

Libro de Resúmenes



Aportando
VALOR
al CO₂

Tarragona
9 y 10 Mayo
2017



Libro de Resúmenes

Aportando VALOR al CO₂
9-10 de Mayo de 2017

Instituto Catalán de Investigaciones Químicas (ICIQ), Tarragona

Organizadores:

Plataforma Tecnológica Española del CO₂, PTECO2

Plataforma Tecnológica Española de Química Sostenible, SusChem-España

Instituto Catalán de Investigaciones Químicas, ICIQ

FOTOFUEL

La organización del Evento corre a cargo de las Plataformas Tecnológicas Españolas del CO₂ (PTECO2) y Química Sostenible (SusChem-España), ambas financiadas por la Agencia Estatal de Investigación a través de los proyectos PTR-2016-0799 y PTR-2016-0764, respectivamente. Así mismo, co-organizan el evento la red de excelencia FOTOFUEL (ENE2016-82025-REDT) y el Instituto Catalán de Investigaciones Químicas (ICIQ), centro de Excelencia Severo Ochoa por el Ministerio de Economía, Industria y Competitividad SEV-2013-0319.

ISBN: 978-84-697-2852-9

Reservados todos los derechos: Ninguna parte de esta publicación, incluido el diseño de la cubierta puede ser reproducida, almacenada o transmitida de ninguna forma ni por ningún medio, sea éste electrónico, electro-óptico, grabación, fotocopia o cualquier otro, sin la previa autorización por parte del autor y sin citar su procedencia.

Presentación

Tras el éxito cosechado en su primera edición en 2015, los días 9 y 10 de mayo de 2017 tendrá lugar la Segunda Edición de Aportando Valor al CO₂, organizado de manera conjunta por la Plataforma Tecnológica Española del CO₂ (PTECO2) y la Plataforma Tecnológica Española de Química Sostenible (SusChem-España) y el Instituto Catalán de Investigaciones Químicas (ICIQ) y la Red de Excelencia FOTOFUEL.

Este año, el Congreso adquiere un perfil más internacional y congregará a expertos en la utilización y transformación del CO₂ de diferentes nacionalidades, con la finalidad de generar un marco de encuentro en el que compartir los avances en la materia tanto en España como más allá de nuestras fronteras.

Estas Jornadas están dirigidas a todos los agentes del sistema ciencia-tecnología-empresa y pretende ofrecer una visión global de los diferentes aspectos involucrados en las tecnologías de uso y transformación de CO₂: desde sus fundamentos hasta sus aplicaciones en el mercado, según cinco ámbitos de actuación:

- Motivación Política y Estratégica
- CO₂ a materiales (uso de CO₂ y Biomasa)
- CO₂ a química fina y polímeros
- CO₂ a vectores energéticos
- Usos Directos

El Congreso, con una duración de dos días, contará con ponencias de investigadores de reconocido prestigio en el campo de los usos y transformación del CO₂. Además, se fomentará la discusión a través de una sesión central de posters y una mesa redonda especializada con representantes internacionales de compañías y organizaciones de probada trayectoria en el uso y transformación de CO₂ que permitirá conocer cómo, en distintos países de nuestro entorno, se estructura la actividad investigadora en este ámbito, así como el apoyo institucional existente.

Comité Organizador

Rosa Alonso, *Secretaria Técnica de PTECO2*

Víctor A. de la Peña, *Líder del Grupo de Trabajo "Usos del CO₂" de PTECO2. Jefe de la unidad de Procesos Fotoactivados del IMDEA Energía*

Mónica García Ruiz, *Líder del Grupo de Trabajo "CO₂ como materia prima" de SusChem-España*

Cristina González Alonso, *Secretaria Técnica de SusChem-España*

Arjan W. Kleij, *miembro del Grupo de trabajo de "CO₂ como materia prima" de SusChem – España. Group Leader del ICIQ*

Rosa Sepúlveda, *Coordinadora de Medios y RRSS de FEIQUE*



Sobre PTECO2

La Asociación de la Plataforma Tecnológica Española del CO₂ (PTECO2) es una iniciativa promovida por el sector privado, centros de investigación y universidades españolas, parcialmente financiada por el Ministerio de Economía, Industria y Competitividad, que aúna representantes de este ministerio, así como de los ministerios de Energía, Turismo y Agenda Digital (MINETAD) y Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente (MAPAMA).

El objetivo general de la PTECO2 es abordar un desarrollo tecnológico en España que contribuya a disminuir el impacto ambiental, social y económico derivado de las emisiones de gases de efecto invernadero.

Más información en www.pteco2.es

Sobre SusChem-España

La Plataforma Tecnológica Española de Química Sostenible SusChem-España, es una estructura público-privada, liderada por la industria y con participación de todos los agentes, que fomenta la investigación, el desarrollo y la innovación en química y biotecnología industrial. Promueve actividades de cooperación, intercambio de información y transferencia tecnológica para aportar soluciones a los retos del futuro.

Desde mayo de 2014, SusChem-España cuenta con un grupo de trabajo especializado en usos del "CO₂ como materia prima", cuya finalidad es poner de manifiesto el gran potencial de la química como proveedor de soluciones sostenibles a los grandes retos que marcarán la sociedad del futuro mediante los diferentes usos del CO₂ como fuente renovable de energía, como ingrediente para desarrollar nuevos productos químicos, combustibles y/o polímeros y las nuevas vías de investigación que están por llegar.

Más información en www.suschem-es.org

Organizan:



Colaboran:



Programa



9 Mayo

10:00 Acreditación y registro

10:30 Bienvenida

Luis Díaz Fernández, Presidente de PTECO2

Javier Brañas, Presidente de SusChem-España

Miquel Pericás, Director General del ICQ

M^a Ángeles Ferre, Jefa de Subdivisión de Programas Temáticos Científico-Técnicos. Agencia Estatal de Investigación

Eduardo González Fernández, Subdirector General de Coordinación de Acciones frente al Cambio Climático. Oficina Española del Cambio Climático

11:00 Plenarias

M^a Ángeles Ferré, Jefa de Subdivisión de Programas Temáticos Científico-Técnicos. Agencia Estatal de Investigación*

Eduardo González Fernández, Subdirector General de Coordinación de Acciones frente al Cambio Climático. Oficina Española del Cambio Climático

12:00 Posters y pausa café

12:30 CO₂ a vectores energéticos 1

High-pressure catalytic conversion of CO₂ to Chemical Energy Carriers

Atsushi Urakawa, Group Leader. ICIQ

Valorización solar de CO₂ para la producción de combustibles sostenibles en el sector de la aviación: El proyecto Sun-to-Liquid

Manuel Romero, Director Adjunto IMDEA Energía

Direct solar production of formic acid

Juan Ramón Morante, Director del Área de Materiales para la Energía. IREC

13:45 Posters y almuerzo

15:15 CO₂ a vectores energéticos 2

Desarrollo de Procesos Electroquímicos para la Captura y Utilización de CO₂

Ángel Irabien, Catedrático Ingeniería Química. Universidad de Cantabria

Nuevos avances en la producción de combustibles solares por fotorreducción de CO₂

Víctor A. de la Peña O'Shea, Jefe de la unidad de Procesos Fotoactivados. IMDEA Energía

Photoassisted CO₂ methanation

Hermenegildo García, Catedrático. ITQ-UPV

Hidrogenación catalítica de dióxido de carbono a vectores energéticos asistida por separación de agua

Esperanza Ruiz, Científica Titular de la Unidad de Valorización Energética de Combustibles y Residuos. CIEMAT

16:45 Pausa café

17:00 Mesa redonda

Beatriz Torralba, CDTI

James Leeland, R&D Department. ECONICS

Sophie Wilmet, Innovation Manager. CEFIC

18:15 Conclusiones y Cierre

10 Mayo

09:30 Bienvenida

09:35 CO₂ a química fina y polímeros

CO₂-triggered switchable solvents in separation processes

José Ramón Ochoa, Investigador Principal del Departamento de Biorrefinería. TECNALIA

Metal complexes catalyzed CO₂ transformation. From cyclic carbonate to polycarbonate

Carmen Claver, Directora Científica. CTQ. Profesora de Química Inorgánica URV

Synthesis of cyclic urethanes using CO₂ and biobased materials

Anna Canela-Xandri, Postdoc. Universidad de Lleida

Modulation of Thermal Properties of Biobased Poly(limonene)-bis-Carbonates: Access to Unusually High Glass Transitions

Arjan Kleij, Group Leader. ICIQ

From academia to business, the journey of CO₂ containing polyols for polyurethane

James Leeland, R&D Department. ECONICS

11:30 Posters y pausa café

11:45 Usos directos

Ángel Martín, Profesor Asociado de Ingeniería Química y Tecnología Ambiental. Universidad de Valladolid

12:15 CO₂ a materiales

El valor de capturar CO₂ con microorganismos

José Luis García, Profesor de Investigación del CIB-CSIC

BISIGODOS-high added-value components from algae biorefineries produced from CO₂ emissions

Ana Palanca, Investigación y Desarrollo. AIMPLAS

Estrategia de investigación multiescala para el desarrollo de procesos de captura y valorización de CO₂ basados en líquidos iónicos

José Palomar, Profesor Titular de Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Madrid

13:30 Plenaria

Estrategia de carbono en Repsol: siendo parte de la solución

Valentín Ruiz Santaquitería, Director de Tecnología Química y Nuevas Energías. REPSOL

14:15 Conclusiones y cierre

14:20 Posters y almuerzo

Visita al ICIQ

Más información y Registro:

www.aportandovaloralco2.es

Índice de Abstracts

High-pressure catalytic conversion of CO ₂ to Chemical Energy Carriers	14
<i>A. Urakawa, ICIQ</i>	
Valorización solar de CO ₂ para la producción de combustibles sostenibles en el sector de la aviación: El proyecto Sun-to-Liquid	15
<i>M. Romero, IMDEA Energía</i>	
Direct solar production of formic acid	18
<i>J. R. Morante, IREC</i>	
Desarrollo de Procesos Electroquímicos para la Captura y Utilización de CO ₂	21
<i>A. Irabien, Universidad de Cantabria</i>	
Nuevos avances en la producción de combustibles solares por fotorreducción de CO ₂	24
<i>V. A. de la Peña O'Shea, IMDEA Energía</i>	
Hydrogenación catalítica de dióxido de carbono a vectores energéticos asistida por separación de agua	27
<i>E. Ruiz, CIEMAT</i>	
CO ₂ -triggered switchable solvents in separation processes	30
<i>J. R. Ochoa, TECNALIA</i>	
Metal complexes catalyzed CO ₂ transformation. From cyclic carbonate to polycarbonate	32
<i>C. Claver, CTQ-URV</i>	
Synthesis of cyclic urethanes using CO ₂ and biobased materials	34
<i>A. Canela-Xandri, Universidad de Lleida</i>	
Modulation of Thermal Properties of Biobased Poly(limonene)-bis-Carbonates: Access to Unusually High Glass Transitions	37
<i>A. W. Kleij, ICIQ</i>	
From academia to business, the journey of CO ₂ containing polyols for polyurethane	39
<i>J. Leeland, Eonic Technologies</i>	
El valor de capturar CO ₂ con microorganismos	41
<i>J. L. García, CIB-CSIC</i>	
BISIGODOS-high added-value components from algae biorefineries produced from CO ₂ emissions	44
<i>A. Palanca, AIMPLAS</i>	
Estrategia de investigación multiescala para el desarrollo de procesos de captura y valorización de CO ₂ basados en líquidos iónicos	46
<i>J. Palomar, Universidad Autónoma de Madrid</i>	
Estrategia de carbono en REPSOL: siendo parte de la solución	49
<i>V. Ruiz Santa Quiteria, REPSOL</i>	

Índice de Posters

FOTOFUEL: Red de Excelencia para Abordar los Nuevos Desafíos en la Producción de Combustibles Solares	52
<i>V. A. de la Peña O'Shea, IMDEA Energía</i>	
Efficient and recyclable polystyrene-supported cavitands as one component bifunctional catalysts for cyclic carbonate synthesis	54
<i>S. Cañellas, ICIQ</i>	
Effect of pyridyl substituents on the electrochemical behaviour of [Co ^{II} (^{X,Y} Py ^{Me} tacn)(OTf) ₂] complexes: implications on the electrochemical activation of carbon dioxide	56
<i>F. Franco, ICIQ</i>	
Catalytic carboxylation of aliphatic hydrocarbons with CO ₂	58
<i>F. Juliá-Hernández, ICIQ</i>	
Access to Biorenewable Polycarbonates with High Glass Transition Temperatures.....	60
<i>N. Kindermann, ICIQ</i>	
Pushing the Limits with Squaramide-based Organocatalysts in Cyclic Carbonate Synthesis.....	62
<i>S. Sopeña, ICIQ</i>	
Actividad de perovskitas de niobio y tántalo en la reducción fotocatalítica de CO ₂	64
<i>F. Fresno, IMDEA Energía</i>	
Polímeros Conjugados Porosos basados en unidades de Ditiotiofeno y sus híbridos con TiO ₂ para Fotosíntesis artificial	66
<i>M. Liras, IMDEA Energía</i>	
Materiales híbridos en celdas fotoelectroquímicas para la descomposición de CO ₂	68
<i>M. Barawi, IMDEA Energía</i>	
Proyecto COSIN: producción de gas natural sintético a partir de biogás producido en EDAR.....	70
<i>T. Andreu, IREC</i>	
Nuevas rutas para la metanación de CO ₂ : plasma-catálisis	72
<i>M. Biset-Peiró, IREC</i>	
Development of a High Temperature Co-Electrolyser Stack of fuel electrode supported Solid Oxide Cells fabricated by aqueous multilayered tape-casting and metallic interconnects by powder metallurgy.....	74
<i>M. Torrell, IREC</i>	
Infiltrated mesoporous materials as oxygen electrode for Solid Oxide Electrolyser Cells.....	76
<i>M. Torrell, IREC</i>	
Selective CO ₂ reduction to synthesis gas using a Cu foam cathode decorated with earth-abundant Zn catalysts	78
<i>F. Urbain, IREC</i>	

Finding the optimum cation content in faujasites for post-combustion CO ₂ capture, and application in swing adsorption processes	80
<i>D. Bahamón, IQTC-Universidad de Barcelona</i>	
CO ₂ supercrítico en la recuperación de compuestos obtenidos mediante reacciones biocatalizadas en ausencia de disolventes	82
<i>P. Gallart-Sirvent, DBA-Universidad de Lleida</i>	
Zeolite-based catalysts for CO ₂ conversion into CH ₄	84
<i>M. C. Bacariza, IST-Universidad de Lisboa</i>	
Reducción electroquímica de CO ₂ hacia formiato mediante reactor zero-gap.....	86
<i>A. Del Castillo, Universidad de Cantabria</i>	
Materiales catalíticos basados en cobre para la electrorreducción de CO ₂ en fase gas hacia hidrocarburos.....	87
<i>I. Merino, Universidad de Cantabria</i>	
CO ₂ conversion into value added chemicals catalyzed by Iridium-NSiN complexes.....	89
<i>F. J. Fernández-Álvarez, Universidad de Zaragoza</i>	
Hibridación de Power-to-Gas con captura de CO ₂ . Hacia el almacenamiento (y gestión) inteligente de las energías renovables.....	91
<i>L. M. Romeo, Universidad de Zaragoza</i>	
Valorización de CO ₂ por hidrogenación utilizando catalizadores de Ni soportados sobre sepiolita natural	93
<i>C. Cerdá-Moreno, ITQ-Universidad Politécnica de Valencia</i>	
CO ₂ reduction in argon cold plasma using a fluidized bed reactor with voltaic arc discharge produced with photovoltaic energy.....	95
<i>O. Pou, IQS</i>	
Tecnología hidrotermal para el reciclado del CO ₂ usando metales como agentes reductores.....	97
<i>D. Román-González, Universidad de Valladolid</i>	
Reducción hidrotermal de CO ₂ mediante derivados de biomasa	99
<i>M. Andérez, Universidad de Valladolid</i>	
Hidrogenación de dióxido de carbono mediante resonancia de plasmones.....	101
<i>S. Muñoz, Universidad de Valladolid</i>	

Abstracts



High-pressure catalytic conversion of CO₂ to Chemical Energy Carriers

Atsushi Urakawa

Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ), The Barcelona Institute of Science and Technology (BIST), Av. Paisos Catalans 16, 43007 Tarragona, Spain

aurakawa@iciq.es



Dr. Urakawa is originally from Japan and was educated in an international environment (Japan, USA, the Netherlands and Switzerland). In 2006, he undertook a position as Senior Scientist/Lecturer at ETH Zurich. Since January 2010, he has joined ICIQ as Group Leader with particular emphasis on the development of heterogeneous catalysts and processes based on rational understanding aided by in situ and operando spectroscopic methods.

In parallel to the great advances in CO₂ sequestration technologies, CO₂ utilization and, particularly, artificial “carbon-recycling” have gained considerable attention to close the carbon cycle which has presently an open end due to the slowness of converting CO₂ into biomass and fossil fuels by the natural processes. Obviously, one of the most promising paths to convert a large amount of captured CO₂ is its catalytic conversion to useful and especially largely demanded chemicals like fuels. In this talk, our recent efforts on this theme using heterogeneous catalysis will be presented.

Firstly, high-pressure methanol synthesis (up to ca. 500 bar) by means of CO₂ hydrogenation will be described and the benefits of such reaction conditions in terms of both kinetics and thermodynamics will be explained [1-2]. Operating the reaction under such conditions using a conventional Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst, we could achieve outstanding catalytic performance of >95% CO₂ conversion with >98% methanol selectivity with the highest methanol weight time yield reported to date. Also, our attempts to learn about the electronic state of active metal (Cu) by X-ray spectroscopy as well as about the fluid composition by Raman spectroscopy under *operando*, high-pressure and high-temperature, conditions will be discussed.

As a second system, *operando* visual inspection of catalyst and deactivation mechanism will be presented during the high-pressure synthesis of another CO₂ conversion reaction, dimethyl carbonate (DMC) synthesized from CO₂ and methanol over CeO₂ using an organic dehydrating agent [3]. The work clearly shows that seeing (visually) is worth more than a number of catalytic tests to understand and optimize the catalytic process. In addition, some indications of the reaction mechanisms are discussed.

References

- [1] A. Bansode, A. Urakawa, *J. Catal.*, 2014, 309, 66-70
- [2] R. Gaikwad, A. Bansode, A. Urakawa, *J. Catal.*, 2016, 343, 127-132
- [3] D. Stoian, A. Bansode, F. Medina, A. Urakawa, *Catal. Today*, 2017, 283, 2-10

Valorización solar de CO₂ para la producción de combustibles sostenibles en el sector de la aviación: El proyecto Sun-to-Liquid

Manuel Romero¹

¹IMDEA Energía, Avda. Ramón de la Sagra 3, Móstoles, España.

manuel.romero@imdea.org



Manuel Romero es Director Adjunto del Instituto IMDEA Energía y Jefe de la Unidad de Investigación en Procesos de Alta Temperatura. Ha sido con anterioridad Director de la División de Energías Renovables de CIEMAT y Director de la Plataforma Solar de Almería. En Octubre de 2009 recibió el premio "Farrington Daniels" otorgado por ISES (International Solar Energy Society) en reconocimiento a sus contribuciones tecnológicas al desarrollo de la energía solar de concentración.

Introducción

La hoja de ruta en energía de la UE para el año 2050 fija el objetivo de alcanzar un 75% de contribución de las energías renovables en el consumo de energía primaria. Conseguir este objetivo requiere una participación significativa de los combustibles utilizados en el transporte, incluyendo un 40% de participación de los combustibles bajos en carbono en el sector de la aviación. Por este motivo la Comisión Europea está abriendo sus programas de investigación a temas relacionados con la producción de combustibles sostenibles a partir de recursos no biomásicos. Este es el principal reto del proyecto SUN-to-LIQUID que comenzó en Enero de 2016. El proyecto está coordinado por Bauhaus Luftfahrt (D) y tiene como participantes a ETH Zürich (CH), DLR (D), Hygear (NL), ARTTIC (F), IMDEA Energía y Abengoa (E).

A diferencia de los biocombustibles, el uso de la energía solar permite cambios de escala y una disponibilidad de recurso que permite cubrir cualquier futura demanda mundial. La energía solar ya es una realidad comercial en el mercado de la producción eléctrica y puede ya utilizarse para producir hidrógeno, pero la aviación necesita ir más allá y sustituir los hidrocarburos actuales. Debido a los largos tiempos de diseño y servicio, los aviones dependen de la disponibilidad de combustibles líquidos durante las próximas décadas. Así mismo, los vehículos pesados y los barcos seguirán necesitando el suministro de hidrocarburos líquidos.

SUN-to-LIQUID tiene como principal objetivo desarrollar una tecnología solar para la producción de combustibles líquidos por vía termoquímica a gran escala y precios competitivos. Para ello se utiliza un campo de helióstatos que concentra la radiación solar que es absorbida de manera eficiente en un reactor solarizado que convierte H₂O y CO₂ a gas de síntesis, que posteriormente es procesado a queroseno en una unidad Fischer-Tropsch. Las eficiencias en la conversión solar a gas de síntesis pueden alcanzar potencialmente valores del 30% gracias a la favorable termodinámica del proceso a alta temperatura y a la utilización de todo el espectro solar.

Descripción del proyecto SUN-to-LIQUID

El actual proyecto tiene como predecesor a SOLAR-JET que demostró en el FP7 que era posible por primera vez producir combustible líquido solar a partir de H₂O y CO₂ como únicos recursos a escala de laboratorio. Se llegaron a realizar 291 ciclos estables de oxidación-reducción, dando lugar a 700 litros estándar de gas de síntesis de

alta calidad, que fue posteriormente comprimido y proceso vía síntesis Fischer-Tropsch a una mezcla de gasoil, nafta y queroseno. En SUN-to-LIQUID se diseña, fabrica y valida experimentalmente un proceso con un factor 30 de cambio de escala que se realizará en una cadena completa con planta solar real y que se pretende que establezca un nuevo hito en la eficiencia del reactor. Se validará por tanto toda la cadena del proceso desde la radiación solar hasta la producción rutinaria del combustible líquido.

El sistema SUN-to-LIQUID consta de tres grandes sub-sistemas:

1. Un sistema solar de receptor central consistente en un campo de heliostatos con 169 unidades de 3m² cada una que permiten alcanzar irradiancias superiores a los 2500kW/m² y ubicado en las instalaciones de IMDEA Energía en Móstoles.
2. Un reactor solar de 50kW para la producción del gas de síntesis a partir de H₂O y CO₂ mediante el uso de un absorbedor poroso de óxido de cerio no estequiométrico que presenta una alta conductividad para el oxígeno iónico, manteniendo al mismo tiempo su estructura tipo fluorita.
3. Un módulo de conversión gas a líquido incluyendo etapas de compresión, almacenamiento y unidad micro FT para la síntesis de los hidrocarburos líquidos.

El concepto SUN-to-LIQUID se basa en el uso de la energía solar concentrada en un proceso inverso al de la combustión mediante la explotación de ciclos termoquímicos que utilizan reacciones reversibles de oxidación-reducción. Las dos etapas del ciclo se recogen en la Figura 1.

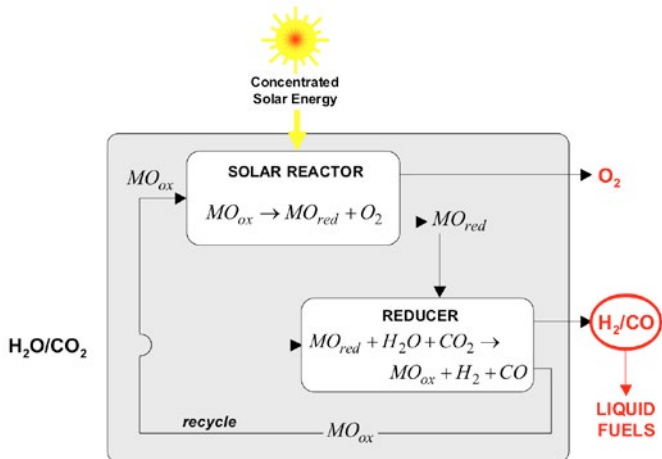


Figura 1. Representación esquemática de un ciclo solarizado de dos etapas para la descomposición de H₂O/CO₂ con reacciones redox.

Dado que H₂/CO y O₂ se forman en distintas etapas, se elimina la problemática de separación del combustible y el oxígeno. El producto neto es un gas de síntesis de alta calidad que puede ser procesado via FT y puede dar lugar a un queroseno parafínico ya certificado para uso en aviación.

El primer reactor de 50kW ha sido ya ensayado a carga parcial (hasta 30kW) en el simulador solar de ETH en Suiza, habiéndose demostrado la viabilidad técnica y la ciclabilidad en el rango de 1.000-1.400°C. La configuración definitiva que comenzará sus ensayos en verano de 2017 consta de dos reactores ubicados a 15 m de altura en la torre de la instalación solar en Móstoles y que serán operados alternativamente en ciclos de carga y descarga para garantizar una producción continua (Fig. 2). El campo solar focalizará la potencia requerida de 50kW alternativamente entre los dos reactores en ciclos de entre 5 y 7 minutos. Durante un periodo de dos años se realizarán campañas prolongadas de operación para determinar las capacidades de producción anual y la calidad del queroseno obtenido.

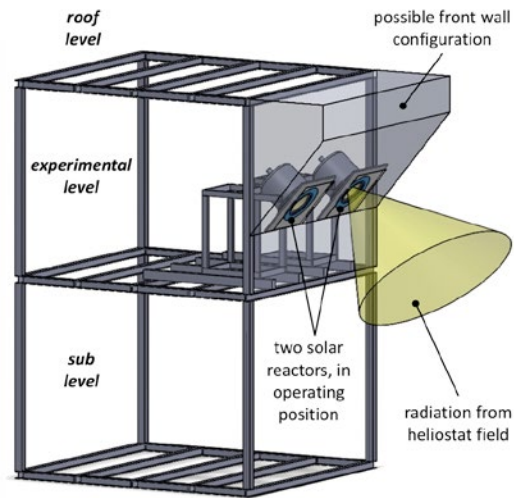


Figura 2. Ubicación de los dos reactores de 50kW al nivel de 15 m de la torre.

Agradecimientos

El proyecto SUN-to-LIQUID está financiado por el programa Horizonte 2020 de la Unión Europea bajo número de acuerdo 654408. Las actividades desarrolladas por ETH Zürich están soportadas económicamente por el Swiss State Secretariat for Education, Research and Innovation (SERI) con contrato 15.0330. Este documento refleja la visión únicamente de los autores y en ningún modo INEA es responsable del uso que pueda darse a la información en él contenida.

Direct solar production of formic acid

J.R.Morante^{1,2}, T. Andreu^{1,2}, E. Irtem¹, N. Carretero¹, C. Ros¹, S. Murcia¹, F. Urbain¹, M. D. Hernández-Alonso³, J. M. Riesco-García³, G. Penelas-Pérez³

¹ Department of Advanced Materials for Energy, Catalonia Institute for Energy Research (IREC), Jardins de les Dones de Negre, 1, 08930 Sant Adrià de Besòs, Spain.

² Universitat de Barcelona (UB), Martí i Franquès, 1, 08028 Barcelona, Spain

³ Repsol Technology Center, C/ Agustín de Betancourt s/n, 28935 Móstoles, Madrid, Spain

jrmorante@irec.cat



Professor J.R. Morante is, since 1985, full professor of the Faculty of Physics of the University of Barcelona. Since 2009 he has been director of the advanced materials for energy area of the Catalanian Institute for Energy Research, IREC, and at the end of 2015 he has been appointed director of this Institute. Previously, he has been deputy dean and dean of the Faculty of Physics of the University of Barcelona, director of the Department of Electronics of this University, head of electronic engineering studies and coordinator of the interuniversity master between the University of Barcelona and the Polytechnic University of Catalunya in the master of engineering in energy. Its activities focus on nanometric energy transfer mechanisms, nano energy, on solid/liquid interfaces including electrons, photons and phonons as well as chemical reactivity. Likewise, he is specializes in solar structures&systems for artificial photosynthesis and the production of hydrogen and solar fuels.

He has co-authored over 600 publications with more than 16000 (h~ 65) according to the Scopus database and 19 patents, has directed 40 doctoral theses, has participated/coordinated numerous projects in different international and industrial programs (>50). He has been vice-president of the European society of materials and is editor-in-chief of the publication Journal of Physics D: Applied Physics.

He has co-authored over 600 publications with more than 16000 (h~ 65) according to the Scopus database and 19 patents, has directed 40 doctoral theses, has participated/coordinated numerous projects in different international and industrial programs (>50). He has been vice-president of the European society of materials and is editor-in-chief of the publication Journal of Physics D: Applied Physics.

Introduction

The reduction of CO₂ is now an important requirement for CO₂ reusing in a circular economy based on it.

This process can electrochemically be carried out consuming electrical energy and it is based on the use of cathodes decorated with suitable catalysts in order to ensure the maximum conversion of CO₂ maintaining, at the same time, the maximum selectivity to obtain a certain by-product among which we can highlight, considering only the casuistry with two electrons per molecule of CO₂, formic acid or carbon monoxide. Here we will focus on the first one because of its great potential industrial interest.

In these transformations, one of the most significant balances concerns energy. It becomes essential to be able to minimize the energy consumed per mole of formic obtained. In this context, an alternative inside the concept of solar refinery is the direct use of solar energy assuming it as a renewable, available, sustainable and cost-free source. In an electrochemical cell considering all overpotentials and ohmic drops, the voltage required for the reduction of the CO₂ molecule, depending on the working current density, is above the threshold of 1.8 Volts, usually in the range higher than 2.4 Volts of cell polarization. So the technological challenge to obtain a CO₂ reduction to formic with optimized energy balance and with low costs of the final product, are: i) To have cathodes of high productivity and maximum selectivity to formic; ii) To implement high efficiency photo anodes that allow to work in high densities of photocurrents and with enough photo generated voltages able

to give rise to bias free conditions without using external electrical polarization; iii) To develop photo electro-chemical cells capable of being scaled towards dimensions and configurations valid for industrial exploitation at competitive costs within a new sustainable energy scenario and respectful of climate change.

In this contribution, we present the evolution of the state of the art in the transformation of CO_2 to formic acid, focusing attention on cathodes, photo anodes and the implementation of the cell configuration for the achievement of high productivities, taking as basic and direct source of energy from the sun.

Results and discussion

In order to obtain cathodes of great area with a high selectivity and faradaic efficiency for the reduction of CO_2 to (HCOO^-) a Sn catalyst has been electro deposited on a carbon diffusion electrode made of carbon fibers. It constitutes an approximation which uses abundant materials and low cost and respectful with the environment procedures. This approach improves the three-phase interface (TPI) and minimizes mass transport constraints at the same time that no additive is used in the gas diffusion electrode. This electrode is implemented in a flow cell to obtain a well-defined interface of cathode-electrolyte-membrane-electrolyte-anode working close for increasing ion diffusion and decrease cell resistance.

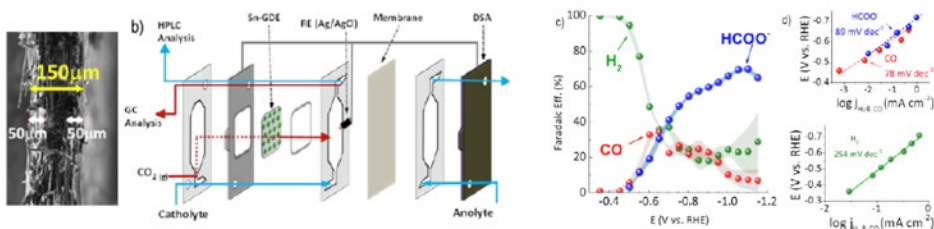


Figure 1. a) Scheme of the cathode structure based on carbon nano fibers with electrodeposited Sn; b) Cell scheme; c) Total faradaic efficiency of CO_2 reduction products at the end of the 200 Coulomb of loaded charge d) Tafel slopes for the production of HCOO^- , CO and H_2 .

Moreover, the cell allows controlling gas, CO_2 , and catholyte flow by optimizing the gas and liquid ratio for a higher formic yield as a function of time. The catholyte used was 0.5 M NaHCO_3 . In the press cell, the cathode and anode compartments are separated by a polymer membrane, Nafion 117 (DuPont) permeable to cations (H^+ , Na^+ or K^+) and a tiny and flexible reference electrode (RE) of Ag/AgCl [1]. In this system, the most demanding requirements affect the photo anode that must provide the adequate photocurrent level for the working conditions of the cathode. Besides, it must also have the capacity to generate enough photovoltage to allow the operation of the cell without external polarization and must work illuminated by its rear part, i.e. by the side opposite the interface with the electrolyte. Various materials, especially metal oxides, have focused many efforts as anode candidates, but the performance of TiO_2 , WO_3 , BiVO_4 , Fe_2O_3 ... are far from the wanted requirements to meet the objectives of operation and productivity [2]. Alternatively, our activities prove that the use of semiconductors typical of the field of electronics properly protected from electrolyte corrosion and decorated with catalysts enhancing the oxygen evolution allows reaching levels of wanted current and voltage. Electrodes based on silicon allow obtaining, under 1 sun, current densities above $35 \text{ mA} / \text{cm}^2$ and voltages higher than 0.6 volts. Likewise, it allows the cells combination to undertake the working conditions of bias free. The application of this approach improves the values achieved using metal oxides, obtaining, for example, faradaic efficiencies $> 65\%$ at a cell voltage of only 1.2V, as shown in figure 2, with an energy efficiency of up to 70%.

