'	25	70	120	59,72%	3,45%	51,13
● 3'	25	100	60	43,56%	4,11%	42,02
● 4'	25	100	120	50,78%	3,34%	40,67
● 5'	25	125	60	40,57%	4,49%	36,53
● 6'	25	125	120	61,53%	3,67%	55,04
● 7'	35	70	60	42,91%	1,46%	37,29
● 8'	35	70	120	56,51%	0,23%	50,63
● 9'	35	100	60	58,68%	0,33%	51,52
● 10'	35	100	120	59,74%	4,23%	58,06
● 11'	35	125	60	48,06%	4,58%	47,68
● 12'	35	125	120	56,55%	3,96%	54,17
● 13'	75	70	60	55,43%	2,46%	50,66
● 14'	75	70	120	60,38%	4,32%	56,91
● 15'	75	100	60	41,45%	6,13%	40,34
● 16'	75	100	120	59,09%	4,88%	58,75
● 17'	75	125	60	59,37%	0,18%	54,98
● 18'	75	125	120	67,81%	3,78%	65,14

Hay ciertas condiciones de reacción en las que la repetitividad no fue del todo buena, resultando en unas desviaciones estándar (σ_d) mayores del 7%. Para obtener unos resultados más significativos, se repitieron dichos experimentos, rechazando posteriormente aquel rendimiento más dispar entre las mismas condiciones.

Los rendimientos y conversiones mostradas en la tabla son la media aritmética de las dos reacciones más similares a igualdad de condiciones.

Para facilitar la comprensión de las *Tabla 2* y *Tabla 3*, se han graficado los rendimientos obtenidos, fijando cada una de las temperaturas de trabajo.

Rendimientos a 70 °C

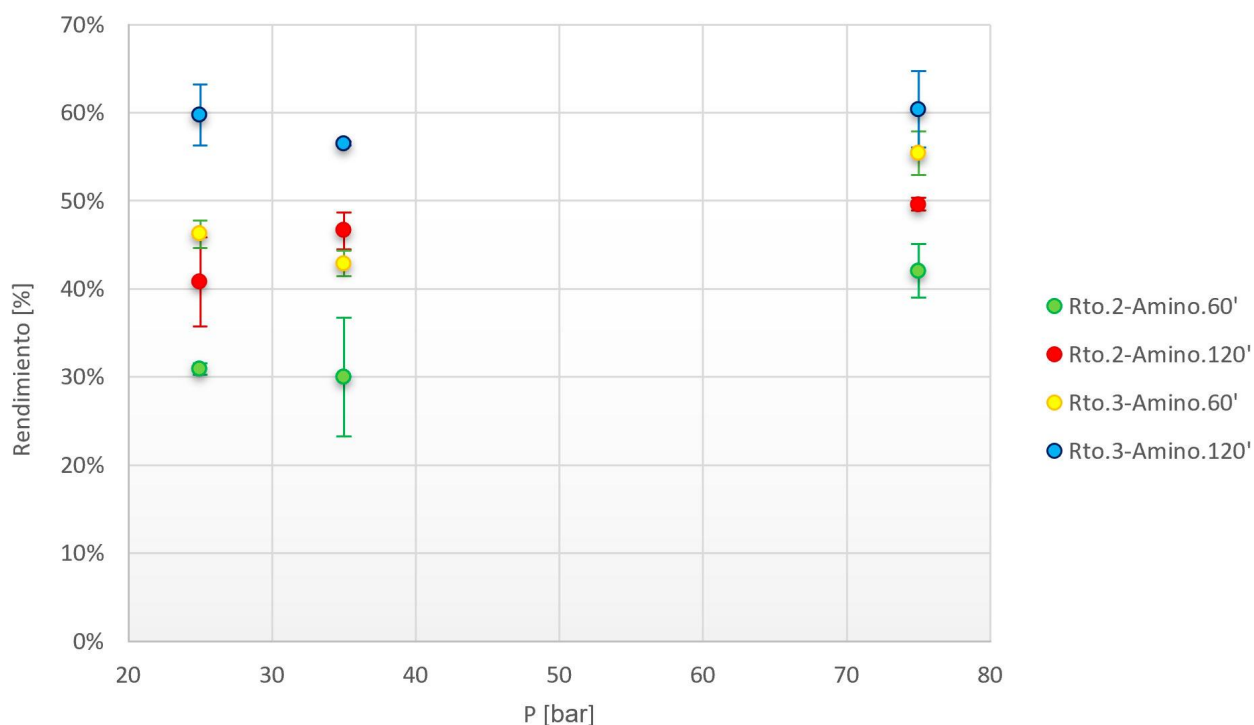


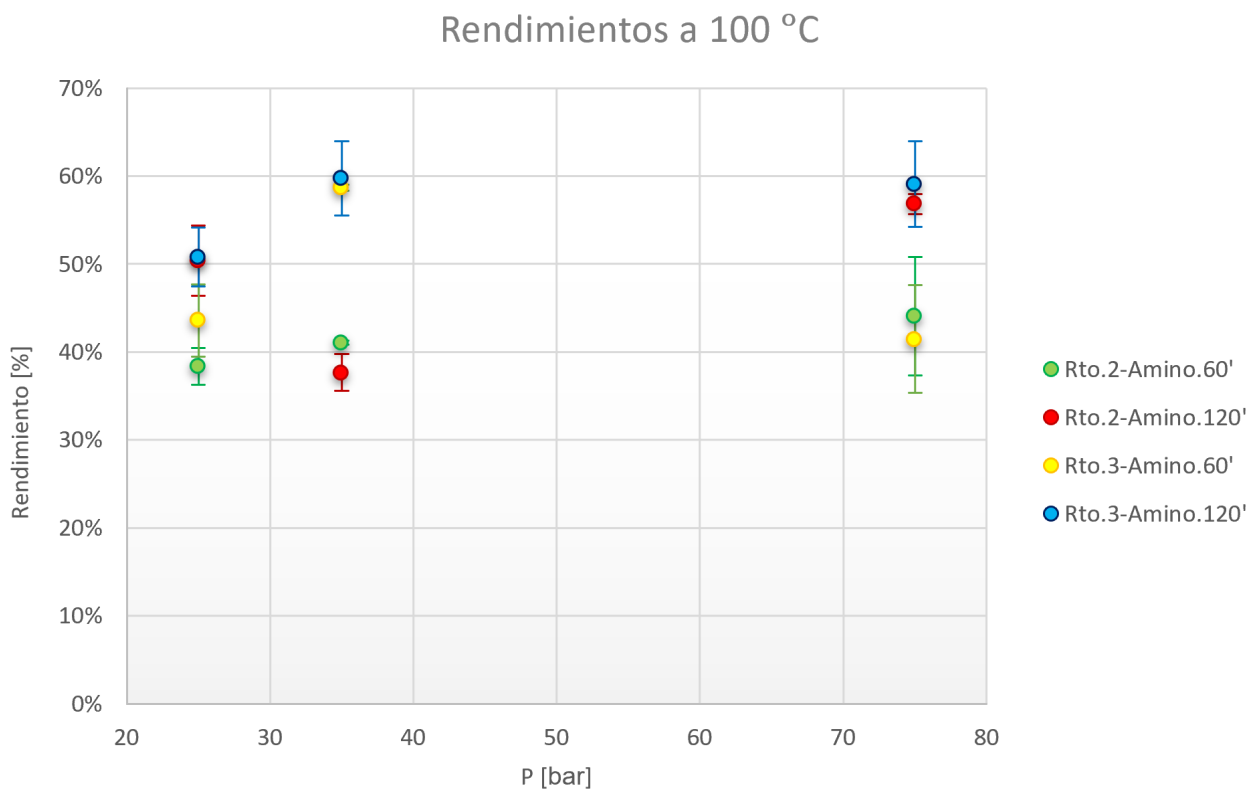
Figura 23: Rendimiento de AF a 70°C para diferentes presiones.

