

Industrial production of formic acid: a process simulation study

Amira G. Serpa¹, Ana M. Cuezco^{1,2}, Paula Z. Araujo¹ y Fernando D. Mele^{1,2}

¹ Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología, Universidad Nacional de Tucumán. Av. Independencia 1800, T4002 San Miguel de Tucumán, Tucumán, Argentina.

² Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, CCT CONICET NOA Sur, Crisóstomo Álvarez 722, T4000 San Miguel de Tucumán, Tucumán, Argentina.

amira.serpa15@gmail.com
acuezco@herrera.unt.edu.ar
paraujo@herrera.unt.edu.ar
fmele@herrera.unt.edu.ar

Abstract. This work studies the production of formic acid, which is recognized, among other multiple uses, as one of the most promising materials for hydrogen storage, especially in portable energy applications. Formic acid production is designed using a conceptual process design approach with the assistance of a computational process simulation tool. The results obtained allow defining the process flowsheet, establishing the operating conditions of the equipment involved and verifying the feasibility of the chemical route used as an alternative for the use of industrial CO₂ emissions, with the potential environmental benefit that this entails. To this end, technical performance indicators were evaluated. This work is part of a broader project aimed at capturing CO₂ from the sugar-alcohol industry in Northwest Argentina for its conversion into various chemical products and fuels, as a strategy to reduce CO₂ emissions and consequently mitigate climate change.

Keywords: carbon capture and utilization; biorefineries; catalytic hydrogenation; process simulation software; chemical process design.

Received January 2024; Accepted March 2024; Published May 2024

Estudio de la producción industrial de ácido fórmico mediante simulación de procesos

Amira G. Serpa¹, Ana M. Cuezco^{1,2}, Paula Z. Araujo¹ y Fernando D. Mele^{1,2}

¹ Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología, Universidad Nacional de Tucumán. Av. Independencia 1800, T4002 San Miguel de Tucumán, Tucumán, Argentina.

² Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, CCT CONICET NOA Sur, Crisóstomo Álvarez 722, T4000 San Miguel de Tucumán, Tucumán, Argentina.

amira.serpa15@gmail.com
acuezco@herrera.unt.edu.ar
paraujo@herrera.unt.edu.ar
fmele@herrera.unt.edu.ar

Resumen. En este trabajo se estudia la producción de ácido fórmico, reconocido, entre otros múltiples usos, como uno de los materiales más prometedores para el almacenamiento de hidrógeno, especialmente en aplicaciones de energía portátil. La producción de ácido fórmico se diseña utilizando conceptos de diseño conceptual de procesos con la asistencia de una herramienta computacional de simulación de procesos. Los resultados obtenidos permiten definir el *flowsheet* del proceso, establecer las condiciones de operación de los equipos involucrados y verificar la factibilidad de la ruta química utilizada como una alternativa para el aprovechamiento de las emisiones industriales de CO₂, con el beneficio ambiental potencial que esto conlleva. Para ese fin se evaluaron indicadores técnicos de desempeño. Este trabajo pertenece a un proyecto más amplio que tiene como objetivo la captura de CO₂ procedente de la industria sucoalcoholera del Noroeste Argentino para su conversión en diversos productos químicos y combustibles, como una estrategia para la disminución de las emisiones de CO₂ y la consecuente mitigación del cambio climático.

Palabras clave: captura y utilización de carbono; biorrefinerías; hidrogenación catalítica; *software* de simulación de procesos; diseño de procesos químicos.

1 Introducción

La concentración de CO₂ en la atmósfera ha alcanzado niveles sin precedentes debido al crecimiento demográfico, con la consecuente intensificación de las actividades productivas y el uso de combustibles fósiles [1]. El desafío de combatir el cambio climático resultante requiere la descarbonización en todos los sectores y el desarrollo de diversas estrategias para mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero, entre las que puede considerarse el uso de fuentes de energía renovables [2], mejoras

en la eficiencia energética [3] y la integración de tecnologías de captura-almacenamiento (CCS) y captura-utilización de carbono (CCU) [4]. En particular, la utilización de CO₂ para producir compuestos químicos valiosos y portadores de energía permite una mayor eficiencia en el uso de recursos y una reducción en las emisiones de carbono, mediante el reciclado del CO₂. La conversión y valorización del CO₂ capturado, a través de procesos de hidrogenación, conduce a la síntesis de productos químicos más verdes, entre ellos, compuestos monocarbonados (C1), como gas natural sintético (CH₄), ácido fórmico (HCOOH), formaldehído (CH₂O), gas de síntesis (CO + H₂), urea (CH₄N₂O) y metanol (CH₃OH) [5]. Uno de los desafíos claves en el proceso de hidrogenación de CO₂ es encontrar una fuente de energía eléctrica renovable para la producción de H₂ verde, con el fin de evitar la generación adicional de emisiones de CO₂. Otros retos para este proceso incluyen identificar catalizadores eficientes con elevada selectividad hacia el producto de interés, que puedan trabajar a escala industrial, bajo condiciones de operación razonables, logrando elevados rendimientos y conversión de CO₂, como así también las especificaciones deseadas de pureza del producto [6].