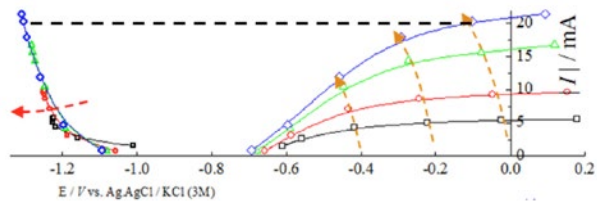


Figure 2. Cathode and anode potentials determined independently with respect to a silver/silver chloride reference electrode. The increase of the irradiation flux over a TiO₂ photo anode and the simultaneous decrease of the Sn-GDE cathode area give an ideal operating condition for the maximum conversion of the photocurrent and the optimum conversion efficiency of CO₂ to HCOO.

The combination of silicon-based cells enables better working conditions for formic acid production. Moreover, it contributes to the reduction of the electrical energy consumption, Figure 3, increasing energy efficiency and maintaining high photocurrent densities for potential low cost industrial production.

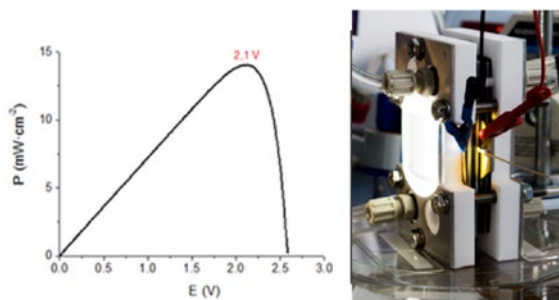


Figure 3. Behavior of a combination of Si junctions assembled in a cell with 16 cm² area

Conclusions

The reuse of CO₂ for the production of formic acid has been demonstrated on the basis of the utilization of gas diffusion cathodes decorated with high faradaic efficiency catalysts and the use of photo anodes that allow storing the solar energy in formic molecules. It is produced with high energy efficiency based on reducing cell polarization and allowing high densities of working current. Both are critical conditions to address its industrial exploitation. This approach can easily be adapted to obtain other CO₂ products modifying the specific catalyst and the cell design.

References

- [1] Tailoring Multilayered BiVO₄ Photoanodes by Pulsed Laser Deposition for Water Splitting Murcia-López, S., Fàbrega, C., Monllor-Satoca, D., Hernández-Alonso, M.D., Penelas-Pérez, G., Morata, A., Morante, J.R. Andreu, T. ACS Applied Materials and Interfaces, 8 (6), pp. 4076-4085. (2016)
- [2] Low-energy formate production from CO₂ electroreduction using electrodeposited tin on GDE Irtem, E., Andreu, T., Parra, A., Hernández-Alonso, M.D., García-Rodríguez, S., Riesco-García, J.M., Penelas-Pérez, G., Morante, J.R. Journal of Materials Chemistry A, 4 (35), pp. 13582-13588. (2016)

Desarrollo de Procesos Electroquímicos para la Captura y Utilización de CO₂

Angel Irabien, Manuel Alvarez-Guerra, Jonathan Albo, Antonio Dominguez-Ramos, Clara Casado-Coterillo

Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular, Avenida de los Castros s/n, 39005 Santander, España.

angel.irabien@unican.es



Después de doctorarse en 1982, Angel Irabien ha liderado como profesor titular un grupo de investigación en la Universidad del País Vasco. En junio de 1991, obtiene la cátedra de Ingeniería Química en la Universidad de Cantabria y ha sido director general de Medio Ambiente (2003-05). Desde 2005, lidera la unidad de investigación "Producción y consumo sostenible" con más de 20 investigadores. Es autor de más de 250 publicaciones científicas y varias patentes.

Introducción

La utilización de dióxido de carbono como materia prima permitiría reajustar el desequilibrio del ciclo del carbono en la naturaleza, que es responsable del efecto invernadero. Esta utilización tiene como principales inconvenientes: a) la gran estabilidad química del CO₂, lo que requiere un gran esfuerzo para activarla, b) la enorme cantidad de gases de efecto invernadero emitidos cada año que demandan la fabricación con el CO₂ de productos de alto volumen para que se pueda alcanzar un impacto significativo [1], y c) la dificultad de capturar el CO₂ de fuentes industriales para su uso como reactivo dado el previsible ascenso de los costes de captura al ritmo actual de la tecnología [2-3]. En este contexto, teniendo en cuenta la demanda energética asociada a la activación del CO₂ y el gran volumen de productos a fabricar, el desarrollo de procesos químicos para la utilización de CO₂ va a estar asociado al incremento de las instalaciones para la obtención de energía de fuentes renovables, fundamentalmente eólica y solar, para las que la utilización de CO₂ se constituya en una alternativa innovadora para el almacenamiento de la energía de fuentes intermitentes. El grupo de investigación DEPRO-Universidad de Cantabria ha venido explorando en varios proyectos la sostenibilidad de la captura y la utilización del CO₂ mediante el estudio de la intensificación del proceso de captura de CO₂ por absorción en disolventes alternativos a las aminas alcalinas y desarrollo de nuevas membranas, además de procesos electroquímicos dirigidos a la obtención de formiato, metanol e hidrocarburos. Estos procesos se basan en la incorporación de nuevos materiales catalíticos a los reactores electroquímicos de forma óptima a través de la configuración del cátodo donde tiene lugar la reducción del CO₂ y de los flujos de gases y el contacto en el sistema. El metal más activo en la obtención de formiato ha sido el estaño, mientras que el cobre ha mostrado mejores resultados para los alcoholes (metanol) e hidrocarburos (principalmente metano y etileno). En este trabajo se describen los principales resultados obtenidos a nivel de laboratorio, con los que se abren vías para explorar su escalado a planta piloto.

Resultados y discusión

Los tres principales factores a tener en cuenta en la intensificación de la captura de CO₂ con membranas son: 1) Selección de materiales de membrana y disolvente/ material selectivo responsable de la separación; 2) Temperatura de operación; y 3) Presencia de impurezas, es decir, agua en la corriente residual de gas. Los procesos más avanzados en la captura de CO₂ con membranas son los basados en procesos de absorción gas-líquido en membranas no-selectivas porosas que ponen en contacto una fase líquida responsable de la absorción y un

soporte poroso responsable de la resistencia mecánica. Los disolventes más desarrollados hasta la fecha son las disoluciones acuosas de aminas alcalinas [3], que todavía presentan problemas de manipulación y pérdidas de disolvente y degradación con la temperatura. En este sentido, los líquidos iónicos como absorbentes de CO₂ han sido estudiados en distintos tipos de contactores de membranas de fibras huecas [4], junto con la temperatura y la influencia de agua en la corriente de gas a tratar [5]. La tercera generación de materiales para la captura de CO₂ son sistemas sólidos basados en la combinación de absorbentes como líquidos iónicos [6], MOFs, zeolitas y relacionados, aunque sin embargo la fabricación de membranas está todavía en un TRL muy limitado.

La escalabilidad de las membranas precisa de la transferencia de los materiales híbridos a diferentes geometrías [7] sin perjudicar la permselectividad y resistencia térmica y mecánica obtenidos por los nuevos materiales.

En el desarrollo de procesos electrocatalíticos para la reducción de CO₂ hacia productos industrialmente viables, cuatro aspectos principales se deben tener en cuenta: 1) El sobrepotencial de la reducción de CO₂ debe ser suficientemente bajo para resultar energéticamente eficiente; 2) La Eficiencia Faradaica hacia el producto deseado (selectividad del producto) debe ser suficientemente alta para ahorrar energía y evitar procesos de separación costosos; 3) La velocidad de la reducción de CO₂ (determinada como intensidad de corriente) debe ser suficientemente elevada para resultar viable económicamente; y 4) El escalado del reactor electrocatalítico debe permitir la competitividad con otros procesos industriales alternativos. Estos aspectos han sido extensivamente estudiados en el desarrollo de procesos dirigidos hacia tres productos distintos: el formiato, el metanol y los hidrocarburos gaseosos. La obtención de formiato ha sido estudiada a escala de laboratorio en sistemas continuos de reacción basados en celdas electroquímicas divididas por membranas, de tipo "placas y marcos", mediante electrocatalizadores metálicos basados en plomo y estaño de cuyos resultados se puede deducir el mejor comportamiento del estaño para llevar a cabo esta reacción. Por tanto, se ha optimizado el proceso pasando en una primera fase de un sistema con electrodos que eran placas de estaño, a micro y nanopartículas de estaño soportadas en papel de carbono, desarrollando actualmente electrodos de difusión de gases con nanopartículas de estaño que permiten un funcionamiento más eficiente del sistema [8]. El reto en el desarrollo de procesos eficientes en la producción de metanol se trata de resolver mediante nuevos materiales electrocatalíticos basados en cobre, mezclas de cobre-zinc y sus óxidos [9], así como MOFs con cobre [10]. Por otra parte, el uso de co-catalizadores orgánicos basados en piridina permite reducir los sobrepotenciales requeridos en la reacción [11]. La dificultad deriva de conseguir buenas condiciones de reactividad y, especialmente, de selectividad, que es un elemento crítico. Las membranas aniónicas resistentes en medio alcalino pueden aportar mayores eficiencias energéticas pero inferiores productividades [12-13], sin embargo, aunque hay numerosos grupos de investigación trabajando en ello, estos procesos aún está en un estado muy temprano de desarrollo. El desarrollo de los procesos para la obtención de hidrocarburos mediante el diseño de nuevos reactores electroquímicos de membrana [14] es el más reciente y se ha impulsado con el objetivo de mejorar la selectividad y la productividad [15].

Junto con los desarrollos realizados en captura y utilización hacia los 3 productos formiato, metanol e hidrocarburos, es necesario abordar la sostenibilidad ambiental de las diferentes opciones. Este análisis sistemático resulta imprescindible para garantizar la coherencia ambiental de los procesos y productos. De esta forma, es posible cuantificar mediante indicadores objetivos de cargas ambientales, como el potencial de cambio climático, que en conjunto, haya una reducción neta de las emisiones de gases de efecto invernadero. Para ello se aplica la herramienta del análisis de ciclo de vida a las diferentes opciones de utilización del CO₂. En el caso de la electrorreducción de CO₂ a formiato se ha podido comprobar que la concentración a la salida del reactor determina la necesidad de vapor para la destilación de la mezcla agua/formiato hasta niveles de pureza comercial y por tanto la viabilidad en términos de huella de carbono.

Conclusiones

Como resultado de los proyectos de investigación desarrollados en colaboración con el Instituto de Electroquímica Aplicada de la Universidad de Alicante (Prof. Vicente Montiel) se ha avanzado sistemáticamente en el conocimiento de procesos de electrorreducción de CO₂ hacia formiato, metanol e hidrocarburos que permitan almacenar los excedentes de energía renovable. Estos procesos exigen iniciativas de colaboración con usuarios finales del proceso que permitan el escalado y validación a nivel de planta piloto de los resultados obtenidos, principalmente para la obtención de formiato como medio de almacenamiento de energía. La combinación del proceso de captura de CO₂ con nuevas membranas acopladas al proceso de utilización de CO₂ y el estudio sistemático de la sostenibilidad ambiental de dichos procesos resultan críticos para avanzar hacia una Europa basada en una economía circular y baja en carbono, capaz de preservar sus recursos mediante un uso sostenible, gracias a la posibilidad de convertir el CO₂ en un auténtico vector energético.

Referencias

- [1] C. Le Quééré et al.: Global Carbon Budget Earth Syst. Sci. Data, 8, 605–649, 2016 www.earth-syst-sci-data.net/8/605/2016/ doi:10.5194/essd-8-605-2016 (2016).
- [2] Naims, H., Environmental Science Pollution Research, 23, 22226-22241 (2016).
- [3] Service, R. F., Science, 354 (6318), 1362-1363 (2016).
- [4] Gomez-Coma, L., Garea, A., Irabien, A., Int. J. Greenh. Gas Cont., 52, 401-409 (2016).
- [5] Gómez-Coma, L., Garea, A., Irabien, A., ACS Sust. Chem. Eng., 5 (1), 734-743 (2017).
- [6] Santos, E., Rodríguez-Fernández, E., Casado-Coterillo, C., Irabien, A., Int. J. Chem. React. Eng., 14, 713-718 (2016).
- [7] Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Etxeberria-Benavides, M., Zuñiga, J., Irabien, A., Chem. Eng. Technol., 10.1002/ceat.201600580 (2017).
- Ma, S., Sadakiyo, M., Luo, R., Heima, M., Yamauchi, M., Kenis, P. J. A., J., Power Sources 2016, 301, 219-228 (2016).
- [8] Del Castillo, A., Alvarez-Guerra, M., Solla-Gullón, J., Sáez, A., Montiel, V., Irabien, A., J. CO₂ Util., 18, 222-228 (2017).
- [9] Albo, J., Irabien, A. Journal of Catalysis, 343, 232-239 (2016).
- [10] Albo, J., Vallejo, D., Beobide, G., Castillo, O., Castaño, P., Irabien, A. ChemSusChem, Article in Press. doi: 10.1002/cssc.201600693 (2017).
- [11] Albo, J., Beobide, G., Castaño, P., Irabien A. J. CO₂ Util., 18, 164-172 (2017).
- [12] Ma, S., Sadakiyo, M., Luo, R., Heima, M., Yamauchi, M., Kenis, P. J. A., J., Power Sources, 301, 219-228 (2016).
- [13] García-Cruz, L., Casado-Coterillo, C., Iniesta, J., Montiel, V., Irabien, A., J., Membr. Sci., 498, 395-40 (2016).
- [14] Merino-García, I., Alvarez-Guerra, E., Albo, J., Irabien, A., Chem. Eng. J., 305, 104-120 (2016).
- [15] Merino-García, I., Albo, J., Irabien, A., Energ. Technol., Article in Press. doi: 10.1002/ente.201600616 (2017).

Agradecimientos

Este trabajo no hubiera sido posible sin el apoyo financiero del MINECO al Proyecto CTQ2016-76231-C2-1-R y a la Red de Excelencia CTQ2014-55716-REDT

Nuevos avances en la producción de combustibles solares por fotorreducción de CO₂

Victor A. de la Peña O'Shea¹

¹ Unidad de Procesos Fotoactivados. Instituto IMDEA Energía, Avda. Ramón de la Sagra 3, Parque Tecnológico de Móstoles, Móstoles (Madrid), España.

victor.delapenya@imdea.org



Victor A. de la Peña O'Shea es licenciado en CC. Químicas y Doctor en Química-física Aplicada por la Universidad Autónoma de Madrid. Actualmente, es Jefe de la unidad de Procesos Fotoactivados en IMDEA Energía. Sus áreas de interés se centran en el diseño, síntesis y caracterización avanzada de nuevos materiales aplicados en procesos de interés energético basados en el uso de fuentes renovables de energía como: La producción de combustibles sostenibles, activación y valorización de CO₂

y almacenamiento de energía. Es coautor de más de 80 publicaciones en revistas internacionales, 3 capítulos de libro y 3 patentes. Es el líder del grupo de usos y miembro del Consejo Rector de la Plataforma Española del CO₂. Durante los últimos años ha participado activamente en más de 20 proyectos de investigación financiados por diferentes instituciones nacionales e internacionales tanto públicas como privadas, entre los que destacan una ERC-CoG centrada en el desarrollo de materiales híbridos para fotosíntesis artificial (HyMAP).

Introducción

El desarrollo de nuevos combustibles sostenibles basados en el uso de CO₂ y energías renovables es uno de los grandes retos la estrategia energética europea para alcanzar la seguridad del suministro, independencia energética y reducción de emisiones de gases de efecto invernadero. Además, potenciaría el desarrollo de un nuevo sector productivo, teniendo un elevado impacto en la creación de empleo y, en líneas generales, en la competitividad de la industria europea.

En este sentido, uno de los procesos de valorización de mayor interés desde el punto de vista del impacto medioambiental es el de la fotosíntesis artificial, que supone no sólo un camino para la reducción y reutilización de las emisiones de CO₂, sino también una forma de almacenamiento de la energía solar mediante la obtención de los llamados combustibles solares. Este proceso supone un reto tecnológico debido a su complejidad y a la estabilidad de la molécula de CO₂. Aunque hay avances en este campo, sigue siendo necesario desarrollar nuevos sistemas catalíticos con mayor actividad y dar respuestas a aspectos fundamentales relacionados con el mecanismo de reacción [1].

Aspectos más relevantes de la temática

La producción de combustibles solares, al igual que los procesos de fotosíntesis natural engloba de manera inherente dos procesos íntimamente relacionados. Por una parte, la producción de H₂ vía ruptura de la molécula de agua (conocida como "water splitting") y que representa la gran mayoría de los trabajos publicados en esta temática durante la última década. Y por otra, la reducción fotocatalítica de CO₂ para producir combustibles o productos de valor añadido (ej. Metano, metanol, ácido fórmico, formaldehído, entre otros), que aunque durante los últimos años está suscitando un interés creciente el número de publicaciones y desarrollos es aún mucho menor que el de otras áreas de la fotocatalisis incluida la producción de H₂.

En estos procesos, el fotocatalizador juega un papel fundamental ya que desempeña varias funciones clave, tales como la absorción de la luz y la generación de pares electrón-hueco, permitiendo la separación y la migración de las cargas generadas a los centros activos superficiales, donde tienen lugar las reacciones de activación y conversión. La fotorreducción de CO₂ es una reacción muy compleja que implica el acoplamiento de varios procesos multielectrónicos que tienen lugar en escalas de tiempo diferentes y dan lugar fundamentalmente a la formación de moléculas con un átomo de carbono y con diferente grado de reducción, que van desde el ácido fórmico hasta el metano. Teniendo en cuenta la alta estabilidad de la molécula de CO₂, así como la complejidad de la reacción es necesario abordar el problema desde diversos puntos de vista: materiales, mecanismos de reacción y reactores, así como de diferentes escalas de trabajo. El presente trabajo muestra los avances más recientes realizados en nuestro grupo en los procesos de fotorreducción de CO₂.

Inicialmente, el desarrollo de los procesos de fotorreducción de CO₂ se centró en el uso de sistemas catalíticos homogéneos basados en diferentes complejos metálicos debido a su elevada eficiencia cuántica. Sin embargo, desde que a finales de los 70 se empezaron a utilizar semiconductores inorgánicos como fotocatalizadores, la mayoría de los trabajos publicados son con este tipo de materiales, siendo el TiO₂ el más utilizado. Sin embargo, su relativamente alta tasa de recombinación de pares electrón-hueco limita la eficiencia de estos semiconductores en reacciones de producción de combustibles solares. Por lo tanto, es necesario avanzar en la modificación de estos sistemas para incrementar los rendimientos y sobre todo con el fin de tener un mayor control en la selectividad a los productos deseados.

En este sentido, en el grupo se han desarrollado diferentes alternativas que permiten incrementar la cantidad de luz aprovechada y controlar los procesos multielectrónicos que tiene lugar a continuación. Entre estas estrategias destacan: 1) el dopaje con elementos metálicos y no metálicos; 2) El uso de sensibilizadores; 3) El uso de estrategias de ingeniería de band-gap para tener un control de las bandas de conducción y valencia para adecuarlas a la reacción deseada [2]; 4) el uso de co-catalizadores de tipo óxido y/o metal [3]; y más recientemente los materiales híbridos, como pueden ser 5) las heterouniones de semiconductores órgano-inorgánicas o 6) los polímeros de coordinación como los MOFs o los COVs.

La reducción fotocatalítica de CO₂ aún presenta numerosas incertidumbres en cuanto al mecanismo de reacción, las etapas y las especies activas involucradas en el proceso, siendo necesario profundizar a diferentes niveles en el entendimiento de los procesos estructurales, superficiales y optoelectrónicas que influyen en el mecanismo de fotorreducción de CO₂ de una manera global. Por ello, es necesario el conocimiento básico de las propiedades físicas y químicas de los catalizadores junto con la monitorización simultánea de su actividad en reacción, permitiendo entender la relación entre la estructura, la optoelectrónica y la reactividad de estos sistemas.

Con el fin de profundizar en el estudio de los mecanismos de reacción se han usado de diversas técnicas de caracterización textural, estructural, morfológica, superficial y optoelectrónica tanto de estados fundamentales como excitados. En este sentido, se han llevado a cabo medidas por medio de espectroscopias de transitorios y de técnicas operando (DRIFT, Raman o XPS de alta presión) que permiten determinar las sinergias entre los procesos electrónicos y catalíticos. Además, estos trabajos se han completado con estudios de química computacional, que son imprescindibles para el entendimiento de los mecanismos de reacción y de desactivación de estos materiales.

Aunque el fotocatalizador es la parte esencial para llevar a cabo la fotorreducción de CO₂, el desarrollo a gran escala de este proceso no puede ser entendido como de manera independiente ya que involucra no solo el desarrollo de los catalizadores, sino también el escalado de los materiales con tecnologías que permiten su uso grandes extensiones [4] y el diseño de receptores solares que permitan una buena transmisión de la luz y una distribución uniforme de la energía, permitiendo maximizar el aprovechamiento de luz solar considerando diferentes retos técnicos y de coste que permitan el escalado del proceso. Por último pero no menos importantes son necesarios estudios de estandarización y viabilidad del proceso global así como impacto medioambiental, económico y social del mismo.

Referencias

1. V. A. de la Peña O'Shea, D. P. Serrano, J. M. Coronado, "Current challenges of CO₂ photocatalytic reduction over semiconductors using sunlight", in *From Molecules to Materials—Pathway to Artificial Photosynthesis*, Ed. E. Rozhkova, K. Ariga (Eds.), Springer, London (2015).
2. F. Fresno, P. Jana, P. Reñones, J. M. Coronado, D. P. Serrano and V. A. de la Peña O'Shea *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2017, 16, 17-.
3. L. Collado, A. Reynal, J.M. Coronado, D.P. Serrano, J.R. Durrant, V.A. de la Peña O'Shea, *Appl. Catal. B: Environ.* 178 (2015) 177.
4. P. Reñones, A. Moya, F. Fresno, L. Collado, J. J. Vilatela, V. A. de la Peña O'Shea, *J. CO₂ Util.* 15 (2016) 24.

Hidrogenación catalítica de dióxido de carbono a vectores energéticos asistida por separación de agua

Esperanza Ruiz¹, Isabel Ortiz¹, José María Sánchez¹

¹CIEMAT, Avda. Complutense 40, 28040, Madrid, España.

esperanza.ruiz@ciemat.es



Esperanza Ruiz Martínez es Científico Titular adscrito a la Unidad de Valorización Energética de Combustibles y Residuos del CIEMAT. Durante sus más de 20 años de experiencia investigadora ha contribuido al desarrollo de materiales (catalizadores, adsorbentes, etc.) de comportamiento superior, en configuraciones fácilmente escalables y más baratos, así como, de procesos avanzados, tanto convencionales como asistidos por vía electroquímica o por separación de productos, para tratamiento de gases de combustión y gasificación, producción de H₂ y captura e hidrogenación a combustibles de CO₂ y a su estudio a escala de planta piloto y en condiciones representativas de su posible aplicación final. Ha participado en más de 30 proyectos de I+D+i nacionales e internacionales. A autora de más de 20 artículos en revistas científicas y de más de 60 contribuciones a congresos.

Introducción

La conversión a combustibles del CO₂ contenido en el biogás o capturado en plantas energéticas, etc., permitiría reducir las emisiones de CO₂ y la dependencia de las reservas fósiles en declive, haciendo posible su reciclado en forma de vectores energéticos potencialmente neutros en CO₂, medioambientalmente benignos, seguros y probados, cuyas tecnologías de almacenamiento, distribución y generación energética están totalmente desarrolladas, tales como metano o gas natural sintético, metanol, dimetileter, etc. Permitiría, así mismo, el almacenamiento del excedente de energía renovable (solar, eólica, hidráulica, geotérmica, etc.), que podría utilizarse para la producción del hidrógeno y el suministro del aporte energético necesarios para la conversión de CO₂, al tiempo que se generaría un valor económico, dada la elevada demanda global y valor de mercado de los combustibles sintetizados [1].

El principal reto en la conversión de CO₂ a combustibles es incrementar la eficiencia energética del proceso y la tendencia es a maximizar el rendimiento al producto/s deseado/s con un aporte de energía mínimo. El proceso convencional de hidrogenación de CO₂ para obtención de un gas natural sintético (metano) que cumpla con las especificaciones requeridas para su inyección en la red de gas natural, requiere utilizar reactores en cascada y presiones de operación en torno a 40-60 bares. La hidrogenación de CO₂ mejorada por separación de H₂O permitiría obtener metano con la pureza necesaria a presiones inferiores, pudiendo llegar a disminuir el consumo energético de compresión del 10 al 6% del balance energético global [2].

Por otro lado, en la hidrogenación catalítica convencional de CO₂ a metanol, DME (dimetil éter) e hidrocarburos, el agua generada en la reacción inhibe la formación del producto y puede desactivar el catalizador [3, 4, 5], ayudada también por la exotermicidad de la reacción (desactivación hidro-térmica). La separación de H₂O del medio de reacción permitiría también el desplazamiento del equilibrio de la reacción [3, 6], con el consiguiente incremento de la producción de metanol, DME o hidrocarburos, al tiempo que reduce el consumo de reactivos,

facilita la operación a menores presiones (con la consiguiente mejora de la eficiencia energética del proceso) y previene la inhibición y desactivación del catalizador por H₂O [3]. Esto también favorece la cinética de la reacción, con reducción del tiempo de residencia y volumen de reacción [3]. Todo ello supone una importante mejora tecnológica respecto a la hidrogenación catalítica convencional.

Uno de los procesos que se está desarrollando para la separación de agua in-situ en el medio de reacción es la hidrogenación catalítica de CO₂ mejorada por adsorción de agua (Sorption Enhanced Reaction). En estos sistemas se introduce en la zona de reacción un adsorbente con capacidad de adsorción selectiva de agua [5, 7, 8], como son algunas zeolitas. Si bien las zeolitas tienen una capacidad de adsorción de agua limitada, que hace necesario llevar a cabo regeneraciones cíclicas durante el proceso global [5, 7, 8]. La regeneración de la zeolita puede llevarse a cabo incrementando la temperatura (a 300- 400°C) [5], existiendo la posibilidad de utilizar el calor generado en la reacción de hidrogenación que tiene lugar en un lecho para regenerar el adsorbente en otro, mejorando la eficiencia energética del proceso global [7].

Resultados y discusión

Nuestro equipo de investigación, en el ámbito del proyecto CACBON (OCICARBON/PROY/1), ha abordado el estudio del proceso de hidrogenación de CO₂ a vectores energéticos combustibles asistida por separación de agua. Para ello se utilizó un catalizador de hidrogenación basado en Cu y una zeolita para la adsorción in-situ de H₂O en el medio de reacción, ambas en configuración fácilmente escalable ("pellets").

Los estudios se llevaron a cabo a escala de laboratorio en un reactor tubular de acero inoxidable de 9,2 mm de diámetro y 300 mm de longitud, cuya temperatura y presión máxima de operación es de 650°C y 25 bar, respectivamente. H₂ y CO₂ se alimentan al proceso por sendos controladores de flujo másico. El caudal total máximo es de 4,5 NL/min. La unidad de reacción y las líneas de muestreo se encuentran termostatazadas a 180°C, para evitar la posible condensación de los productos de la reacción (metanol, agua, etc.). El seguimiento del proceso se lleva a cabo simultáneamente mediante cromatografía de gases (micro-cromatógrafo de gases de tres canales, GC-FID y GC-MS).

En la Figura 1 se muestran algunos de los resultados obtenidos para la hidrogenación catalítica de CO₂, tanto convencional, utilizando únicamente un catalizador, como asistida por separación de agua, utilizando una mezcla de catalizador y adsorbente.

Como se observa en la Figura 1, al introducir un adsorbente en el medio de reacción se produce un incremento de la conversión de CO₂ y selectividad a CH₃OH, en especial a bajas temperaturas donde la formación de CH₃OH se ve favorecida termodinámicamente. El incremento de la selectividad a DME es bastante pronunciado, en especial a temperaturas superiores a 300°C. En efecto, el metanol se convierte, vía deshidratación, en DME a temperaturas entre 250-300°C, y ambos, metanol y DME, se transforman en hidrocarburos a temperaturas de alrededor de 400°C, donde la producción de CO se ve también favorecida.

El máximo efecto positivo de la adsorción in-situ de agua en el medio de reacción sobre la reacción de hidrogenación de CO₂ se produce alrededor de 325°C, mejorándose en 3,4, 3,5 y 12,8 veces la conversión de CO₂ y las selectividades a CH₃OH y DME, respectivamente.

Conclusiones

La hidrogenación catalítica de CO₂ a vectores energéticos combustibles (CH₃OH, CH₄, DME, etc.) puede ser mejorada por adsorción in-situ del agua generada en la reacción, si bien existen aún oportunidades en investigación para mejorar la actividad, selectividad, estabilidad, durabilidad y diseño de los sistemas catalizador/adsorbente y para aumentar la eficiencia energética y disminuir el coste del proceso.

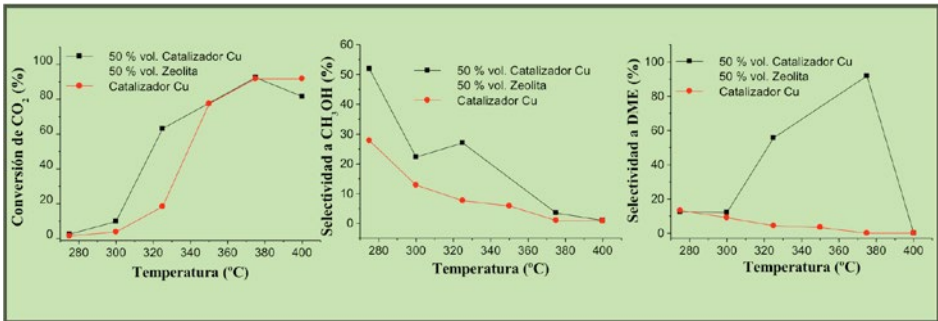


Figura 1. Hidrogenación catalítica de CO₂ a vectores energéticos. Efecto de la separación in-situ de agua sobre: a) conversión de CO₂, b) selectividad a CH₃OH y c) selectividad a DME. (GHSV= 6521 h⁻¹, 15 bares, H₂/CO₂= 3)

Referencias

- [1] G.A. Olah, A. Goepfert and G.K.S. Prakash, J. Org. Chem., 2009, 74, 487.
- [2] S. Walspurger; G. D. Elzinga; J. Dijkstra; W. G. Hajje, The Chemical Engineering Journal, 2014, 242, 379.
- [3] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 3703.
- [4] S. Saeidi, N. A.S. Amin, M.R. Rahimpour, Journal of CO₂ utilization, 2014, 5, 66.
- [5] M. Bayat, Z. Dehghani, M.R. Rahimpour, Journal of Industrial Engineering Chemistry, 2014, 20, 3256.
- [6] I. Iliuta, M. C. Iliuta, F. Larachi, Chemical Engineering Science, 2011,66(10), 2241.
- [7] A. Borgschulte, N. Gallandat, B. Probst, R. Suter, E. Callini, D. Ferri, Y. Arroyo, R. Erni, H. Geerlingsd, A. Züttel, Phys.Chem. Chem. Phys., 2013, 15, 9620.
- [8] A. Borgschulte, E. Callini, N. Stadie, Y. Arroyo, M. D. Rossell, R. Erni, H. Geerlings, A. Züttelbe, D. Ferrif, Catal. Sci. Technol., 2015, 5, 4613.

CO-triggered switchable solvents in separation processes

José R. Ochoa-Gómez

TECNALIA R&I, División de Energía y Medioambiente, Área de Biorrefinería, Parque Tecnológico de Álava, Leonardo Da Vinci, 11, 01510 Miñano, España

jramon.ochoa@tecnalia.com



José-Ramón Ochoa-Gómez. Chemistry Ph.D., Master in Environmental Engineering and MBA. Previously to his current position as a Principal Researcher at TECNALIA, Biorefinery Department, He has worked at industry, academia and as consultant of chemical processes and environmental technologies. He has published 1 book, 4 book chapters, 77 papers and is also an inventor in 24 patents. R&D areas: Chemical Technology with special emphasis in synthesis of biomass-derived chemicals including their separation processes.

