

# UTILIZACIÓN DE CO<sub>2</sub>: USOS DIRECTOS Y CONVERSIÓN HIDROTERMAL



Laura Quintana Gómez

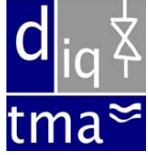
4 julio 2019



FONDO EUROPEO DE  
DESARROLLO  
REGIONAL



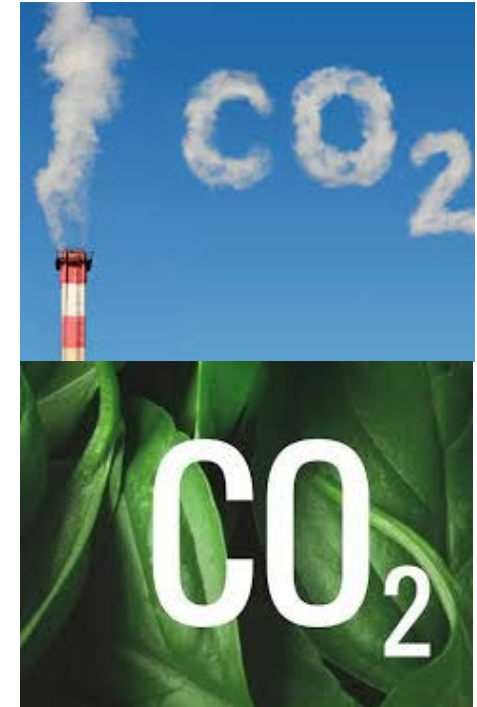
UNIÓN EUROPEA



# ÍNDICE

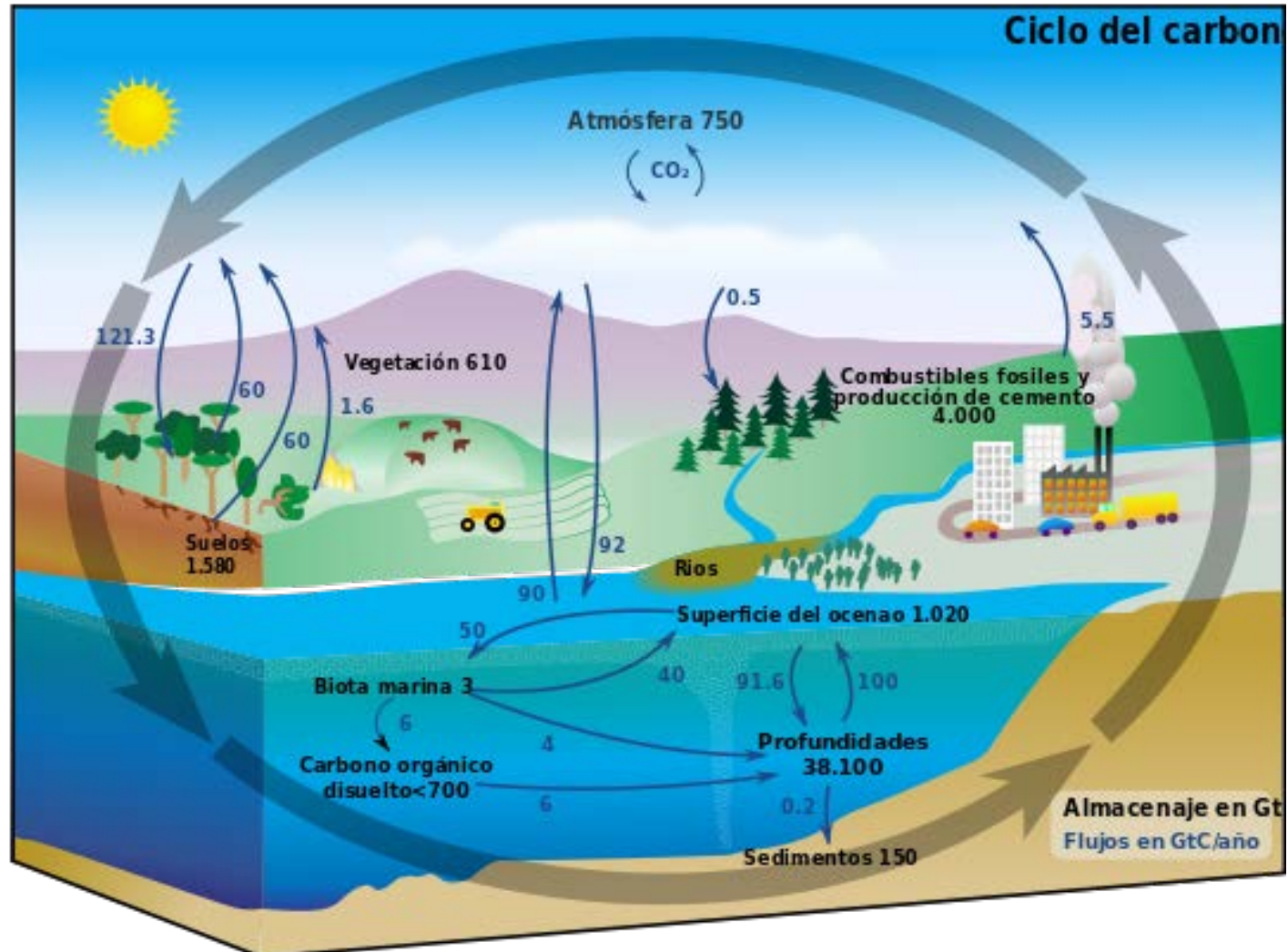


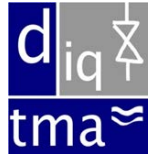
- Usos directos del CO<sub>2</sub>
  - Industria alimentaria y bebidas
  - Agricultura
  - Protección contra incendios
  - Agente de limpieza
  - Recuperación optimizada de petróleo
  - CO<sub>2</sub> supercrítico
- Conversión de CO<sub>2</sub>
  - Reacciones hidrotermales





# El ciclo del carbono





# UTILIZACIÓN de CO<sub>2</sub>



## VENTAJAS

ABUNDANTE

NO TÓXICO

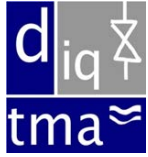
## ORIGEN

PLANTAS NH<sub>3</sub>

DEPÓSITOS NATURALES

CCS vs CCU



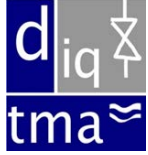


# CO<sub>2</sub> EN INDUSTRIAS DE ALIMENTACIÓN Y BEBIDAS



- CO<sub>2</sub> en bebidas carbonatas
  - Efecto chispeante y gaseoso
  - Efecto microbianiano
- Envasado de alimentos en atmósferas modificadas
- Congelación criogénica
- Transporte
- Aturdimiento de animales



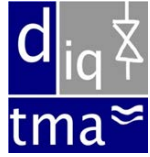


# CO<sub>2</sub> EN LA AGRICULTURA



- Incrementa la velocidad de la fotosíntesis
- Estimula el crecimiento hasta un 25 %
- Tiempos de cultivo más cortos
- Mayor calidad debido a un crecimiento más fuerte
- Ejemplos: tulipanes, rosas, tomates, pepinos, fresas, berenjenas, cannabis,...