El ácido fórmico, el ácido carboxílico más simple, se utiliza principalmente en la industria textil y del cuero, en la producción de caucho y como intermediario en las industrias química y farmacéutica [7]. Este compuesto atrae cada vez más la atención como producto químico de plataforma ya que tiene múltiples aplicaciones industriales y es una fuente sostenible de hidrógeno [8]. Su alta capacidad volumétrica de 53 kg_{H₂}/m³ y su fácil almacenamiento y transporte en condiciones ambientales, lo potencian como un candidato prometedor como portador de energía [9].

Los procesos convencionales de producción de ácido fórmico se clasifican en cuatro grupos: hidrólisis de formiato de metilo, oxidación de hidrocarburos, hidrólisis de formamida y síntesis a partir de formiatos. Entre ellas, la ruta de proceso basada en el formiato de metilo, a partir de monóxido de carbono y metanol, es actualmente la dominante [10]. Sin embargo, hay una tendencia creciente hacia una producción directa y sustentable a partir del CO₂ [11], [12].

La industria sucroalcoholera del Noroeste Argentino da lugar a grandes emisiones de CO₂ como resultado de la combustión del bagazo de la caña de azúcar para generar vapor y energía eléctrica en sistemas de cogeneración. En los ingenios con destilería anexa, durante la etapa de fermentación de jugos y melazas, también se producen emisiones de CO₂. En ambos casos, este CO₂ biogénico (pues proviene de combustión y fermentación de biomasa, y no de fuentes fósiles) es una materia prima de gran potencial para la producción de compuestos químicos “verdes”. Además, los complejos ingenio/destilería bien gestionados operan con excedentes energéticos derivados de la quema del bagazo, lo cual constituye una fuente de energía renovable para las etapas de captura y transformación de CO₂ que pudieran anexarse al proceso tradicional. En la Fig. 1 se presenta un diagrama de flujo de un establecimiento sucroalcoholero típico (ingenio/destilería).

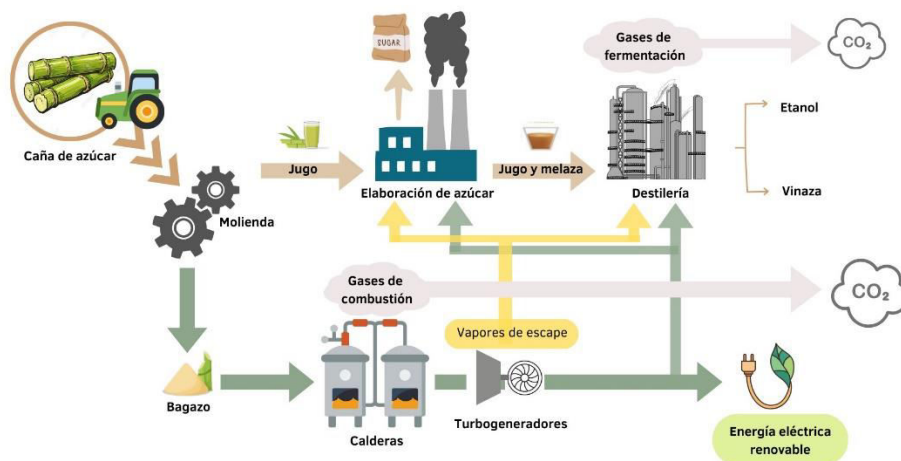


Fig. 1. Esquema de una planta sucroalcoholera con sistema de cogeneración.

La integración de estas biorrefinerías de caña de azúcar, fundamentales para el desarrollo de la economía regional, con la producción de compuestos C1 de alto valor agregado, presenta un gran potencial. Este puede concretarse a partir de novedosos esquemas de producción sustentable que aún tienen un desarrollo incipiente tanto en la literatura como en la práctica. Los procesos CCU deben acreditar ser alternativas sostenibles para poder ser incluidos en la cartera de productos de las biorrefinerías de caña de azúcar, mejorando la rentabilidad de las plantas y reduciendo simultáneamente el impacto ambiental en toda la cadena productiva. De esta manera, la originalidad de este trabajo radica en la integración entre un ingenio de destilería anexa y una planta de captura de CO_2 postcombustión para la transformación de este en ácido fórmico, incluyendo un análisis detallado de cada etapa del proceso. A partir de la ruta química que se escoge, se diseña el proceso de producción de ácido fórmico con el soporte de un simulador computacional de procesos. Los criterios del diseño conceptual de procesos y los resultados obtenidos de las simulaciones permiten definir las condiciones de operación adecuadas y verificar la factibilidad de la tecnología evaluada para el aprovechamiento de las emisiones industriales de CO_2 . Los resultados servirán para ser utilizados en estudios futuros de optimización multicriterio: económico, medioambiental y energético.

2 Metodología

La simulación computacional de procesos químicos es una herramienta muy útil que proporciona información para el análisis de procesos [13], ayuda a identificar oportunidades de mejora y optimización y, facilita la evaluación de diferentes configuraciones, condiciones de operación y estrategias de control en busca de

maximizar la eficiencia y la rentabilidad de las diferentes rutas de producción, durante la etapa de diseño de un proceso.