Abstract

Separation processes afford for 50-80% of the manufacturing cost of a (bio)chemical process. It is therefore not surprising that frequently they have much more importance than the chemical reaction itself for the industrial success of a manufacturing process, in spite of which the literature pays surprisingly much less attention to separation procedures than to reaction ones. Currently, separation processes involving both a dramatic decrease in energy consumption and a strong reduction in the number of separation steps (process intensification) are increasingly required by industry. In fact, separation processes are called to play a key role in the Bioeconomy. The Bioeconomy will rely on the production of chemicals and materials from biomass, with lignocellulosic biomass being the main raw material due to its huge abundance. The enabling facility for the Bioeconomy will be the biorefinery, which will produce the building blocks to substitute those from the petro-refinery by using a combination of biotechnological and chemical processes. Biotechnological processes will be essential in many cases in the first step of the value chain of a chemical or material because, conversely to chemical processes, they convert selectively complex molecules such as sugars to specific chemicals. However, to take advantage of this strong advantage, very efficient separation procedures must be developed because the target chemical is often obtained in a low concentration (typically, below 50 g.L⁻¹) and in an aqueous medium containing a highly complex myriad of chemicals. Under these conditions the economical separation of the target metabolite is a huge challenge.

In this sense, CO₂-triggered switchable solvents (CTSS) can help to improve dramatically the efficiency of a number of separation processes in the biorefinery. CTSS are liquids that switch from a hydrophobic form to a hydrophilic one upon contact with water when CO₂ is applied as a trigger. The form change is reversible. Just, the solvent can be shifted back from the hydrophilic to the hydrophobic form by gentle heating and/or bubbling a gas, such as nitrogen or air [1]. Basically, CTSS are formed by reaction in water at room temperature and 1 bar of CO₂ and water immiscible nitrogen-containing liquids such as amines and amidines [2]. The CTSS is reversibly changed from a 2 phase system (hydrophobic form) to a 1 phase system (hydrophilic form) as depicted in Figure 1.

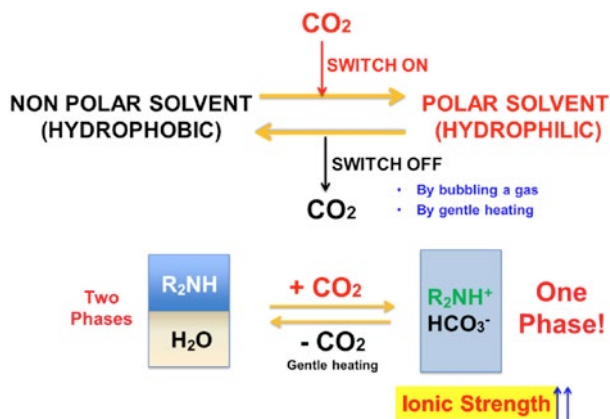


Figure 1. Switching on and switching off of CO₂-triggered switchable solvents

As shown in Figure 1, an important feature of a CTSS is that the ionic strength of the aqueous 1-phase system increases dramatically, which modifies strongly the solubility properties of a lot of organics. This effect can be exploited to separate a chemical by salting-out liquid-liquid extraction while avoiding producing a highly concentrated saline aqueous effluent. Thus, CTSS have been used for extracting selectively hemicellulose from wood [3], recycling of multilayer packaging materials [4], extracting and producing water by forward osmosis [5], soybean oil extraction [6], algae oil extraction from algae [7], crude oil or bitumen extraction from oil sands or oil shale [8] and for the easy hydrophilic-product/catalyst separation as well as catalyst recycling in organic synthesis [9].

In this presentation some examples showing the high potential of CTSS for improving the separation performance in the design of industrial feasible chemical processes will be given.

References

- [1] P. G. Jessop, *Aldrichimica Acta*, **2015**, 48, 18-21.
- [2] P. G. Jessop, Lam N. Phan, A. J. Carrier, R. Resendes, D. Wechsler, US 2014/0235908 A1.
- [3] I. Anugwom, V. Eta, P. Virtanen, P. Mäki-Arvela, M. Hedenström, M. Hummel, H. Sixta, J.-P. Mikkola, *ChemSusChem* **2014**, 7, 1170-1176.
- [4] C. Samori, D. Cespi, P. Blair, P. Galletti, D. Malferrari, F. Passarini, I. Vassura, E. Tagliavini, *Green Chem.* 2017, DOI: 10.1039/C6GC03535C.
- [5] M.L. Stone, C. Rae, F. F. Stewart, A. D. Wilson, *Desalination* **2013**, 312 124–129.
- [6] P.G. Jessop, L. Phan, A. Carrier, S. Robinson, C.J. Dürr, J.R. Harjani, *Green Chem.* **2010**, 12, 809-814.
- [7] C. Samori, C. Torri, G. Samori, D. Fabbri, P. Galletti, F. Guerrini, R. Pistocchi, E. Tagliavini, *Bioresour. Technol.* **2010**, 101, 3274-3279.
- [8] V.M. Blasucci, R. Hart, P. Pollet, C.L. Liotta, C.A. Eckert, *Fluid Phase Equilib.* **2010**, 294, 1-6.
- [9] J. Großbehlmann, J.R. Vanderveen, P.G. Jessop, U. Kragl, *ChemSusChem*. **2016**, 9, 696-702.

Acknowledgements

Thanks are due to “Departamento de Desarrollo Económico e Infraestructuras” from the Vasque Government for its financial support through the ELKARTEK program: LISOL project 2016.

Metal complexes catalyzed CO₂ transformation. From cyclic carbonate to polycarbonate

Carmen Claver

Centre Tecnològic de la Química and Universidad Rovira i Virgili, Campus Sescelades, C/ Marcellí Domingo s/n 43007, Tarragona, Spain

carmen.claver@urv.cat



Professor of Inorganic Chemistry at the University Rovira i Virgili (URV) in Tarragona since 1991. The research focuses on the development of new selective catalysts, homogeneous and nano catalysts with particular interest in catalyst recovery and processes in continuous flow, as well as catalysis for CO₂ and biomass transformation. Group leader from 1985 her research team is distributed in two labs: URV and CTQC. Recognized as Distinguished Researcher by the Catalan Government (2003) and Distinguished Professor by URV (2004). "Chaire Pierre de Fermat" in 2009, France. Member of the Academia European (2012), Gold Medal for Organometallic Research (2015). SCF French-Spanish "Miguel Catalán - Paul Sabatier" Prize (2016).

Introduction

The development of chemical processes that can convert CO₂ into high-added-value products is an important goal for scientists both in academia and industry. [1] One of the most successful processes for the use of CO₂ is the coupling with epoxides to produce polycarbonates and/or cyclic carbonates. This transformation avoids the use of phosgene as a reagent, which makes this process environmentally benign and 100% atom economical. Cyclic carbonates can be used for numerous applications, such as polar aprotic solvents, additives, plasticizers, precursors for poly(carbonate) synthesis, and more recently as useful intermediates in organic synthesis. [2] Polycarbonates have various applications, such as thermoplastics, packaging materials, etc., because of their inherent properties, which include durability, heat resistance, strength, high transparency, electrical insulation, and compatibility with other polymers. [3–6]

Results and discussion

New mono- and tetranuclear Zn complexes that bear N₂O₂, N₂(NH)₂, and N₄ ligands which contain a pyrrolidine scaffold, have been synthesized and characterized. These complexes were successfully used as catalysts in the coupling of CO₂ with terminal and internal epoxides with tetrabutylammonium iodide (TBAI) as a co-catalyst, which provided excellent activity and total selectivity to the corresponding cyclic carbonates. The catalytic system most active of the series provided a turnover number up to 2359 with 1,2-epoxyhexane as the substrate. Terminal epoxides are converted into the corresponding cyclic carbonates in good to high yields (67–89 %), and even for styrene oxide, which is usually a challenging substrate, the Zn/TBAI catalytic system provides a high yield (78 %). Additionally, the robustness of the catalyst was demonstrated for propylene oxide with turnover numbers up to 1840, and this catalytic system could be recycled up to five times without a relevant loss of activity. [7]

In comparison with the catalytic transformation of CO₂ in cyclic carbonates through reaction with epoxides, the CO₂ conversion in high molecular weight polycarbonates is much more difficult. In this contribution the strategies to synthesize high molecular weight polypropylenecarbonate are described. New *ortho*-substituted naphthalene Co(III) complexes in combination with PPNCl, bis(triphenylphosphine)iminium chloride, as co-catalysts are efficient catalysts in the copolymerization reaction between CO₂ and propylene oxide providing

high molecular weight polypropylenecarbonate. The interest of this work is that the different substitution in the ligand can modify the selectivity for CO₂/propylene oxide coupling, from total conversion in cyclic carbonate to practically total conversion in copolymers with high activities. (Figure 1) The effect of the *ortho*-substituents was rationalized, in base to previously described catalytic cycle [8] by the destabilization of the metal-carbonate intermediates that produces rapid and successive propylene oxide/CO₂ insertions, and thus improves the selectivity to the copolymer and increases the molecular weight of this product. Their catalytic activity was increased by lowering the catalyst loading and diluting the system with hexane, which make them of interest for the industry where low catalyst cost and low residues in the polymer are required for commercial purposes.

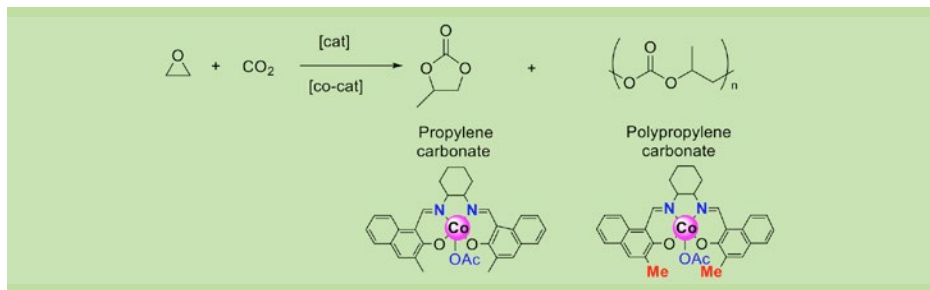


Figure 1. Naphthalene Co(III) complexes for selective conversion to carbonates and polypropylene carbonate

Conclusions

The results presented in this contribution show that in the reaction of coupling of CO₂ with propylene oxide the selectivity towards cyclic carbonate or high molecular weight polypropylenecarbonate can be controlled using different metal catalysts and through modification of the ligands in the case of substituted *salen*-naphthalene Co(III) complexes. The presence of methyl groups in *ortho* position of naphthalene-based *salen* ligands and the catalyst loading were crucial to enhance the catalytic performance for the production of polycarbonates of high molecular weight. Furthermore, zinc complexes bearing ligands that contain a pyrrolidine scaffold are efficient catalysts in the coupling of CO₂ with terminal and internal epoxides providing excellent activity and total selectivity to the corresponding cyclic carbonates, even for challenging substrate such as cyclohexene oxide, trans-1,2-epoxybutane, and methyl epoxioleate. The recycling of this catalytic system was performed up to five times without relevant loss of activity.

References

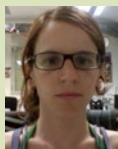
- [1] M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 1709–1742.
- [2] F. Castro-Gomez, G. Salassa, A.W. Kleij, C. Bo *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 6289–6298 b) A. Kleij, *ChemCatChem* **2013**, 5, 113–115
- [3] a) G. W. Coates, D. R. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6618–6639; b) *Angew. Chem.* 2004, 116, 6784–6806.
- [4] a) X.-B. Lu, D. J. Darensbourg, *Chem.Soc. Rev.*, **2012**, 41, 1462–1484
- [5] M. Hatazawa, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, K. Nozaki; *Chem. Eur. J.*, 2016, 22, 13677–13681
- [6] G. A. Luinstra, E. Borchardt, *Adv. Polym. Sci.* **2011**, 245, 29–48.
- [7] E. Mercadé, E. Zangrando, C. Claver, C. Godard. *ChemCatChem*, **2016**, 8, 234 – 243
- [8] C. Martín, G. Fiorani, A. W. Kleij, *ACS Catal.* **2015**, 5, 1353

Synthesis of cyclic urethanes using CO₂ and biobased materials

Canela-Xandri, Anna¹, Villorbina Gemma¹, Balcells Mercè¹, Canela-Garayoa, Ramon¹

¹ UdL-CBA Center, Alcalde Rovira Roure 191, 25198, Lleida, Spain.

canela@quimica.udl.cat



Anna Canela-Xandri holds a Chemistry degree for the University of Barcelona, Spain, and a PhD for the University of Lleida, Spain. During her PhD she was part of the DbA-UdL center, a TECNIO center specialized in technology transfer. Adding value to agroindustry waste was the main topic of her thesis. One of her research was devoted to use of glycerol, fatty acids and CO₂ to synthesis new added-value products.

Introduction

In the last decades the problems related with overproduction and waste industry accumulation have increased, causing environmental problems and depletion of raw material sources. Because of that, an increasing interest in the reuse of by-products to prepare valuable products has grown, helping to be closer to the concept of zero waste. These new processes appear to be a firm foothold in the global economy, with multiple new technologies for producing renewable chemicals and products finding solutions to the climate change [1].

For example, biofuels synthesis has been put forward as one of a range of alternatives with lower emissions and a higher degree of fuel security. Biodiesel, a biofuel, is produced from vegetable oils and animal fats. The process usually implies the transesterification of the acylglycerides into fatty acid methyl esters (FAME), which results in the formation of a non-negligible amount of glycerol (C₃H₈O₃) as a by-product. On a molar basis, one mole of glycerol is produced for every three moles of FAME. Hence, 10% of the initial reactants are roughly converted to glycerol. With increased production of biodiesel, an excess amount of glycerol is expected in the world market. Because of that, find new applications to the overproduction of glycerol is of interest. One way is to use it as reagent.

In another hand, CO₂ is the end-product of the largest-volume and most globally applied chemical reaction, namely combustion of hydrocarbons and biomass for power generation and electricity and heat production [2], as well as by-product of many other industries. Current overproduction of CO₂ is leading to the accumulation of this gas in the atmosphere. Such accumulation is considered to be responsible for atmospheric warming, directly associated with global climate change and planetary temperature increase [3]. Many research projects are currently underway to find ways to reduce the presence of CO₂ into the atmosphere.

One way to ameliorate atmospheric carbon dioxide levels involves the development of new chemical processes that seek to use this renewable carbon source as a chemical reagent. The efficient transformation of CO₂ into useful chemicals is attractive from the viewpoint of resource utilization and pollution prevention. The exploitation of CO₂ as a carbon feedstock for the production of useful organic compounds will allow the reduction of its concentration in the atmosphere [4].

Because of all the above mentioned, we decided to explore new applications for both industry wastes and CO₂, producing new added-value products. Cyclic urethanes are of interest as synthetic intermediates of different products, such as fine chemicals, pharmaceuticals, cosmetics and pesticides [5-10]. They can be synthesized by a reaction of amino alcohols, 1,2-diamines or aziridines with reagents such as phosgene [11], a mixture of carbon

monoxide and oxygen via oxidative carbonylation, [12] dialkyl carbonates [11, 13], cyclic carbonates [14], urea [5, 15, 16] and CO₂ [5, 17, 18]. Nevertheless, these approaches usually include the use of large amounts of catalysts or unsafe reagents [16, 19].

Few studies have addressed the synthesis of urethanes without the use of catalysts [5, 16]. *Bhanage et al.* [5] described the synthesis of oxazolidones using CO₂ and a diamine or amino alcohols with a pressurized system without the use of catalyst. However, only moderate yields were achieved. There are also few reports on the synthesis of cyclic urethanes starting from urea and amino alcohols. These reactions were performed in a solvent-free media without catalyst or solvent [20, 21]. Also urea is an attractive reagent for the synthesis of cyclic urethanes. There are also few reports on the synthesis of cyclic urethanes starting from urea and amino alcohols. These reactions were performed in a solvent-free media without catalyst or solvent [20, 21]. The reaction yields and selectivity exceed those of analogous reactions using CO₂ without catalysts [5, 16]. It should be noted that the industrial production of urea using CO₂ is around 1x 10⁸ t/year [22].

Results and discussion

β-Amido alcohols were synthesized from glycerol through three steps (Figure 1). The first step consisted on the reaction of glycerol (**1**), chlorotrimethylsilane and the corresponding carboxylic acid (**a-d**) to yield dichloropropyl esters (**2a-d**). [2, 23] Subsequently, sodium azide was used to substitute the chlorine atoms in order to produce the 1,3-diazopropyl derivatives (**3a-d**). [24, 25] The azides were reduced by catalytic hydrogenation under mild conditions using Pd/C. [26] The reduction resulted in an O- to N-acetyl migration, yielding the corresponding amide in a similar rearrangement that had been previously described. [27] Having prepared the monoamides of the 1,3-diamino-2-propanol, we proceed to study the synthesis of the cyclic urethanes. Pressurized Carbon Dioxide as C Source.

The reaction of monoamides (**4a, 4d**) of the 1,3-diamino-2-propanol with pressurized CO₂ (Figure 1) was initially studied using similar conditions than those already described. [5] The reaction was tested using various reaction conditions of temperature, pressure and solvent media. Generally, the 1H NMR of the crude product did not show any signal corresponding to the desired product. Only, the reaction performed at 150°C and 9000 kPa showed the desired product, but with low yields, as determined by 1H NMR (Table 1). Lower pressure or temperature showed also high conversions.

Compound	R	Conversion %	% Yield
5a	(C ₆ H ₅) ₂ CH-	100	9
5d	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ -	100	7

Table 1: Results of reactions between monoamides of the aminoalcohols and CO₂ in methanol in a 25 mL pressured reactor. The reaction was performed at 150°C and 9000 kPa

Urea as C source

We decided to study the synthesis of the cyclic urethanes using urea as a reagent (Figure 1), which is produced directly from CO₂. We used the conditions already described in the literature. [16]

Table 2 shows the formation of the desired compounds **5a** to **5d** with yields up to 59%. The two shortest alkyl chains have the lowest percentages of the desired products (**5b** and **5c**). The highest yield was reached using the biphenyl derivative (**5a**), thereby confirming the results described above.

Compound	R	Conversion (%)	% (Yield) ^a
5a	(C ₆ H ₅) ₂ CH-	100	59
5b	CH ₃ CH ₂ C(CH ₃) ₂ -	100	14
5c	CH ₃ (CH ₂) ₆ -	100	16
5d	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ -	100	25

Table 2: Results of the reactions of amino alcohols with urea in a solvent-free media at 80 kPa. ^a Calculated by 1H NMR from the reaction mixture.

Conclusions

In summary, here we have synthesized cyclic urethanes using pressurized CO₂. Although yields were low, they were improved using urea –a direct CO₂ derivate- as reagent. The effect of the amide radical, temperature, and pressure on the behavior of the reaction was also considerable. The application of this approach to dicarboxylic acids for the preparation of dioxazolidin-2-ones as monomers in the synthesis of polyurethanes is underway. These studies will be reported in due course.

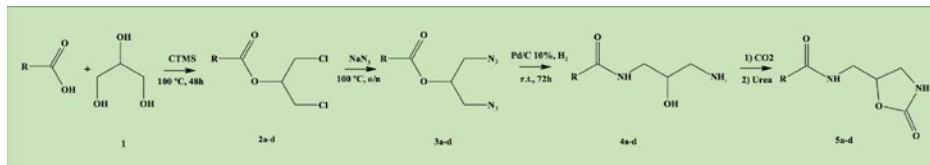


Figure 1. 2-Oxazolidone synthetic pathway using glycerol and CO₂ or urea.

References

- [1] B. Erickson, Industrial Biotechnology, -Not available-, ahead of print.
- [2] Carbon Dioxide as Chemical Feedstock, WILEY-VCH, 2010.
- [3] M. Aresta and A. Dibenedetto, Dalton Trans., (2007) 2975.
- [4] C. Wu, H. Cheng, R. Liu, Q. Wang, Y. Hao, Y. Yu and F. Zhao, Green Chem., 12 (2010) 1811.
- [5] B.M. Bhanage, S.-i. Fujita, Y. Ikushima and M. Arai, Green Chem., 5 (2003) 340.
- [6] M.E. Dyen and D. Swern, Chem. Rev., 67 (1967) 197.
- [7] N. Kudo, M. Taniguchi, S. Furuta, K. Sato, T. Endo and T. Honma, J. Agric. Food Chem., 46 (1998) 5305.
- [8] L.M. Ednie, M.R. Jacobs and P.C. Appelbaum, J. Antimicrob. Chemother., 50 (2002) 101.
- [9] M.B. Gravestock, D.G. Acton, M.J. Betts, M. Dennis, G. Hatter, A. McGregor, M.L. Swain, R.G. Wilson, L. Woods and A. Wookey, Bioorg. Med. Chem. Lett., 13 (2003) 4179.
- [10] G. Wang, Anti-Infect. Agents Med. Chem., 7 (2008) 32.
- [11] M.S. Newman and A. Kutner, J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 4199.
- [12] B. Gabriele, G. Salerno, D. Brindisi, M. Costa and G.P. Chiusoli, Org. Lett., 2 (2000) 625.
- [13] Y. Fu, T. Baba and Y. Ono, J. Catal., 197 (2001) 91.
- [14] L.-f. Xiao, L.-w. Xu and C.-g. Xia, Green Chem., 9 (2007) 369.
- [15] S.-i. Fujita, Y. Yamanishi and M. Arai, J. Catal., 297 (2013) 137.
- [16] B.M. Bhanage, S.-i. Fujita, Y. Ikushima and M. Arai, Green Chem., 6 (2004) 78.
- [17] Y.P. Patil, P.J. Tambade, S.R. Jagtap and B.M. Bhanage, J. Mol. Catal. A: Chem., 289 (2008) 14.
- [18] Y. Du, D.-L. Kong, H.-Y. Wang, F. Cai, J.-S. Tian, J.-Q. Wang and L.-N. He, J. Mol. Catal. A: Chem., 241 (2005) 233.
- [19] D. Delledonne, F. Rivetti and U. Romano, Appl. Catal., A, 221 (2001) 241.
- [20] C.E. Schweitzer, J. Org. Chem., 15 (1950) 471.
- [21] W.J. Close, J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 95.
- [22] J.H.P. Messen, H., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, in Wiley-VCH (Editor), Vol. 37, 2003, p. 683.
- [23] C. Solarte, M. Escriba, J. Eras, G. Villorbina, R. Canela and M. Balcells, Molecules, 16 (2011) 2065.
- [24] S. Brase, C. Gil, K. Knepper and V. Zimmermann, Angew. Chem., Int. Ed., 44 (2005) 5188.
- [25] C. Solarte, Obtención mediante procesos quimioenzimáticos de derivados del glicerol, Chemistry department, UdL, Lleida, 2012.
- [26] A. Mori, T. Mizusaki, Y. Miyakawa, E. Ohashi, T. Haga, T. Maegawa, Y. Monguchi and H. Sajiki, Tetrahedron, 62 (2006) 11925.
- [27] T.B. Bisol, A.J. Bortoluzzi and M.M. Sa, J. Org. Chem., 76 (2011) 948.

Modulation of Thermal Properties of Biobased Poly(limonene)-bis-Carbonates: Access to Unusually High Glass Transitions

Nicole Kindermann¹, Àlex Cristòfol¹, **Arjan W. Kleij**^{1,2}

¹Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ), Av. Països Catalans 16, 43007 – Tarragona, Spain.

²Catalan Institute of Research and Advanced Studies (ICREA), Pg. Lluís Companys 23, 08010 – Barcelona, Spain.

akleij@icicq.es



Arjan W. Kleij is an advisory board member for Current Organic Chemistry (since 2014), ChemSusChem (since 2016), member of the editorial board for the Journal of CO₂ Utilization (since 2017), and has been invited guest-editor for Catalysis Science & Technology in 2014 and ChemSusChem in 2017 arranging dedicated issues on CO₂ catalysis. In 2016 he chaired the first Carbon Dioxide Conversion Catalysis (CDCC-1) conference in Portugal. His main research interests are in the area of CO₂ conversion, development of new reactivity using organic carbonates as modular scaffolds and the use of renewable scaffolds in stereo-selective transformations and polymer applications.

Introduction

The development of biobased chemicals and polymers is of vital importance to transition towards a circular economy. In this respect, terpenes represent an interesting class of a functional feedstock that can be readily used in chemical synthesis providing access to alternative and new building blocks in the sustainable manufacturing of fine chemicals and (co)polymers [1]. We have become recently interested in the coupling of carbon dioxide (a renewable carbon feed stock) and terpenes to provide organic carbonates either classified as cyclic biocarbonates [2] and bio-polycarbonates [3]; the latter offer the option to convert the pendant olefin groups to further modulate the materials properties [4,5].

Results and discussion

Here we describe a unique and unprecedented fine-tuning of the thermal properties of poly(limonene)-di-carbonate by carefully selecting the monomer feed and reaction conditions in the coupling of limonene oxide and CO₂ and post-modification thereof to afford polycarbonate structures with T_g values as high as 180°C. The control over the thermal properties, the high chemoselectivity of the reaction steps, and the polymer characteristics will be discussed in the context of the overall material properties.

Conclusions

In summary, we report a simple sequential approach for the preparation of a fully biobased polycarbonate based on cheap *cis/trans* limonene oxide with tunable and unprecedented high T_g's of up to 180°C.

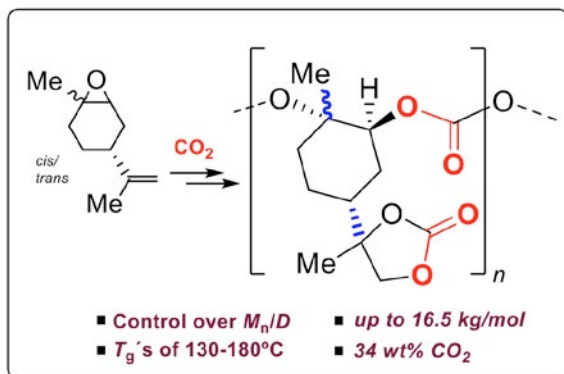


Figure 1. Approach towards poly(limonene)dicarbonate exhibiting high glass transitions.

References

- [1] R. Ciriminna, M. Lomeli-Rodriguez, P. Demma Cará, J. A. Lopez-Sanchez, M. Pagliaro, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 15288–15296.
- [2] G. Fiorani, M. Stuck, C. Martín, M. Martínez-Belmonte, E. Martín, E. C. Escudero-Adán, A. W. Kleij, *ChemSus-Chem*, **2016**, 9, 1304-1311.
- [3] L. Peña Carrodegua, J. González-Fabra, F. Castro-Gómez, C. Bo, A. W. Kleij, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 6115-6122.
- [4] C. Martín, A. W. Kleij, *Macromolecules*, **2016**, 49, 6285-6295.
- [5] C. Li, R. Sablong, C. E. Koning, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 11572-11576.

From academia to business, the journey of CO₂ containing polyols for polyurethane

James Leeland¹

¹Econic Technologies, Alderley Park, Cheshire SK10 4TG, UK

j.leeland@econic-technologies.com



James has been working at Econic Technologies for 3 years where he works in the R & D team responsible for design, synthesis and testing of new catalysts for the copolymerisation of CO₂ and epoxides. Having joined early in Econic's lifetime, he has seen the company grow from a small academic spin-out to a growing business. Previously, James gained his PhD in organometallic chemistry from Edinburgh University under the supervision of Prof. Jason B. Love and has also worked for Johnson Matthey in the automotive catalyst section.

Matthey in the automotive catalyst section.

Introduction

Econic Technologies turn CO₂ waste into a benefit for business and our planet. Polyols are a major component of polyurethanes (PU), a multibillion-euro market with a wide variety of end uses from wall insulation to footwear to mattresses and adhesives. Commercial polyols are mostly derived from petrochemical feedstocks. Our technology allows polyol manufacturers to use carbon dioxide to replace some of these petrochemical feedstocks and make polyols with enhanced properties.

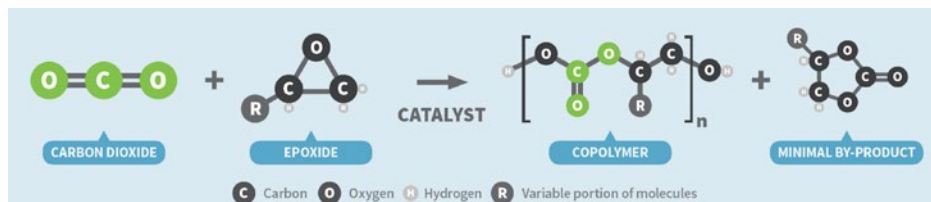


Figure 1. The co-polymerisation of CO₂ and epoxide²

Results and discussion

Econic began life as a spin-out company from the group of Prof. Charlotte Williams at Imperial College, London. Since then it has gained over £13 million in private equity funding and been awarded various grants and awards including from the Royal Society of Chemistry, Shell Springboard and EU in the form of a Horizon 2020 grant. Econic has now expanded to over 25 staff and is still growing.

Econic have developed catalysts for the copolymerisation of epoxides and CO₂ that operate under low pressures to produce a variety of CO₂ containing polyols. Uniquely, the Econic catalysts can be operated under the pressure limitations of most current industrial polyol plants.

Our latest unique catalyst systems can tune the CO₂ content of the polyols, enabling customers to adjust the properties of the polyols to meet the needs of the desired application.

Conclusions

It is an exciting time at Econic Technologies, from business, scientific and environmental perspectives. Our technology is being consistently improved having made the transition from university to industry and can now offer the technology to tune the CO₂ content and properties of the polyol products to meet customers' needs – all within the operating limits of current industrial plants.

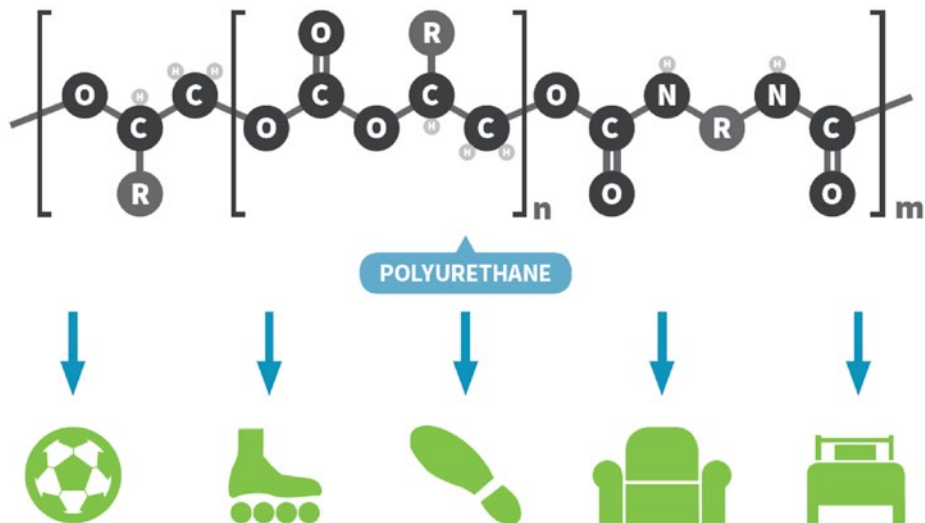


Figure 2. Polyurethanes have many different applications²
² images © Andy Brunning 2016 – www.compoundchem.com/chemunicate

El valor de capturar CO₂ con microorganismos

García J.L., Revelles O., Tarazona N., y Prieto M.A.

Centro de Investigaciones Biológicas. CSIC. C/ Ramiro de Maeztu 9. 28040 Madrid. España

jlgarcia@cib.csic.es



Prof. José Luis García Doctor en Química y Licenciado en Farmacia por la Universidad Complutense de Madrid (UCM). En la actualidad es Profesor de Investigación en el Centro de Investigaciones Biológicas del CSIC (Madrid) y líder del grupo de Biotecnología Ambiental. Su experiencia en investigación se centra en diversos aspectos de los campos de la bioquímica, la genómica y la biotecnología.

Introducción

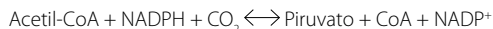
La valorización y reutilización de residuos a través de su bioconversión en productos de valor añadido es una de las estrategias más distintivas de la bioeconomía europea. Los desechos orgánicos constituyen una importante fuente de biomasa que puede utilizarse para generar productos básicos tales como productos químicos, biocombustibles o bioplásticos mediante un proceso de fermentación bacteriana. A través de gasificación o pirólisis, la materia orgánica puede convertirse en una mezcla de gases, compuesta principalmente de CO, H₂ y CO₂ conocidos como gas de síntesis o syngas. Tal mezcla gaseosa puede ser utilizada por microorganismos fijadores de carbono como fuentes de carbono y convertida en productos de alto valor añadido, en un proceso conocido como fermentación de gas de síntesis. Este trabajo es parte del proyecto SYNPOL [1] y se ha recogido en Revelles *et al.* (2016) [2].