# OTROS USOS DEL CO<sub>2</sub>

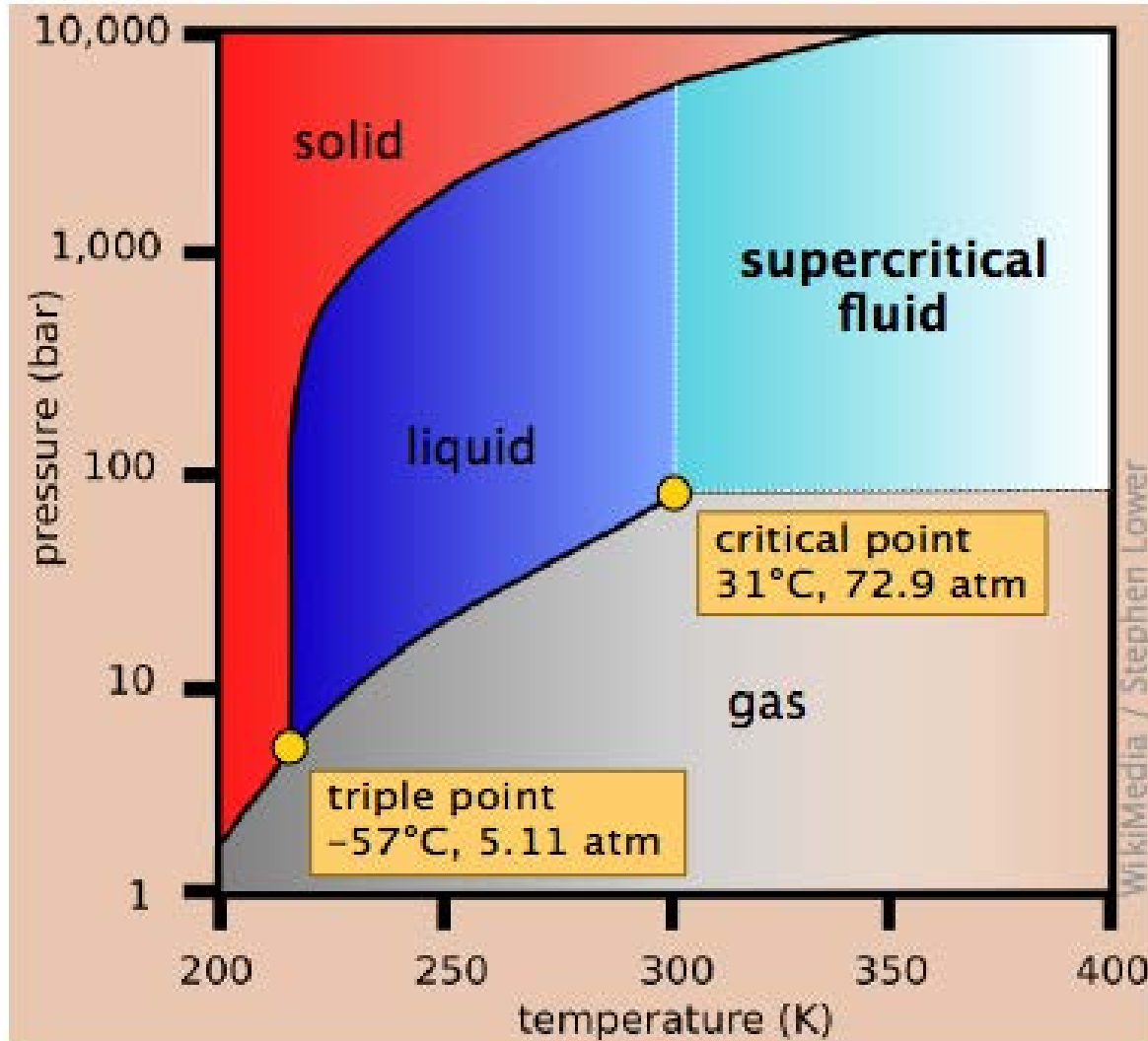


- Agente contra incendios
  - Uso de CO<sub>2</sub> en extintores: no deja residuo
  - Sustitución de O<sub>2</sub> en atmósferas explosivas
- Agente limpiador: hielo seco
- Neutralizador de pH
- Recuperación optimizada de petróleo (EOR)





# CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO



$T_c = 31\text{ °C}$

$P_c = 72,9\text{ bar}$

Fase homogénea



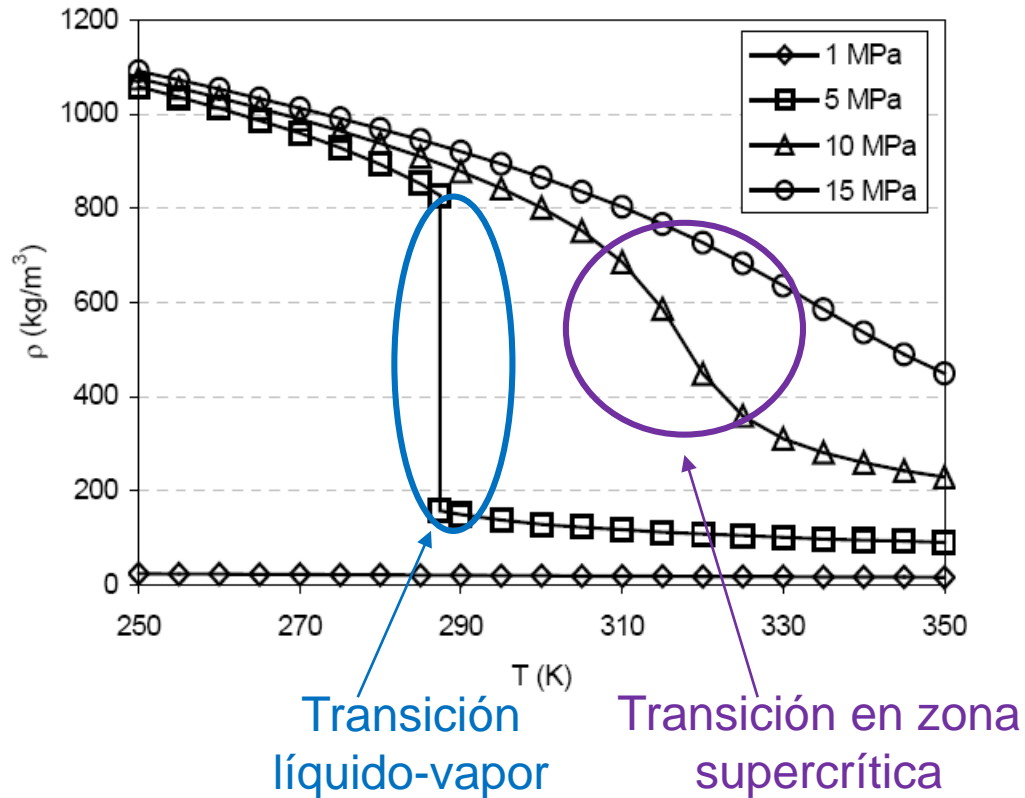


# FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

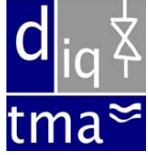


## PROPIEDADES DE LOS FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Intermedias entre las de los gases y los líquidos



- La zona supercrítica comprende una zona de transición entre las zonas del líquido y del vapor
- En esa zona, las propiedades varían de forma suave, no de forma abrupta como en un cambio de fase líquido-vapor

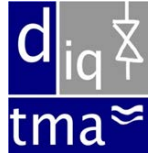


# FLUIDOS SUPERCRÍTICOS



## COMPARACIÓN DE ESTADOS

	GAS	FLUIDO SUPERCRITICO		LIQUIDO
	0.1 MPa, 298 K	$P_c, T_c$	$4P_c, T_c$	0.1 MPa, 288 K
$\rho$ kg/m <sup>3</sup>	1	200 – 500	400 – 900	1000
$\eta$ kg/(ms)	$10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \cdot 10^{-5}$	$10^{-3}$
$D$ m <sup>2</sup> /s	$10^{-5}$	$0.7 \cdot 10^{-7}$	$0.2 \cdot 10^{-7}$	$10^{-9}$



# CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO

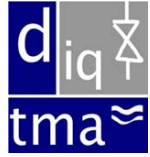


## ¿POR QUÉ CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO?

- Barato
- Abundante
- Condiciones de operación suaves
- Inerte
- No tóxico
- No inflamable
- Capacidad de solvatación y densidad similar a la de los líquidos
- Difusividad y viscosidad similar a la de gases

$$T_c = 31 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$P_c = 72,9 \text{ bar}$$



# CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO



¿POR QUÉ CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO?