En este trabajo, se ha utilizado el *software* de simulación UniSim® Design v490 [14] para modelar y simular los procesos involucrados en la implementación de un sistema de CCU en una planta sucroalcoholera modelo: electrólisis de agua, captura y purificación de CO₂, y producción de ácido fórmico. Los datos obtenidos de los balances de masa y de energía se han empleado posteriormente para evaluar el caso considerado desde una perspectiva técnica, y el diseño del proceso se ha validado utilizando información publicada en la literatura científica.

El esquema del proceso propuesto para la producción de ácido fórmico a partir de CO₂ de gases de caldera se muestra en la Fig. 2. En ella se destacan los principales flujos de entrada y salida de materia y energía y, además, se visualizan tres secciones interconectadas: la unidad de producción de hidrógeno, la unidad de captura de CO₂, y la unidad de síntesis de ácido fórmico. Estas unidades se integran a una biorrefinería de caña de azúcar, lo que permite la producción sostenible de ácido fórmico a partir de un gas residual de la industria sucroalcoholera (biogénico) y la utilización de una fuente de energía renovable. Como fuente de CO₂ se consideró únicamente los gases de combustión emitidos en los sistemas de cogeneración. No se contempló el CO₂ producido en la etapa de fermentación alcohólica ya que representa, en promedio, el 4% del total de las emisiones de CO₂ biogénico de la planta. Además, los gases de fermentación no presentan complejidad en el proceso de separación ya que contienen prácticamente un 100% de CO₂.

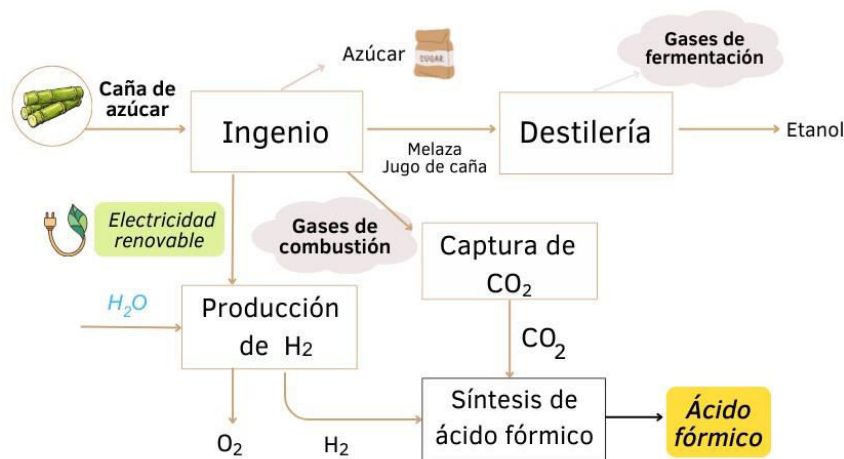


Fig. 2. Esquema conceptual del proceso CO₂-ácido fórmico propuesto.

Los balances de materia y energía resultantes de la simulación del proceso se han utilizado para el cálculo de los siguientes indicadores técnicos, los cuales representan diferentes aspectos del proceso, relevantes para la evaluación de la ruta de producción de ácido fórmico:

Recuperación de CO₂ (Rec_{CO₂}). Se calcula el porcentaje de CO₂ recuperado en la unidad de captura en relación con la cantidad total de CO₂ que ingresa en la corriente de gases de combustión, como se define en la ecuación (1):

$$Rec_{CO_2} = \frac{CO_{2,SC}}{CO_{2,eC}} \quad (1)$$

donde,

$CO_{2,eC}$: caudal molar de CO₂ que ingresa a la sección de captura en la corriente de gases de combustión.

$CO_{2,SC}$: caudal molar de CO₂ capturado en esta sección.

Materias primas convertidas. Estos indicadores evalúan:

(i) $Conv_{REA}$. La cantidad de CO₂ convertido en ácido fórmico (FA) en el reactor, siguiendo la ecuación (2):

$$Conv_{REA} = \frac{FA_{SR} - FA_{eR}}{CO_{2,eR}} \quad (2)$$

donde,

FA_{eR} : caudal molar de ácido fórmico que ingresa al reactor

FA_{SR} : caudal molar de ácido fórmico que sale del reactor.

$CO_{2,eR}$: caudal molar de CO₂ que ingresa al reactor.

(ii) $Conv_{PROC}$. El CO₂ que se transforma en ácido fórmico en el proceso, siguiendo la ecuación (3)

$$Conv_{PROC} = \frac{FA_{SP} - FA_{eP}}{CO_{2,eP}} \quad (3)$$

donde,

FA_{eP} : caudal molar de ácido fórmico que ingresa al proceso.

FA_{SP} : caudal molar de ácido fórmico que sale del proceso.

$CO_{2,eP}$: caudal molar de CO₂ que ingresa al proceso.

(iii) $Conv_{CO_2}$ y $Conv_{H_2}$. El CO₂ y el H₂ que se transforman en producto en la unidad de síntesis. Se expresan como un porcentaje de la cantidad total de CO₂ e H₂ que se alimentan al reactor, como materias primas, siguiendo las ecuaciones (4) y (5), respectivamente.

$$Conv_{CO_2} = \frac{CO_{2,eR} - CO_{2,sR}}{CO_{2,eR}} \quad (4)$$

$$Conv_{H_2} = \frac{H_{2,eR} - H_{2,sR}}{H_{2,eR}} \quad (5)$$

donde,

$CO_{2,eR}$: caudal molar de CO_2 que ingresa al reactor.