Condiciones de reacción: Reactor de 25mL, 10mL de solución acuosa de amina 0,5M, 0,05g de catalizador Pd/C y agitación magnética a 700rpm.

Tal y como se puede observar en la *Figura 23*, cuando se trabaja a 70 °C, ambas disoluciones presentan mejores rendimientos cuando el tiempo de reacción es de 2 horas. La disolución de 3-amino presenta el rendimiento más elevado para un tiempo de reacción de 2 horas, estando este próximo al 60%. Notar que, a 25 y 75 bar, el rendimiento de la 3-amino en 1 hora supera el de la 2-amino en 2 horas.

Por otro lado, el rendimiento de la 2-amino a 1 hora apenas varía entre los 25 y 35 bar, pero mejora en un 10% para una presión de 75 bar.

La mejoría del rendimiento a alta presión es más destacable cuando se trabaja en reacciones de 1 hora.



*Figura 24: Rendimiento de AF a 100°C para diferentes presiones.
Condiciones de reacción: Reactor de 25mL, 10mL de solución acuosa de amina 0,5M, 0,05g de catalizador Pd/C y agitación magnética a 700rpm.*

La *Figura 24* muestra los rendimientos cuando la temperatura de reacción es de 100 °C. Trabajando a esta temperatura, el comportamiento de la solución 3-amino en un tiempo de 2 horas es muy similar al obtenido para una temperatura de 70 °C.

La mayor diferencia reside en la mejora del rendimiento de la solución 3-amino en 1 hora de reacción, el cual tiene un punto óptimo en la zona de 35 bar, siendo este similar al de 2 horas (60%).

A 25 bar, el rendimiento para 2 horas de reacción es similar independientemente del solvente utilizado (50%). Sucede parecido a 75 bar, pero esta vez el rendimiento aumenta hasta el 60%.

El valor del rendimiento para la 2-amino a 35 bar en 2 horas (punto rojo) necesitaría ser revisado, ya que es un comportamiento anómalo. Como se explicó anteriormente, el equilibrio se desplaza hacia el fórmico al amentar la presión, sin embargo, en este caso la reacción a 25 bar esta ofreciendo un rendimiento bastante más elevado que a 35 bar (50 % y 40 % respectivamente).

Rendimientos a 125 °C

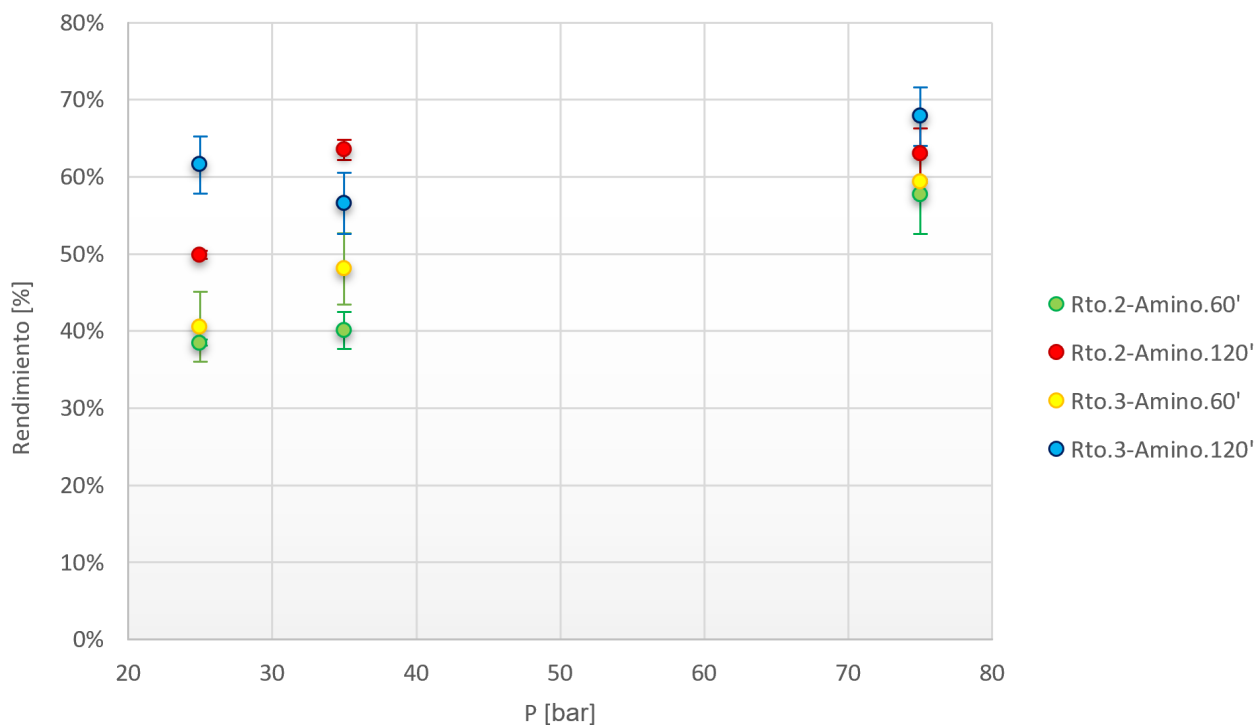


Figura 25: Rendimiento de AF a 125°C para diferentes presiones.
Condiciones de reacción: Reactor de 25mL, 10mL de solución acuosa de amina 0,5M, 0,05g de catalizador Pd/C y agitación magnética a 700rpm.