SEPARACIÓN DEL DISOLVENTE

HEXANO

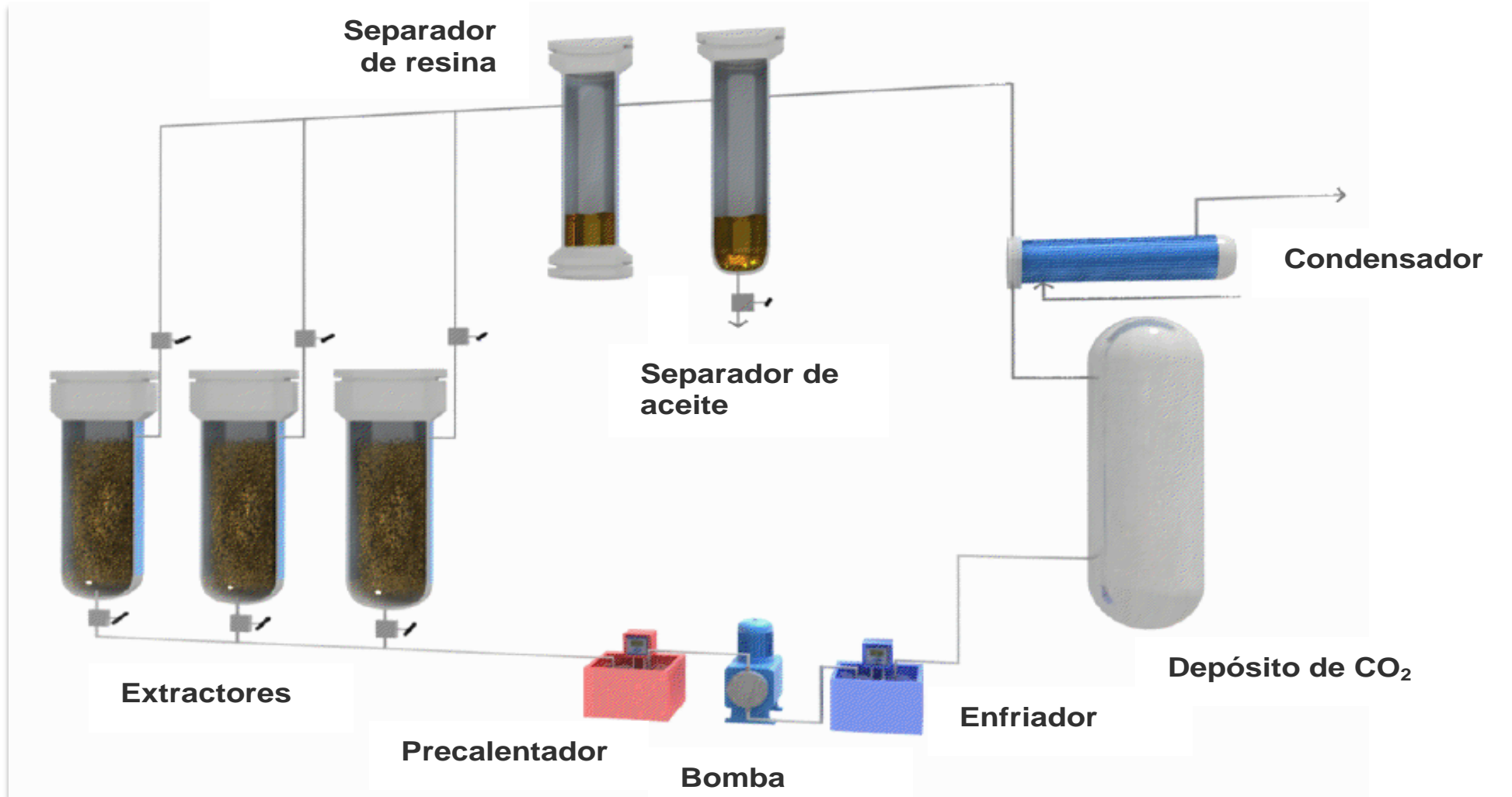


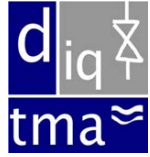
CO<sub>2</sub>





# EXTRACCIÓN CON FLUIDOS SC












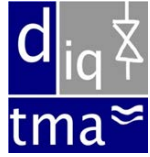
# EXTRACCIÓN CON CO<sub>2</sub> SC



## DESARROLLO INDUSTRIAL Y APLICACIONES

-  Extracción de cafeína y otros alcaloides
-  Aceites esenciales y especias
-  Lúpulo
-  Pesticidas en productos vegetales
-  TCA del corcho
-  Desengrasado
-  Limpieza en seco de textiles





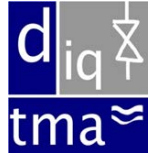
# EXTRACCIÓN CON CO<sub>2</sub> SC



## VENTAJAS

- Fácil separación producto-disolvente al final del proceso
- Fácil recuperación y recirculación del disolvente
- El aroma y sabor obtenido de los extractos es más natural
- Minimización de la degradación del producto
- Selectividad elevada → Extracciones más rápidas y eficaces
- Eliminación de etapas de concentración
- Proceso sostenible e intensivo





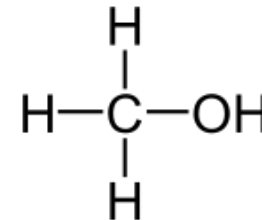
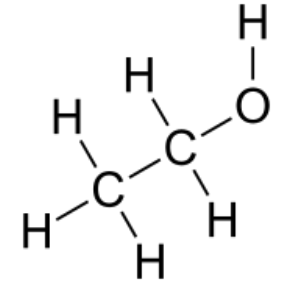