$H_{2,eR}$: caudal molar de H_2 que ingresa al reactor.

$CO_{2,sR}$: caudal molar de CO_2 que sale del reactor.

$H_{2,sR}$: caudal molar de H_2 que sale del reactor.

Rendimiento específico de producto. Es la cantidad de ácido fórmico que se obtiene como producto por mol de CO_2 consumido en el proceso global, expresado en porcentaje.

Consumo de energía. Es el aporte de energía al proceso, expresado en kW por masa de ácido fórmico producido. Comprende los consumos térmicos en los servicios de calefacción y refrigeración, y el consumo de potencia eléctrica en bombas y compresores.

3 Resultados y discusión

Antes de presentar los resultados de los indicadores obtenidos para el proceso, se expone el caso de estudio indicando los modelos termodinámicos escogidos para representar las especies y sus mezclas durante la simulación del proceso, como así también las condiciones de operación seleccionadas en cada unidad de operación.

Unidad de captura de CO_2

Como se mencionó, la fuente de CO_2 contemplada es la corriente de gases residuales del sector de cogeneración de la planta sucroalcoholera. La composición de los gases de combustión se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición másica de los gases de combustión de los ingenios de Tucumán [15].

	CO_2	O_2	CO	N_2	H_2O
<i>%m/m</i>	14,1	7,77	0,0204	63,1	15,0

Existen diferentes tecnologías para la captura de CO_2 de fuentes puntuales, entre ellas se destacan la adsorción, absorción y sistemas de separación de membranas [16]. En este estudio, el CO_2 se recupera de los gases de combustión mediante absorción química con aminas, sistema ya estudiado por Cuezco y col. [17]. Para la simulación, se selecciona el paquete termodinámico *Amine Package* con el modelo semiempírico de Kent-Eisenberg [18]. En la Fig. 3 se ilustra la unidad de captura de CO_2 .

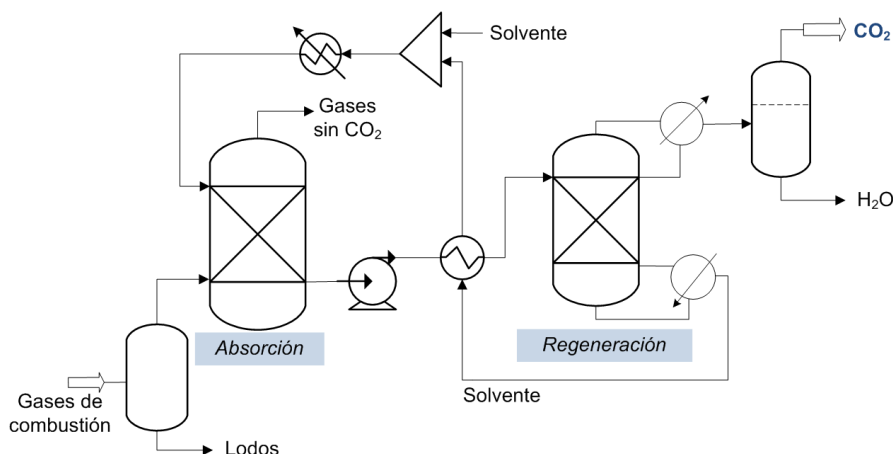


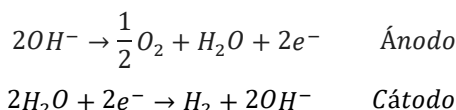
Fig. 3. Diagrama de flujo de la unidad de captura de CO₂.

A la salida de las chimeneas de caldera se utiliza un *scrubber* para retener el material particulado contenido en los humos de la combustión del bagazo de caña de azúcar. Luego, los gases ingresan por la parte inferior a la columna de absorción, mientras que una solución de monoetanolamina (MEA) se alimenta desde la parte superior de dicha columna. A lo largo de la columna, la amina reacciona reversiblemente con el CO₂ presente en los gases y, por la parte superior, sale un gas con baja concentración de CO₂. El disolvente enriquecido en CO₂ que se extrae por la parte inferior de la columna de absorción, se envía hacia la columna de regeneración después de ser precalentado por la corriente de amina regenerada, aprovechando la energía térmica disponible de la corriente recirculada. La columna de regeneración incluye un hervidor y un condensador. En el hervidor se consume energía para revertir la reacción entre la amina y el CO₂. El vapor de agua contenido en la corriente gaseosa de la columna de regeneración se condensa y se reintroduce en la columna. El disolvente regenerado se recircula hacia la columna de absorción. El gas recuperado en la parte superior de la columna de regeneración está compuesto principalmente por CO₂ y vapor de agua. Este flujo gaseoso es posteriormente sometido a un proceso de deshidratación en un separador *flash*. La corriente de CO₂ resultante se alimenta a la unidad de síntesis de ácido fórmico.