La Figura 25 muestra los rendimientos cuando la temperatura de reacción es de 125 °C. EN este caso, los rendimientos de las reacciones a 2 horas es mejor que los de 1 hora. Sin embargo, a 75 bar ambas aminas entregan resultados similares, sin importar que el tiempo de reacción sea 2 horas o 1 hora.

El comportamiento de la solución 2-amino para 2 horas de reacción se mantiene constante entre 35 bar y 75 bar. Para este caso, sería interesante analizar el comportamiento a 50 bar de presión, para saber si existe un óptimo por encima del 63%

Similarmente a los casos anteriores, la 3-amino en 2 horas de reacción es la solución que mejores rendimientos entrega.

5.2. Caracterización XRD

En esta sección se pueden observar diferentes análisis XRD efectuados al catalizador Pd/C tras sus correspondientes reacciones. Se escogieron las reacciones que ofrecieron mejores rendimientos. También se analizó el catalizador antes de reaccionar, para disponer de una referencia.

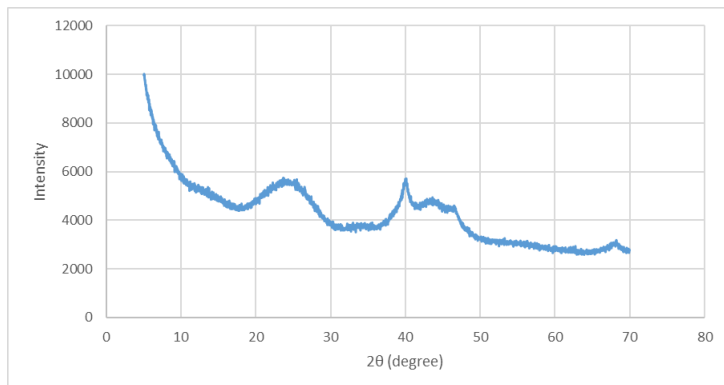


Figura 26: Análisis XRD del Pd/C sin reaccionar.

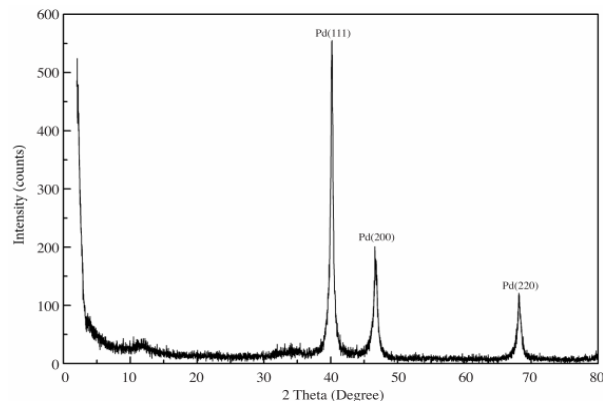


Figura 27: Patrón XRD del paladio [84].

Como era de esperar, en la *Figura 26* los picos no están muy bien definidos, ya que el carbono, al ser una molécula amorfa, genera mucho ruido en el análisis. Por otro lado, la cristalinidad del paladio genera unos picos característicos a los 40°, 47° y 68°, tal y como se puede observar en la *Figura 27*. El pico en los 25° es debido al carbono.

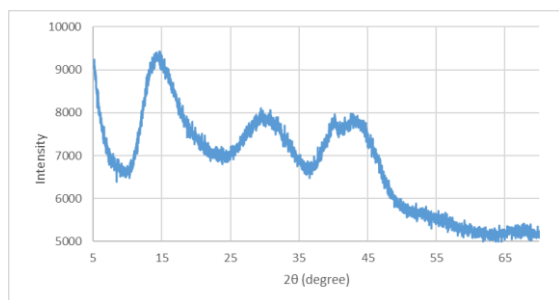


Figura 28: Análisis XRD del Pd/C en la reacción 3-amino, 35bar, 125°C, 2h

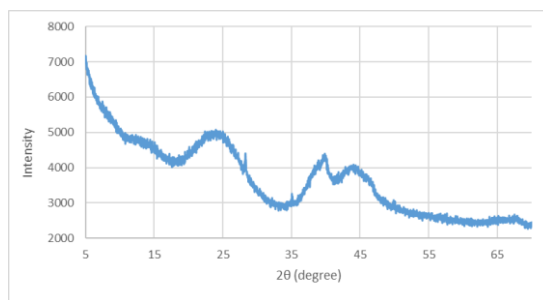


Figura 29: Análisis XRD del Pd/C en la reacción 2-amino, 35bar, 125°C, 2h

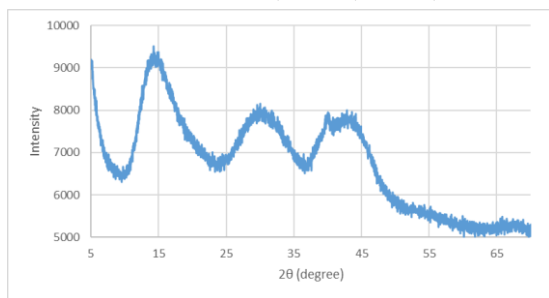


Figura 30: Análisis XRD del Pd/C en la reacción 3-amino, 75bar, 125°C, 2h

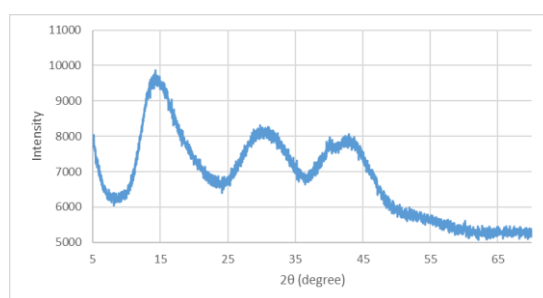


Figura 31: Análisis XRD del Pd/C en la reacción 2-amino, 75bar, 125°C, 2h

Comparando el patrón de catalizador (*Figura 26*) con el Pd/C tras las reacciones (*Figura 28, 29, 30 y 31*), se puede apreciar como el pico del carbono se ha visto desplazado de los 25° a los 30°. Además, ha aparecido un nuevo pico en los 15°; Este puede estar asociado al hidruro de paladio.