Resultados y discusión

Rhodospirillum rubrum es una bacteria capaz de oxidar CO a CO₂ y H₂O a H₂ y de acumular polihidroxialcanoatos (PHA) (Figura 1). Sin embargo, estudios previos han señalado que *R. rubrum* requiere trazas de otras fuentes de carbono como acetato y extracto de levadura para crecer en syngas. El medio RRNCO (*R. rubrum*, sin luz, monóxido de carbono, extracto de levadura (YE) y acetato) se utilizó como referencia inicial para los estudios de fermentación con syngas. En primer lugar, para demostrar que *R. rubrum* puede utilizar syngas, las células se cultivaron anaerobiamente en medio RRNCO en una botella de suero ya sea en la oscuridad o en presencia de luz. Los cultivos fueron suplementado diariamente con syngas a 1 atm. La inclusión del acetato aceleró el crecimiento celular de forma significativa por un factor de cuatro. Curiosamente, la acumulación de PHA se mostró estrechamente relacionada con la concentración de acetato. En las condiciones ensayadas, se identificó un copolímero compuesto de aproximadamente un 99% de hidroxibutirato y un 1% de hidroxivalerato al final de la fase exponencial de crecimiento. Estos resultados sugerían que la fermentación del gas de síntesis proporciona la energía que las células necesitan para crecer en la oscuridad con el acetato, sin embargo, todavía no demostraban que el CO o el CO₂ eran asimilados en la biomasa o PHA en estas condiciones de crecimiento.

Con el fin de obtener una visión integral de la asimilación de CO en la biomasa, se llevó a cabo un análisis de expresión de genes potencialmente implicados en la asimilación/fijación de CO₂. Se realizó una identificación preliminar basada en la literatura, la anotación del genoma y el análisis de la base de datos de la ruta KEGG (Kyoto Encyclopedia of Genes and Genome) para identificar reacciones asimilativas potenciales que implican fijación de CO₂ en compuestos orgánicos en *R. rubrum*. Nuestro estudio sugiere que la asimilación de acetato en *R. rubrum* puede ser posible a través de tres rutas diferentes que implican la carboxilación y, por tanto, la incorporación de CO₂ a los metabolitos centrales. Una de estas rutas implica la ferredoxina

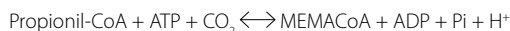
dependiente de la enzima piruvato sintasa (PFOR) codificada por el gen *Rru_A2398*, siguiendo la reacción reversible:



Otra vía alternativa para la asimilación de acetato es la vía etilmalonil-CoA (EMCoA). La crotonil-CoA reductasa (Ccr) codificada por el gen *Rru_A3063* cataliza la carboxilación de crotonil-CoA en la reacción reversible:



El ciclo del citramalato (CM) también se ha propuesto para la asimilación de acetato. CM y EMCoA comparten la reacción de carboxilación propionil-CoA, catalizada por la propionil-CoA carboxilasa dando metilmalonil-CoA (MEMACoA) codificado por el gen *Rru_A1943* en la reacción:



También se determinaron la expresión del gen que codifica la Rubisco (*Rru_A1998*), la o-oxoglutarato sintasa codificada por el gen *Rru_A2721* y el regulador transcripcional *CooA* codificado por el gen *Rru_A1431* que regula la expresión de genes implicados en la oxidación del CO y que es inducido por CO.

Los niveles de expresión de todos estos genes fueron determinados por qRT-PCR en células cultivadas en diferentes condiciones: a) Syngas más acetato en luz frente a syngas más acetato en la oscuridad. b) Syngas más acetato frente a syngas más malato en la oscuridad. c) syngas más acetato frente a malato en la oscuridad.

Con respecto a los genes que codifican las carboxilasas, crotonil-CoA reductasa y piruvato sintasa, los mayores niveles de expresión se encontraron en células cultivadas en acetato, lo que confirma el papel de estas enzimas en la asimilación del acetato. Para las otras carboxilasas (propionil-CoA carboxilasa-*Rru_A1943* y 2-oxoglutarato sintasa-*Rru_A2721*), no se encontraron diferencias en el nivel de transcritos en células crecidas en estas condiciones sugiriendo que la actividad de tales carboxilasas es independiente del syngas y la fuente de carbono presente en el medio de cultivo.

Estos estudios se han complementado con análisis del metaboloma basado en la determinación de ¹³C isotómeros para determinar si el CO se convierte en biomasa. *R. rubrum* se cultivó con syngas conteniendo [U-¹³C]-acetato.

La regulación positiva en el nivel de expresión de los genes que codifican las carboxilasas (Ccr y PFOR) y el análisis de ¹³C-MID desmstraron la asimilación de ¹²C del syngas en los metabolitos como resultado de la actividad de las carboxilasas metabólicas.

Para validar estos resultados bioquímicamente, se seleccionaron dos carboxilasas principales, piruvato sintasa dependiente de ferredoxina (PFOR) y crotonil-CoA carboxilasa / reductasa (Ccr), basándose en su papel en el metabolismo del acetato.

Todos estos resultados han mostrado que las carboxilasas del metabolismo central del carbono están asimilando activamente el carbono del syngas. Si el carbono proviene principalmente de la oxidación del CO o del CO₂ presente en el syngas, será necesario demostrarlo más a fondo, pero la variación en la concentración de gases del syngas en los experimentos de absorción demostró que el CO es consumido por *R. rubrum*.

Conclusiones

La gasificación de los residuos orgánicos de a gas de síntesis (syngas), seguida de la fermentación proporciona un recurso muy interesante para generar bioproductos tales como polihidroxiclcanoatos (PHA). La bacteria fotosintética anaeróbica, *R. rubrum*, es un organismo particularmente atractivo para la bioconversión del syngas en PHAs. En este estudio, se realizó un análisis fisiológico cuantitativo de *R. rubrum* mediante la implementación de técnicas de GC-MS y HPLC para desentrañar la vía metabólica que tiene lugar durante la fermentación del syngas y que conduce a la producción de PHA. Además, investigaciones detalladas de los metabolitos centrales de carbono usando un sustrato marcado con ¹³C mostró una cantidad significativa de asimilación CO₂ (del 40%) en el material celular y PHA de la fracción de carbón de síntesis. Mediante estudios de expresión genética cuantitativa y mediante análisis de actividad enzimática se determinó el papel de las carboxilasas en el metabolismo central de carbono en cuanto a la asimilación de CO₂, donde el ciclo de Calvin Benson-Bassham (CBB) desempeñó un papel secundario. Este conocimiento arroja luz sobre las vías bioquímicas que contribuyen a la síntesis de PHA durante la fermentación de syngas es una información valiosa para optimizar aún más el proceso de fermentación.

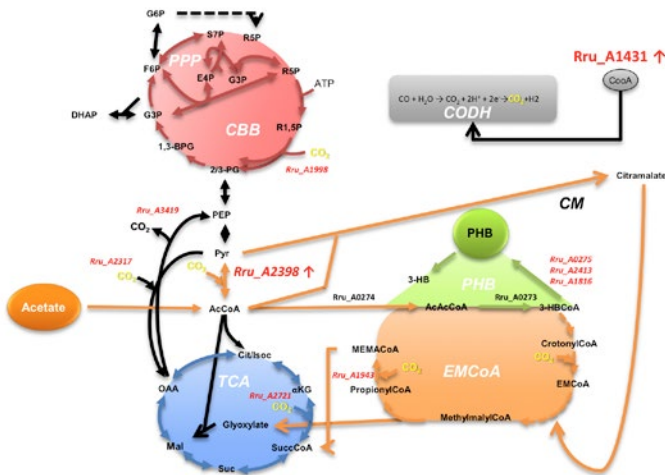


Figura 1. Topología de la red metabólica del metabolismo central de carbono de *R. rubrum* creciendo con acetato durante la fermentación de syngas.

Referencias

- [1] Proyecto SYNPOL (grant agreement n° 311815) financiado por el programa FP7 de la Unión Europea.
- [2] Revelles O, Tarazona N, García JL, Prieto MA. (2016) Carbon roadmap from syngas to polyhydroxyalkanoates in *Rhodospirillum rubrum*. *Environ Microbiol* 18:708-720.

Bisigodos-High Added-Value Components From Algae Biorefineries Produced From CO₂ Emissions

Ana Palanca Roig¹ BISIGODOS Consortium¹

¹AIMPLAS-Instituto Tecnológico del Plástico, Parque Tecnológico Gustave Eiffel 4 46980, Paterna, Valencia, España.

apalanca@aimplas.es



Ana Palanca, holds an MSc degree in Industrial Engineering by the Universidad Politécnica de Valencia, working in AIMPLAS at the R&D department since 2011. She participates in the preparation of European Projects, coordinating the technical part and the consortium building of the proposals. She has participated in the preparation of R&D projects focused on biopolymers, composites and material processing such. Currently she coordinates the development of KBBE BISIGODOS project.

Introduction

BISIGODOS project, a European funded project (fp7/2007-2013) under grant agreement n° [613680], aims to address the production of valuable algae derived chemicals, amino acids and high added-value bio-resins starting from algae biomass fed directly with CO₂ from industrial emissions (cement, steel factory, thermal power plants, etc.) as a cost-effective and renewable raw material. The process is assisted by solar radiation, nutrients and sea water microalgae. The presence of main actors in the whole value chain demonstrates the critical mass of complimentary resources that enables the BISIGODOS project to achieve its targeted industrial, scientific and societal breakthroughs and commercial success.

Results and discussion

The project adopts several innovative approaches:

- New algae strains production optimization and CO₂ energetic balance improvement.
- Optimization of photo-bioreactors. Reduction up to 65% of CO₂ emissions in industrial plants to produce high added value products
- Study and adaptation of separation of algae components.
- Production of algae derived chemicals for surfactants applications and amino acids for food applications.
- Production of bio-based resins.

Conclusions

BISIGODOS approach is advanced in terms of innovative feedstock (algae biomass), innovative downstream processes involving: extraction of high algae-derived added value products, positive energy balance and the development of a cost-competitive and low energy consume microalgae grown system to obtain algae derived chemicals using CO₂ from industrial fumes.

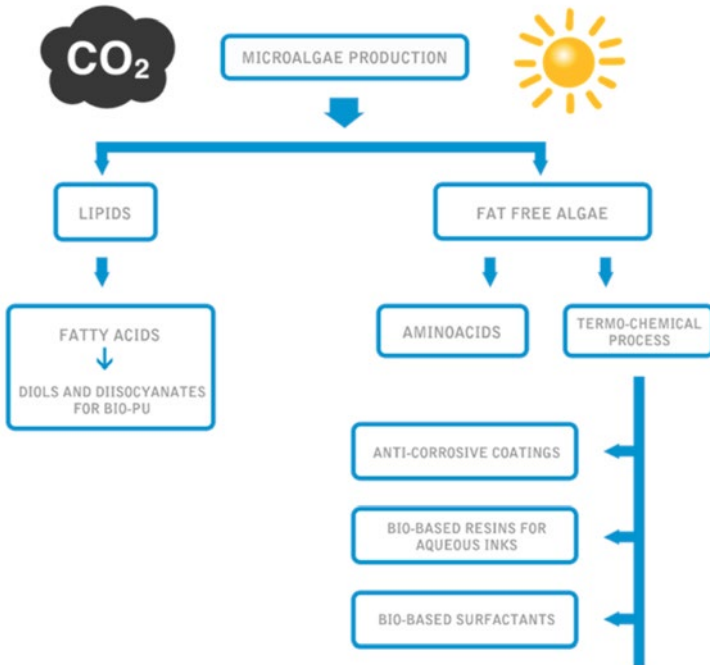


Figure 1. BISIGODOS scheme

Estrategia de investigación multiescala para el desarrollo de procesos de captura y valorización de CO₂ basados en líquidos iónicos

José Palomar¹, Marcos Larriba,¹ Cristian Moya,¹ Jesús Lemus,¹ Rubén Santiago,¹ Jorge Bedia,¹ Víctor Ferro¹

¹Sección de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, Spain.

pepe.palomar@uam.es



José Palomar es Profesor Titular de la Sección de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Madrid. Lidera un grupo multidisciplinar (con expertos en simulación molecular, ingeniería ambiental, ciencias de materiales y simulación de procesos), que promueve nuevas líneas de investigación sobre líquidos iónicos (LIs) y su aplicación a operaciones de interés industrial.

Introducción

Existe un consenso general en que las elevadas emisiones de CO₂ por parte de los sectores de la energía y la industria contribuyen al cambio climático. Las tecnologías convencionales de captura de CO₂ planteadas para minimizar este efecto –como los procesos de absorción basados en soluciones acuosas de aminas– presentan importantes limitaciones técnicas, económicas y medioambientales. Por ello, en los últimos años se están investigando nuevas tecnologías de captura de CO₂. Entre ellas se encuentra el empleo de líquidos iónicos (LIs) como nuevos disolventes con adecuadas características (baja volatilidad, alta capacidad disolvente, alta estabilidad térmica y química, etc.) para desarrollar efectivos y selectivos procesos de separación del CO₂ de corrientes de pre- o postcombustión o de otros efluentes gaseosos industriales. Más recientemente se ha demostrado que los LIs son sistemas de reacción adecuados para promover la conversión de CO₂ a productos de mayor valor añadido, como los carbonatos cíclicos.

El objetivo de este trabajo es presentar los resultados recientes de una estrategia de investigación multiescala aplicada por nuestro grupo para el desarrollo de nuevos procesos de captura y valorización de CO₂ basados en líquidos iónicos. Expertos en diseño molecular, materiales avanzados, ingeniería ambiental y simulación de procesos han unido sus fuerzas para avanzar en el conocimiento de este campo emergente. En la metodología desarrollada, en primer lugar, herramientas de simulación molecular son aplicadas al diseño de LIs con propiedades optimizadas para la absorción física/química de CO₂ y su posterior fijación como compuestos epóxidos. Así, el método COSMO-RS es usado para la predicción de propiedades termodinámicas y cinéticas de los complejos sistemas CO₂-LIs involucrados en las reacciones de captura, con el objetivo de llevar a cabo una selección preliminar de los disolventes más adecuados, entre los cientos de combinaciones catión-anión disponibles (Figura 1A), lo que permite reducir drásticamente el tiempo y los recursos empleados en los ensayos experimentales [1, 2]. A continuación, los absorbentes seleccionados son evaluados mediante test de laboratorio y planta piloto, obteniendo información clave para el diseño de operaciones de separación a escala industrial, como son los datos de equilibrio gas-líquido (Figura 1B) o la determinación de constantes cinéticas de los fenómenos de transferencia de materia o reacción química involucrados en la absorción de CO₂, en distintas condiciones de composición, presión y temperatura [3,4]. Posteriormente, se procede al desarrollo de materiales avanzados basados en LIs, como son los líquidos iónicos encapsulados (ENIL), sistemas submicro-métricos basados en cápsulas de carbón, que permiten mantener las adecuadas propiedades termodinámicas de los disolventes LIs y mejorar significativamente sus limitadas propiedades de transporte, consiguiendo un

drástico aumento de la velocidad de absorción mediante el aumento de la superficie de contacto CO₂-LI [5,6]. Los sistemas ENIL son evaluados en tecnologías gas-sólido convencionales, como columnas de lecho fijo. Finalmente, se ha desarrollado una metodología para incorporar los LIs a las bases de datos de simuladores de procesos comerciales, como el paquete ASPEN PLUS, utilizando para ello información proveniente de cálculos de simulación molecular así como de medidas experimentales. Como consecuencia, se pueden modelizar las operaciones individuales (captura, regeneración del disolvente, transporte y acondicionamiento de corrientes, etc.) en equipos comerciales industriales así el proceso global, con el conjunto de operaciones integradas (Figura 2). Una contribución importante de esta etapa es que permite introducir nuevos criterios (técnicos, energéticos, económicos) en la selección de los LIs propuestos para la captura de CO₂. Las operaciones individuales y el proceso global pueden ser así optimizados, modificando las variables de operación, para minimizar los costes operativos y de inversión. Finalmente, la viabilidad de propuesta de captura puede ser evaluada por comparación de los resultados de la simulación de procesos con los datos disponibles de las tecnologías convencionales de captura de CO₂ [7]. Estas herramientas profesionales de ingeniería de procesos pueden ser asimismo empleadas en la investigación fundamental para desarrollar nuevos procesos de conversión de CO₂ a productos de interés comercial.

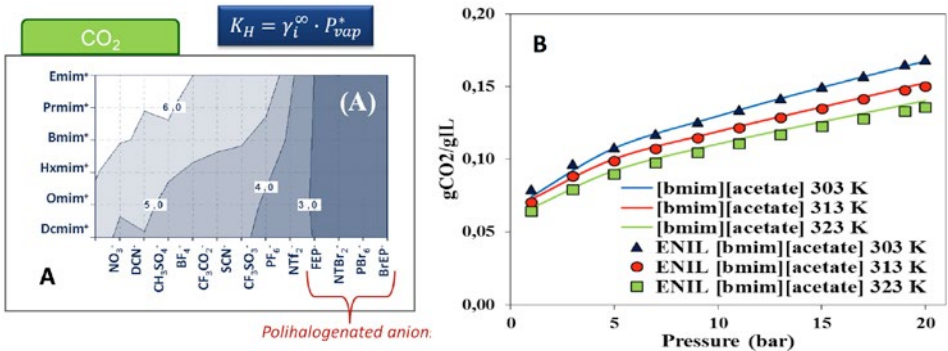


Figura 1. A) Screening COSMO-RS de constantes de Henry para la selección de LIs con elevada solubilidad de CO₂. B) Isothermas CO₂-LI medidas mediante gravimetría.

Conclusiones

La estrategia de investigación multiescala puesta a punto por nuestro grupo ha permitido avanzar en el desarrollo de propuestas de operaciones de separación de CO₂ de corrientes industriales, aportando nuevas contribuciones a la comunidad científica y confirmando o cuestionando las conclusiones alcanzadas por estudios parciales previos de laboratorio y simulación. En el futuro inmediato, esta metodología se empleará en el desarrollo y evaluación de sistemas basados en LIs para la conversión de CO₂ y su fijación en compuestos comerciales de interés en el mercado.

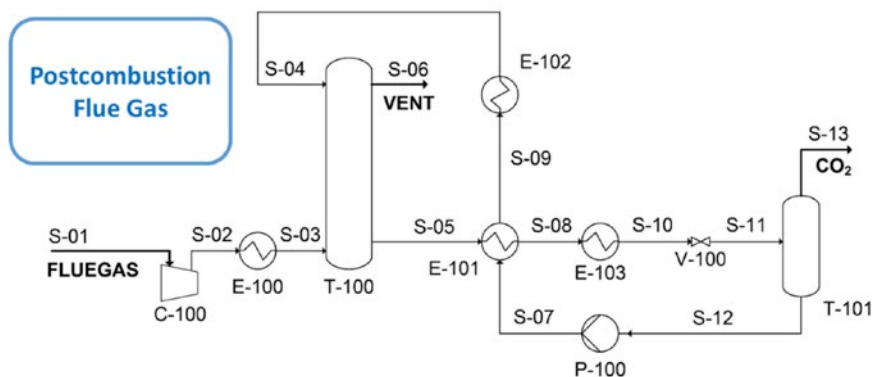


Figura 2. Simulación del proceso de captura de CO₂ por absorción física con LIs.

Referencias

- [1] J. Palomar, M. Gonzalez-Miquel, A. Polo, F. Rodriguez. *Understanding the physical absorption of CO₂ in ionic liquids using COSMO-RS method*. Industrial & Engineering Chemistry Research **2011**, 50(6), 3452-3463.
- [2] M. Gonzalez-Miquel, M. Talreja, A.L. Flack, J.R. Switzer, P. Pollet, J. Palomar, J. Rodriguez, C.A. Eckert, C.L. Liotta. *COSMO-RS Studies: Structure–property relationships for CO₂ capture by reversible ionic liquids*. Industrial & Engineering Chemical Research **2012**, 51, 16066–16073.
- [3] M. Gonzalez-Miquel, J. Bedia, C. Abrusci, J. Palomar, F. Rodriguez. *Anion Effects on Kinetics and Thermodynamics of CO₂ Absorption in Ionic Liquids*, The Journal of Physical Chemistry B, **2013**, 117, 3398-33406.
- [4] C. Moya, J. Palomar, M. Gonzalez-Miquel, J. Bedia, F. Rodriguez. *Diffusion Coefficients of CO₂ in Ionic Liquids Estimated by Gravimetry*. Industrial and Engineering Chemistry Research **2014**, 53, 13782-13789.
- [5] J. Palomar, J. Lemus, N. Alonso-Morales, J. Bedia, M. A. Gilarranz, J. J. Rodriguez. *Encapsulated ionic liquids (ENILs): from continuous to discrete liquid phase*. Chemical Communications **2012**, 48, 10046-10048.
- [6] C. Moya; N. Alonso-Morales; M.A. Gilarranz; J.J. Rodriguez; J. Palomar. *Encapsulated Ionic Liquids for CO₂ Capture: Using 1-Butylmethylimidazolium Acetate for Quick and Reversible CO₂ Chemical Absorption*. Chemical Physics Chemistry **2016**, 17, 3891-3899.
- [6] J. De-Riva, J. Suarez-Reyes, D. Moreno, I. Diaz, V. Ferro. J. Palomar. *Ionic Liquids for Post-Combustion CO₂ Capture by Physical Absorption. Thermodynamic, Kinetic and Process Analysis*. International Journal of Greenhouse Gas Control **2017**, 61, 61-70.

Estrategia de carbono en Repsol: siendo parte de la solución

Valentín Ruiz Santa Quiteria¹

¹Dirección de Tecnología Repsol; Dirección de Tecnología Química y Nuevas Energías, C/Agustín de Betancourt s/n; Móstoles (Madrid) España.

vrui@repsol.com



Director de Tecnología Química y Nuevas Energías en la Dirección de Tecnología de Repsol con responsabilidad sobre actividades de bioenergía, tecnologías de transformación de CO₂, generación de energías renovables y movilidad eléctrica. Ha desarrollado su actividad profesional en la Dirección de Tecnología de Repsol durante más de 20 años durante los cuales ha liderado y coordinado proyectos de desarrollo de productos y procesos químicos.

Doctor en Química por la Universidad Complutense de Madrid, España. Graduado en Gestión y Administración de Empresas por el I.E.S.E. y en Gestión Técnica y de la Producción por IDE-CESEM. and Technical and Production Management by the I.D.E.- C.E.S.E.M.

Introducción

Repsol es una compañía global e integrada, presente en toda la cadena de valor, integrando actividades de upstream y downstream, trabajando para ofrecer las mejores soluciones energéticas a la sociedad y al planeta.

Entre los grandes retos que nuestra sociedad debe afrontar se encuentra el suministro suficiente, seguro y sostenible de energía. El crecimiento de la población mundial y sus niveles de desarrollo llevan aparejado un incremento del consumo energético mundial cuyas consecuencias exigen un cambio de modelo energético. Repsol, como compañía energética está llamada a involucrarse en esta transformación. Esta energía debe ser además una energía sostenible, de forma que este bienestar no comprometa el de las generaciones futuras, que podrían verse afectadas en particular por los efectos sobre el clima de las emisiones de CO₂ procedentes de las fuentes de energía fósiles.

Uno de los pilares de nuestra estrategia es impulsar aquellas iniciativas que a lo largo de todo el ciclo de vida de nuestros productos reducen la intensidad energética y, por tanto, las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera. Nuestro compromiso con la lucha contra el cambio climático se refleja en:

1. Plan de gestión de la energía y carbono 2014-2020, con objetivos anuales y a largo plazo
2. Investigación e innovación en otras vías de reducción y mitigación: biocombustibles, CCS, compensación del CO₂ emitido, movilidad (coche eléctrico) y uso de CO₂ como materia prima.
3. Apoyo al mercado europeo del carbono (EU ETS)

Resultados y discusión

Como parte de la estrategia de carbono, Repsol realiza la verificación del inventario corporativo de gases de efecto invernadero (93% de las emisiones GEI directas) y las acciones dirigidas de reducción de GEI según la Norma Internacional ISO 14064. Por eso, En Repsol se cuantifica y analizamos la huella de carbono en todos los pasos del ciclo de vida de nuestros productos, de acuerdo con la norma ISO 14067. El conocimiento de la situación actual permite definir la estrategia a futuro. De este modo, se definió el Plan de Energía y Carbono 2014-2020 con el que se pretende reducir las emisiones de CO₂ en un 13% en el periodo mencionado. Para



asegurar la excelencia en la ejecución del Plan, se ha implementado un Sistema de Gestión de la Energía bajo la norma ISO 50001. La refinería de A Coruña fue la primera del mundo en certificarse bajo esta norma y hoy todas las refinerías y plantas químicas de la compañía están certificadas. Repsol, que emitió el año pasado 13.8 millones de toneladas equivalentes de CO₂ en todo el mundo, se fija como objetivo integrado para toda la compañía una reducción de 1.9 millones de toneladas, que se sumarán a los 3.1 millones ya reducidos con el anterior plan 2006-2013.

En el largo plazo, la innovación va a ser fundamental para seguir avanzando en la reducción de emisiones. Esa labor se desarrolla a través del Centro de Tecnología Repsol, apostando por la Innovación Abierta para colaborar con otras empresas y centros de investigación. Asimismo, la Fundación Repsol impulsa su Fondo de Emprendedores, un programa de incubación para proyectos empresariales que promuevan un uso más eficiente de la energía.

De este modo, Repsol lidera proyectos de investigación en tecnologías que permiten la reducción de emisiones GEI, como por ejemplo desarrollo de biocombustibles o del coche eléctrico. En particular, destacan los proyectos de valorización de CO₂ a materiales poliméricos y a combustibles.

La valorización de CO₂ a materiales persigue la obtención de polímeros de prestaciones mejoradas mediante el desarrollo de catalizadores activos y selectivos. De este modo, se sustituye materias primas de origen fósil por CO₂ como monómero C1.

La reducción fotoelectrocatalítica de CO₂ permite la obtención de combustibles usando la luz del sol como única fuente externa de energía. Esta tecnología permite obtener gas de síntesis, ácido fórmico, metano o metanol. De esta manera, no sólo es posible obtener combustibles solares, sino también componentes fundamentales que permiten generar productos todavía más complejos. Adicionalmente, este proceso permite generar un hidrógeno de baja huella de carbono frente al obtenido mediante reformado con vapor de agua, lo que presenta un alto potencial de reducción de emisiones de CO₂ con la sustitución del proceso convencional.

Conclusiones

La reducción efectiva de emisiones de GEI solo será posible mediante la combinación de diferentes medidas y tecnologías, desde desarrollo de procesos más eficientes de menor consumo energético que eviten la generación de GEI, hasta medidas de consumo del CO₂ una vez emitido, bien sea por captura y almacenamiento hasta conversión y valorización del CO₂ en materiales poliméricos y combustibles.

Posters



FOTOFUEL: Red de Excelencia para Abordar los Nuevos Desafíos en la Producción de Combustibles Solares

V. A. de la Peña O'Shea,¹ F. Fresno,¹ J. L. G. Fierro,² C. Gimbert-Suriñach,³ H. García,⁴ J. J. Vilatela,⁵ M. A. García-Aranda,⁶ F. Illas,⁷ S. Giménez,⁸ S. Malato,⁹ T. Andreu.¹⁰

¹ Instituto IMDEA Energía, Avda. Ramón de la Sagra 3, 28935 Móstoles (Madrid)

² Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), C/ Marie Curie 2, 28049 Madrid

³ Institut Català d'Investigació Química, Avda. Paisos Catalans 16, 43007 Tarragona

⁴ Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Avda. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia

⁵ Instituto IMDEA Materiales, C/ Eric Kandel 2, 28906 Getafe (Madrid)

⁶ Síncrotrón ALBA, Carretera BP 1413 Km. 3,3, 08290 Cerdanyola del Vallès (Barcelona)

⁷ Institut de Química Teòrica i Computacional, Universitat de Barcelona, c/ Martí i Franqués 1, 08028 Barcelona

⁸ Departament de Física, Universitat Jaume I, 12071 Castellón

⁹ Plataforma Solar de Almería (CIEMAT), Ctra. de Senés km. 4,5, 04200 Tabernas (Almería)

¹⁰ Instituto de Investigación en Energía de Cataluña (IREC), Jardíns de les Dones de Negre 1, 08930 Sent Adrià del Besòs (Barcelona).

victor.delapenya@imdea.org

Introducción

Teniendo en cuenta el enorme potencial de la energía solar (especialmente en países del denominado cinturón solar como España), uno de los procesos de mayor interés en la producción de combustibles es el conocido como fotosíntesis artificial que incluye tanto los procesos de obtención de H₂ a partir de H₂O como los de fotovalorización de CO₂. El desarrollo de dichas tecnologías supondría no sólo un camino para la reducción y reutilización de las emisiones de CO₂, sino también una forma de almacenamiento de la energía solar. Estos combustibles, como alternativa a los fósiles, representan una de las vías estratégicas más prometedoras para luchar contra el cambio climático y para establecer un sistema energético sostenible e independiente de los recursos fósiles. FOTOFUEL es una Red de Excelencia destinada al desarrollo de materiales y dispositivos para la producción eficiente de combustibles solares a partir de CO₂ y/o H₂O, a través de la búsqueda de sinergias y cooperación en red de grupos de investigación punteros en esta temática. Las actividades de la red se distribuyen en cuatro frentes: investigación de vanguardia; formación; difusión y comunicación; y transferencia de tecnología.

Actividades

FOTOFUEL es una red de excelencia abierta que actualmente reúne a un consorcio multidisciplinar de 10 instituciones de referencia a nivel internacional en la producción de combustibles solares a partir de CO₂ y/o H₂O. Las actividades de FOTOFUEL pueden dividirse en dos estrategias complementarias, la colaboración científica, por un lado, y la cooperación en red, por otro.

Por lo que respecta a las actividades científicas, se engloban en este consorcio cinco líneas de investigación: (i) el diseño y la síntesis de fotocatalizadores multifuncionales avanzados que den lugar a un mejor aprovechamiento de la luz solar para la obtención de moléculas de interés energético; (ii) el desarrollo de nuevas herramientas teóricas y experimentales que permitan estudiar las correlaciones entre la estructura y la actividad de dichos materiales; (iii) el diseño y montaje de fotorreactores eficientes y la aplicación de tecnologías de control, análisis y gestión de resultados que permitan su escalabilidad y eventual desarrollo industrial; (iv) el estudio de la viabilidad del proceso, incluyendo su simulación y el análisis de su ciclo de vida, y el desarrollo de normas

de estandarización; y (v) el estudio del impacto de la producción de combustibles solares a nivel científico, medioambiental, económico y social.

Por otra parte, la cooperación en ámbitos diferentes al puramente científico es un objetivo primordial de esta Red de Excelencia. Entre estos ámbitos, la formación de jóvenes investigadores tiene un papel central. Así, además de la participación de los investigadores del consorcio en programas de grado, máster y doctorado en sus respectivas instituciones o en Universidades asociadas, se organizarán en el marco de la Red dos workshops en temáticas relacionadas con los combustibles solares, donde se combinarán ponencias de investigadores senior con presentaciones de jóvenes investigadores, así como una escuela de verano centrada en la utilización de la luz solar en aplicaciones energéticas y medioambientales. Asimismo, FOTOFUEL considera la difusión de los resultados científicos como una parte fundamental de su estrategia, y fomenta por tanto la difusión de resultados no sólo en el sector científico, incluyendo la organización de un congreso internacional especializado, sino también por medio de la divulgación a la sociedad a través de canales como la Noche de los Investigadores o la Semana de la Ciencia, sin olvidar las redes sociales generales, profesionales y científicas. En cuanto a la transferencia de tecnología, se invitará al sector empresarial a los eventos y jornadas de difusión de resultados para fomentar el interés industrial en ésta temática y al mismo tiempo atraer la financiación del sector privado. Además, en colaboración con organizaciones relacionadas con el I+D industrial, se organizarán regularmente jornadas destinadas a informar sobre las oportunidades empresariales que presentan los combustibles solares a nivel nacional y europeo.

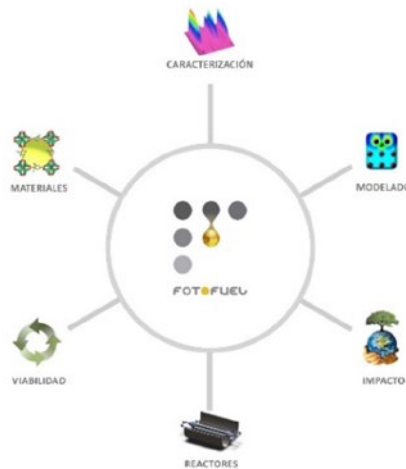


Figura 1. Resumen gráfico de las actividades de la Red de Excelencia FOTOFUEL.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de FOTOFUEL (ENE2016-82025-REDT) por el Ministerio de Economía, Industria y Competitividad, a través de las Acciones de Dinamización "Redes de Excelencia" del Programa Estatal de Fomento de la Investigación Científica y Técnica de Excelencia.