# EXTRACCIÓN CON CO<sub>2</sub> SC



## CONDICIONES DE LA EXTRACCIÓN

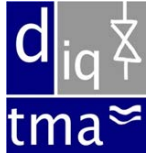
- Matriz vs extracto
- Pretratamiento del sólido
  - Molienda
  - Peletización → aumenta porosidad del lecho
- Adición de agua (10-40 %)
- Ajuste del pH
- T = 35 – 40 °C (hasta 70 – 80 °C)
- P = 10 -50 MPa
- Compuestos baja afinidad: adición codisolvente

ETANOL



METANOL





# EXTRACCIÓN CON CO<sub>2</sub> SC



## PRINCIPALES EMPRESAS DESARROLLADORAS DE TECNOLOGÍA SUPERCRÍTICA EN EUROPA

**NATECO<sub>2</sub>**

Alemania

**FEYECON**

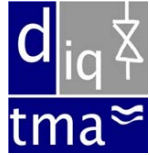
Países Bajos

**NATEX**

Austria

**CHEMATUR**

Suecia



# EXTRACCIÓN CON CO<sub>2</sub> SC

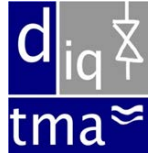


## EXTRACCIÓN DE CAFEÍNA Y OTROS ALCALOIDES

- Europa, Asia, USA
- Desarrollo industrial 1978
- Extractores de 44 m<sup>3</sup>
- Desde 1989 extractores de 17-20 m<sup>3</sup>
- Más de 100000 t de café descafeinado se obtienen por esta vía en la actualidad en Europa y USA