5.3. Caracterización SEM

En esta sección se pueden observar diferentes imágenes obtenidas mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM). Estas fueron efectuadas al catalizador Pd/C tras sus correspondientes reacciones. Se escogieron las mismas reacciones que para el análisis XRD.

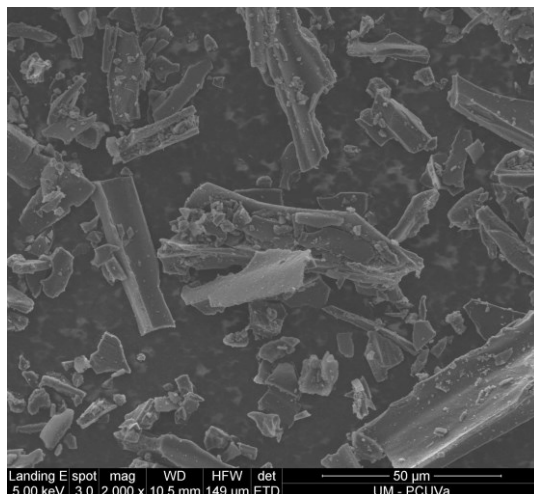


Figura 32: Patrón del catalizador Pd/C sin reaccionar

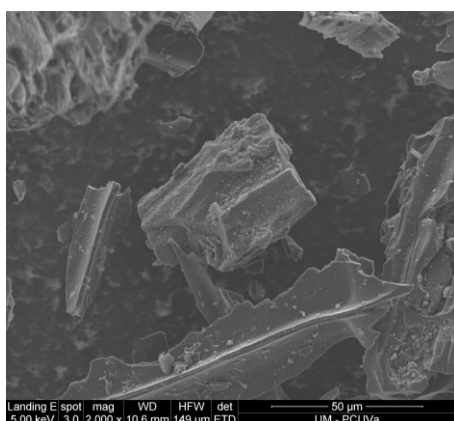


Figura 33: Catalizador tras la reacción 3-amino a 35 bar, 125 °C y 2 horas

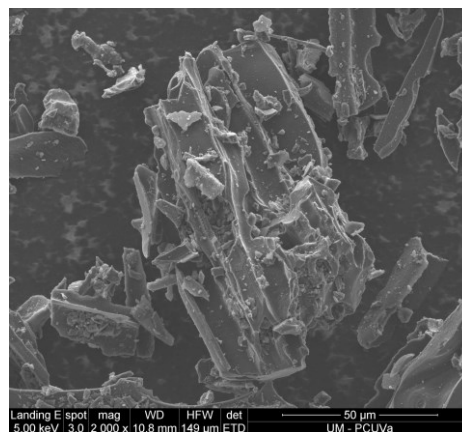


Figura 34: Catalizador tras la reacción 2-amino a 35 bar, 125 °C y 2 horas

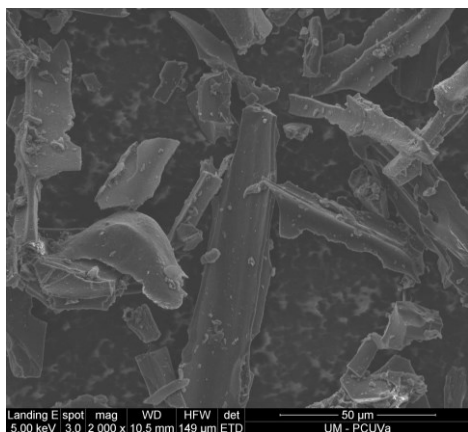


Figura 35: Catalizador tras la reacción 3-amino a 75 bar, 125 °C, 2 horas

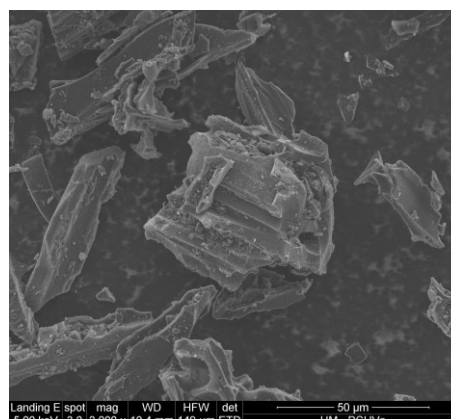


Figura 36: Catalizador tras la reacción 2-amino a 75 bar, 125 °C y 2 horas

A la vista de las *Figura 32,33,34,35 y 36*, se pueden observar claramente las estructuras que forma el carbono. Sin embargo, el paladio no es identificable en las imágenes, quizá debido a su baja concentración en el catalizador. Para verlo habría que utilizar otra técnica con mapeo de los metales. Otra posible causa es el tamaño del paladio, cuyas partículas tendrán un orden de magnitud de 100 nm aproximadamente. Seguramente el paladio estará por dentro de los poros de las partículas de carbono.

Se efectuó un análisis EDS en los patrones analizados y solamente se obtuvo carbono y oxígeno, como muestra la *Figura 37*.