Efficient and recyclable polystyrene-supported cavitands as one component bifunctional catalysts for cyclic carbonate synthesis

Santiago Cañellas¹, Tharun Jose¹, Miquel À. Pericàs^{1,3}, Arjan W. Kleij^{1,2}

¹ Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ), The Barcelona Institute of Science and Technology (BIST), Av. Paisos Catalans 16, 43007 Tarragona, Spain.

² Catalan Institute of Research and Advanced Studies (ICREA), Pg. Lluís Companys 23, 08010 Barcelona, Spain.

³ Departament de Química Inorgànica i Orgànica, Universitat de Barcelona, 08028 Barcelona, Spain

scanellas@icicq.es

Introduction

Currently one of the major problems faced by our planet are greenhouse gas emissions, which cause unwanted global warming effects. CO₂ is a major contributor among these greenhouse gases, and its capture and conversion chemistry has attracted much attention from the scientific community. Among the many reactions involving CO₂, the synthesis of cyclic carbonates (CCs) using epoxides as reagent is an attractive route towards these products because of its 100% atom economy. Organic CCs have interesting application potential due to their high boiling points while possessing low toxicity and being odorless. Consequently, CCs find wide many applications as aprotic polar solvents, intermediates for organic and polymer synthesis and as electrolytes for lithium ion batteries. [1]

Transition metal (TM) complexes combined with nucleophilic additives are among the most promising catalysts for this reaction and have advanced this area inducing significant improvement in the activity under milder reaction temperatures. However, the use of TMs has environmental and economic drawbacks such as metal contamination, catalyst separation and difficult waste management. In contrast, organocatalysts have recently emerged as a sustainable alternatives to these metal-based catalyst systems, but in most cases still require the presence of nucleophilic co-catalysts, solvents and/or elevated temperatures (>100°C) to achieve efficient turnover. Recently, the immobilization of organocatalysts onto solid supports such as polystyrene, mesoporous silica and biopolymers allowed facile separation of the catalysts from the reaction mixture by simple filtration, avoiding the need of isolation/purification steps. [2,3] Here we report on a cavitand based organocatalyst [2b] and its immobilization onto a PS support to develop a highly modular and attractive, recyclable catalyst for CO₂ conversion into CCs.

Results and discussion

Resorcinarene-type cavitand structures have been used as an excellent one-single component bifunctional organocatalysts for the co-catalyst/solvent free epoxide-CO₂ cycloaddition reactions (Figure 1a). The presence of extended hydrogen bonding network in the cavitand units shows synergistic behavior in the presence of suitable nucleophiles for CC formation, and 9 different terminal epoxides were efficiently converted into their corresponding CCs with good to excellent isolated yields (80-97%). Apart from this, 3 internal epoxides could also be converted into CC products in moderate to good isolated yields (41-69%) (Figure 1b).

Hereafter, an polystyrene-supported version was prepared based on the most active homogeneous resorcinarene cavitand (Figure 1c). This catalytic system could be easily recovered, washed and efficiently recycled for 12 consecutive runs without significant loss in catalytic activity. [4]

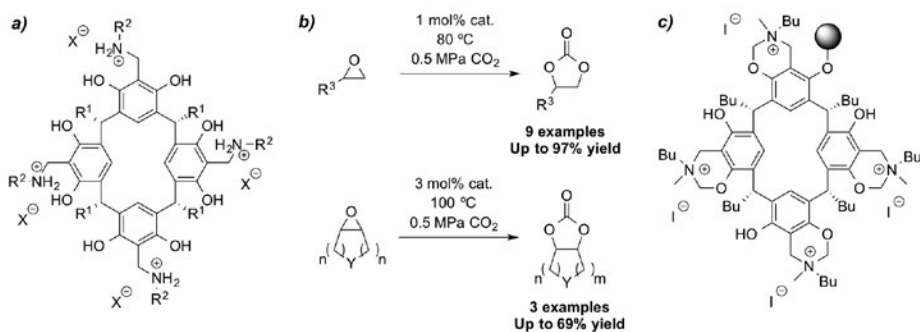


Figure 1. a) Resorcinarene-based homogeneous catalysts. b) Catalytic reactions. c) Polystyrene-supported catalyst.

Conclusions

Overall, the PS-supported one component bifunctional catalyst system comprises of the required structural elements properties to efficiently mediate the synthesis of the CCs, including units for hydrogen bond activation, nucleophilic anions to assist in the epoxide ring opening, and a support for easy catalyst recovery and recyclability. The developed catalytic protocol avoids the use of any additive or solvent and the corresponding CCs are obtained in high yields under relatively mild reaction conditions. Hence, such cavitand-based bifunctional organocatalysts are sustainable, cheap, versatile, and recyclable alternatives to metal based catalyst systems in the coupling reaction of epoxides and CO₂.

References

- [1] a) M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1709; b) T. Sakakura, J. C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365; c) R. Martin, A. W. Kleij, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1259; d) W. Leitner, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 746; e) M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Reiger, W. A. Hermann, F. E. Kühn, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 8510.
- [2] a) A. Mirabaud, J. C. Mulatier, A. Martinez, J. P. Dutasta, V. Dufaud, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6748; b) L. M. Rodríguez, J. O. Garmilla, A. W. Kleij, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 1.
- [3] a) A. Shivanyuk, T. P. Spaniol, K. Rissanen, E. Kolehmainen, V. Böhmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*; b) N. K. Beyeh, M. Cetina, K. Rissanen, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 4919; c) N. K. Beyeh, F. Pan, K. Rissanen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7303; d) F. Pan, N. K. Beyeh, K. Rissanen, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10406; e) F. Pan, N. K. Beyeh, S. Bertella, K. Rissanen, *Chem. Asian J.*, **2016**, *11*, 782; f) N. K. Beyeh, F. Pan, S. Bhowmik, T. Mäkelä, R. H. A. Ras, K. Rissanen, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 1355.
- [4] T. Jose, S. Cañellas, M. À. Pericàs, A. W. Kleij, *Manuscript in preparation*.

Effect of pyridyl substituents on the electrochemical behaviour of [Co^{II}(^{X,Y}Py^{Me}tacn)(OTf)₂] complexes: implications on the electrochemical activation of carbon dioxide

Federico Franco¹, Arnau Call¹, Sergio Fernandez^{1,2}, Josep M. Lluís², Julio Lloret-Fillol^{1,3}

¹Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ), The Barcelona Institute of Science and Technology, Avinguda Països Catalans 16, 43007 Tarragona, Spain

²Institut de Química Computacional i Catalísi (IQCC), Departament de Química, Universitat de Girona, Campus Montilivi, E17071 Girona (Catalonia, Spain)

³Catalan Institution for Research and Advanced Studies (ICREA), Passeig Lluís Companys, 23, 08010, Barcelona (Spain)

ffranco@iciq.es

Introduction

An efficient catalytic conversion of carbon dioxide into value-added chemicals promoted by earth-abundant transition-metal systems is nowadays highly desirable to face the environmental issues related to global warming, representing also a great economic opportunity. In this context, several molecular systems based on aminopyridyl or macrocyclic cobalt complexes have been proposed for efficient photocatalytic reduction of CO₂ into CO in the last 20-30 years.¹ On the other hand, the electrocatalytic activity of Co complexes containing N4 or N5 ligand architectures is generally limited by such drawbacks as catalyst deactivation,² large catalytic overpotentials³ or low selectivity due to competitive H⁺ reduction process under acidic conditions.⁴ Therefore, analogously to a recently reported light-driven CO₂ to-CO process catalyzed by a tetraaza- Co complex,⁵ a fundamental understanding of the catalytic pathway in the presence of CO₂ under electrochemical conditions, based on the detection of key intermediates, is essential for further improvement of this class of catalysts.

Results and discussion

Here we report the results of a series of novel synthesized [Co^{II}(^{X,Y}Py^{Me}tacn)(OTf)₂] complexes (**1R**, Figure 1) bearing differently substituted X,YPy^{Me}tacn ligands (1-[2'-(4-Y-6-X-pyridyl)methyl]-4,7-dialkyl-1,4,7-triazacyclononane),⁶ explored as catalysts for the electrochemical activation of carbon dioxide. In particular, the redox-non-innocent character of the ^{X,Y}Py^{Me}tacn unit, tunable by the substitution degree, was found to remarkably influence the reactivity of these complexes towards CO₂ under electrochemical conditions. Cyclic Voltammetry (CV) and *in-situ* spectroelectrochemical (IR and UV-Vis SEC) studies were carried out to investigate the main intermediates formed in the course of the catalytic process, whereas quantum-mechanical calculations provided useful complementary information about the systems under study.

Depending on the type of substituent(s) on the pyridyl ring, both experiments and theoretical data provide clear evidence of a partially different nature for the Co^{III} process in the series, with an increased redox-non-innocent character of the pyridine by increasing the electron-withdrawing character of the substituent. This was found to have a direct consequence on the reactivity of the electrochemically generated Co^I species with CO₂, leading to a general trend in which higher nucleophilicity of Co^I species induces enhanced catalytic current, but also higher overpotentials. Nevertheless, by fine tuning the electronic properties of the ligand, optimal conditions for catalysis were achieved, obtaining a good compromise between catalytic rate and overpotentials. A spectroscopic investigation of the catalytic mechanism under CO₂ in MeCN allowed us to experimentally detect the formation of a Co^I-CO intermediate, whose CO release is supposed to be the determining step for catalysis.

Conclusions

An integrated experimental and computational approach is employed to study the dependence of the electronic effect of the pyridyl substituents on either the redox properties and the electrocatalytic CO₂ reduction capability of a series of novel N4 aminopyridyl Co complexes. Spectroelectrochemistry is used as an additional tool for a detailed investigation of mechanistic details in the presence of CO₂. Furthermore, the direct experimental evidence of the main intermediates involved in the process provides novel insights into the main factors controlling the activity of this family of Co catalysts that will be useful for the design of future efficient catalysts.

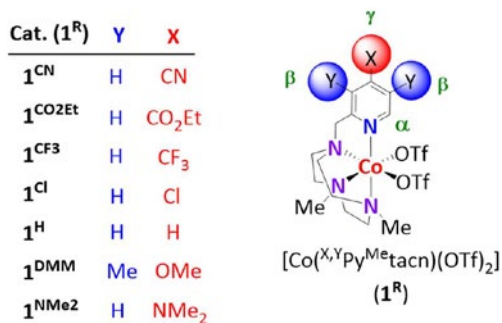


Figure 1. Sketch of the structures for the **1R** complexes.

References

- [1] H. Takeda, C. Cometto, O. Ishitani, M. Robert, *ACS Catal.* 2017, 7, 70–88.
- [2] K.-M. Lam, K.-Y. Wong, S.-M. Yang, C.-M. Che, *Dalton Trans.* 1995, 1103–1107
- [3] A. Chapovetsky, T. H. Do, R. Haiges, M. K. Takase, S. C. Marinescu, *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 5765–5768
- [4] D. C. Lacy, C. C. L. McCrory, J. C. Peters, *Inorg. Chem.* 2014, 53, 4980–4988
- [5] H. Sheng, H. Frei, *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 9959–9967
- [6] a) A. Call, F. Franco, S. Fernandez, N. Kandoth, J. M. Lluís J. Lloret-Fillol, *Chem. Sci.* 2017, submitted; b) A. Call, Z. Codola, F. Acuna-Pares, J. Lloret-Fillol, *Chem. Eur. J.* 2014, 20, 6171 – 6183

Catalytic carboxylation of aliphatic hydrocarbons with CO₂

F. Juliá-Hernández¹, T. Moragas¹, M. Gaydou¹, J. Cornella¹, R. Martín^{*1,2}

¹Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ), The Barcelona Institute of Science and Technology (BIST), Av. Països Catalans 16, 43007 Tarragona, Spain.

²ICREA, Passeig Lluís Companys 23, 08010, Barcelona, Spain.

fjulia@icq.es; rmartinromo@icq.es

Introduction

The implementation of carbon dioxide (CO₂) in the synthesis of carboxylic acids from organic compounds represents an ideal transformation to efficiently access synthetic routes towards molecules with industrial and biological interest.¹ In sharp contrast to the direct carboxylation of well-defined organometallic compounds, catalytic carboxylation techniques allow for a straightforward and atom-economical preparation of carboxylic acids, avoiding the use of stoichiometric and in most cases air-sensitive organometallic species.^{2,3} We have discovered a direct catalytic method to prepare added-value carboxylic acids from readily available raw materials such as alkenes and unrefined mixtures of olefins with CO₂.^{4,6}

Results and discussion

The catalytic carboxylation of simple alkane and isomeric mixtures of alkenes has been achieved using a nickel-based catalytic system at low temperatures and atmospheric pressure of CO₂. On one hand, we have found a method to prepare linear carboxylic acids from alkanes and alkenes consisting of a tandem bromination/carboxylation process. Neither purification nor isolation of the intermediate halogenated compounds was necessary. On the other hand, the direct carboxylation of olefinic mixtures to afford isomerically pure carboxylic acids has been accomplished using a method combining nickel catalysts, CO₂ and H₂O as hydride source. These transformations afford in all cases single isomers of the corresponding carboxylic acids via the selective migration of the nickel catalyst along the hydrocarbon side-chain.

Conclusions

We have discovered catalytic processes enabling the direct carboxylation of petroleum-derived materials with simple chemical feedstocks to selectively afford aliphatic carboxylic acids. These methods are characterized by its mildness, regioselectivity and chemoselectivity profile.

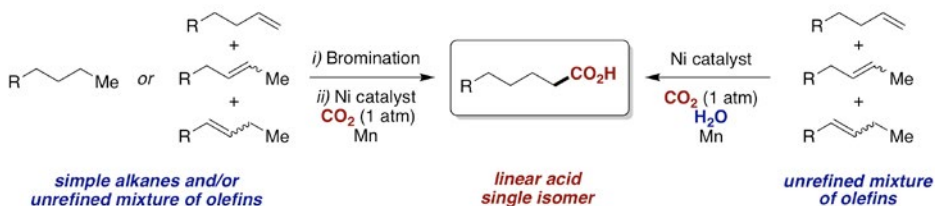


Figure 1. Catalytic carboxylation of chemical feedstocks with CO₂.

References

- [1] Q. Liu, L. Wu, R. Jackstell, M. Beller, *Nature Comm.*, **2015**, *6*, 5933-5947.
- [2] M. Börjesson, T. Moragas, D. Gallego, R. Martin, *ACS Catal.*, **2016**, *6*, 6739-6749.
- [3] F. Juliá-Hernández, M. Gaydou, E. Serrano, M. van Gemmeren, R. Martin, *Top. Curr. Chem. (Z)*, **2016**, *374*, 45.
- [4] F. Juliá-Hernández, T. Moragas, J. Cornella, R. Martin, *Nature*, **2017**, *accepted*.
- [5] F. Juliá-Hernández, J. Cornella, R. Martin, EP163823362 (**2016**).
- [6] M. Gaydou, T. Moragas, F. Juliá-Hernández, R. Martin, *submitted*.

Access to Biorenewable Polycarbonates with High Glass Transition Temperatures

Nicole Kindermann¹, Àlex Cristòfol¹, Arjan W. Kleij^{1,2}

¹Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ), Av. Països Catalans 16, 43007 – Tarragona, Spain.

²Catalan Institute of Research and Advanced Studies (ICREA), Pg. Lluís Companys 23, 08010 – Barcelona, Spain.

nkindermann@icq.es

Introduction

Over the last decades, polymers have become ubiquitous in everyday life as well as industry. Polymer synthesis, however, is strongly dependent on monomeric units from a decreasing carbon feedstock derived from fossil sources. Interest is therefore increasingly shifting towards monomers from renewable sources [1,2]. In this context, copolymerization of aliphatic epoxides and CO₂ is of special importance since these epoxides can be (partially) bio-sourced and thus improve the sustainability footprint of these polycarbonates [2,3]. Our continuous interest in the area of bio-polycarbonates prompted us to consider poly(limonene carbonate) as a starting point towards functionalized polycarbonates [4,5] and more particularly focusing on the modulation of the thermal properties.

Results and discussion

Sequential and mild approaches have been developed to incorporate highly rigid terpene units with pendent cyclic carbonate groups into polycarbonates. Copolymers with high CO₂ content (34 wt%) were accessible via polymerization of readily available limonene oxide (**LO**) and carbon dioxide mediated by an air stable Al(III) amino(trisphenolate) complex. The obtained poly(limonene carbonate)s (**PLCs**) could be transformed into poly(limonene dicarbonate)s (**PLDCs**) under mild conditions in two steps, yielding copolymers with unusually high glass transition temperatures (*T_g*) of around 180°C. In a different approach, a pendent cyclic carbonate was installed in the monomeric terpene unit (**LMOC**) prior to terpolymerization with cyclohexene oxide (CHO) and CO₂. Again, the isolated terpolymers exhibited excellent thermal stability and high *T_g*s.

Conclusions

In summary, we report simple and efficient sequential approaches for the incorporation of terpene based monomeric units from commercially available and cheap *cis/trans* (+)-**LO** with unprecedented high *T_g*'s of up to 180°C. The high polymer rigidity is ascribed to reduced rotational freedom within the cyclohexene ring of the limonene oxide unit resulting thus in unusual thermal properties.

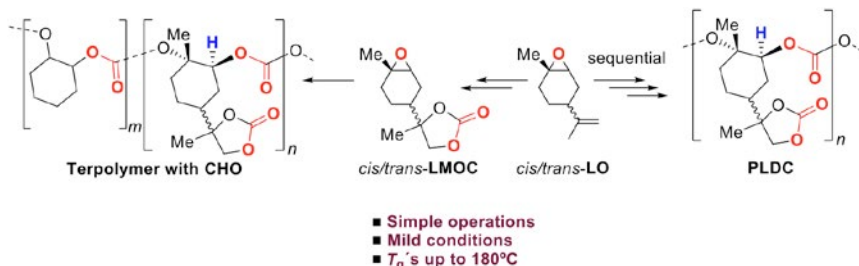


Figure 1. Schematic representation of the sequential approaches for the formation of co- and terpolymers with high CO₂ content and unusual thermal properties.

References

- [1] C. K. Williams, M. A. Hillmyer, *Polym. Rev.*, 2008, 48, 1-10.
- [2] P. A. Wilbon, F. Chu, C. Tang, *Macromol. Rapid Commun.* 2013, 34, 8-37.
- [3] D. J. Darensbourg, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 2388-2410.
- [4] C. Martín, A. W. Kleij, *Macromolecules*, 2016, 49, 6285-6295.
- [5] L. Peña Carrodegua, J. González-Fabra, F. Castro-Gómez, C. Bo, A. W. Kleij, *Chem. Eur. J.*, 2015, 21, 6115-6122.

Pushing the Limits with Squaramide-based Organocatalysts in Cyclic Carbonate Synthesis

Sergio Sopena¹, Eddy Martín¹, Eduardo C. Escudero-Adán¹ and Arjan Kleij^{1,2}

¹Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ), The Barcelona Institute of Science and Technology (BIST), Av Països Catalans 16, 43007 – Tarragona, Spain.

²Catalan Institute of Research and Advanced Studies (ICREA), Pg Lluís Companys 23, 08010 – Barcelona, Spain.

ssopena@icq.es

Introduction

Carbon dioxide (CO₂) has been negatively connected with global warming. However, this molecule also has several properties that makes it an interesting carbon feed stock for chemical synthesis due to its abundance, low price and low toxicity¹. Therefore, the application of CO₂ in organic synthesis has been increasing in the last decade and several organic compounds can be derived from this renewable carbon source. In addition, the use of CO₂ is a greener a safer alternative to other toxic chemicals that are typically involved in the industrial synthesis of cyclic carbonates that requires toxic phosgene².

Results and discussion

Squaramides are small organic molecules whose properties are highly modular and their synthesis can easily provide symmetrical or nonsymmetrical structures while tuning their sterical and electronical features. As these compounds have been shown to have excellent substrate activation potential in the area of organocatalysis³ and can strongly bind to halide and oxo-anions⁴, their use in the coupling reaction of CO₂ was envisaged, as they should be able to stabilize the oxoanionic species produced after initial epoxide ring opening. Here we present an optimization study towards the development of a squaramide based binary catalyst for cyclic organic carbonate formation with high potential towards challenging internal epoxide conversions; such potential is yet unparalleled in this area using strictly an organic based catalyst system thereby rivaling metal-based systems.

Conclusions

As opposed to many organocatalysts that activate the epoxide through hydrogen bonding, the squaramides are primarily involved in the stabilization of oxoanionic species during catalysis and thus offer a new potential in this area. This is clearly shown in the scope of reaction partners that can be converted using this metal-free catalyst system, marking an important step forward in the development of more sustainable catalytic solutions in this area.

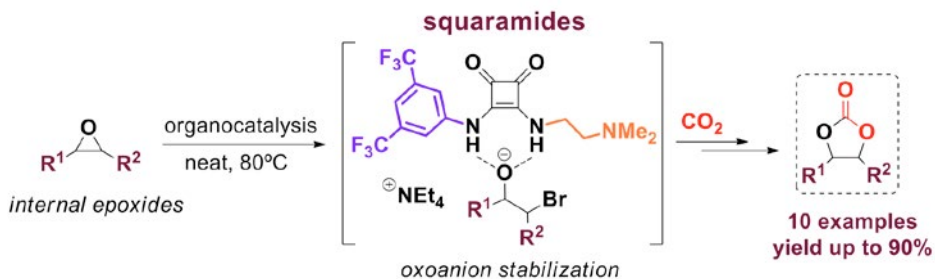


Figure 1. Coupling of internal epoxides and carbon dioxide catalyzed by a squaramide derived binary catalyst.

References

- [1] M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angeline, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 1709-1742.
- [2] C. Martín, G. Fiorani, A. W. Kleij, *ACS Catal.*, **2015**, *5*, 1353-1370.
- [3] R. I. Storer, C. Aciro, L. H. Jones, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 2330-2346.
- [4] V. Amendola, L. Fabbrizzi, L. Mosca, F. Schmidtchen. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5972-5981.

Actividad de perovskitas de niobio y tántalo en la reducción fotocatalítica de CO₂

Fernando Fresno,¹ Prabhas Jana,² Patricia Reñones,¹ Juan M. Coronado,¹ David P. Serrano^{2,3} Víctor A. de la Peña O'Shea.¹

¹ Unidad de Procesos Fotoactivados, Instituto IMDEA Energía, Avda. Ramón de la Sagra, 3 Parque Tecnológico de Móstoles, 28935 Móstoles (Madrid), España.

² Unidad de Procesos Termoquímicos, Instituto IMDEA Energía, Avda. Ramón de la Sagra, 3 Parque Tecnológico de Móstoles, 28935 Móstoles (Madrid), España.

³ Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, c/ Tulipán s/n, 28933 Móstoles (Madrid), España.

fernando.fresno@imdea.org

Introducción

La parte esencial de los procesos fotocatalíticos heterogéneos es el material semiconductor capaz de absorber luz, generar pares electrón-hueco y transferir estos portadores de carga a las especies a reducir y a oxidar. Un tipo interesante de materiales en este sentido para la reducción fotocatalítica de CO₂ es el formado por óxidos ternarios con estructura de tipo perovskita, y en particular los niobatos y tantalatos de metales alcalinos, que poseen una banda de conducción con energía lo suficientemente alta para transferir electrones a la molécula de CO₂ y, al mismo tiempo, una banda de valencia suficientemente baja en energía como para oxidar la molécula de agua [1]. Además, la estructura tipo perovskita ha demostrado en los últimos años se particularmente interesante para la descomposición fotocatalítica del agua y la producción de hidrógeno a partir de disoluciones acuosas de agentes de sacrificio. En este sentido, recientemente se han obtenido resultados prometedores con NaNbO₃, NaTaO₃, y soluciones sólidas de éstos, en experimentos de producción de hidrógeno utilizando metanol como dador de electrones [2]. Aunque en menor medida, algunos trabajos han comunicado también el uso de este tipo de estructuras para la reducción fotocatalítica de TiO₂ [3]. En este trabajo se presentan las actividades fotocatalíticas de estas dos perovskitas obtenidas en las mismas condiciones de síntesis, para la reducción de CO₂ en fase gas bajo irradiación con luz ultravioleta [4].

Experimental

El NaNbO₃ y el NaTaO₃ se obtuvieron mediante el método cerámico. Para ello, se molturó Na₂CO₃ en un mortero de ágata junto con Nb₂O₅ o Ta₂O₅. La mezcla se trató a 900 °C durante 12 h, con una rampa de 10°C/min, en un horno tipo mufla. Para caracterizar los sólidos, se emplearon las espectroscopias UV-vis, Raman y de fluorescencia, así como ICP-OES, DRX, adsorción-desorción de N₂ y microscopía electrónica de transmisión. Los experimentos de reducción fotocatalítica de CO₂ en fase gas se realizaron en modo continuo en un reactor de acero inoxidable provisto de una ventana de vidrio borosilicato en la parte superior. Los catalizadores en polvo se depositaron sobre filtros de microfibras de vidrio a partir de suspensiones acuosas. CO₂ y H₂O se alimentaron en una proporción molar de 7 a 1 utilizando un controlador de evaporación y mezcla. Las condiciones de reacción se fijaron en 50°C y 2 bar. La irradiación se realizó mediante cuatro lámparas fluorescentes con un máximo de emisión a 365 nm y una potencia de 6 W cada una. Para el análisis en línea de los productos de reacción se empleó un cromatógrafo de gases Agilent 7890A equipado con tres columnas (BR-Q Plot, BR-Molsieve 5A y CP-SIL 5B), tres detectores (2 FID y 1 TCD) y un metanizador.

Resultados y discusión

La difracción de rayos X revela que el niobato está compuesto por una estructura perovskita con distorsión ortorrómbica, mientras que el tantalato presenta las modificaciones ortorrómbica y monoclinica en proporción de 4,5 a 1. A pesar de sus bajas áreas superficiales, ambos catalizadores poseen una actividad intrínseca

interesante para la reducción de CO₂ bajo irradiación ultravioleta. De ambos materiales, el tantalato da lugar a una producción ligeramente mayor que se atribuye a una situación de compromiso entre la capacidad de separación de cargas y el potencial de reducción de los electrones en la banda de conducción. Cabe destacar que ambos catalizadores parecen favorecer, en comparación con el TiO₂ la reducción del CO₂ frente a la reducción paralela del agua, como refleja la menor selectividad hacia hidrógeno, como se observa en la Figura 1, durante el proceso fotocatalítico. Este resultado es especialmente destacable en el caso del NaTaO₃.

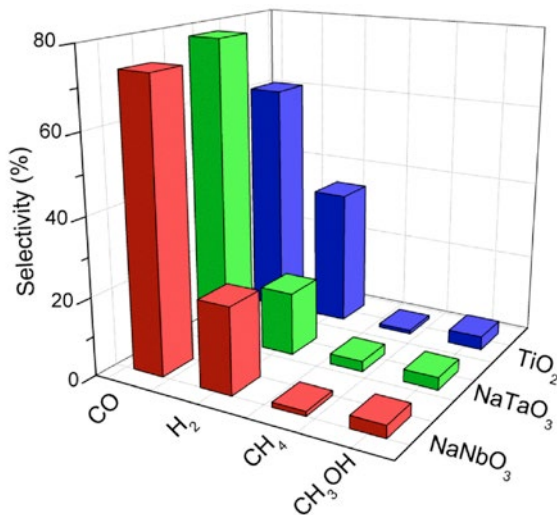


Figura 1. Selectividad hacia los principales productos de reacción en la reducción fotocatalítica de CO₂.

Referencias

- [1] P. Kanhere and Z. Chen, *Molecules*, 2014, 19, 19995-20022.
- [2] P. Jana, V.A. de la Peña O'Shea, C. Mata Montero, P. Pizarro, J.M. Coronado, F. Fresno, D.P. Serrano, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, 41, 19921-19928.
- [3] H. Shi, T. Wang, J. Chen, C. Zhu, J. Ye and Z. Zou, *Catal. Lett.*, 2011, 141, 525-530.
- [4] F. Fresno, P. Jana, P. Reñones, J.M. Coronado, D. P. Serrano, V. A. de la Peña O'Shea: CO₂ reduction over NaNbO₃ and NaTaO₃ perovskite photocatalysts. *Photochemical and Photobiological Sciences* 16 (2016) 17

Polímeros Conjugados Porosos basados en unidades de Ditiotiofeno y sus híbridos con TiO₂ para Fotosíntesis artificial

Marta Liras, Alba García, Patricia Reñones, Mariam Barawi, Raul Pérez-Ruiz, Fernando Fresno, Víctor A. De la Peña O'Shea

IMDEA Energía, ramón de la Sagra, 3 28935 Móstoles, España

marta.liras@imdea.org

Introducción

El crecimiento de las emisiones de CO₂ y su contribución al cambio climático han estimulado las actividades relacionadas con la investigación de la utilización del CO₂ como fuente para la producción de combustibles y compuestos químicos. [1] El desarrollo de procedimientos de Fotosíntesis artificial para lograr la reducción de CO₂ y producir combustibles solares es una de las áreas más prometedoras, siendo al mismo tiempo, un reto debido a la gran estabilidad química de la molécula de CO₂. [2] En este sentido una gran cantidad de semiconductores inorgánicos han sido empleados como fotocatalizadores heterogéneos entre los que el TiO₂ es el más comúnmente empleado, a pesar de su limitada eficiencia debido a la gran velocidad de recombinación electrón-hueco. [3] Por ello, la incorporación de un polímero conjugado para obtener un material híbrido orgánico-inorgánico podría ser muy útil a la hora de facilitar el transporte de huecos.

Los Polímeros Conjugados Porosos (PCPs) son una clase de Polímeros Porosos Orgánicos [4] que han despertado considerable atención durante los últimos años debido a sus prometedoras propiedades como son altas áreas superficiales, buena distribución de poros alta estabilidad química y térmica, etc. [5] La síntesis puede ser a medida porque la red tridimensional que los conforma es el resultado de la condensación de al menos un monómero con más de un grupo reactivo en su estructura. En este sentido es bienvenido disponer de monómeros rígidos, planos y con propiedades fotofísicas propias como es el caso de las moléculas de ditiotiofeno (DTT). De hecho, y hasta nuestro conocimiento, el primer ejemplo de utilización de unidades de DTT integrando un PCP es el propuesto por nuestro grupo de trabajo.

Resultados y discusión

En esta contribución describimos el diseño y síntesis de una nueva familia de polímeros Conjugados Porosos basados en DTT así como la preparación de materiales híbridos con TiO₂. Ambos materiales, polímeros e híbridos, han sido extensamente caracterizados por diferentes técnicas como son ¹³C RMN de sólidos, FTIR, TGA, Isotermas de adsorción de N₂, TEM, SEM etc

Los materiales obtenidos han sido empleados tanto en la producción de hidrógeno bajo irradiación a partir de agua usando como agente de sacrificio metanol como en la fotoreducción de CO₂ en presencia de agua.

Conclusiones

En ambos procesos, fotoproducción de hidrógeno a partir de agua y fotoreducción de CO₂, los materiales híbridos muestran una mayor eficiencia fotocatalítica que la mostrada por el TiO₂ usado como referencia

Agradecimientos

Este trabajo ha estado financiado por Unión Europea dentro del programa H2020, a través del proyecto ERC Consolidator-Grant HYMAP (grant agreement No. 648319), y por el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) a través del Ra-Phuel (ENE2016-79608-C2-1-R-AEI/FEDER, UE). ML agradece al MINECO/FFE la concesión de la ayuda Ramón y Cajal (RyC-2015-18677) y F.F agradece a la Unión Europea la ayuda Marie Skłodowska-Curie (Amarout-II PEOPLE-COFUND) (FP7/2007-2013) (REA grant agreement n° 291803).

Referencias

- [1] Centi, G.; Quadrelli, E. A.; Perathoner, S. *Energy Environ. Sci.* 2013, 6 (6), 1711–1731.
- [2] Xie, S.; Zhang, Q.; Liu, G.; Wang, Y. *Chem. Commun.* 2015, 52, 35–59.
- [3] Schneider, J.; Matsuoka, M.; Takeuchi, M.; Zhang, J.; Horiuchi, Y.; Anpo, M.; Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.* 2014, 114, 9919–9986.
- [4] Kaur, P.; Hupp, J. T.; Nguyen, S. T. *ACS Catal.* 2011, 1 (7), 819–835.
- [5] Xu, Y.; Jin, S.; Xu, H.; Nagai, A.; Jiang, D. *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42 (20), 8012–8031.