ECONOMÍAS DE  
ESCALA

VALORIZACIÓN  
SUBPRODUCTOS



# EXTRACCIÓN CON CO<sub>2</sub> SC

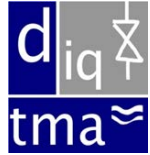


## ELIMINACIÓN DE PESTICIDAS DE ARROZ

- NATEX patente
- Planta en Taiwan desde 1997
- 24000 t anuales
- 3 extractores de 6 m<sup>3</sup>
- Presiones > 30 MPa
- Mantiene el aroma del arroz
- Minimiza o elimina tratamientos de lavado
- Elimina la presencia de insectos y huevos



Detalle de la carga de un extractor

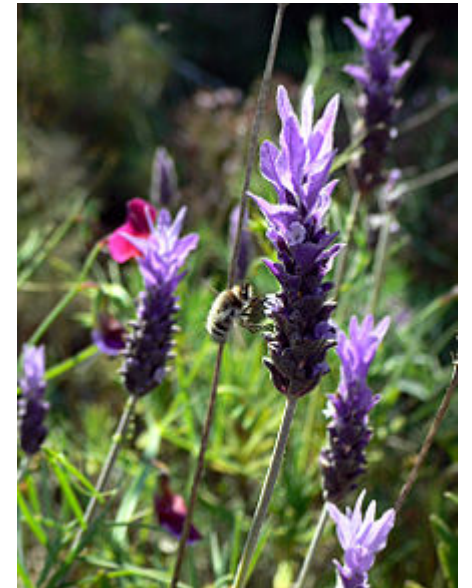


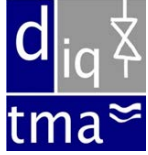
# EXTRACCIÓN CON CO<sub>2</sub> SC



## EXTRACCIÓN DE ACEITES ESENCIALES Y ESPECIAS

- 60 000 t/año
- Europa, Canadá, Sudeste asiático, Nueva Zelanda
- Plantas con 2-3 extractores
- Volumen 0,2 – 0,8 m<sup>3</sup>
- Presiones: 10 – 55 MPa
- Varios separadores (fraccionamiento)





# EXTRACCIÓN CON CO<sub>2</sub> SC

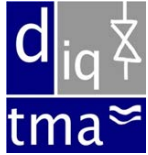


## EXTRACCIÓN DE LÚPULO

- Plantas de extracción con CO<sub>2</sub> líquido a 6 MPa
- Plantas de extracción con CO<sub>2</sub> SC a 30-35 MPa
- Plantas con 3-4 extractores
- Volumen 4 – 6,5 m<sup>3</sup>



Planta de extracción de lúpulo. Polonia



# EXTRACCIÓN CON CO<sub>2</sub> SC



## EXTRACCIÓN DE LÚPULO



Planta de extracción de lúpulo y alimentos funcionales. Nueva Zelanda, 2002



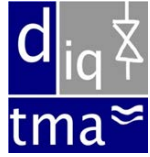
3 Extractores



Volumen 0,85 m<sup>3</sup>



Presión: 55 MPa

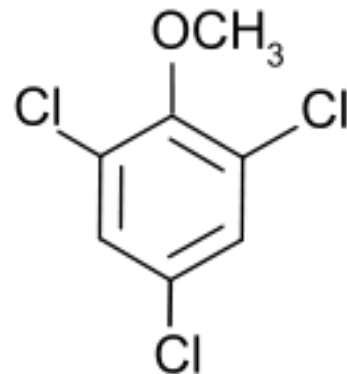


# EXTRACCIÓN CON CO<sub>2</sub> SC

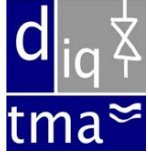


## EXTRACCIÓN DEL TCA DEL CORCHO

- Demanda de 20000 millones de tapones de corcho anuales
- Mayores productores de corcho: España y Portugal
- Aroma perjudicial: 2,4,6-tricloroanisol (TCA)
- Impacto económico: más de 10000 millones de dólares



**2,4,6-tricloroanisol**



# EXTRACCIÓN CON CO<sub>2</sub> SC

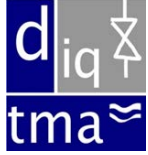


## EXTRACCIÓN DEL TCA DEL CORCHO

- Primera instalación a gran escala: San Vicente de Alcántara (España)
- Año de instalación: 2005
- 3 extractores
- Volumen: 8 m<sup>3</sup>
- Procesamiento: 2500 t/año