Unidad de producción de H₂

Las tecnologías de electrólisis del agua para la producción de H₂ pueden ser clasificadas según el tipo de electrolito utilizado. Las principales tecnologías incluyen la electrólisis alcalina, la electrólisis de membrana de electrolito polimérico y la electrólisis de óxido sólido. En el presente trabajo se elige trabajar con la electrólisis alcalina del agua debido a que, al presente, es la tecnología con mayor grado de madurez [19]. Se considera que la eficiencia energética de este proceso es de 50

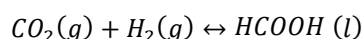
kWh/kg_{H2} [20] y se utiliza una fuente renovable de energía: la electricidad generada en un sistema de cogeneración a partir de la combustión de bagazo de la propia biorrefinería. La unidad de electrólisis se modela con un reactor de conversión acoplado a un separador de O₂ e H₂. En el ánodo del electrolizador tiene lugar la reacción de desprendimiento de O₂ y, en el cátodo, la reacción de desprendimiento de H₂. Así, las reacciones de oxidación y reducción en los electrodos vienen dadas por:



Para la producción de ácido fórmico deseada, en el electrolizador, se necesita una provisión de 2360 kg/h de agua. El electrolizador consume 2,67 kW/kg_{FA}, y produce el H₂ requerido y 2097 kg/h de O₂ de calidad industrial, como subproducto. Se supone que el O₂ se pone a disposición del mercado sin ningún acondicionamiento adicional de la corriente.

Unidad de síntesis de ácido fórmico

La reacción global de hidrogenación de CO₂ a ácido fórmico (HCOOH), se expresa como:



Esta reacción es reversible y termodinámicamente desfavorable en el sentido del producto ($\Delta G^\circ = +32,9$ kJ/mol). Por lo tanto, la formación directa de ácido fórmico por hidrogenación de CO₂ está limitada por el equilibrio de su reacción. Para superar el desafío de la síntesis directa, la reacción se realiza en presencia de una amina, como la trietilamina y de un solvente polar. La amina reacciona con el ácido fórmico, desplazando el equilibrio hacia una mayor conversión [21].

El *flowsheet* del proceso de producción de ácido fórmico a partir de la hidrogenación de CO₂ capturado se adaptó del diseño descrito por Barbera y col. [11].

La unidad de síntesis de ácido fórmico se divide a su vez en las siguientes secciones:

- (i) acondicionamiento de las materias primas, CO₂ e H₂.
- (ii) reacción de síntesis de ácido fórmico.
- (iii) separación y purificación del producto.

La Fig. 4 muestra el diagrama de flujo del proceso. Para el cálculo de las propiedades del líquido se seleccionó el modelo no aleatorio de dos líquidos (NRTL) que permite estimar los coeficientes de actividad de los componentes [22] y, teniendo en cuenta la alta presión de reacción, se eligió la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong para modelar el comportamiento de la fase vapor no ideal.

La corriente de alimentación de CO₂, a 1 bar de presión, que proviene de la unidad de captura ingresa a un sistema de cinco etapas en serie de compresión con interenfriamiento, donde se comprime el gas hasta una presión final de 105 bar. En cada una de las etapas intermedias de enfriamiento, se lleva la corriente hasta una

temperatura de 50 °C. Se supone que los compresores funcionan con una eficiencia isentrópica del 75% y que los intercambiadores de calor trabajan sin pérdida de carga.

La corriente de H_2 proveniente del electrolizador ingresa a la etapa de acondicionamiento a 30 bar y temperatura ambiente. Luego se comprime en dos pasos con enfriamiento intermedio hasta la presión de operación del reactor (105 bar).

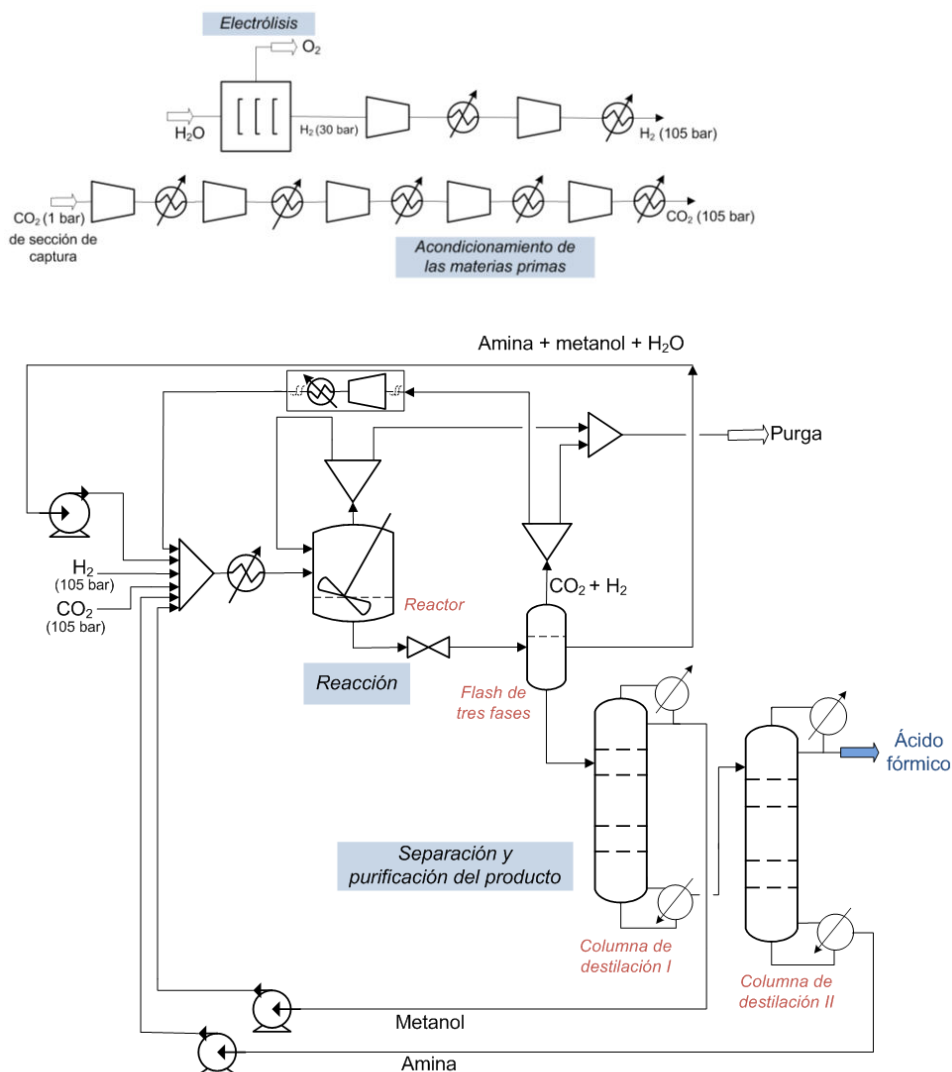
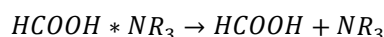
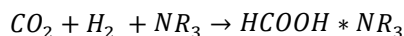