Materiales híbridos en celdas fotoelectroquímicas para la descomposición de CO₂

Mariam Barawi¹, Alba García¹, Elena Alfonso¹, Carmen García¹, Marta Iiras¹, Fernando Fresno¹, Víctor de la Peña O'Shea¹

¹Unidad de Procesos Fotoactivados, Instituto IMDEA Energía, Avda. Ramón de la Sagra 3, Parque Tecnológico de Móstoles, 28935 Móstoles (Madrid).

mariam.barawi@imdea.org

Introducción

Debido a las elevadas emisiones de CO₂ es necesario plantearse nuevas soluciones energéticas que pasen por un sistema de producción más limpio, basado en fuentes de energía renovables. Además de esto, es clave la valorización de CO₂ a través de su conversión en combustibles, materiales o productos de valor añadido¹. Una de las opciones más interesantes desde el punto de vista de la sostenibilidad consiste en el uso de la luz como fuente de energía para activar y transformar el CO₂ (Fotosíntesis artificial)². La foto-reducción de CO₂ está basada en un complejo mecanismo multielectrónico en el que están implicadas diversos procesos que se dan en diferentes escalas temporales. Es por tanto necesario tener un control no solo de la actividad de los materiales, sino también de su capacidad para adsorber luz y favorecer la separación y transferencia de carga. Cambios en estos parámetros pueden dar lugar a un amplio abanico de productos en función de los electrones implicados en la reacción.

Resultados y discusión

Durante los últimos años se han desarrollado diferentes tecnologías que para llevar a cabo de manera eficiente la fotosíntesis artificial que cubren desde la foto- hasta la fotoelectro- catálisis cada una con sus ventajas e inconvenientes. En el caso de los sistemas fotoelectrocatalíticos alguna de sus principales ventajas son que es posible modifica las propiedades electrónicas de los materiales por medio del uso de un potencial externo. Esta transformación permite, además, controlar la selectividad de las reacciones redox implicadas.

Una gran variedad de materiales han sido empleados como fotocatalizadores para su uso en celdas fotoelectroquímicas, siendo el óxido de titanio TiO₂ el primero de ellos³ y el más extendido de todos aunque también han sido propuestos otros sistemas que son muy prometedores. Sin embargo, la mayoría de estos fotocatalizadores tienen una limitada adsorción del espectro solar y una alta recombinación lo cual dificulta su uso en esta reacción. Por todo ello, es necesario modificar las propiedades opto-electrónicas de estos materiales con el fin de aumentar su eficiencia y lograr un control de la selectividad. En este sentido, hemos desarrollado diferentes estrategias que permitan lograr este objetivo: a) Modificación de la estructura de bandas por ingeniería de band-gap; b) Sensibilizadores orgánico y/o inorgánicos, c) Uso de nanopartículas metálicas como co-catalizadores y d) Preparación de heterouniones híbridas.

Estos materiales han sido caracterizados en reactores fotoelectroquímicos y se han medido sus propiedades de absorción de luz y transferencia de carga.

En todos estos casos, la combinación de técnicas de caracterización estructural, morfológica, textural y fotoelectroquímica han ayudado no solo a entender los mecanismos implicados en el proceso sino también a diseñar fotocatalizadores más eficientes.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida por parte de la Comisión Europea a través de la Consolidator Grant HyMAP (V.A.P.O., grant agreement N° 648319, <http://www.hymap.eu>).

Referencias

- (1) Tan, Y.; Nookuea, W.; Li, H.; Thorin, E.; Yan, J. Property Impacts on Carbon Capture and Storage (CCS) Processes: A Review. *Energy Convers. Manag.* **2016**, *118*, 204–222.
- (2) Xie, S.; Zhang, Q.; Liu, G.; Wang, Y. Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Reduction of CO₂ Using Heterogeneous Catalysts with Controlled Nanostructures. *Chem. Commun.* **2015**, *52*, 35–59.
- (3) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238*, 37–38.

Proyecto COSIN: producción de gas natural sintético a partir de biogás producido en EDAR

Teresa Andreu¹, Jordi Guilera¹, Albert Tarancón¹, Marc Torrell¹, Ignasi Mallo¹, Maria Piedad Martínez²

¹ Institut Recerca en Energia de Catalunya (IREC), Jardins de le Dones de Negre, 1, 08930 Sant Adrià de Besòs, Barcelona, España.

² Gas Natural Fenosa. Plaça del Gas 1 pl. 04. 08003 Barcelona (España)

tandreu@irec.cat

Introducción

El uso de fuentes de carbono de origen biogénico y su revalorización energética contribuye a la reducción de emisiones y a la economía circular de CO₂. La producción de biogás mediante digestión anaerobia es un proceso industrial habitual para el tratamiento de materia orgánica, sin embargo el biogás resultante tiene un poder calorífico bajo y su revalorización a gas natural sintético (SNG), mediante la posibilidad de separar el CO₂ del CH₄ es de gran interés. Asimismo, la hidrogenación del CO₂ separado o del propio biogás permite la producción de SNG además de la integración de energías renovables permitiendo el almacenamiento químico de los excedentes de energía.

El objetivo del proyecto COSIN es avanzar en el estado del arte desarrollando nuevas formas de producción de SNG constituyendo un valor añadido a la tecnología. Asimismo, se desarrollaran nuevos conceptos de hidrogenación catalítica (plasma-catálisis), nuevas formas más efectivas de obtención de hidrógeno a partir de la electrólisis o coelectrólisis de H₂O y CO₂ a altas temperaturas (SOEC) para obtener gas de síntesis (H₂:CO) como precursor de metano.

Discusión

Uno de los objetivos del proyecto que se inició en noviembre de 2016 es validar la tecnología de almacenamiento de químico de energía y de enriquecimiento de biogás producido en una estación depuradora de aguas residuales (EDAR), siendo un primer referente en Cataluña que sirva de base para el despliegue de las tecnologías propuestas.

Cetaqua, Labaqua, IREC y Gas Natural Fenosa colaborarán en para la puesta en marcha de la planta piloto en la una EDAR d'Aiguës de Barcelona durante el primer trimestre de 2018, integrando una tecnología de separación por membranas y un sistema de metanación catalítica de 30kW, a la vez que incorpora un sistema de electrólisis de agua convencional con una capacidad de 6 Nm³/h. La tecnología de hidrogenación del dióxido de carbono puro o proveniente del biogás consistirá de reactores modulares con catalizadores más eficientes, tolerantes a las impurezas como el H₂S y de larga vida respecto a los sistemas estudiados a escala de laboratorio. Adicionalmente, durante el proyecto IREC se validará la tecnología de plasma-catálisis con el fin de reducir de forma importante la temperatura de reacción.

En paralelo, IREC, FAE, AMES y UPC colaborarán para desarrollar nuevos conceptos de electrólisis de alta temperatura de 0.5kW como prueba de concepto para valorar las ventajas de la producción de hidrógeno por SOEC en comparación con los sistemas comerciales, mejorando las eficiencias de los sistemas de coelectrólisis directa.

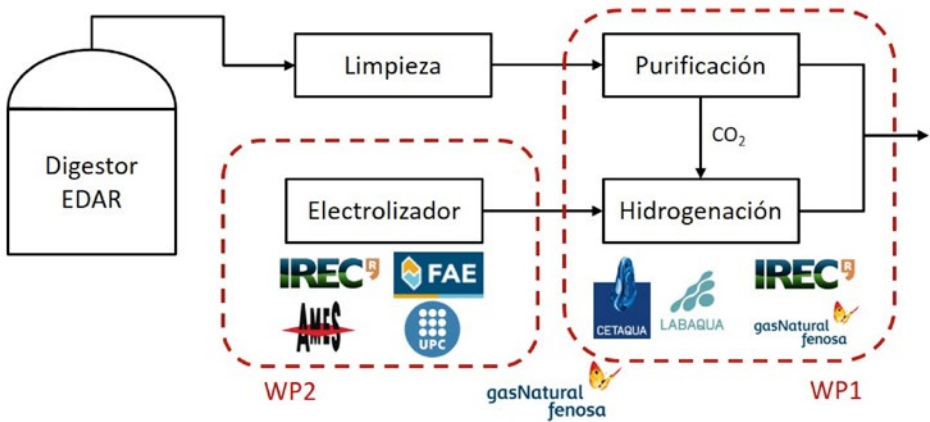


Figura 1. Esquema de los paquetes de trabajo del proyecto COSIN con los organismos y empresas participantes

Agradecimientos

Este proyecto está financiado por la Unión Europea a través del Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER), RIS3CAT, Comunitat d'Energia, COMRDI15-1-0037-01.

Nuevas rutas para la metanación de CO₂: plasma-catálisis

Martí Biset-Peiró¹, Jordi Guilera¹, Andrea Ceballos¹, Joan Ramon Morante^{1,2}, Teresa Andreu^{1,2}

¹Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC), Jardins de les Dones de Negre 1, 08930, Sant Adrià de Besòs, España.

²Universidad de Barcelona, C/Marti i Franqués, 1, Barcelona, 08028, España.

mbiset@irec.cat

Introducción

El aumento de la producción de energía proveniente de fuentes renovables conlleva la necesidad de administrar mejor la energía producida. La fluctuación en la energía generada produce un desajuste entre la producción y el consumo, con picos de producción que no pueden ser consumidos en el momento. En este ámbito, han surgido tecnologías como el Power to Gas (P2G), con el objetivo de interconectar la red eléctrica con la red de gas, permitiendo el almacenamiento de los excedentes de energía en forma de combustibles. La energía eléctrica puede ser transformada a hidrógeno mediante la electrólisis del agua, pudiendo ser inyectado en red de gas hasta un 5%. Asimismo, el hidrógeno generado se puede convertir a metano (gas natural sintético) mediante la reacción de Sabatier combinado con CO o CO₂. En este estudio mostramos la posibilidad de producir CH₄ a partir de CO₂/H₂ utilizando métodos no convencionales, en concreto, mediante el uso de plasma junto a materiales catalíticos (plasma-catálisis). Se ha construido un reactor de plasma tipo DBD (descargas de barrera dieléctrica) con geometría coaxial, el cual permite hacer un estudio tanto de los catalizadores como del efecto en la generación del plasma y la geometría del reactor.

Resultados y discusión

El reactor diseñado consta de dos tubos de cuarzo coaxiales (barrera dieléctrica) con distintos diámetros. Al ser un reactor modular, permite la optimización de la potencia necesaria para generar el plasma, variando el espaciado interelectrodo, flujo de gas, materiales y geometría de los electrodos. Para generar el plasma, se utiliza una fuente de alta tensión capaz de dar una señal alterna de hasta 30 kV_{pk-pk} y frecuencias entre 20 y 60 KHz. El voltaje es aplicado entre dos electrodos situado al exterior del tubo más grande y el interior del tubo pequeño (figura 1).

Se han sintetizado diversos catalizadores de níquel y cerio variando la concentración entre 10-15% y 0-20% respectivamente y utilizando como sustratos alúmina mesoporosa [1]. Estos catalizadores son introducidos en el reactor y situados en la región donde se genera el plasma, obteniendo una configuración IPC (In-Plasma Catalysis) de etapa única. Con el objetivo de comparar el efecto del plasma, se han realizado experimentos sin aplicar plasma y variando la temperatura entre 100-300°C. Los resultados con plasma muestran una activación de los catalizadores a baja temperatura, donde no son activos sin plasma. Además de la posibilidad de trabajar de forma adiabática, sin precalentar el gas, con temperaturas relativamente bajas. De este modo se puede reducir la energía necesaria total.

Conclusiones

Mediante el uso de plasma se ha logrado producir CH₄ a baja temperatura evitando problemas como la desactivación del catalizador, formación de depósitos de carbón y reacciones secundarias. Los resultados muestran como la utilización de plasma para la metanación es una opción a tener en cuenta de cara implementar la tecnología P2G.

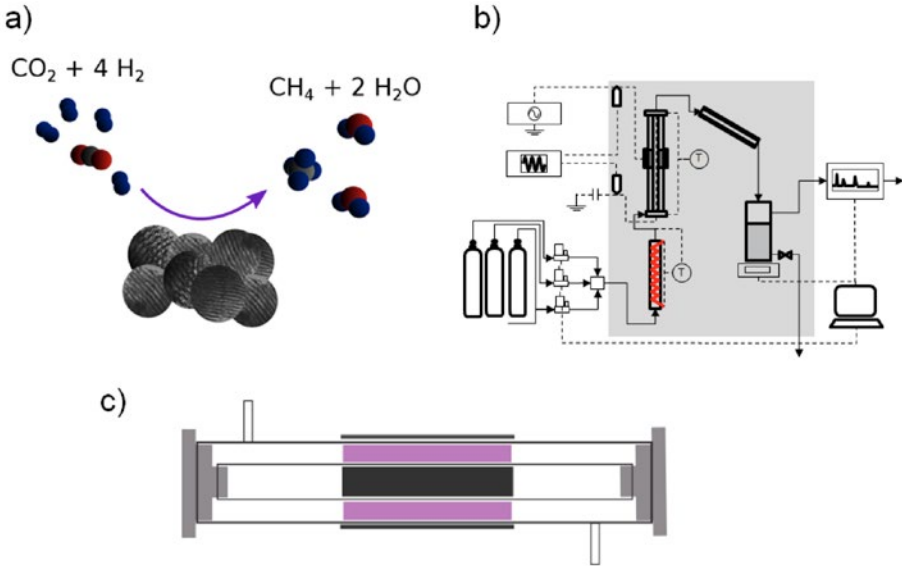


Figura 1. a) Reacción de metanación mediante plasma-catálisis b) Esquema sistema c) Esquema reactor

Agradecimientos

Este proyecto está financiado por la Unión Europea a través del Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER), RIS3CAT, Comunitat d'Energia, COMRD115-1-0037-01.

Referencias

[1] T. Andreu, et al., Process for the reduction of carbon dioxide to methane by DBD plasma-activated catalyst, Patent Application EP3050865A1, 2016

Development of a High Temperature Co-Electrolyser Stack of fuel electrode supported Solid Oxide Cells fabricated by aqueous multilayered tape-casting and metallic interconnects by powder metallurgy

M. Morales¹, **M. Torrell**¹, A. Morata¹, D. Rodríguez², M.C. Monterde³, F. Ramos², J.A. Calero³, A. Tarancón¹

¹ IREC, Catalonia Institute for Energy Research, Dept of Advanced Materials for Energy Applications, Jardins de les Dones de Negre 1, Planta 2, 08930, Sant Adrià del Besós, Barcelona.

² FAE, Francisco Albero SAU, Políg. Ind. Gran Vía Sud, Carrer de Rafael Barradas, 19, L'Hospitalet de Llobregat, Barcelona, 08908, Spain.

³ AMES Carrer de Laureà Miró, 388, 08980 Sant Feliu de Llobregat, Barcelona.

mmorales@irec.cat

Introduction

An intrinsic problem associated with the use of renewable energy sources (RES) is their matching with the energy consumer demand, therefore energy storage becomes essential for the new low carbon energy scenarios. The technology based on high-temperature solid oxide cells (SOCs) may be a good option, as they can be reversibly operated as fuel cells (SOFCs) for power generation, and as electrolyser cells (SOECs) for chemical storage converting to chemical energy and stored as H₂ or synthesis gas (CO + H₂) via electrolysis of steam or co-electrolysis of steam and CO₂ [1]. The production of synthetic hydrocarbon fuels from renewable energy may be a solution to reduce oil consumption and CO₂ emissions without remarkable modifications on the existing infrastructure. Nowadays, after the efforts carried out by the scientific community during the last years developing and optimizing SOECs, the final implementation depends mainly on the long term stability, scale-up of fabrication technology and cost-effective of the systems. Therefore the development of feasible industrial fabrication technology and the control of aging mechanism to enhance their durability become key factors for the final introduction of SOC systems as real alternative energy devices. When operating stacks, factors such as gas flow, thermal management, and chemical compatibility of cell components with interconnect materials become important. For instance, it is well established that current state-of-the-art interconnect materials emits chromium vapour, which has been shown to have a significant negative impact on oxygen electrode performance when operated in SOEC mode [2].

In the present work, the development of a High Temperature Co-Electrolyser in a Stack of fuel electrode supported Solid Oxide Cells is presented. It is in the frame of the COSIN project, which is based on the EU-RIS3 cooperation with two Catalan companies (AMES & FAE). The aim is to develop SOEC technology based on electrode supported tape cast cells and interconnects based on powder metallurgy.

Results and discussion

Large size fuel electrode supported cells (8 cm x 8 cm) have been fabricated by an innovative multilayer tape casting process at industrial scale at FAE facilities. NiO-YSZ and YSZ tapes have been casted and jointly co-sintered to fabricate the cell supports (fuel electrode and electrolyte). La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF) oxygen electrode has been deposited by screen printing with a Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-δ} (CGO) diffusion barrier to avoid the generation of

insulator secondary phases such as SrZrO₃ [3]. Metallic interconnects have been designed and fabricated by powder metallurgy at industrial scale at AMES facilities to be used in large size (100 cm²). Subsequently, they have been covered with MnCo₂O₄ (MC12) protective layers by roll-painting technique in order to avoid the chromium poisoning of the electrodes. Afterwards, a complete microstructural and compositional characterization of the cells and interconnects has been carried out. The cells have been electrochemically characterized under SOFC and SOEC modes in terms of performance and long term stability in button and large sizes.

Conclusions

Voltages around 1.3 V at -0.8 A/cm² in SOEC mode under hydrogen/water (2:1 vol:vol) have been achieved, showing more than 700 h of stability at -0.66 A/cm² alternating both SOFC and SOEC modes. On the other hand, the application of Mn-Co spinel oxides coatings on Fe-Cr metallic interconnects has shown a significant reduction of Cr migration improving the final performance of the whole system.

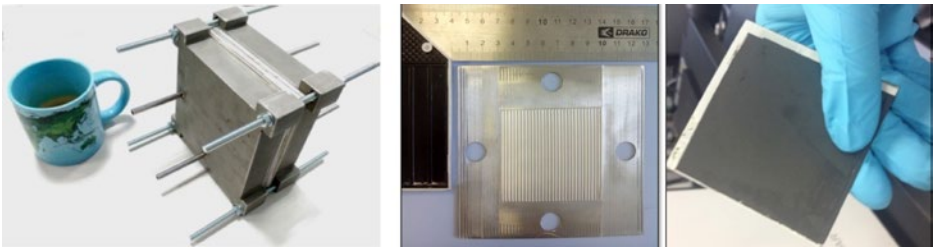


Figure 1. (a) ferritic steel interconnect, (b) large size cell, (c) solid oxide cell stack.

Acknowledgements

The authors thank to the financial support of EU-RIS3 (FEDER) in the frame of the project (CoSin)-COMR-DI-15-1-0037.

References

- [1] C. Graves, S. D. Ebbesen, S. H. Jensen, S. B. Simonsen, M. Mogensen, *Nature Materials* 2015, 14, 239.
- [2] S. D. Ebbesen, J. Høgh, K. A. Nielsen, J. U. Nielsen, M. Mogensen, *Int. J. Hydrogen Energy* 2011, 36, 7363.
- [3] S. Uhlenbruck, T. Moskalewicz, N. Jordan, H. J. Penkalla, H. P. Buchkremer. *Element interdiffusion at electrolyte-cathode interfaces in ceramic high-temperature fuel cells. Solid State Ionics*, 180 (2009) 418-423.

Infiltrated mesoporous materials as oxygen electrode for Solid Oxide Electrolyser Cells

E. Hernández, **M. Torrell**, F.Baiutti, A. Morata, A. Tarancón

Catalonia Institute for Energy Research (IREC), Department of Advanced Materials for Energy
Jardins de les Dones de Negre, 1, 08930 Sant Adrià de Besòs, Barcelona, Spain

mtorrell@irec.cat

Introduction

The use of industrial CO₂ as a feedstock gas for the production of high added value synthetic fuels through the Solid Oxide Electrolysis Cells (SOEC) technology, operating in co-electrolysis mode, is the aim of the Eco-project. Renewable energy is used to reduce H₂O and CO₂ to syngas (H₂ and CO) that will be transformed to methane or any other synthetic fuel allowing the renewable energy storage. The focus of the project is the development and validation of a highly efficiency co-electrolyser system. Particularly, the focus of the authors is the development of nanostructured oxygen electrodes functional layer based on infiltrated mesoporous materials to improve the long term durability of the SOEC.

Results and discussion

Most of the performance and degradation issues when operating SOECs are due to the polarization of the oxygen electrode and to its instability under high current operation conditions. For this reason, in this work we present Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} (CGO) ordered mesoporous oxygen conductors that present high specific surface area, good thermal stability at intermediate temperatures (700-800°C) and a large pore network which allow the fabrication of electrode materials having high triple phase boundary (TPB) density and homogeneous distribution [1]. This mesoporous scaffold is infiltrated with La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ (LSCF) or Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ (SSC) catalytic solution in order to engineer the morphology at the micro and nanoscale allowing the interpenetration between the ionic conductive ceramic scaffold and the catalytic active compounds, which leads to the improvement of the long-term performance of the electrode [2].

Synthesized CGO mesoporous scaffold is microstructurally characterized by Brunauer-Emmett-Teller (BET), SEM and TEM microscopy and XRD. The CGO scaffold is deposited as functional layer (~10 µm) on the electrolyte by wet powder spray and it is infiltrated by the perovskite active material generating a mixed ionic-electronic conductors (MIEC) oxygen electrode. Fuel electrode (Ni-YSZ) supported cells with YSZ electrolyte and infiltrated mesoporous CGO oxygen electrode has been characterized electrochemically by impedance spectroscopy (EIS) and polarization curves (I-V) [3] under co-electrolysis conditions achieving 1.4 V when more than 850 mA/cm² has been injected. ASR of 0.25 Ω·cm² has been measured at OCV at 750 °C. Produced mixtures of gases were analyzed by gas chromatography and the microstructures were studied as fabricated and post operation by SEM.

Conclusions

The results of the mesoporous based nanocomposite characterization and of the SOEC cells are used of demonstrating the good performance and stability of SOEC based on mesoporous materials.

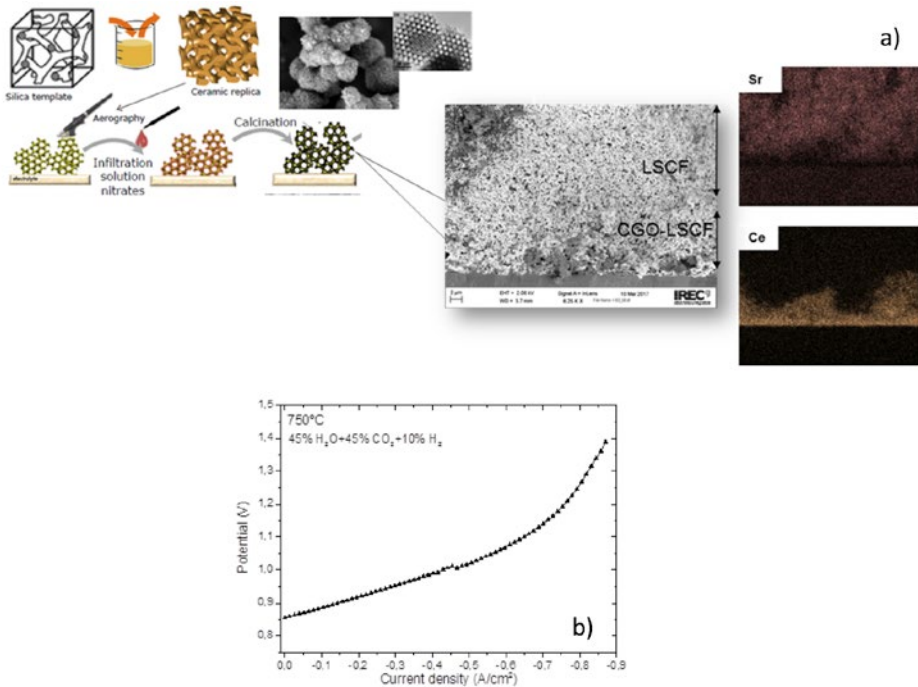


Figure 1. Graphical abstract of the fabrication and microstructural (a) and electrochemical characterisation (b) of the mesoporous oxygen electrodes based SOEC.

References

- [1] Almar L., Andreu T., Morata A., Torrell M., Yedra L., Estradé S., Peiró F. and Tarancón A., *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 3134-3141.
- [2] Moçoteguy P. and Brisse A., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, 38, 15887-15902.
- [3] Ding D., Li X., Lai S.Y., Gerdes K., Liu M., *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 552-575.

Acknowledgements

The research leading to these results has received funding from the European Union's Horizon 2020 framework program (H₂O₂) for the Fuel Cells and Hydrogen Joint Technology Initiative under grant agreement no. 699892.

Selective CO₂ reduction to synthesis gas using a Cu foam cathode decorated with earth-abundant Zn catalysts

Félix Urbain¹, Nina Carretero¹, Teresa Andreu¹, and Joan Ramon Morante¹

¹IREC, Jardins de les Dones de Negre, 1, 2^a pl., 08930 Sant Adrià de Besòs, Barcelona, Spain.

furbain@irec.cat

Introduction

In the war against climate change, the consensus is that carbon dioxide (CO₂) capture and storage alone cannot solve the problem. To have a meaningful effect, it is crucial to materialize chemical and catalytic processes that enable reusing CO₂ to convert it into value-added chemicals and fuels. In spite of encouraging accomplishments in this field, yet substantial advances in the selection of cost-effective and earth-abundant materials enabling efficient catalysis are needed to contribute to the climate change objectives.

The main identified scientific challenges related to the electrochemical CO₂ reduction (CO₂R) to form chemical fuels are the high overpotentials needed to perform the multi-electron transfers and the poor faradaic efficiency and product selectivity. Among the various CO₂ reduction products, carbon monoxide (CO), however, is a gaseous product, which requires only two electrons to be produced and thus, is accompanied by lower overpotentials, compared to methanol or methane, for instance, which require the transfer of six and eight electrons to one molecule, respectively. Additionally, the concomitant H₂ production can be valorized to produce synthesis gas (syngas) which can be further processed and offers high optionality. Providing tunable H₂:CO ratios is therefore desirable, as it makes syngas a versatile liquid fuel precursor able to create the majority of the products and chemicals currently generated in the petrochemical industry, e.g. the synthesis of methanol via Fischer-Tropsch. This two-step synthetic route using existing industrial processes is being perceived as more economically viable than the direct conversion of CO₂ into multi-electron products, such as methanol or ethylene, where also the subsequent product separation is highly energy-demanding.

Among the bulk metallic catalysts for CO production, zinc (Zn) is identified as adequate candidate, because of its earth-abundance, cost-effectiveness, and selective CO₂-to-CO conversion.

Results and discussion

In this study, we investigated the deposition of nanostructured Zn electrocatalysts on highly conductive copper (Cu) foam using electrodeposition and evaluated its performance as cathode towards CO₂-to-syngas conversion with the possibility to tune the H₂:CO ratios. In Fig. 1a-b the structure of the as-deposited Zn structures on Cu foam can be seen. The SEM analysis revealed that the foam can be homogeneously covered with nano-sized Zn flakes by applying a high deposition rate (-40 mA/cm² for 1 h). The XRD diffraction pattern in Fig. 1c confirmed the highly crystalline nature of the as-prepared Zn flakes catalyst. All the diffraction peaks are well defined and aligned precisely with the reference pattern for metallic zinc and metallic copper.

The electrochemical activity of the as-produced Cu-Zn cathode towards CO₂R was evaluated using constant potential electrolysis in a filter-press type electrochemical cell [1]. A 0.1 M KHCO₃ aqueous solution saturated with CO₂ (pH = 8.3) was used as the electrolyte in a three-electrode configuration.

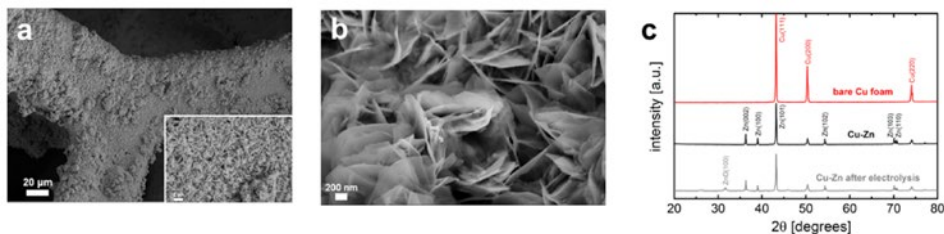


Figure 1. (a) SEM image of Zn coated Cu foam. (b) High magnification SEM image of as-formed nanosized Zn flakes. (c) XRD patterns of bare Cu foam, Zn coated Cu foam before and after electrolysis (1 hour at $-0.8 V_{\text{RHE}}$).

Fig. 2a depicts the potentiostatic measurements of the Cu-Zn cathode, which were conducted at different potentials in the range of $0 V_{\text{RHE}}$ to $-0.9 V_{\text{RHE}}$ over the course of one hour. The figure shows a stable operation of the cathode at all applied potentials and an increase in the magnitude of the cathodic current density with increasing cathodic potential, as expected. The high stability of the Cu-Zn cathode was additionally confirmed by XRD, as the diffraction pattern before and after electrolysis of the cathode was preserved (Fig. 1c).

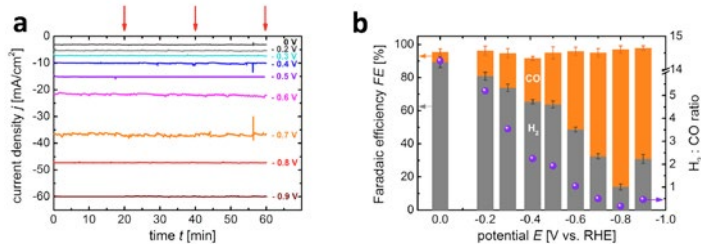


Figure 2. (a) Chronoamperometry curves for 9 different potentials (0 V up to $-0.9 V$) for the Cu-Zn cathode. The red arrows indicate when the gas phase samples were taken. (b) Faradaic efficiencies of CO and H₂ and H₂:CO ratios at different potentials. The error bars in (b) are standard deviations obtained from 3 experimental repeats.

Faradaic efficiencies were calculated from the partial current densities of the CO₂ reduction products on the basis of gas chromatography analysis. As apparent from Fig. 2b, the two primary products under testing conditions were CO from the reduction of CO₂ and H₂ as a byproduct from the concurrent proton reduction reaction. The highest Faradaic efficiency of CO was 85 % at a potential of $-0.8 V_{\text{RHE}}$ along with an impressive CO current density of 39.4 mA/cm² (not shown). The right x-axis in Fig. 2b shows that the H₂:CO ratio can be adjusted very precisely in the range between 3:1 and 0.5:1, suitable for its further thermocatalytic conversion to, for instance, ammonia ($\geq 3:1$), methanol and light olefins ($\geq 2:1$), waxes and diesel ($\leq 2:1$), aldehydes and higher alcohols (1.5:1), dimethyl ether, oxo alcohols and acetic acid (1:1), or polycarbonates ($\leq 0.5:1$).

Conclusion

In summary, a Zn flake catalyst was synthesized on a Cu foam cathode for high performance CO₂ conversion to syngas. We demonstrated that tunable and stable H₂:CO ratios between 3:1 and 0.5:1 can be achieved in neutral electrolyte at ambient conditions along with a maximum CO faradaic efficiency of 85 % at $-0.8 V$ applied bias and an impressive partial current of -39.4 mA/cm^2 .

References

[1] E. Irtem, *et al.* J. Mater. Chem. A, 2016, 4, 13582.

Finding the optimum cation content in faujasites for post-combustion CO₂ capture, and application in swing adsorption processes

Daniel Bahamon¹, Hèctor Prats¹, Gerard Alonso¹, Xavier Giménez¹, Pablo Gamallo¹, Ramón Sayós¹

¹Departament de Ciència de Materials i Química Física & Institut de Química Teòrica i Computacional (IQTC), Univ. Barcelona, C. Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain

d.bahamon@ub.edu gamallo@ub.edu

Introduction

Although absorption by amines is the industrial reference process for CO₂ capture and separation, the high energy requirements in regeneration [1] needed make that many efforts have been focused on the last years in the development of cost-effective systems that attenuate these disadvantages [2]. Swing Adsorption Cycles are an alternative technology to amines, allowing high CO₂ capacities and high selectivities, also demonstrating the potential for greater versatility and energy efficiency for specialized applications [3]. According to the adsorbent material employed Pressure/Vacuum Swing Adsorption (PSA/VSA) or Temperate Swing Adsorption (TSA) processes is preferred during the regeneration step. Among the materials used in these processes, zeolites deserve special attention because they are economical porous materials already produced on a large scale for many commercial applications. The different ways in which they can be connected lead to a rich variety of structures, allowing controlling their adsorption properties in a very direct way by modifying the cation content in the crystal [4,5]. In this sense, computational methods can be used in a complementary way to experimental investigations, allowing finding the most suitable structure and also the cation content ratio. In particular, simulations using Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) contribute significantly to predict preferential adsorption isotherms, selectivities and adsorption sites at a very moderate computational expense. In this work [6], a series of FAU zeolites (faujasites) with different number of sodium cations have been evaluated by GCMC simulations for their potential application in post-combustion CO₂ capture, making an analysis from the zeolite topology to the mixed adsorption properties in PSA, VSA and TSA processes. Results include parameters such as selectivities, working capacities, purities and costs of capture, evaluating changes in operating conditions. The methodology used provides a more realistic framework to evaluate the swing adsorption cycles in industrial processes.