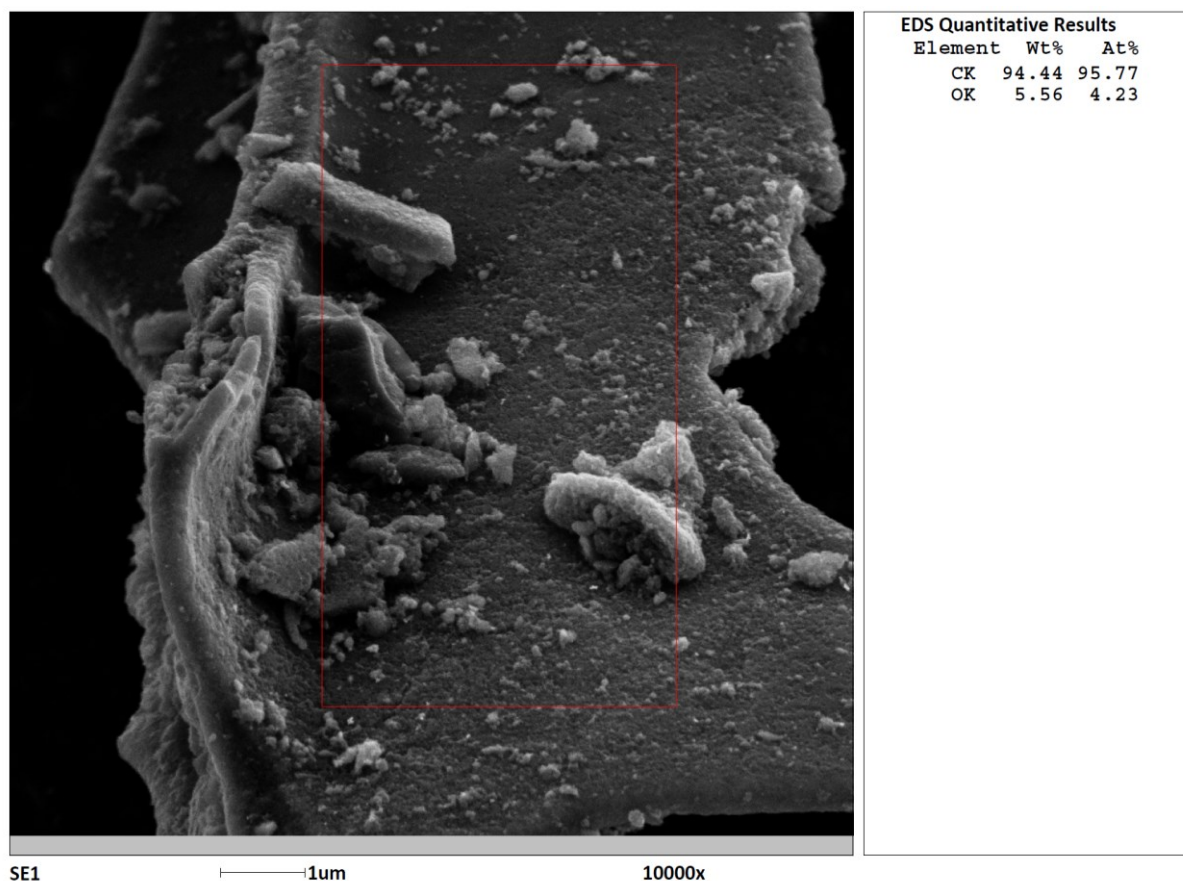


Figura 37: Análisis EDS efectuado a una muestra del catalizador Pd/C

Comparando la imagen del patrón de catalizador (*Figura 32*) con las otras en las que el catalizador ya se había empleado para llevar a cabo una reacción, no se aprecian grandes diferencias en la estructura del mismo. Esto significa que el catalizador no se saturó, podría ser empleado de nuevo para efectuar otra reacción.

Tampoco hay diferencias significativas entre el catalizador empleado con la 2-amino (*Figura 34 y 33*) y el utilizado con la 3-amino (*Figura 33 y 32*).

6. CONCLUSIONES

6.1. Resumen de resultados

Tras haber analizado el comportamiento de los 2 solventes propuestos (2-amino y 3-amino), en diferentes condiciones de reacción, tanto de temperatura como de presión, se puede concluir que el mejor rendimiento lo entrega la 3-amino en 2 horas de reacción. En concreto, la reacción 18' entrega un rendimiento de 67,81 %.

También hay que destacar una mejoría general de los rendimientos cuando la presión era más elevada. Esto puede ser debido al aumento de la solubilidad del hidrógeno en la solución acuosa empleada. De esta forma se mejora el contacto entre las fases y por ello el equilibrio se ve desplazado hacia la zona del ácido fórmico.

Otro punto importante a destacar es la no saturación del catalizador empleado. Esto significa que se podría seguir empleando durante varias reacciones más.

6.2. Línea futura

A la vista de lo anteriormente expuesto, uno de los principales retos a los que habrá que enfrentarse es el desarrollo de una tecnología capaz de imitar las reacciones discontinuas llevadas a cabo en este informe, pero de forma continua o semicontinua.

Una mejora importante sería optimizar el proceso de carga de la amina con CO₂. Por un lado, el CO₂, al expandirse en el manorreductor, esta se congela y termina obstruyéndose. Una solución puede ser albergar el manorreductor en una cámara calefactada. Además, añadiendo un medidor de flujo a la salida de la válvula, se controlaría mejor las condiciones de carga de la amina, obteniendo así concentraciones más uniformes a lo largo del tiempo.

Por otro lado, en vista a los resultados obtenidos, se puede observar una desviación estándar bastante elevada en ciertas reacciones. Esto puede ser debido a una agitación no uniforme, la cual agita mejor en ciertas ocasiones. Como consecuencia, sustituir la agitación magnética por otra tecnología, como pueden ser unas palas internas acopladas a la parte superior del reactor, ayudaría a obtener resultados más homogéneos.

Interesaría seguir optimizando los parámetros en la reacción. Por ejemplo, aumentar la concentración de CO₂ disuelto en la amina acuosa, probar otros catalizadores o aumentar la cantidad del catalizador actual (Pd/C). Puesto que los tiempos de reacción han sido bastante similares, quizá probar a hacer reacciones más largas, etc.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] “Overview of Greenhouse Gases | US EPA.” <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases#carbon-dioxide> (accessed Feb. 24, 2022).
- [2] N. G. M. L. US Department of Commerce, “Global Monitoring Laboratory - Carbon Cycle Greenhouse Gases”, Accessed: Feb. 16, 2022. [Online]. Available: <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>
- [3] “CO2 Levels: Current & Historic Atmospheric Carbon Dioxide / Global Temperature Graph & Widget.” <https://www.co2levels.org/#sources> (accessed Feb. 21, 2022).
- [4] “Monthly CO2.” <https://www.co2.earth/monthly-co2> (accessed Feb. 24, 2022).
- [5] W. J. Cai *et al.*, “Decrease in the CO₂ uptake capacity in an ice-free Arctic Ocean basin,” *Science (1979)*, vol. 329, no. 5991, pp. 556–559, Jul. 2010, doi: 10.1126/SCIENCE.1189338/SUPPL_FILE/CAI.SOM.PDF.
- [6] M. He, Y. Sun, and B. Han, “Green Carbon Science: Scientific Basis for Integrating Carbon Resource Processing, Utilization, and Recycling,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, no. 37, pp. 9620–9633, Sep. 2013, doi: 10.1002/ANIE.201209384.
- [7] M. R. Allen *et al.*, “Richard Millar (UK), Graciela Raga (Mexico/Argentina),” Australia.
- [8] F. O. Ochedi, Y. Liu, and Y. G. Adewuyi, “State-of-the-art review on capture of CO₂ using adsorbents prepared from waste materials,” *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 139, pp. 1–25, Jul. 2020, doi: 10.1016/J.PSEP.2020.03.036.
- [9] M. He, Y. Sun, and B. Han, “Sustainable Chemistry Green Carbon Science: Scientific Basis for Integrating Carbon Resource Processing, Utilization, and Recycling”, doi: 10.1002/anie.201209384.
- [10] “Executive summary – World Energy Outlook 2021 – Analysis - IEA.” <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2021/executive-summary> (accessed Feb. 21, 2022).
- [11] “• Electricidad: generación mundial por fuente energética | Statista.” <https://es.statista.com/estadisticas/600383/electricidad-generada-en-el-mundo-por-fuente-energetica/> (accessed May 10, 2022).
- [12] M. S. Jeletic, M. L. Helm, E. B. Hulley, M. T. Mock, A. M. Appel, and J. C. Linehan, “A cobalt hydride catalyst for the hydrogenation of CO₂: Pathways for catalysis and deactivation,” *ACS Catalysis*, vol. 4, no. 10, pp. 3755–3762, Oct. 2014, doi: 10.1021/CS5009927/SUPPL_FILE/CS5009927_SI_004.CIF.
- [13] E. by Bernardo Llamas Moya and J. Pous, “Greenhouse Gases”, doi: 10.5772/59650.
- [14] H. B. Gray, “Powering the planet with solar fuel,” Macmillan Publishers Limited, 2009.
- [15] L. Rosendahl and E. Halfdan, “Future options for energy technologies,” *Riso Energy Report 6*, vol. 1, no. 1, pp. 25–29, 2007.
- [16] A. Lawal, M. Wang, P. Stephenson, and O. Obi, “Demonstrating full-scale post-combustion CO₂ capture for coal-fired power plants through dynamic modelling and