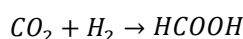
Fig. 4. Diagrama de flujo de la unidad de síntesis de ácido fórmico.

Las corrientes de CO_2 e H_2 se mezclan con las corrientes de reciclaje a 105 bar, procedentes de las unidades de separación, y se acondicionan para alcanzar la temperatura de entrada del reactor de 50 °C. En el reactor, CO_2 e H_2 reaccionan en

presencia del catalizador a base de rutenio, trietilamina (amina terciaria) y una mezcla de metanol y agua (disolvente polar), para formar la solución amina-ácido fórmico (representada como $HCOOH * NR_3$), la cual tiene que ser separada térmicamente en la última etapa de destilación para proporcionar ácido fórmico ($HCOOH$), de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



En el reactor tanque agitado continuo isotérmico ocurre la siguiente reacción general:



El reactor está diseñado para alcanzar una conversión de 44% del CO_2 alimentado, de acuerdo con los datos reportados en literatura [8]. Trabaja isotérmicamente a 50 °C, por lo que debe ser refrigerado para mantener la temperatura constante y la salida está constituida por dos fases, una líquida y otra gaseosa, en equilibrio.

El H_2 y el CO_2 sin reaccionar salen del reactor en la fase gaseosa, parte de esta corriente se recicla a la entrada del reactor, mientras que un pequeño porcentaje de gas (4% m/m) es purgado para evitar la acumulación de componentes que no han reaccionado (reactivos e inertes).

La corriente líquida contiene ácido fórmico, metanol, agua y el CO_2 e H_2 remanentes. Ésta se despresuriza e ingresa a la etapa de separación y purificación del producto. En la unidad de separación *flash* adiabática de equilibrio vapor-líquido-líquido, la corriente se separa en tres fases: una fase gaseosa con el H_2 y el CO_2 residuales que sale por la cabeza del equipo, una fase líquida pesada, rica en ácido fórmico y el solvente polar, y una fase líquida liviana, rica en la amina terciaria.

La fase líquida pesada se envía a una primera columna de destilación, que funciona a presión atmosférica, para separar la mezcla de disolvente agua/metanol del sistema de amina/ácido fórmico. La columna tiene 15 etapas de equilibrio y opera con una relación de reflujo de 1,1, recuperando más del 95,0% del metanol y el 4,8% del agua en el destilado, junto con el 9,0% de la entrada de ácido fórmico. La mezcla polar recuperada de la parte superior se recicla al proceso, mientras que la corriente de fondo va a una segunda columna de destilación, que también trabaja a presión atmosférica. La columna cuenta con 10 etapas de equilibrio y opera con una relación de reflujo de 0,7. Aquí, se recuperan 4900 kg/h del producto, ácido fórmico, como destilado, con una pureza del 90% en peso, de acuerdo con la producción estimada de una planta convencional [12]. Finalmente, este ácido fórmico se enfría y se envía a un tanque de almacenamiento del producto.

Las condiciones de operación y los parámetros de diseño de los equipos se determinaron a partir de simulaciones sistemáticas usando criterios de diseño conceptual de procesos. La configuración de las columnas de destilación se establece de acuerdo con los análisis de sensibilidad de las variables operativas (es decir, relación de reflujo, número de etapas y plato de alimentación) con el objetivo de recuperar una fracción alta del producto deseado. Dos tercios del ácido fórmico

producido en el reactor se recuperan en la corriente de producto. La corriente inferior de la segunda columna también se recicla nuevamente al proceso.

En la Tabla 2 se visualizan los valores finalmente seleccionados para el caso descrito. Se incluyen el número de platos de las columnas de destilación, temperatura de las corrientes de alimentación, presión de operación, entre otros. En la Tabla 3 se muestran las propiedades físicas y composición química de las corrientes que ingresan y salen del reactor. Los indicadores para la evaluación técnica de la producción de 4900 kg/h ácido fórmico (90 % pureza) se resumen en la Tabla 4.