Results and discussion

The ability of adsorbent materials to selectively capture CO₂ was verified at mixture conditions, while the effective costs of purification were examined through working capacities and energy fees. Working capacity, which represents the true amount of gas that can be separated and used for a specific application after capture, is obtained as the difference in amount between the adsorption and desorption conditions. Several conditions were calculated from the obtained mixture isotherms. Figure 1 presents the working capacities at different operative conditions for the different structures explored (n-FAU, where n represents the number of sodium cations in the crystal structure). It can be seen that heating (TSA) or driving to vacuum (VSA) is useful for zeolites with high cation content; however, if the pressure is increased above 1000 kPa (PSA), zeolites with lower sodium content show higher capacities due to higher pore volumes available.

In general, structures with higher amounts of cations allow higher purity due to higher selectivities. However, the affinity of CO₂ is very high at low pressures in these structures, and therefore the number of CO₂ molecules desorbed under the regeneration conditions is small, making them much less interesting for PSA and VSA processes. Conversely, although TSA results outweigh PSA and VSA in working capacities, purities and regenerabilities for structures with high and medium cation content, the higher amount of CO₂ captured de-

mands a higher energy requirement. One of the requests for the industrial application of these materials is to have an efficient and less energetic demanding regeneration. Thus, the process with the lowest cost will have greater potential to be chosen and implemented at the industrial scale. For this reason, the heat and/or work requirements by compression/expansion were included, as a manner of representing the associated costs in the different processes [7,8]. It is clear from Figure 1 that the energy requirements per mass of CO₂ recovered in the PSA and TSA processes are not profitable in these zeolites. In contrast, VSA processes are interesting for structures with intermediate cation content, even showing lower energy requirements than those needed in absorption processes by amines[7].

Conclusions

A systematic study was carried out by means of GCMC simulations to identify the optimum structural properties for the selective adsorption of CO₂ from a post-combustion stream in VSA, PSA and TSA processes. This work highlights the use of molecular simulation techniques to optimize processes related to the environment, providing new procedures to evaluate the use of these materials from their fundamental knowledge to their applications under industrial conditions. The analysis of the influence of cation content on CO₂ capture revealed that faujasites with intermediate sodium cation content are the most effective for these adsorption processes. Surprisingly, the best results of the current work clearly improve the performance of faujasite 13X (88-FAU) considered nowadays the reference in industry applications.

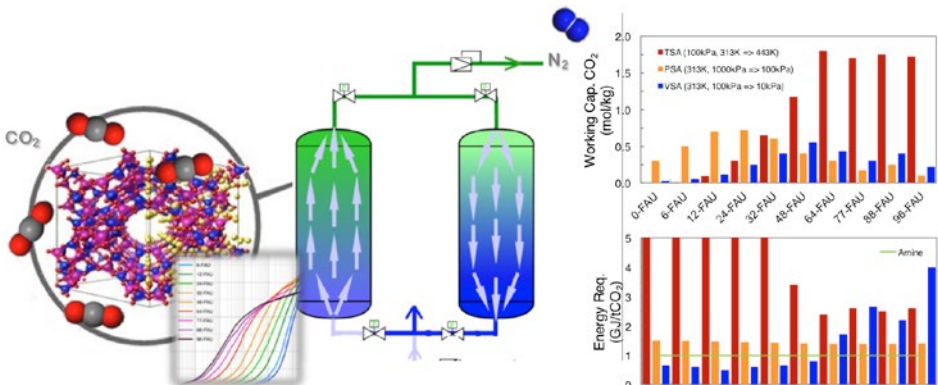


Figure 1. Working capacities and energy requirements for evaluated materials in the different adsorption processes.

References

- [1] K Sumida, DL Rogow, JA Mason, TM McDonald, ED Bloch, ZR Herm, T-H Bae, JR Long, Chem. Rev., 2012, 112, 724-781.
- [2] RM Cuéllar-Franca, A Azapagic. J. CO₂ Util., 2015, 9, 82-102.
- [3] Z Zhang, ZZ Yao, S Xiang, B Chen. Energy Environ. Sci., 2014, 7, 2868-2899.
- [4] PL Llewellyn, G Maurin. Stud. Surf. Sci. Catal., 2007, 168, 555-610.
- [5] M Palomino, A Corma, F Rey, S Valencia, Langmuir, 2010, 26, 1910-1917.
- [6] H Prats, D Bahamon, G Alonso, X Giménez, P Gamallo, R Sayós, J. CO₂ Util., 2017, accepted.
- [7] JM Huck, et al. Energy Environ. Sci., 2014, 7, 4132-4146.
- [8] AL Chaffee, GP Knowles, Z Liang, J Zhang, P Xiao, PA Webley. Int. J. Greenhouse Gas Control, 2007, 1, 11-18.

CO₂ supercrítico en la recuperación de compuestos obtenidos mediante reacciones biocatalizadas en ausencia de disolventes

Pau Gallart-Sirvent¹, Edinson Yara-Varón¹, Gemma Villorbina¹, Mercè Torres², Ramon Canela-Garayoa¹

¹ Departamento de Química-Centro DBA, Universitat de Lleida, Av. Alcalde Rovira Roure 191, Lleida, España.

² Departamento de Tecnología de los Alimentos, Universitat de Lleida, Av. Alcalde Rovira Roure 191, Lleida, España.

canela@quimica.udl.cat

Introducción

La transformación química o quimioenzimática de los triglicéridos permite la producción de varias sustancias valiosas para la industria química, de materiales, farmacéutica, alimentaria y cosmética. Dentro de dicha gama de sustancias encontramos: a) las mezclas eutécticas (mezclas de ácidos grasos libres saturados (AG)), preparadas a partir de residuos de grasa animal no comestibles, y que son empleadas como productos para el almacenamiento de energía térmica (BiobPCM) y b) los ésteres de solketal, que son precursores para la síntesis de monoacilglicéridos (MAG) los cuales, debido a su estructura anfifílica, son ampliamente utilizados como emulsionantes en la industria alimentaria, farmacéutica y cosmética [1].

Tanto la preparación de las mezclas eutécticas mediante la hidrólisis de la grasa animal no comestible (Fig. 1 A), como la preparación de los ésteres de solketal mediante la transesterificación de triglicéridos de soja (Fig. 1 B) se realizó empleando las *resting cells* fúngicas de *Rhizopus oryzae* como biocatalizadores y en un medio sin disolvente. El empleo de biocatalizadores permite condiciones suaves de reacción, por lo tanto, estos procesos enzimáticos se consideran ambientalmente ventajosos produciendo solamente agua como subproducto [2]. Finalmente, después de cada una de las reacciones se realizó la extracción de los productos de interés utilizando la extracción con CO₂ supercrítico, un proceso que garantiza el no empleo en todo el proceso de disolventes orgánicos.

Resultados y discusión

El grado de hidrólisis de la grasa animal no comestible alcanzó el 99% y el uso de CO₂ supercrítico empleado en la extracción permitió la reutilización del biocatalizador durante 336 h (7 ciclos de reacción) produciendo 56,5 g de AG / g de biocatalizador. El producto de la hidrólisis se cristalizó y se recuperó una mezcla de ácido palmítico y ácido esteárico cuyas proporciones fueron similares a las reportadas para mezclas eutécticas. De hecho, los resultados del análisis por DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido) indicaron que las temperaturas de fusión, congelación y los calores latentes (55,06 °C y 52,30 °C y 190,10 J / g y 188,50 J / g, respectivamente) son valores que confirman el buen comportamiento de estas mezclas como materiales de cambio de fase [2]. Por otra parte, el rendimiento máximo de ésteres de solketal fue del 81%. El rendimiento de extracción con CO₂ supercrítico fue similar al obtenido por extracción con disolventes orgánicos [1]. Este método de extracción con CO₂ nos permitió la reutilización del biocatalizador durante varios ciclos con lo cual se disminuyen los costes de producción y se lleva a cabo un proceso medioambientalmente sostenible y eficiente.

Conclusiones

El grados de hidrólisis de la grasa animal logrado con nuestro *R. oryzae* han sido más altos que los reportados usando otras *resting cells*. De hecho, nuestros resultados son similares a los reportados para las lipasas comerciales.

La extracción con CO₂ supercrítico permite mantener una alta actividad enzimática en lo referente al porcentaje de hidrólisis de la grasa animal no comestible después de tres ciclos de recuperación (por encima del 90%). La extracción de ésteres de solketal mediante CO₂ supercrítico mostró resultados similares a los obtenidos con diferentes disolventes orgánicos, lo cual hace que este proceso sea una alternativa a los métodos tradicionales.

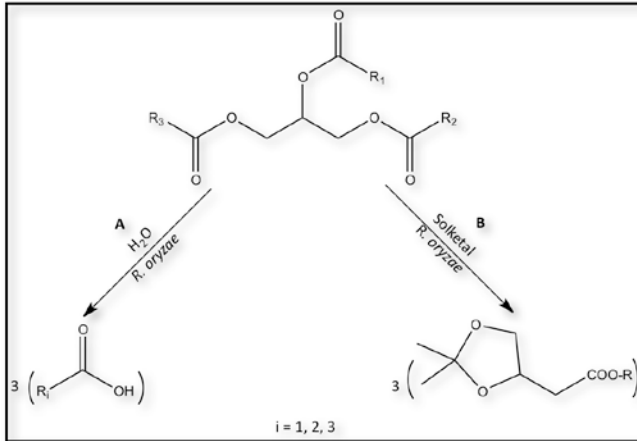


Figura 1. Hidrólisis y transesterificación de triglicéridos sin disolvente para obtener productos de alto valor añadido.

Referencias

- [1] Torregrosa R., Yara-Varón E., Balcells M., Torres, M., Canela-Garayoa R., *Comptes Rendus Chimie*, 2016, 19, 749-753.
- [2] Gallart-Sirvent P, Yara-Varón E., Villorbina G., Balcells M., Canela Garayoa R., *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2016, 134, 172–177.
- [3] Torres, M., Méndez, J.J., Sanahuja, V, *et al.*, *Biotransformation*, 2003, 21, 129–134.
- [4] Méndez, J.J., López, J.S., Canela, R., *et al.*, *Biocatal. Biotransformation*, 2006, 24:201–208.

Zeolite-based catalysts for CO₂ conversion into CH₄

M.C. Bacariza¹, I. Graça², J.M. Lopes¹, C. Henriques¹

¹ Centro de Química Estrutural, IST, Univ. de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, PT

² Department of Chemical Engineering, Imperial College London, London SW7 2AZ, UK

maria.rey@tecnico.ulisboa.pt

Introduction

The mitigation of CO₂ emissions has been the focus of several studies in the last years [1] and, among all the alternatives, CO₂ conversion into fuels can represent an interesting option due to the high consumption rates in the fuels sector [2]. Furthermore, CO₂ methanation is the most favourable reaction regarding thermodynamics and CH₄ is the main component of natural gas. Most catalysts used for this reaction are based on noble metals or metals from VIII B group (especially Ni) supported on different oxides (e.g. Al₂O₃, SiO₂, CeO₂-ZrO₂) and even zeolites, which still remains a quite unknown field [2-4].

The present work deals with the use of zeolites as suitable supports for Ni-based CO₂ methanation catalysts. In this way, zeolite structure composition was modified and the optimization of nickel incorporation was carried out. In addition, the promotion with other metals such as Ce was evaluated.

N₂ adsorption, H₂ temperature programmed reduction, DRS UV-Vis spectroscopy, transmission electron microscopy, X-Ray diffraction, temperature programmed desorption of CO₂ and Operando FTIR were used as characterization techniques. Prior to the catalytic tests, catalysts were pre-reduced in-situ under H₂/N₂ flow in order to obtain NiO species. Reactants were introduced into the fixed bed reactor at stoichiometric molar ratio and the reaction was performed at temperatures ranging from 250 to 450 °C with a constant mass of catalyst.

Results and discussion

The Ni incorporation method as well as the metal content have effects on the type and location of Ni species over the zeolite materials being concluded that samples containing impregnated Ni with amounts ranging from 10-15% lead to greater activity and selectivity towards CO₂ conversion into CH₄ [5,6]. The incorporation of promoters such as Ce was also verified as an effective way to favour the catalytic performances of Ni/zeolite catalysts through the enhancement of CO₂ activation due to CeO₂ basicity and great mobility of the oxygen atoms in this oxide [5,7].

The tuning of the zeolite structure properties lead also to important enhancements in terms of both CO₂ conversion and CH₄ selectivity. In this way, the structure basicity was revealed as crucial for the activation of CO₂ molecules.

In terms of comparison with commercial catalysts, it was possible to verify (Figure 1) that Ni based zeolites prepared by wetness impregnation are suitable for this process since they present catalytic performances similar to those obtained for commercial Ni/Al₂O₃ samples containing Ni amounts ranging from 25-35% (higher than the used on the zeolite sample).

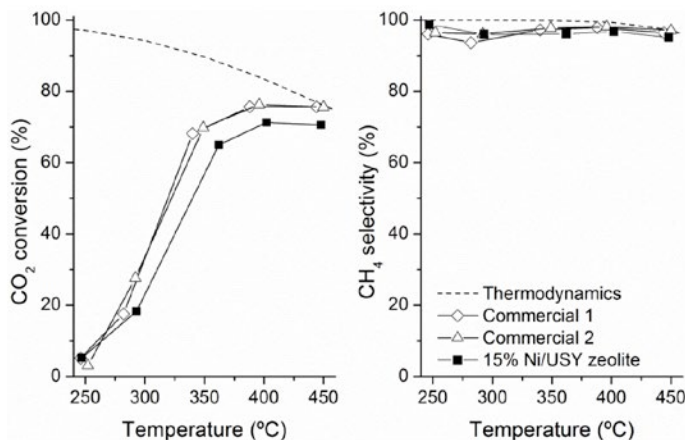


Figure 1. CO₂ conversion and CH₄ selectivity obtained for an optimized Ni/zeolite and two commercial catalysts of Ni/Al₂O₃.

Conclusions

Ni-zeolite systems are revealed as suitable catalysts for the CO₂ methanation reaction being obtained catalytic performances comparable to those obtained for Ni systems based on alumina. The incorporation of other metals to the Ni/zeolite systems as well as the promotion of the basicity of the support are reported as promising routes to improve the catalysts performances.

References

- [1] G. Centi, S. Perathoner, *Catalysis Today*, 2009, 148, 191.
- [2] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chemical Society Reviews*, 2011, 40, 3703.
- [3] J. Park, E. McFarland, *Journal of Catalysis*, 2009, 266, 92.
- [4] H. Kim, H. Lee, J. Park, *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114, 7128.
- [5] I. Graça, L.V. González, M.C. Bacariza, A. Fernandes, C. Henriques, J.M. Lopes, M.F. Ribeiro, *Applied Catalysis B: Environmental* 147 (2014) 101–110.
- [6] M.C. Bacariza, I. Graça, A. Westermann, M.F. Ribeiro, J.M. Lopes, C. Henriques, *Topics in Catalysis*, 59 (2016) 314–325.
- [7] A. Westermann, B. Azambre, M.C. Bacariza, I. Graça, M.F. Ribeiro, J.M. Lopes, C. Henriques, *Catalysis Today* 283, 74–81.

Reducción electroquímica de CO₂ hacia formiato mediante reactor zero-gap

A. Del Castillo¹, M. Alvarez-Guerra¹, J. Solla-Gullón², L. García-Cruz², V. Montiel², A. Irabien¹

¹ Universidad de Cantabria, Dep. Ingenierías Química y Biomolecular, ETSIT Avda. Los Castros s/n, Santander 39005 España

² Instituto de Electroquímica, Universidad de Alicante Ap. 99, Alicante 03080 España

castilloa@unican.es

Introducción

La reducción electroquímica del CO₂ acoplada con la producción de energía renovable puede permitir el almacenamiento de la energía producida por fuentes intermitentes en forma de productos químicos. Uno de los productos más interesantes de la electrorreducción del CO₂ es el ácido fórmico/formiato. Éste se ha propuesto además como un combustible para su uso en pilas de combustible y actualmente se considera uno de los compuestos con mayores posibilidades para el almacenamiento de hidrógeno [1]. Sin embargo, para que el coste de purificación del ácido fórmico obtenido por reducción electroquímica de CO₂ no sea elevado o se pueda utilizar directamente es necesario obtener una alta concentración en la corriente de salida del proceso. A pesar de los prometedores resultados obtenidos con electrodos GDEs basados en nanopartículas de Sn [2], eliminar o reducir el uso de electrolito líquido incrementaría la concentración de formiato y reduciría los costes. Por esta razón, este trabajo se centra en el diseño y desarrollo de un reactor electroquímico para la conversión directa y continua de CO₂ húmedo hacia formiato evitando el uso de catolito líquido.

Resultados y discusión

En el diseño de reactor electroquímico se utilizó como cátodo y membrana divisora una membrana de Nafion en la que se depositaron nanopartículas de Sn soportadas sobre carbono. Una rejilla de acero recubierta de Sn se usó como colector de corriente. En este reactor electroquímico, el CO₂ se introduce en estado gaseoso y humidificado. El sistema experimental fue diseñado para controlar el caudal y el ratio de CO₂/H₂O, así como la temperatura. En pruebas preliminares se obtuvieron concentraciones en torno a 20 g L⁻¹ con una eficiencia faradaica del 50% a una densidad de corriente de 45 mA cm⁻². Esto supuso un consumo de 270 kWh por kmol de formiato.

Conclusiones

Es posible obtener una concentración alta de formiato trabajando en operación continua, sin embargo, resulta importante destacar que se ha detectado una gran influencia de la temperatura y la cantidad de agua en la corriente de CO₂. Se requiere más investigación para alcanzar las condiciones de operación adecuadas.

Referencias

[1] X. Lu, D. Y. C. Leung, H. Wang, M. K. H. Leung, J. Xuan. *ChemElectroChem.*, 2014, 1, 836–849.

[2] A. Del Castillo, M. Alvarez-Guerra, J. Solla-Gullón, A. Sáez, V. Montiel, A. Irabien. *J. CO₂ Util.*, 2017, 18, 222–228.

Materiales catalíticos basados en cobre para la electroreducción de CO₂ en fase gas hacia hidrocarburos

I. Merino-García¹, J. Albo¹, **A. Irbaien¹**

¹Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular, Universidad de Cantabria, Avda. los Castros s/n, 39005, Santander, España.

merinoi@unican.es

Introducción

La electroreducción de CO₂ hacia productos de interés (p.ej. hidrocarburos) empleando picos de producción de energías renovables representa una alternativa interesante que permitiría reducir la dependencia en los combustibles fósiles para la síntesis de productos químicos y disminuir las emisiones de CO₂ a la atmósfera, satisfaciendo, a su vez, la creciente demanda energética. Sin embargo, aspectos relacionados con el material catalítico y la configuración del reactor limitan la implementación de esta tecnología. Los catalizadores basados en Cu son los materiales más prometedores para la obtención de hidrocarburos (p.ej. CH₄ y C₂H₄) a partir de CO₂ [1]. Sin embargo, también presentan limitaciones asociadas a la adsorción de CO para su posterior reducción a hidrocarburos [2, 3], por lo que es necesario el desarrollo de nuevos materiales y estructuras. Por tanto, el objetivo del presente trabajo es el análisis de la influencia de diferentes materiales catalíticos basados en Cu para la reducción electroquímica de CO₂ hacia hidrocarburos en fase gas, teniendo en cuenta la producción (r), selectividad y eficiencia faradaica (FE) del proceso.

Resultados y discusión

El comportamiento del sistema se ha evaluado mediante la utilización de un reactor electroquímico de tipo filtro prensa dividido por una membrana de Nafion 117 en una configuración tipo MEA (por sus siglas en inglés Membrane Electrode Assembly) para la reducción electroquímica de CO₂ (humidificado) en fase gas y modo continuo, aplicando para ello una densidad de corriente $j = 7.5 \text{ mA/cm}^2$ y una carga de catalizador $L = 0.5 \text{ mg/cm}^2$. En este estudio se analizan tres materiales catalíticos diferentes: 1) nanopartículas (NP) comerciales de Cu de 60-80 nm, 2) NP comerciales de Cu de 40-60 nm, y 3) NP de Cu/ZnO soportadas en carbón. Una placa de DSA ha sido empleada como ánodo, mientras que una disolución acuosa de KHCO₃ se ha utilizado como anolito. Los productos generados en el proceso (H₂, CO, CH₄ y C₂H₄) han sido analizados mediante un microcromatógrafo de gases. Los principales resultados obtenidos en términos de r y FE se muestran en la Tabla 1.

Material	r (μmol/m ² s)			FE (%)		
	CH ₄	C ₂ H ₄	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	H ₂
Cu NP 60-80 nm	4.1	-	185	4.2	-	48
Cu NP 40-60 nm	4.2	217	219	1.1	83.4	14
Cu-ZnO NP	3.5	488	240	0.4	91.6	7.5

Tabla 1. Producción y eficiencia obtenida en función del material catalítico utilizado ($j = 7.5 \text{ mA/cm}^2$).

Los resultados muestran un cambio en la selectividad del proceso al utilizar NP de Cu de diferente tamaño. Además, el uso de MEAs basados en NPs de Cu/ZnO soportadas en C produjo una mejora considerable en

cuanto a la producción de C₂H₄ ($r_{C_2H_4} = 488 \mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$), y eficiencia ($FE = 91.6\%$), por lo que la utilización de este tipo de material es adecuado para la obtención de C₂H₄ a partir de la electroreducción de CO₂ en fase gas.

Conclusiones

En este estudio, se han evaluado tres materiales electrocatalíticos diferentes para la producción de hidrocarburos en modo continuo a partir de de CO₂ en fase gas empleando un reactor de tipo filtro prensa con configuración de tipo MEA. La aplicación de diferentes materiales muestra cambios importantes en la selectividad, productividad y eficiencia del proceso hacia hidrocarburos, obteniéndose una mayor productividad y eficiencia con las nanopartículas de Cu/ZnO, altamente selectivas hacia la formación de etileno, aunque las productividades obtenidas no son lo suficientemente altas para la implementación directa de esta tecnología, por lo que es necesario desarrollar nuevos materiales con estructura, geometría y tamaño controlados que permitan incrementar considerablemente la productividad y eficiencia del proceso.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida por parte del Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) a través de los proyectos CTQ2013-48280-C3-1-R y CTQ2016-76231-C2-1-R. I. M-G. y J.A. agradecen también al MINECO la financiación a través del contrato predoctoral (BES2014-070081) y el programa Ramón y Cajal (RYC-2015-17080), respectivamente.

Referencias

- [1] I. Merino-García, E. Álvarez-Guerra, J. Albo, A. Irabien., Chem. Eng. J., 2016, 305, 104-120.
- [2] R. Reske, H. Mistry, F. Behafarid, B.R. Cuenya, P. Strasser., J. Am. Chem. Soc., 2014, 136, 6978-6986.
- [3] I. Merino-García, J. Albo, A. Irabien., Energy Technol., 2017, DOI: 10.1002/ente.201600616

CO₂ conversion into value added chemicals catalyzed by Iridium-NSiN complexes

Francisco J. Fernández-Alvarez¹, Alejandro Juán¹, Luis A. Oro¹

¹Dpto Química Inorgánica-Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH),
Universidad de Zaragoza, Pedro Cerbuna 12 (50009), Zaragoza, España.

paco@unizar.es

Introduction

The development of chemical methodologies that allow for direct reduction of CO₂ to C1 molecules remains as a research field of great interest. [1] Although the number of efficient catalytic systems for CO₂-reduction has grown during the last decade, there is still a lack of knowledge about the scope and mechanism of such processes. [2] In this respect, it is worth noting that our studies have proven that Ir-NSiN species are effective catalysts for the conversion of CO₂ into value added chemicals.

Results and discussion

In connection with the aforementioned, our research team has recently developed a series of iridium(III) complexes with monoanionic tridentate NSiN and NSiN* [NSiN = fac-bis-(pyridine-2-yloxy), [3a,b] NSiN* = fac-bis-(4-methylpyridine-2-yloxy)[3c]] ligands which have proven to be effective catalyst for the selective solvent-free reduction of CO₂ with hydrosilanes to give the corresponding silylformate. Particularly, the iridium(III) species [Ir(H)(CF₃CO₂)(NSiN*)(coe)] (**1**) (coe = cis-cyclooctene) has been found to be the most active and selective CO₂ hydrosilylation catalyst of the above mentioned series of complexes, allowing the preparation of the silyl formate HCO₂SiMe(OSiMe₂)₂ in gram scale after one hour of reaction at 328K and 8 bar of CO₂. [3c] However, it should be mentioned that a drastic decrease of the catalytic performance was observed when heating the reaction mixture above 328K. The reasons behind the decline in activity have been unveiled by means of experimental and theoretical studies. These studies showed that consumption of the active catalytic species by reduction of the ancillary trifluoroacetate ligand to the silylether level could cause a decrease of the activity of the catalytic system based on **1**.

On the other hand, it should be mentioned that during our studies on Ir-NSiN catalyzed reactions of CO₂ with secondary amines and silanes the formation of the corresponding silylcarbamate instead of the expected formamide or methylamine was observed. [4] The driving force behind this different behavior was found to be that Ir-NSiN active species promotes the dehydrogenative silylation of the secondary amine to give the corresponding silylamine, which under the reaction conditions evolves by CO₂ insertion into the Si-N bond to afford the corresponding silylcarbamate.

In this regard, it should be mentioned that while the reaction of silylamines with CO₂ to give silylcarbamates is a well-established chemical process, the analogous reactivity with silylphosphines has been poorly explored. Interestingly, we have found that Ir-NSiN complexes catalyzes the insertion of CO₂ into the P-Si bond of the silyl phosphine P(SiMe₃)₂R₂ (R = Ph, Cy) to quantitatively afford the corresponding silylphosphine carboxylate P(CO₂SiMe₃)₂R₂ (R = Ph; Cy) in 20 and 5 min, respectively. Theoretical calculations showed that this transformation could be understood as a three step process which involves: (i) ligand assisted P-Si bond activation to yield a phosphide intermediate, (ii) P-C bond formation via nucleophilic attack of the free electron pair present at the phosphorous atom to the carbon atom of the CO₂ molecule, and (iii) migration of the silyl group to one of the oxygen atoms of the activated CO₂ molecule to yield the corresponding intermediate with the silylphosphinecarboxylated ligand.

Conclusions

In summary, it could be concluded that iridium complexes with monoanionic NSiN ligands have a great potential as catalysts for CO₂ reduction. Therefore, it is expected that the future synthesis of new NSiN ligand precursors containing N-donor groups other than N-heterocycles, such as amines and/or anilines, could afford more active catalysts. Moreover, our research team is working in the development of Ir-NSiN supported catalysts.

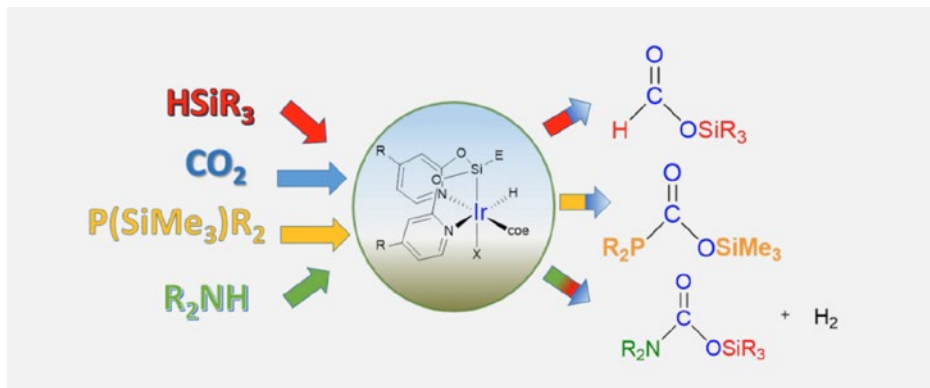


Figure 1. CO₂ conversion processes catalyzed by Ir-NSiN species.

References

- [1] *Carbon dioxide as chemical feedstock*, (Ed.: M. Aresta), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [2] (a) F. J. Fernández-Alvarez, A. M. Aitani, L. A. Oro, *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, *4*, 611–624. (b) Q. Liu, L. Wu, R. Jackstell, M. Beller, *Nat. Commun.*, **2015**, *6*, 5933. (c) J. Klankermayer, S. Wesselbaum, K. Beydoun, W. Leitner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2016**, *55*, 7296–7343.
- [3] (a) R. Lalrempuia, M. Iglesias, V. Polo, P. J. Sanz Miguel, F. J. Fernández-Alvarez, J. J. Pérez-Torrente, L. A. Oro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 12824–12827. (b) E. A. Jaseer, M. N. Akhtar, M. Osman, A. Al-Shammari, H. B. Oladipo, K. Garcés, F. J. Fernández-Alvarez, S. Al-Khattaf, L. A. Oro, *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, *5*, 274–279. (c) A. Julián, E. A. Jaseer, K. Garcés, F. J. Fernández-Alvarez, P. García-Orduña, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, *6*, 4410–4417.
- [4] A. Julián, V. Polo, E. A. Jaseer, F. J. Fernández-Alvarez, L. A. Oro, *ChemCatChem*, **2015**, *7*, 3895–3902.

Hibridación de Power-to-Gas con captura de CO₂. Hacia el almacenamiento (y gestión) inteligente de las energías renovables

Luis M. Romeo¹, Manuel Bailera¹, Pilar Lisbona², Begoña Peña¹

¹ Universidad de Zaragoza. Departamento de Ingeniería Mecánica, EINA, Campus Río Ebro C/ María de Luna s/n, Zaragoza 50018, España.

² Escuela Universitaria de Ingenierías Agrarias de Soria - Universidad de Valladolid, Campus Universitario Duques de Soria, 42004, Soria, España.

luismi@unizar.es

Introducción

Los grandes retos del escenario energético futuro pasan por una fuerte reducción de emisiones asociadas a la generación y uso de energía, principalmente CO₂ debido a su contribución esencial al cambio climático. Para lograrlo resulta imprescindible la utilización masiva de energías renovables. Las principales dificultades a las que se enfrenta el aumento de la cobertura energética con energía renovable incluyen la gestión de la fluctuación de la producción eléctrica renovable (eólica y solar) y su ajuste a la demanda. Esto hace imprescindible el desarrollo de sistemas de almacenamiento masivo de energía. A su vez, la reducción a gran escala de emisiones de CO₂ también pasa por la implantación de sistemas de captura y almacenamiento/utilización de CO₂. Se ha conseguido reducir la penalización energética de los procesos de captura pero los problemas sociales ligados al almacenamiento todavía no están resueltos y las tecnologías para su utilización, aunque completamente necesarias, no han obtenido resultados significativos.

Un nuevo concepto de almacenamiento híbrido de energía y CO₂ sería la solución: la generación de metano renovable mediante la tecnología Power to Gas (PtG). Esta técnica permite almacenar, en forma de metano, el excedente de energía eléctrica de un sistema no regulable de generación, y consumir CO₂ procedente de un foco de emisión contaminante. De esta forma se aprovechan los excedentes de energía eléctrica en la red para producir CH₄ que se puede almacenar y utilizar de una forma sencilla y respetuosa con el medioambiente (neutra en CO₂).

En este estudio se presentan dos propuestas de hibridación: (i) Oxidación con PtG y (ii) PtG con sistema de captura de CO₂ basado en aminas. Ambas presentan importantes ventajas al combinar estos dos sistemas. En el primer caso, para aprovechar el oxígeno generado por la electrólisis, el PtG se integra con la oxidación (O₂/CO₂ como comburente) que proporciona energía térmica y genera gases de combustión compuestos principalmente por CO₂ (Figura 1). El CO₂ se introduce junto con el hidrógeno en un reactor de metanación para producir gas natural. El sistema combinado de PtG con un proceso de captura basado en aminas no hace uso del oxígeno co-producido. Sin embargo, el calor liberado en los reactores de metanación puede ser integrado en la etapa de regeneración de la amina y reducir la penalización de energía de la etapa de captura.

Resultados y discusión

En el primer caso, la variable que define los sistemas oxi-PtG es la relación de tamaños ξ_{oxy} , que relaciona la energía contenida en el hidrógeno producido por la electrólisis y la salida térmica de la caldera de oxidación.

El valor de la relación de tamaño entre la caldera y el electrolizador ξ_{oxi} determina la estrategia para operar la planta hibridada con PtG-oxidación: (i) eliminación de la unidad de separación de aire (ASU) cuando el oxígeno producido en los electrolizadores sea suficiente para alimentar completamente la caldera

oxicombustión (ξ_{ASU}); y (ii) la eliminación de la corriente de CO₂ cuando el flujo de gases de combustión producido en la caldera oxicombustión es completamente reutilizado y convertido a gas natural sintético gracias al hidrógeno generado (ξ_{CO_2}). ξ_{CO_2} varía dependiendo del combustible usado. Por ejemplo, el uso de biomasa en la caldera, en lugar de carbón, permite reducir el requisito de proporción de tamaño para evitar la necesidad de ASU, ξ_{ASU} , ya que el contenido de oxígeno en la biomasa es mucho mayor.