- simulation,” *Fuel*, vol. 101, pp. 115–128, Nov. 2012, doi: 10.1016/J.FUEL.2010.10.056.
- [17] M. Wang, A. Lawal, P. Stephenson, J. Sidders, and C. Ramshaw, “Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review,” *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 89, no. 9, pp. 1609–1624, Sep. 2011, doi: 10.1016/J.CHERD.2010.11.005.
- [18] E. Tsupari, J. Kärki, A. Arasto, and E. Pisiä, “Post-combustion capture of CO₂ at an integrated steel mill - Part II: Economic feasibility,” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 16, pp. 278–286, 2013, doi: 10.1016/J.IJGGC.2012.08.017.
- [19] D. Berstad, R. Anantharaman, and K. Jordal, “Post-combustion CO₂ capture from a natural gas combined cycle by CaO/CaCO₃ looping,” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 11, pp. 25–33, 2012, doi: 10.1016/J.IJGGC.2012.07.021.
- [20] M. Asif, M. Suleman, I. Haq, and S. A. Jamal, “Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption and hybrid system: current status and challenges,” *Greenhouse Gases: Science and Technology*, vol. 8, no. 6. Blackwell Publishing Ltd, pp. 998–1031, Dec. 01, 2018. doi: 10.1002/ghg.1823.
- [21] G. T. Rochelle, “Amine Scrubbing for CO₂ Capture,” *Science (1979)*, vol. 325, no. 5948, pp. 1652–1654, Sep. 2009, doi: 10.1126/SCIENCE.1176731.
- [22] D. J. Heldebrant *et al.*, “The Social Acceptance of Carbon Dioxide Utilisation: A Review and Research Agenda,” *Article*, vol. 5, p. 1, 2017, doi: 10.3389/fenrg.2017.00011.
- [23] Z. Yuan, M. R. Eden, and R. Gani, “Toward the Development and Deployment of Large-Scale Carbon Dioxide Capture and Conversion Processes,” 2015, doi: 10.1021/acs.iecr.5b03277.
- [24] A. Álvarez *et al.*, “Challenges in the Greener Production of Formates/Formic Acid, Methanol, and DME by Heterogeneously Catalyzed CO₂ Hydrogenation Processes,” *Chemical Reviews*, vol. 117, no. 14, pp. 9804–9838, Jun. 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00816.
- [25] S. Saeidi, N. A. S. Amin, and M. R. Rahimpour, “Hydrogenation of CO₂ to value-added products—A review and potential future developments,” *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 5, pp. 66–81, Mar. 2014, doi: 10.1016/J.JCOU.2013.12.005.
- [26] W.-H. Wang, Y. Himeda, J. T. Muckerman, G. F. Manbeck, and E. Fujita, “CO₂ Hydrogenation to Formate and Methanol as an Alternative to Photo- and Electrochemical CO₂ Reduction,” *Chemical Reviews*, vol. 115, no. 23, pp. 12936–12973, Sep. 2015, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00197.
- [27] S. Kattel, P. J. Ramírez, J. G. Chen, J. A. Rodriguez, and P. Liu, “Active sites for CO₂ hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts,” *Science (1979)*, vol. 355, no. 6331, pp. 1296–1299, Mar. 2017, doi: 10.1126/SCIENCE.AAL3573/SUPPL_FILE/KATTEL-SM.PDF.
- [28] S. Kar, A. Goepfert, and G. K. Surya Prakash, “Integrated CO₂ Capture and Conversion to Formate and Methanol: Connecting Two Threads,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 52, no. 10, pp. 2892–2903, Sep. 2019, doi: 10.1021/acs.accounts.9b00324.