El consumo más importante de energía eléctrica ocurre en la etapa de producción de H_2 mediante electrólisis alcalina, representando más del 91% de la energía eléctrica total consumida (ver sección 3, *unidad de producción de H_2*). Por consiguiente, este proceso resulta clave en los consumos energéticos totales. El esquema propuesto presenta resultados en consonancia con los reportados en la literatura [8], [23]. Los resultados indican que la tecnología de utilización propuesta para el CO_2 es muy prometedora respecto del alto valor de conversión de CO_2 (> 90%). Este proceso seguramente contribuye a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y a aumentar la sostenibilidad energética de la industria y del producto, hipótesis que debe ser que confirmada mediante un análisis ambiental ulterior.

Tabla 2. Condiciones de operación del reactor y de las columnas de destilación.

Equipo	Especificación		Unidad
Reactor	Temperatura	50	°C
	Presión	105	bar
	Catalizador	$C_{10}H_{10}Ru$	
Columna de destilación I	N° de platos	15	
	Etapa de alimentación (desde arriba)	8	
	Relación de reflujo	1,1	
	Temperatura de la alimentación	39,5	°C
	Presión del condensador	1	bar
Columna de destilación II	N° de platos	10	
	Etapa de alimentación (desde arriba)	3	
	Relación de reflujo	0,7	
	Temperatura de la alimentación	107	°C
	Presión del condensador	1	bar

Tabla 3. Propiedades y composición de las corrientes que ingresan y salen del reactor.

Propiedad	Entrada	Salida gas	Salida líquido	Unidad
Flujo molar	1323	392	814	kmol/h
Temperatura	50	50	50	°C
Presión	105	105	105	bar
Ácido fórmico	1,9	0,02	17,6	%molar
CO ₂	20,2	29,6	4,1	%molar
H ₂	30,6	69,6	1,8	%molar
H ₂ O	1,1	0,01	1,9	%molar
Trietilamina	10,6	0	17,2	%molar
Metanol	35,5	0,8	57,4	%molar

Tabla 4. Indicadores técnicos del proceso propuesto.

Indicadores técnicos			Unidad
Recuperación de CO ₂	Rec_{CO_2}	86	%
Conversión del reactor	$Conv_{REA}$	44	%
Conversión del proceso	$Conv_{PROC}$	66	%
Conversión de CO ₂	$Conv_{CO_2}$	94	%
Conversión de H ₂	$Conv_{H_2}$	91	%
Rendimiento específico del producto	FA/CO_2	85	%(mol/mol)
Consumo de energía térmica			
Calefacción	<i>energía</i>	2,14	kW/kg _{FA}
Refrigeración	<i>energía</i>	2,35	kW/kg _{FA}
Consumo de energía eléctrica			
Sin electrólisis	<i>energía</i>	0,27	kW/ kg _{FA}
Total	<i>energía</i>	2,92	kW/ kg _{FA}

4 Conclusiones

En este trabajo se propone un proceso de captura y transformación del CO₂ proveniente de las chimeneas de los ingenios azucareros para la producción de ácido fórmico. Se utilizan herramientas del diseño conceptual de procesos, con la asistencia de un simulador computacional de procesos (UniSim[®] Design v490). Con esto se logra establecer las condiciones de operación de las unidades de proceso y obtener información de flujos y composiciones, para finalmente evaluar un conjunto de indicadores técnicos. El proceso de hidrogenación estudiado convierte el CO₂ y el H₂ en ácido fórmico de alta pureza, cuyo atractivo ha crecido actualmente como portador de energía. El estudio constituye una primera aproximación a la factibilidad técnica de esta vía de producción, demostrando que los simuladores computacionales de procesos son una herramienta insoslayable a la hora de diseñar y analizar procesos complejos en los que intervienen numerosas operaciones unitarias. Bajo las hipótesis asumidas se puede obtener 0,90 kg de ácido fórmico por kg de CO₂. El producto obtenido es virtualmente renovable al provenir de CO₂ biogénico e H₂ verde. La producción de ácido fórmico a partir de CO₂ residual, según el esquema propuesto, es una estrategia innovadora para mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero y potenciar una simbiosis industrial entre los ingenios/destilerías y las plantas CCU, ya que el CO₂ es capturado y convertido en un producto C1 de alto valor. Como trabajo futuro, los resultados de esta simulación serán la base de estudios de optimización multicriterio económico, medioambiental y energético.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Tucumán (proyectos E704-2023 y E733-2023), a la Agencia I+D+i por el proyecto PICT-2021-00826 y, a CONICET por el proyecto PIP-1007. A su vez, al Consejo Interuniversitario Nacional por la beca a A.G.S. y, a CONICET por la beca a A.M.C.