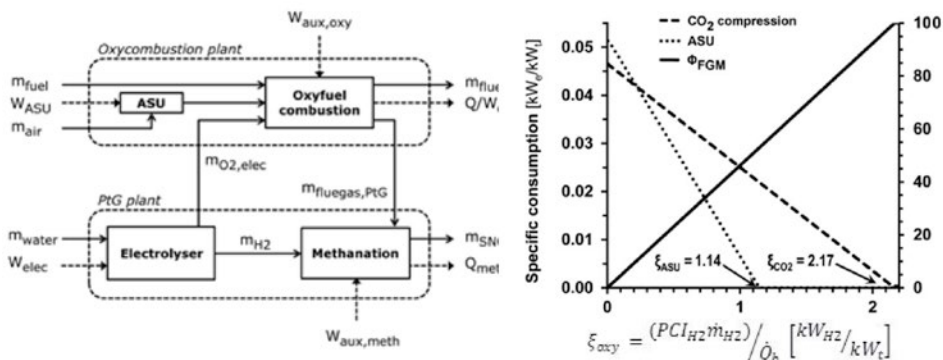


Figura 1. Sistema híbrido PtG-oxicombustión e influencia de la relación de tamaños

El segundo caso se aplica al diseño de un sistema PtG en planta electroquímica que co-produce H₂ de las líneas de producción de clorato, cloro e hidróxido de potasio. Al combinar la captura de CO₂ mediante aminas y un sistema PtG el calor liberado en los reactores de metanación puede ser utilizado en la etapa de regeneración de la amina y reducir la penalización de energía de la etapa de captura. Se ha realizado un dimensionamiento del sistema híbrido planta electroquímica-PtG-calderas-captura de CO₂ y los resultados muestran la viabilidad técnica y económica. La planta puede estar funcionando más de 6000 horas por año consumiendo el 85% del hidrógeno disponible y casi el 60% del CO₂ emitido por la industria química. El sistema puede alcanzar una producción de 518,5 Nm³/h de gas natural sintético y adicionalmente 238 kg/h de vapor de media presión que se utilizan en la industria misma.

Conclusiones

Un nuevo concepto de almacenamiento híbrido de energía y CO₂ mediante la tecnología Power to Gas (PtG) permitirá la gestión inteligente del exceso de producción de energías renovables en determinados periodos del año. Se han presentado dos conceptos que permiten la integración con tecnologías de captura de CO₂ para evitar la penalización energética y hacer estos sistemas mucho más eficientes y económicamente viables. El siguiente paso es la comprobación experimental de la eficiencia global del proceso. Esta actividad se está desarrollando dentro del proyecto MERCURIA.

Referencias

- [1] Bailera M, Lisboa P, Romeo LM, Espatolero S. Power to Gas projects review: lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO₂. *Renew Sustain Energy Rev* 2017.
- [2] Bailera M, Lisboa P, Romeo LM. Power to gas-oxyfuel boiler hybrid systems. *Int J Hydrogen Energy* 2015.
- [3] Bailera M, Lisboa P, Romeo LM, Espatolero S. Power to Gas-biomass oxycombustion hybrid system: energy integration and potential applications. *Appl Energy* 2015.

Valorización de CO₂ por hidrogenación utilizando catalizadores de Ni soportados sobre sepiolita natural

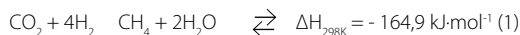
C. Cerdá-Moreno¹, A. Chica¹

¹ Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, España

achica@itq.upv.es

Introducción

La transformación de dióxido de carbono (CO₂) hacia metano (CH₄) se plantea actualmente como una de las alternativas más atractivas para conseguir reducir las emisiones de CO₂ y poder mitigar el cambio climático. Gracias a este proceso obtenemos un doble beneficio; por un lado, evitamos la liberación de un gas de efecto invernadero como es el CO₂ a la atmósfera y por otro lado, conseguimos obtener una fuente de energía fácil de almacenar y transportar como el CH₄. La reacción responsable de esta transformación es la reacción de metanación de CO₂ o reacción de Sabatier (1), la cual se encuentra favorecida según el principio de Le Chatelier por temperaturas bajas y presiones elevadas:



Dada la gran estabilidad que presenta el CO₂, la utilización de un catalizador para alcanzar valores de conversión y selectividad aceptables es imprescindible. Diferentes catalizadores de metales de transición como níquel, rutenio o rodio sobre diversos soportes (Al₂O₃, zeolitas, SiO₂) han demostrado ser activos en esta reacción [1].

En el presente trabajo, se ha desarrollado un catalizador de níquel (Ni) soportado sobre sepiolita natural con elevada actividad en la reacción de metanación de CO₂. Para ello, en primer lugar se estudiaron diferentes métodos de incorporación de Ni con el fin de obtener una buena dispersión metálica. El siguiente paso fue, empleando el método de impregnación con el que se consiguieron mejores resultados, variar la carga metálica del catalizador. Los materiales catalíticos preparados se caracterizaron mediante diferentes técnicas (DRX, área BET, TPR, Quimisorción de H₂, TEM, etc.) y se estudiaron en la reacción de metanación de CO₂ lo que permitió establecer interesantes correlaciones entre sus propiedades fisicoquímicas más relevantes y su actividad catalítica.

Resultados y discusión

Los resultados catalíticos muestran que el catalizador preparado por precipitación (20Ni-Sep) es más activo que los preparados por impregnación húmeda a volumen de poro (20Ni/SepIHVP) e impregnación húmeda (20Ni/SepIH) (Figura 1). A bajas temperaturas de reacción (250-300°C) la diferencia de actividad es más elevada, mientras que a mayores temperaturas (350°C) la conversión de CO₂ alcanza en todos los catalizadores valores próximos al equilibrio. El mejor comportamiento del catalizador 20Ni-Sep está de acuerdo con los resultados de caracterización. Por un lado, los perfiles de TPR revelan que las especies de NiO presentes en el material sintetizado por precipitación se reducen a menor temperatura. Por otro lado, mediante Quimisorción de H₂ se observa un tamaño de partícula metálica de Ni en el catalizador 20Ni-Sep de 15 nm, siendo este valor significativamente menor que el obtenido para los catalizadores 20Ni/SepIHVP y 20Ni/SepIH (27 y 30 nm, respectivamente).

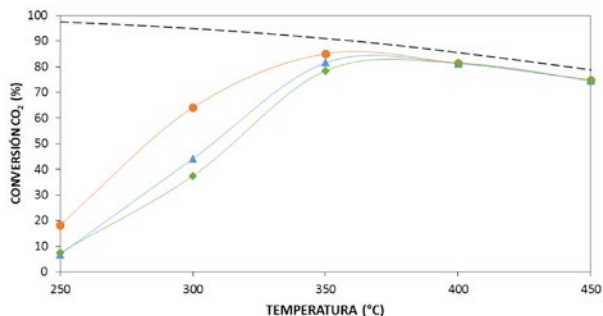


Figura 1. Conversión de CO₂ en función de la temperatura de reacción obtenida con los catalizadores de Ni soportado sobre sepiolita natural preparados por precipitación (—○—), impregnación húmeda a volumen de poro (—△—) e impregnación húmeda (—△—). Condiciones de reacción: 9000 mL/(gcat·h), relación H₂:CO₂ 4:1, presión atmosférica.

En cuanto a la influencia de la carga metálica, como se observa en la Tabla 1, el catalizador que contiene un 30% en peso de Ni (30Ni-Sep) es el más activo. Utilizando este catalizador los valores de conversión de CO₂ que se alcanzan son mayores que los obtenidos con otros catalizadores similares disponibles en bibliografía [2]. La elevada actividad de este catalizador puede explicarse por su mayor superficie metálica expuesta de Ni.

Catalizador	Superficie metálica (m ² /g)	Conversión CO ₂ (%)	
		250°C	300°C
5Ni-Sep	5,1	4,4	33,7
10Ni-Sep	8,5	16,0	57,6
20Ni-Sep	9,2	18,3	64,1
30Ni-Sep	14,7	27,8	74,6
40Ni-Sep	12,1	24,0	71,1

Tabla 1. Superficie metálica expuesta de Ni determinada por Quimisorción de H₂ y conversión de CO₂ en función de la carga metálica obtenida con los catalizadores de Ni soportado sobre sepiolita natural preparados por precipitación. Condiciones de reacción: 9000 mL/(gcat·h), relación H₂:CO₂ 4:1, presión atmosférica.

Conclusiones

El catalizador con un 30% en peso de Ni incorporado por precipitación sobre sepiolita natural ha demostrado ser altamente activo en la reacción de metanación de CO₂. Su buen comportamiento catalítico estaría relacionado con su mayor reducibilidad determinada por TPR y su elevada superficie metálica, lo que confiere a este material sepiolítico unas propiedades catalíticas favorables para transformar eficientemente un gas contaminante, como es el CO₂, en una fuente de energía, como es el CH₄.

Agradecimientos

C. Cerdá-Moreno agradece a MINECO la financiación a través del programa “Severo Ochoa” por la ayuda para contratos predoctorales Severo Ochoa para la formación de doctores (SVP-2014-068713).

Referencias

- [1] X. Su, J. Xu, B. Liang, H. Duan, B. Hou, Y. Huang, Journal of Energy Chemistry, 2016, 25(4), 553-565.
- [2] S. Rahmani, R. Mehran, M. Fereshteh, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(4), 1346-1352.

CO₂ reduction in argon cold plasma using a fluidized bed reactor with voltaic arc discharge produced with photovoltaic energy

Oriol Pou¹, Rafael Gonzalez-Olmos², Carles Colomines²

¹ Industrial Engineering department, IQS School of Engineering, Universitat Ramon Llull, Via Augusta 390, 08017, Barcelona, Spain.

² Chemical Engineering and Material Science department, IQS School of Engineering, Universitat Ramon Llull, Via Augusta 390, 08017, Barcelona, Spain.

oriol.pou@iqs.url.edu

Introduction

The continuously increasing atmospheric concentration of CO₂ has become a global problem. Nowadays, there is no doubt that its effects as greenhouse gas are key in climate change. Therefore, there is a need not only to reduce emissions, but also to develop technologies that allow the conversion of CO₂ into products of higher added value [1]. The reduction of CO₂ into CO is interesting due to CO can be used as a commodity molecule in the chemical and petrochemical industry. The inconvenient of this reduction is that the CO₂ molecule is very stable thermodynamically, and thus its transformation to CO needs an important amount of energy. These limitations make the use of plasma technologies as a very interesting option. Specially, the use of the Non-Thermal Plasma (NTP) that allows to work at soft temperatures.

In this work, it was study the CO₂ conversion and the yield to CO using an argon cold plasma in a fluidized bed reactor with voltaic arc discharge. CO₂ and Argon enter inside the reactor and the plasma discharge forms Ar cations $Ar \rightarrow Ar^+ + e^-$. The ions formed interact with the CO₂ molecules, transferring their energy what increases its vibrational energy. Previous research working with NTP [2] have proved that 90 % of the energy is transferred to the CO₂ molecular vibration, generating a quick dissociation of the CO₂. Finally, it was assess the environmental viability of the process evaluating its carbon footprint considering two scenarios where the electricity of the system was supplied with the electricity mix of Spain or photovoltaic electricity.

In this work, it was study the CO₂ conversion and the yield to CO using an argon cold plasma in a fluidized bed reactor with voltaic arc discharge. CO₂ and Argon enter inside the reactor and the plasma discharge forms Ar cations. The ions formed interact with the CO₂ molecules, transferring their energy what increases its vibrational energy. Previous research working with NTP [2] have proved that 90 % of the energy is transferred to the CO₂ molecular vibration, generating a quick dissociation of the CO₂. Finally, it was assess the environmental viability of the process evaluating its carbon footprint considering two scenarios where the electricity of the system was supplied with the electricity mix of Spain or photovoltaic electricity.

Results and discussion

The dielectric discharge plasma reactor used in this work has an inner electrode made of a steel cone supported within a quartz tube with an internal diameter of 18 mm. The fluidized bed was achieved with 2 g of aluminum oxide (of 100 μm particle size) mixed with 1.5 g of Cu (of 150 μm particle size) The reactor was feed with a mixture of CO₂ and Ar using volumetric flow controllers. When an AC current is applied into the Ar stream an electric discharge ray appears across the band gap. Electric power was supplied to the reactor by an AC high-voltage power supply with a frequency regulator. During operation, voltage and frequency were controlled with a multi-channel oscilloscope (Hameg HM 404) continuously. The CO₂ decomposition was carried out at atmospheric pressure and room temperature. The outlet of the reactor was analyzed continuously with a mass spectrometer (Hiden HPR 20).

Figure 1 a) shows the results of the reaction using a flowrate of 0.5 ml/min with a 2% of CO₂, a gap between electrodes of 80 mm (giving a reactor volume of 20.36 ml), 0.4 kV and 0.95 kHz. It can be clearly observed how when the electricity is applied, the CO₂ partial pressure at the outlet of the reactor decreased and the partial pressure of the CO increases. From the results, it can be calculated the removal of CO₂ (conversion) and the yield to CO when the electricity was applied. The conversion and the yield were 41 % and 34.4 % respectively. The average electrical power consumption during the experiment was measured and it was 65 W.

Taking into account these results, the carbon footprint of the process was evaluated with a life-cycle assessment approach with the software SimaPro 8.2. The database of EcolInvent v3 and the methodology ILCD 2011 Midpoint were used to calculate the carbon footprint taking into account that the electricity for the process could be obtained from the electricity mix of Spain or with photovoltaic panels. To calculate the % of the CO₂ emissions compensated a CO₂ balance was carried out with the data obtained from SimaPro. The balance was based in the emissions due to the electricity consumption minus the CO₂ captured from the process and the CO₂ avoided by the production of CO. In Figure 1b) can be observed the % of CO₂ emissions that can be compensated with the proposed process as a function of the initial % CO₂ concentration in the case of using the electricity mix for Spain or photovoltaic electricity. The data corresponding to the experiments carried in this work corresponds to the green bar. The other bars represents the theoretical CO₂ compensation that could be obtained assuming that the conversion and the yield will not decrease at least with higher initial CO₂ concentration. It can be observed that if the initial CO₂ concentration can be increased up to 14 % the process coupled with photovoltaic electricity could be sustainable and save CO₂ emissions.

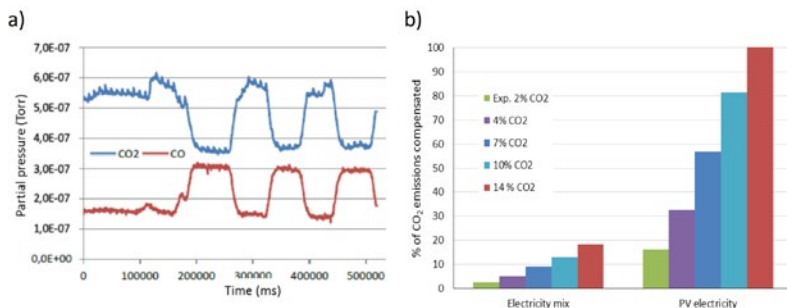


Figure 1. a) Partial pressure of CO and CO₂ at the outlet of the reactor. b) % of CO₂ compensated using typical electricity mix in Spain or electricity produced by photovoltaic energy

Conclusions

The reduction of CO₂ to CO in argon cold plasma using a fluidized bed reactor with voltaic arc discharge was carried out obtaining a conversion of CO₂ and a yield to CO of 41 % and 34.4 % respectively. According to the electrical power measurements and the previous conversion and yield the process could compensate CO₂ emission if photovoltaic electricity was used and the initial concentration of CO₂ was at least 14 % assuming that the conversion and yield were not decreased significantly.

References

- [1] L. J. France, P. P. Edwards, V. L. Kuznetsov, and H. Almegren, "Carbon Dioxide Utilisation," *Carbon Dioxide Util.*, 2015, pp. 161–182.
- [2] M. Ramakers, I. Michielsen, R. Aerts, V. Meynen, and A. Bogaerts, *Plasma Process. Polym.*, 2015 vol. 12, no. 8, pp. 755–763.

Tecnología hidrotermal para el reciclado del CO₂ usando metales como agentes reductores

D. Roman-Gonzalez^{1*}, F. Burgoa¹, A. Moro¹, R. Sambade¹, E. Pérez², A. Nieto³, A. Martín¹, M.D. Bermejo¹

¹ High Pressure Process Group, Department of Chemical Engineering and Environmental Technology, University of Valladolid (SPAIN),

² TERMOCAL Research Group, Thermodynamics and Calibration, University of Valladolid, Escuela de Ingenierías Industriales, Paseo del Cauce 59, E-47011 Valladolid, Spain

³ Department of Mechanical Engineering, Chemical and Industrial. ETSIDI-UPM, Madrid (SPAIN)

danielromangonzalez3@gmail.com

Introducción

Existe un gran interés por parte de las industrias emisoras de CO₂ en buscar formas de reducir sus emisiones debido a una legislación más restrictiva. Una de las más habituales es quizás la tecnología de captura y almacenamiento (CAC), en la que el CO₂ se acumula en formaciones geológicas subterráneas. El gran inconveniente que presenta esta técnica es que no se puede garantizar a largo plazo que no se vayan a producir fugas, y que se introduzca en la atmósfera. La tecnología de reciclado químico del CO₂ con metales en medio hidrotermal soslaya este inconveniente, al transformar a éste en otros compuestos.

Las tecnologías hidrotermales son aquellas en las que se usa agua a alta temperatura (temperatura por encima de los 250°C) y presiones por encima del punto de saturación [1]. En muchas ocasiones en la industria, una primera etapa que tienen en el tratamiento del CO₂ es su captura empleando columnas de absorción, que contienen agua en medio básico. La incorporación de un equipo de reciclado químico empleando tecnología hidrotermal puede ser fácilmente acoplable en el proceso, ya que la corriente de entrada en la unidad de reciclado proviene de la corriente de salida de la unidad de captura.

La unidad de reciclado químico consiste básicamente un reactor en el que el CO₂ puede transformarse en ácido fórmico, formaldehído, metano o metanol según el agente reductor y el catalizador empleado. Entre los agentes reductores se pueden emplear metales activos: aluminio, hierro o zinc. Entre los catalizadores están el cobre y el níquel [2].

El hidrógeno juega un papel muy importante en la reducción del dióxido de carbono. El agua a alta presión y temperatura (entre 250-350°C) que contiene el dióxido de carbono cumple una función de agente portador de moléculas de hidrógeno, que se libera cuando este medio está en contacto con metales reductores a alta temperatura [3].

Una ventaja muy destacable de la utilización de esta instalación es la seguridad, ya que evita tener que contar en las industrias con depósitos de hidrógeno, que siempre conllevan algún tipo de riesgo, y poder generar hidrógeno in situ dentro del reactor controlando variables y según las necesidades.

En la universidad de Valladolid se está estudiando el proceso de reducción de CO₂ usando zinc como reductor con el fin de obtener un proceso continuo de fácil implantación en la industria.

Resultados y discusión

Experimentalmente, se ha llevado a cabo reacciones en discontinuo con reactores de acero inoxidable SS316, en el que se ha puesto a reaccionar zinc metálico en polvo con CO₂ como una disolución de bicarbonato con un pH entre 8 y 9. Los reactores se han calentado dentro de una mufla. La muestra líquida obtenida después de la reacción se ha analizado por cromatografía HPLC con una columna Aminex HPX-87, una fase móvil de H₂SO₄ 0,005 M, un caudal de 0,6 ml por minuto, una temperatura de 60°C y un detector IR2414.

Como datos más destacados están el haber alcanzado conversiones del CO₂ por encima del 50% y selectividades hacia el ácido fórmico del 100%. Operando a 325°C un rendimiento en torno al 40% se alcanzó con un tiempo de reacción de 40 a 45 minutos. Se observa que la reacción es más rápida en los primeros minutos de reacción.

Con los datos obtenidos se ha construido una instalación para probar el proceso en continuo.

Conclusiones

La reducción hidrotermal del CO₂ usando zinc como metal reductor es una tecnología que ofrece buenos resultados y que aún resulta desconocida. Uno de los retos que se tiene para su implantación industrial es lograr pasar de un proceso en discontinuo a otro que sea semicontinuo o continuo. Su logro conllevaría una mejora en cuanto a eficiencia, y la posibilidad de implantarse industrialmente.

Agradecimientos

Este Proyecto ha sido financiado por MINECO a través de un Proyecto ENE2014-53459-R. DR-G agradece a la UVA por el contrato predoctoral. EPV agradece a la Junta de Castilla y León por su contrato posdoctoral. MDB agradece a MINECO por su contrato Ramón y Cajal.

Referencias

- [1] Jeffrey S. Seewald, [Mikhail Yu Zolotov](#), Thomas McCollom, 2005. Experimental investigation of single carbon compounds under hydrothermal conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (2006), 446-460.
- [2] Takahashi, H., et al. (2008). "Hydrothermal processing of metal based compounds and carbon dioxide for the synthesis of organic compounds." *Journal of Materials Science* 43(7): 2487-2491.
- [3] [Jin F](#), [Zeng X](#), [Liu J](#), [Jin Y](#), [Wang L](#), [Zhong H](#), [Yao G](#), [Huo Z](#), 2014. Highly efficient and autocatalytic H₂O dissociation for CO₂ reduction into formic acid with zinc. (2014) *Scientific Reports*, 4, art. no. 4503.

Reducción hidrotermal de CO₂ mediante derivados de biomasa

María Andérez Fernández¹, Eduardo Pérez Velilla², Ángel Martín Martínez¹, M^a Dolores Bermejo Roda¹

¹ Grupo de Procesos a Alta Presión. Departamento de Ingeniería Química y TMA. Universidad de Valladolid (Valladolid, España)

² Grupo de de investigación TERMOCAL, Termodinámica y Calibración. Universidad de Valladolid (Valladolid, España)

mariaanderezfernandez@gmail.com

Introducción

El dióxido de carbono (CO₂) es uno de los gases de efecto Invernadero más importantes, producido en su mayoría por la actividad antropogénica. Para reducir su impacto en el medio ambiente, se han propuesto diversas alternativas y tecnologías para su captura y almacenamiento.

La revalorización del CO₂ reduciéndolo a productos orgánicos como ácido fórmico o metanol es una de las alternativas más prometedoras. Estos compuestos pueden ser empleados como portadores de hidrógeno para la generación de electricidad en celdas de combustible. En la actualidad, el hidrógeno, H₂ se genera a partir de derivados de los combustibles fósiles, además de que su manejo conlleva ciertos riesgos de seguridad debido a su alta reactividad, lo que propicia un estudio para la utilización de una fuente de hidrógeno alternativa.

La biomasa lignocelulósica es una materia prima compuesta mayoritariamente por celulosa, hemicelulosa y lignina. Para poder disminuir la dependencia del ser humano de los combustibles fósiles, se han desarrollado diversos métodos para el fraccionamiento de dicha biomasa, así como su conversión en productos químicos de valor añadido [1, 2].

Agua a alta temperatura (HTW, debido a sus siglas en inglés *High Temperature Water*) es un disolvente ambientalmente benigno que posee propiedades excepcionales comparadas con las del agua a temperatura ambiente, como una mayor compresibilidad isoterma, mayor producto iónico, y menor constante dieléctrica, y es un medio muy eficaz para transformar la transformación de la biomasa lignocelulósica en compuestos de interés.

Algunos estudios previos han mostrado la posibilidad de reducir bicarbonato sódico (NaHCO₃, empleado como fuente de CO₂) a ácido fórmico en medio hidrotermal, obteniendo una alta conversión usando isopropanol y glicerina como fuentes de hidrógeno [3-6]. A pesar de obtener altos rendimientos a ácido fórmico, este método aún insuficientemente estudiado, pero prometedor debido que evitaría el uso de H₂ gaseoso, evitando así problemas operacionales y de seguridad, así como la posibilidad de una fácil integración del proceso en focos de producción de CO₂ mediante la captura de éste en disoluciones de NaOH, suministrándolo directamente al proceso sin necesidad de comprimir y purificar el CO₂.

En este trabajo, se ha probado la capacidad para reducir CO₂ en medio hidrotermal de algunos compuestos modelo derivados de la biomasa lignocelulósica, como por ejemplo alcoholes (isopropanol y glicerina), sacáridos (celobiosa y sacarosa) y derivados de la lignina (guayacol y vainillina).

Resultados y discusión

En este trabajo se ha estudiado la posibilidad de reducción de CO₂ a ácido fórmico, reaccionando en un reactor tipo *batch*, a 300°C y durante 180 minutos una disolución inicial 0.05M del compuesto orgánico de interés

(isopropanol, glicerina, celobiosa, sacarosa, guayacol o vainillina) y 0.5M de NaHCO₃ (ratio moles de compuesto orgánico/moles de CO₂ 1:10).

Todos los compuestos testados fueron capaces de reducir el CO₂ a ácido fórmico en medio hidrotermal. En el caso de los alcoholes C3 isopropanol y glicerina, se obtuvo un rendimiento a ácido fórmico (con respecto a la concentración inicial de compuesto orgánico) de 37.4% y 58.5%, respectivamente, valores que son ligeramente inferiores a los reportados en anteriores estudios [3, 4]. En el caso de la celobiosa, el rendimiento a ácido fórmico es 37.7%. Dicho resultado, comparado con el rendimiento a ácido fórmico de la sacarosa (76.8%), resulta interesante debido a la similitud de la estructura de dichos compuestos.

Los rendimientos a ácido fórmico partiendo de disoluciones de guayacol o vainillina son 24.9 y 46.6%, respectivamente. Estos resultados pueden considerarse inesperado, pues de acuerdo a los mecanismos de reacción propuestos [3, 4], el compuesto orgánico reduce CO₂ a través del grupo -OH y del grupo -H situado en posición a.

Conclusiones

En este trabajo, se ha logrado la reducción de NaHCO₃ a ácido fórmico mediante la conversión de compuestos modelo de biomasa lignocelulósica en medio hidrotermal, siendo la sacarosa el compuesto con el que se alcanza un mayor rendimiento a ácido fórmico.

Por tanto, este estudio muestra la posibilidad de combinar la reducción de CO₂ en medio hidrotermal con procesos de conversión de biomasa en productos químicos de valor añadido, promoviendo así la investigación en dirección a implementar dichos procesos a una escala industrial.

Agradecimientos

Este proyecto ha sido financiado por el MINECO a través del proyecto ENE2014-53459-R. EPV agradece a la Junta de Castilla y León por su contrato posdoctoral. MDB agradece al MINECO su contrato Ramón y Cajal. MAF agradece a Daniel Román y Fernando Burgoa por su apoyo y fructíferas discusiones

Referencias

- [1] JIN, F., ENOMOTO, H. Energy&EnvironmentalScience, Vol. 4, 2010, p. 382
- [2] CANTERO, D. A., ALVAREZ, A., BERMEJO, M. D., COCERO, M. J. Journal of Supercritical Fluids, Vol 98, 2015, p. 204
- [3] SHEN, Z., ZHANG, Y., JIN, F. Green Chemistry, Vol. 13, 2011, p. 820
- [4] SHEN, Z., ZHANG, Y., JIN, F. RSC Advances, Vol. 2, 2012, p. 797
- [5] SHEN, Z., GU, M., ZHANG, M., SANG, W., ZHOU, X., ZHANG, Y., JIN, F. RSC Advances, Vol.4, 2014, p. 15256
- [6] WANG, Y., WANG, F., LI, C., JIN, F. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 41, 2016, p.9128

Hidrogenación de dióxido de carbono mediante resonancia de plasmones

S. Muñoz¹, A. Navarrete, D. Fernández, L.M. Sanz-Moral, Á. Martín, M.J. Cocero

¹ Universidad de Valladolid, Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Grupo de Procesos a Alta Presión. Calle Doctor Mergelina S/N, 47011, Valladolid, España.

sergiomp@iq.uva.es

Introducción

Uno de los principales problemas del uso de energías renovables es su intermitencia, lo que obliga a la búsqueda de eficientes métodos de almacenamiento de esa energía para que esté disponible en cualquier momento. El uso de la energía solar para la síntesis de algunos productos como el metanol proporciona una oportunidad económica y una alternativa para transformar el CO₂ en combustibles limpios¹. La producción actual de metanol podría almacenar más de 60 toneladas de CO₂ al año.

En este trabajo, la activación catalítica plasmónica es propuesta como un nuevo método para llevar a cabo la hidrogenación del CO₂. La luz visible será usada para activar mediante resonancia de plasmones un catalizador de Cu/ZnO, que ya ha mostrado buenos resultados en la hidrogenación convencional de CO₂. El catalizador será impregnado en microreactores de vidrio para una eficiente transferencia de la energía, y aerogeles de sílice transparentes serán usados como soporte del catalizador debido a que combinan altas áreas superficiales con una buena transmisión de la luz. En los procesos fotocatalíticos, la mayoría de los catalizadores absorben una pequeña parte de la energía solar en la zona del ultravioleta o el visible, y esa es la razón de sus bajas eficiencias.

El fenómeno de resonancia de plasmones permite aumentar la extensión del espectro solar utilizado en el proceso fotocatalítico². Este fenómeno aparece en nanopartículas de algunos metales como el oro, la plata y el cobre, y genera una mayor cantidad de energía absorbida a longitudes de onda específicas que pueden ser ajustadas con el tamaño y forma de las nanopartículas.

Resultados y discusión

La síntesis del catalizador fue desarrollada produciendo primero nanorods de óxido de zinc, sobre los que se depositaron posteriormente las nanopartículas de cobre metálicas. Estudios previos han demostrado que este tipo de nanocomposites tienen una absorción de la luz variable, ya que el tamaño de las nanopartículas de cobre influye en la zona del visible en la que absorben la luz³. Por ello, cambiando el tamaño de partícula se puede diseñar un catalizador que aumente la luz absorbida gracias al efecto de la resonancia de plasmones.

Los nanocomposites fueron soportados después en aerogeles de sílice mediante síntesis directa, y secados con CO₂ supercrítico para crear la estructura mesoporosa. Un método simple ha sido desarrollado en esta investigación para facilitar la impregnación de los aerogeles en microreactores de 0,5 mm de diámetro interno. Con este método el aerogel que contiene al catalizador metálico es impregnado en las paredes del microreactor cuando es todavía líquido (hidrogel), y su envejecimiento y secado supercrítico son llevados a cabo directamente dentro de los microcanales. Se ha realizado una caracterización completa de los catalizadores sintetizados mediante técnicas como TEM, XRD, ICP y BET.

Para llevar a cabo la hidrogenación del CO₂ se ha diseñado y construido una planta experimental en la que los dos gases se mezclan en una proporción 3:1 (H₂:CO₂) y son calentados en un horno junto con el microreactor de vidrio. La luz visual es aportada por 36 LEDs que proporcionan una potencia nominal de 9780 W/m². El

sistema experimental permite un control preciso del caudal de entrada de los gases, de la presión y de la temperatura, para poder así estudiar su influencia en el proceso. Los gases de salida son analizados directamente en línea mediante cromatografía de gases.

Las primeras experiencias trabajando a bajas temperaturas (50 – 70°C) y a 20 bar mostraron buenos resultados, lográndose obtener velocidades de reacción de CO₂ similares a otros trabajos que operan a mayores temperaturas, siendo la velocidad media de reacción de 381 mmol / (gcat·min). El trabajo ha sido completado estudiando la influencia de las variables de reacción como la presión, la temperatura, la carga de catalizador y el flujo de entrada de los gases, con el fin de optimizar el proceso y maximizar la conversión de CO₂.

Conclusiones

Este trabajo presenta una nueva ruta para llevar a cabo la hidrogenación del dióxido de carbono mediante activación por resonancia de plasmones. El diseño de la planta se ha realizado para maximizar la luz absorbida por el catalizador y aumentar así la eficiencia del proceso e incrementar la conversión de CO₂. La prueba de concepto ha tenido buenos resultados, y la influencia de la temperatura y la presión se ha analizado. Otras variables del proceso deben ser también estudiadas para continuar optimizando el proceso, aunque los primeros resultados han demostrado que hay un gran potencial para usar este proceso en la transformación del dióxido de carbono.

Referencias

- [1] CENTI, G., PERATHONER, S. in Green Carbon Dioxide: Advances in CO₂ Utilization, eds. G. Centi and S. Perathoner, **2014** Vol. John Wiley & Sons.
- [2] LINIC, S., CHRISTOPHER, P., INGRAM, D. B. *Nat Mater*, **2011**, Vol. 10, p. 911-921.
- [3] TAN, Z. Y., YONG, D. W. Y., ZHANG, Z., LOW, H. Y., CHEN, L., CHIN, W. S. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2013**, Vol. 117, p. 10780-10787.



pteco₂
Plataforma Tecnológica Española del CO₂

SUSCHEM ES
Sustainable Chemistry

ICIQ
Institut Català d'Investigació Química

FOTOFUEL

idea
energía

feiQue
Instituto Tecnológico de Investigación y Desarrollo de la Energía

REPSOL



EXCELENCIA SEVERO OCHOA