- [29] J. Kothandaraman, A. Goepfert, M. Czaun, G. A. Olah, and G. K. Surya Prakash, "CO₂ capture by amines in aqueous media and its subsequent conversion to formate with reusable ruthenium and iron catalysts," *Green Chemistry*, vol. 18, no. 21, pp. 5831–5838, Oct. 2016, doi: 10.1039/C6GC01165A.
- [30] S. Kar, A. Goepfert, and G. K. Surya Prakash, "Integrated CO₂ Capture and Conversion to Formate and Methanol: Connecting Two Threads," *Accounts of Chemical Research*, vol. 52, no. 10, pp. 2892–2903, Sep. 2019, doi: 10.1021/acs.accounts.9b00324.
- [31] C. H. Yu, C. H. Huang, and C. S. Tan, "A review of CO₂ capture by absorption and adsorption," *Aerosol and Air Quality Research*, vol. 12, no. 5, pp. 745–769, Oct. 2012, doi: 10.4209/aaqr.2012.05.0132.
- [32] M. Asif and W. S. Kim, "Process simulation of ammonia-based CO₂ capture and regeneration in packed column," *International Journal of Global Warming*, vol. 8, no. 3, pp. 401–415, Oct. 2015, doi: 10.1504/IJGW.2015.072657.
- [33] K. Z. House, C. F. Harvey, M. J. Aziz, and D. P. Schrag, "The energy penalty of post-combustion CO₂ capture & storage and its implications for retrofitting the U.S. installed base," *Energy Environ Sci.*, vol. 2, no. 2, pp. 193–205, 2009, doi: 10.1039/b811608c.
- [34] S. Kodama, K. Goto, and H. Sekiguchi, "Process Evaluation of Carbon Dioxide Capture for Coal-Fired Power Plants," *Energy and Environment Research*, vol. 4, no. 2, p. p105, Apr. 2014, doi: 10.5539/EER.V4N2P105.
- [35] J. Oexmann and A. Kather, "Minimising the regeneration heat duty of post-combustion CO₂ capture by wet chemical absorption: The misguided focus on low heat of absorption solvents," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 4, no. 1, pp. 36–43, Jan. 2010, doi: 10.1016/J.IJGGC.2009.09.010.
- [36] K. P. Resnik, J. T. Yeh, and H. W. Pennline, "Aqua ammonia process for simultaneous removal of CO₂, SO₂ and NO_x," *J. Environmental Technology and Management*, vol. 4, no. 2, pp. 89–104, 2004.
- [37] R. Stuart Haszeldine, "Carbon capture and storage: how green can black be?," *Science (1979)*, vol. 325, no. 5948, pp. 1647–1652, 2009, doi: 10.1126/SCIENCE.1172246.
- [38] B. A. Oyenekan and G. T. Rochelle, "Alternative Stripper Configurations for CO₂ Capture by Aqueous Amines," *American Institute of Chemical Engineers AIChE J*, vol. 53, pp. 3144–3154, 2007, doi: 10.1002/aic.11316.
- [39] M. Mikkelsen, M. Jørgensen, and F. C. Krebs, "The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide," 2009, doi: 10.1039/b912904a.
- [40] S. Bishnoi and G. T. Rochelle, "Absorption of carbon dioxide into aqueous piperazine: Reaction kinetics, mass transfer and solubility," *Chemical Engineering Science*, vol. 55, no. 22, pp. 5531–5543, 2000, doi: 10.1016/S0009-2509(00)00182-2.
- [41] M. Asif, M. Suleman, I. Haq, and S. A. Jamal, "Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption and hybrid system: current status and challenges," *Greenhouse Gases: Science and Technology*, vol. 8, no. 6, pp. 998–1031, Dec. 2018, doi: 10.1002/GHG.1823.
- [42] L. Dumée, C. Scholes, G. Stevens, and S. Kentish, "Purification of aqueous amine solvents used in post combustion CO₂ capture: A review," *International Journal of*

- Greenhouse Gas Control*, vol. 10. pp. 443–455, Sep. 2012. doi: 10.1016/j.ijggc.2012.07.005.
- [43] M. Beller and U. T. Bornscheuer, “Hydrogen Storage CO₂ Fixation through Hydrogenation by Chemical or Enzymatic Methods carbon dioxide · catalysis · enzymes · formic acid · microbiology”, doi: 10.1002/anie.201402963.
- [44] “EXTRACCIÓN MEDIANTE CO₂ SUPERCRÍTICO | Oficina de Transferencia de Resultados de Investigación.” <https://www.ucm.es/otri/complutransfer-extraccion-mediante-co2-supercritico> (accessed Feb. 26, 2022).
- [45] T. Sakakura, J.-C. Choi, and H. Yasuda, “Transformation of Carbon Dioxide,” 2007, doi: 10.1021/cr068357u.
- [46] S. Kar, A. Goepfert, and G. K. Surya Prakash, “Integrated CO₂ Capture and Conversion to Formate and Methanol: Connecting Two Threads,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 52, no. 10, pp. 2892–2903, Sep. 2019, doi: 10.1021/acs.accounts.9b00324.
- [47] 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,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 97, pp. 539–548, May 2021, doi: 10.1016/j.jiec.2021.03.015.
- [48] J. Wu *et al.*, “Review CO₂ Reduction: From the Electrochemical to Photochemical Approach CO₂ Reduction,” 2017, doi: 10.1002/advs.201700194.
- [49] Carlos Manuel Sanchez, “REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE CO₂ PARA OBTENER GAS DE SÍNTESIS,” 2005, Accessed: Mar. 22, 2022. [Online]. Available: https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/9921/6/Sanchez-Sanchez-Carlos-Manuel_5.pdf
- [50] G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, K. Wade, Á. Molnár, and R. E. Williams, *HYPERCARBON CHEMISTRY Second Edition*. 2011. [Online]. Available: <http://www.wiley.com/go/permissions>.
- [51] G. Bredig and S. R. Carter, “Katalytische Synthese der Ameisensäure unter Druck,” *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol. 47, no. 1, pp. 541–545, Jan. 1914, doi: 10.1002/CBER.19140470188.
- [52] S. Kar, A. Goepfert, and G. K. Surya Prakash, “Integrated CO₂ Capture and Conversion to Formate and Methanol: Connecting Two Threads,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 52, no. 10, pp. 2892–2903, Sep. 2019, doi: 10.1021/acs.accounts.9b00324.
- [53] H. Wiener, J. Blum, H. Feilchenfeld, Y. Sasson, and N. Zalmanov, “The heterogeneous catalytic hydrogenation of bicarbonate to formate in aqueous solutions,” *Journal of Catalysis*, vol. 110, no. 1, pp. 184–190, 1988, doi: 10.1016/0021-9517(88)90308-9.
- [54] A. M. Klibanov, B. N. Alberti, and S. E. Zale, “Enzymatic synthesis of formic acid from H₂ and CO₂ and production of hydrogen from formic acid,” *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 24, no. 1, pp. 25–36, Jan. 1982, doi: 10.1002/BIT.260240104.
- [55] W.-H. Wang, X. Feng, and M. Bao, “SPRINGER BRIEFS IN MOLECULAR SCIENCE GREEN CHEMISTRY FOR SUSTAINABILITY Transformation of Carbon Dioxide to Formic Acid and Methanol”, Accessed: Mar. 21, 2022. [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/10045>