Referencias

1. Friedlingstein, P., O'sullivan, M., Jones, M. W., Andrew, R. M., Gregor, L., Hauck, J., ... & Zheng, B. (2022). Global carbon budget 2022. *Earth System Science Data*, 14 (11), 4811-4900. <https://doi.org/10.5194/essd-14-4811-2022>
2. Taylor, M., Ralon, P., Anuta, H., & Al-Zoghoul, S. (2020). IRENA renewable power generation costs in 2019. International Renewable Energy Agency: Abu Dhabi, UAE.
3. International Energy Agency (2022). Energy efficiency 2022. Disponible en línea: <https://www.iea.org/reports/energy-efficiency-2022> (último acceso: 2 de mayo 2023).
4. Chauvy, R., Meunier, N., Thomas, D., & De Weireld, G. (2019). Selecting emerging CO₂ utilization products for short-to mid-term deployment. *Applied energy*, 236, 662-680. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.11.096>.
5. Galusnyak, S. C., Petrescu, L., Dragan, S., & Cormos, C. C. (2022). Assessment of CO₂ utilization technologies into valuable C1 organic chemicals: a modelling and simulation analysis. *Chemical Engineering Transactions*, 94, 397-402. <https://doi.org/10.3303/CET2294066>

6. Chatterjee, S., Dutta, I., Lum, Y., Lai, Z., & Huang, K. W. (2021). Enabling storage and utilization of low-carbon electricity: power to formic acid. *Energy & Environmental Science*, 14 (3), 1194-1246. <https://doi.org/10.1039/D0EE03011B>
7. Hietala, J., Vuori, A., Johnsson, P., Pollari, I., Reutemann, W., & Kieczka, H. (2016). Formic acid. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 1, 1-22. https://doi.org/10.1002/14356007.a12_013.pub3
8. Valentini, F., Kozell, V., Petrucci, C., Marrocchi, A., Gu, Y., Gelman, D., & Vaccaro, L. (2019). Formic acid, a biomass-derived source of energy and hydrogen for biomass upgrading. *Energy & Environmental Science*, 12 (9), 2646-2664. <https://doi.org/10.1039/c9ee01747j>
9. Li, Q., Machida, H., Ren, X., Feng, Z., & Norinaga, K. (2024). Design and optimization of the flexible poly-generation process for methanol and formic acid from CO₂ hydrogenation under uncertain product prices. *International Journal of Hydrogen Energy*, 54, 635-651. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.205>
10. Rumayor M., Dominguez-Ramos A., & Irabien A. (2018) Formic acid manufacture: carbon dioxide utilization alternatives. *Applied Sciences*, 8(6), 914. <https://doi.org/10.3390/app8060914>
11. Barbera, E., Mantoan, F., Bertucco, A., & Bezzo, F. (2020). Hydrogenation to convert CO₂ to C1 chemicals: Technical comparison of different alternatives by process simulation. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98 (9), 1893-1906. <https://doi.org/10.1002/cjce.23755>
12. Pérez-Fortes, M., Schöneberger, J. C., Boulamanti, A., Harrison, G., & Tzimas, E. (2016). Formic acid synthesis using CO₂ as raw material: Techno-economic and environmental evaluation and market potential. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (37), 16444-16462. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.199>
13. Esquivel-Patiño, G. G., & Nápoles-Rivera, F. (2022). Data for the simulation of different CO₂ utilization processes. *Data in Brief*, 42, 108175. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2022.108175>
14. Unisim Design Suite®. Honeywell International Inc. <<https://www.honeywellprocess.com>>
15. Golato, M. A., Franck Colombres, F. J., Aso, G., Correa, C. A., & Paz, D. Metodología de cálculo de la eficiencia térmica de generadores de vapor. *Revista industrial y agrícola de Tucumán*, 85 (2), (2008), 17-31. http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1851-30182008000200003
16. Salomone, F., Marocco, P., Ferrario, D., Lanzini, A., Fino, D., Bensaid, S., & Santarelli, M. (2023). Process simulation and energy analysis of synthetic natural gas production from water electrolysis and CO₂ capture in a waste incinerator. *Applied Energy*, 343, 121200. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.205>
17. Cuezzo, A. M., Araujo, P. Z., & Mele, F. D. Simulación de un proceso de fabricación de metanol a partir de fuentes renovables. *Actas del IV Simposio Argentino de Informática Industrial e Investigación Operativa (SIIIO 2021) - JAIIO 50*. <https://50jaiio.sadio.org.ar/pdfs/siiio/SIIIO-07.pdf>
18. Kent, R. L., Eisenberg, B.: Better data for amine treating. *Hydrocarbon Processing*, vol. 55 (1976) 87-90.
19. Buttler, A., & Spliethoff, H. Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, (2018), 2440-2454. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.003>
20. Battaglia, P., Buffo, G., Ferrero, D., Santarelli, M., & Lanzini, A. Methanol synthesis through CO₂ capture and hydrogenation: Thermal integration, energy performance and techno-economic assessment. *Journal of CO₂ Utilization*, 44, (2021), 101407. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101407>

21. Müller, K., Brooks, K., & Autrey, T. (2017). Hydrogen storage in formic acid: a comparison of process options. *Energy & Fuels*, 31(11), 12603-12611. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02997>
22. Renon, H., & Prausnitz, J. M. (1968). Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE journal*, 14 (1) 135-144.
23. Ahn, Y., Byun, J., Kim, D., Kim, B. S., Lee, C. S., & Han, J. (2019). System-level analysis and life cycle assessment of CO₂ and fossil-based formic acid strategies. *Green Chemistry*, 21(12), 3442-3455. <https://doi.org/10.1039/C9GC01280J>