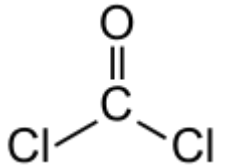


# CONVERSIÓN DE CO<sub>2</sub>



## APLICACIONES INDUSTRIALES

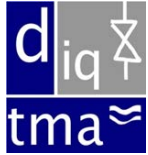
- Urea
- Ácido salicílico (proceso Kolbe-Schmitt)
- Síntesis de NaHCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (proceso Solvay)
- Carbonatos orgánicos: CO<sub>2</sub> en sustitución de fosgeno
- Síntesis de metanol (proceso ICI): gas de síntesis enriquecido con CO<sub>2</sub>



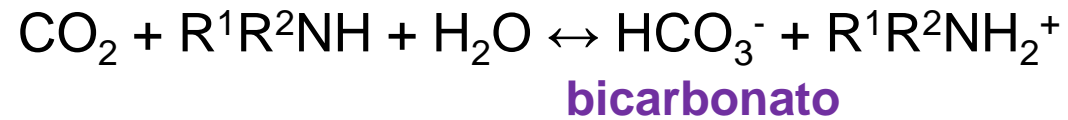
**fosgeno**

## APLICACIONES POTENCIALES

Ácido fórmico, metanol, metano, dimetiléter y etanol



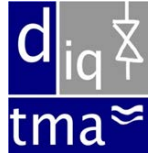
# Captura de CO<sub>2</sub>: proceso



## INCONVENIENTES<sup>1</sup>

- Regeneración de la amina por desorción a 100-150 °C: gran consumo de energía
- Puede causar la degradación del disolvente
- Más de la mitad de la energía empleada se debe a la regeneración del disolvente
- Necesidad de comprimir y bombear la corriente de CO<sub>2</sub> generada a baja presión: gran coste

[1] Kim *et al.*, *Bull. Korean Chem. Soc.* **34** (2013), 783

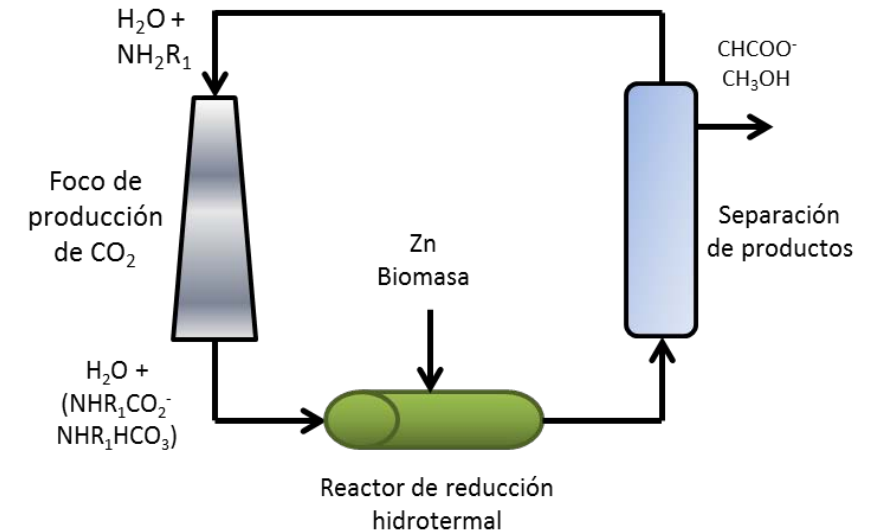


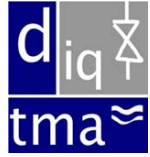
# Captura y conversión de CO<sub>2</sub>: proceso integrado



## VENTAJAS

- Se eliminan los procesos de separación y purificación
- Se evita el uso de catalizadores complejos
- Carbamatos y carbonatos más reactivos que el CO<sub>2</sub> gaseoso
- Uso de metales o alcoholes (subproductos de la biomasa) como reductores
- El medio de reacción es agua: abundante, barato y medioambientalmente sostenible