- [56] D. Preti, C. Resta, S. Squarzialupi, and G. Fachinetti, “Carbon Dioxide Hydrogenation to Formic Acid by Using a Heterogeneous Gold Catalyst**”, doi: 10.1002/ange.201105481.
- [57] T. Schaub and R. A. Paciello, “A Process for the Synthesis of Formic Acid by CO₂ Hydrogenation: Thermodynamic Aspects and the Role of CO**”, doi: 10.1002/anie.201101292.
- [58] C. Fellay, P. J. Dyson, and G. Laurenczy, “Hydrogen Storage A Viable Hydrogen-Storage System Based On Selective Formic Acid Decomposition with a Ruthenium Catalyst**”, doi: 10.1002/anie.200800320.
- [59] “Huidobro-Pahissa-Ana_2”.
- [60] J. Su, M. Lu, and H. Lin, “High yield production of formate by hydrogenating CO₂ derived ammonium carbamate/carbonate at room temperature,” *Green Chemistry*, vol. 17, no. 5, pp. 2769–2773, May 2015, doi: 10.1039/c5gc00397k.
- [61] M. Hermesmann and T. E. Müller, “Green, Turquoise, Blue, or Grey? Environmentally friendly Hydrogen Production in Transforming Energy Systems ☆,” 2022, doi: 10.1016/j.pecs.2022.100996.
- [62] F. Jin, Z. Huo, X. Zeng, and H. Enomoto, “Hydrothermal Conversion of CO₂ into Value-Added Products: A Potential Technology for Improving Global Carbon Cycle,” vol. 11, p. 29, 2022, Accessed: Mar. 15, 2022. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [63] Z. Shen *et al.*, “The mechanism for production of abiogenic formate from CO₂ and lactate from glycerine: uncatalyzed transfer hydrogenation of CO₂ with glycerine under alkaline hydrothermal conditions †,” 2014, doi: 10.1039/c4ra00777h.
- [64] F. Jin *et al.*, “High-yield reduction of carbon dioxide into formic acid by zero-valent metal/metal oxide redox cycles † Broader context,” *Cite this: Energy Environ. Sci.*, vol. 4, p. 50, 2011, doi: 10.1039/c0ee00661k.
- [65] H. Takahashi *et al.*, “CO₂ reduction using hydrothermal method for the selective formation of organic compounds,” *Journal of Materials Science*, vol. 41, no. 5, pp. 1585–1589, Mar. 2006, doi: 10.1007/S10853-006-4649-5.
- [66] M. D. Bermejo, A. Martín, and M. J. Cocero, “Application of the Anderko-Pitzer EoS to the calculation of thermodynamical properties of systems involved in the supercritical water oxidation process,” *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 42, no. 1, pp. 27–35, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.supflu.2007.01.011.
- [67] F. Jin *et al.*, “Highly efficient and autocatalytic H₂O dissociation for CO₂ reduction into formic acid with zinc,” 2014, doi: 10.1038/srep04503.
- [68] G. Yao, X. Zeng, Y. Jin, H. Zhong, J. Duo, and F. Jin, “Hydrogen production by water splitting with Al and in-situ reduction of CO₂ into formic acid,” in *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, vol. 40, no. 41, pp. 14284–14289. doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.04.073.
- [69] Jeff Tollefson, “The 2°C Dream,” *Nature*, pp. 436–438, 2015.
- [70] A. Goepfert, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, M. Czaun, and J.-P. Jones, “Chem Soc Rev Chemical Society Reviews Includes a collection of articles on the theme of CO₂ Capture and Chemical Recycling Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products-closing the loop,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, p. 7995, doi: 10.1039/c4cs00122b.

- [71] G. Hariyanandam Gunasekar, K. Park, K.-D. Jung, and S. Yoon, “Recent developments in the catalytic hydrogenation of CO₂ to formic acid/formate using heterogeneous catalysts,” *Inorganic Chemistry Frontiers*, vol. 3, p. 882, 2016, doi: 10.1039/c5qi00231a.
- [72] Z. Zhang, S. Hu, J. Song, W. Li, G. Yang, and B. Han, “Hydrogenation of CO₂ to Formic Acid Promoted by a Diamine-Functionalized Ionic Liquid,” *ChemSusChem*, vol. 2, no. 3, pp. 234–238, Mar. 2009, doi: 10.1002/CSSC.200800252.
- [73] G. Liu *et al.*, “CO₂ Hydrogenation to Formate and Formic Acid by Bimetallic Palladium–Copper Hydride Clusters,” *J Am Chem Soc*, vol. 142, no. 17, pp. 7930–7936, Apr. 2020, doi: 10.1021/jacs.0c01855.
- [74] W. Reutemann and H. Kieczka, “Formic Acid”, doi: 10.1002/14356007.a12.
- [75] D. A. Bulushev and J. R. H. Ross, “Towards Sustainable Production of Formic Acid,” *ChemSusChem*, vol. 11, no. 5. Wiley-VCH Verlag, pp. 821–836, Mar. 09, 2018. doi: 10.1002/cssc.201702075.
- [76] C. Wang *et al.*, “Direct Conversion of Syngas to Ethanol within Zeolite Crystals,” *Chem*, vol. 6, no. 3, pp. 646–657, Mar. 2020, doi: 10.1016/J.CHEMPR.2019.12.007.
- [77] M. Grasemann and G. Abor Laurenczy, “Formic acid as a hydrogen source-recent developments and future trends”, doi: 10.1039/c2ee21928j.
- [78] J. Hietala, A. Vuori, P. Johnsson, I. Pollari, W. Reutemann, and H. Kieczka, “Formic Acid,” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016, pp. 1–22. doi: 10.1002/14356007.a12_013.pub3.
- [79] “ON-LINE TOC-VCSH - Specs : SHIMADZU (Shimadzu Corporation).” <https://www.shimadzu.com/an/products/total-organic-carbon-analysis/toc-analysis/online-toc-vcsh/spec.html> (accessed Mar. 22, 2022).
- [80] “Unidad de Microscopía.” <http://www.parquecientificouva.es/servicios/unidad-demicroscopa> (accessed May 12, 2022).
- [81] V. I. Baranenko and V. S. Kirov, “SOLUBILITY OF HYDROGEN IN WATER IN A BROAD TEMPERATURE AND PRESSURE RANGE.”
- [82] “Carbon capture and storage - Shell Sustainability Report 2016.” <https://reports.shell.com/sustainability-report/2016/energy-transition/our-work-to-address-climate-change/carbon-capture-and-storage.html> (accessed May 10, 2022).
- [83] A. A. Lvarez *et al.*, “Challenges in the Greener Production of Formates/Formic Acid, Methanol, and DME by Heterogeneously Catalyzed CO₂ Hydrogenation Processes,” 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00816.
- [84] “Powder XRD pattern of in situ formed palladium (0) nanoparticles... | Download Scientific Diagram.” https://www.researchgate.net/figure/Powder-XRD-pattern-of-in-situ-formed-palladium-0-nanoparticules-showing-the-facets-of_fig2_257052899 (accessed May 12, 2022).