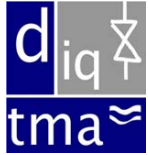




# Captura y conversión de CO<sub>2</sub>: impacto socioeconómico



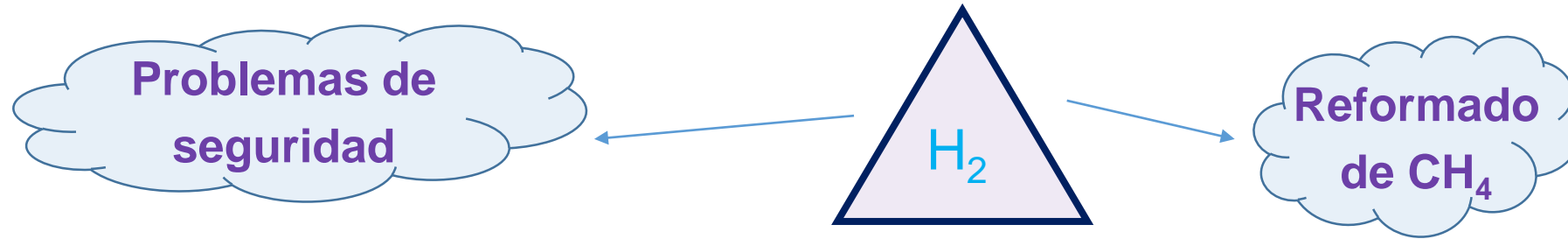
- Energía limpia, segura y eficiente: acoplamiento con centrales térmicas
- Flexibilidad producción de un amplio abanico de productos: MeOH, ácido fórmico...
- Proceso simple lo que favorece su implementación práctica
- Uso de derivados de biomasa como reductores: revalorización de residuos agroforestales
- Disminución importación de combustibles: reducción del precio de la energía
- Re-industrialización cerca de plantas térmicas



# CONVERSIÓN HIDROTERMAL DE CO<sub>2</sub>



## ORIGEN DE LA VIDA EN RESPIRADEROS OCEÁNICOS HIDROTERMALES

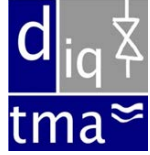


- Síntesis de compuestos oxigenados e hidrocarburos a partir de CO<sub>2</sub> empleando el agua como fuente de hidrógeno
- Serpentinización del olivino
  - Metano, etano y propano: 300 °C y 500 bar<sup>1</sup>
  - Metano: 300 °C and 350 bar<sup>2</sup>



Respiraderos oceánicos hidrotermales

[1] Berndt *et al.*, *Geology*, **24** (1996), 351; [2] McCollom *et al.*, *Geochim. Cosmochim. Ac.* **65** (2001), 3769



# CONVERSIÓN HIDROTERMAL DE CO<sub>2</sub>



## GLUCOSA COMO REDUCTOR



La glucose se obtiene a partir de biomasa lignocelulósica



La biomasa lignocelulósica se compone de celulosa, hemicelulosa y lignina

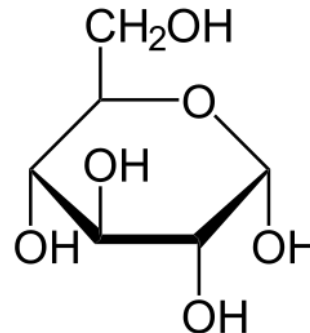


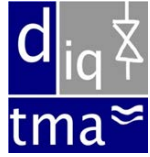
Disponible en todo el mundo, sostenible, y barato (residuo)



Conversión en productos útiles a través de procesos hidrotermales

**Glucosa**





# CONVERSIÓN HIDROTERMAL DE CO<sub>2</sub>



## RESIDUOS DE BIOMASA COMO REDUCTORES



Reactor de 100 mL

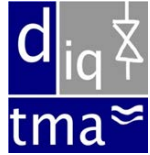


Agujas de pino (PN)



Bagazo de caña de azúcar (SB)

Secado a 105 °C durante la noche

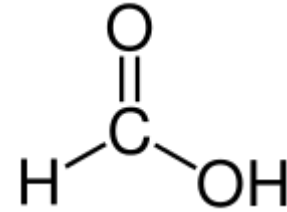


# CONVERSIÓN HIDROTERMAL DE CO<sub>2</sub>



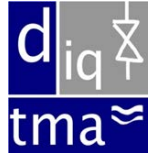
## ¿POR QUÉ ÁCIDO FÓRMICO?

- Conservante
- Insecticida
- Intermediario industrial
- Almacenamiento de hidrógeno: celdas de combustible



Ácido fórmico





# AGRADECIMIENTOS



- María Dolores Bermejo Roda
- Ángel Martín Martínez
- María Andérez Fernández
- Juan Ignacio del Río
- Miguel Viguera Sáenz
- Lourdes Calvo Garrido

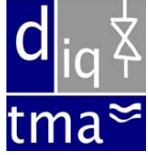


FONDO EUROPEO DE  
DESARROLLO  
REGIONAL



UNIÓN EUROPEA





# MUCHAS GRACIAS



FONDO EUROPEO DE  
DESARROLLO  
REGIONAL



UNIÓN EUROPEA

