

Aportando Valor al CO₂

17-18 Febrero 2015
IMDEA ENERGÍA - Móstoles



LIBRO DE RESÚMENES

Organizan:



Con la colaboración de:



Con el apoyo de:



Libro de resúmenes

Aportando Valor al CO₂

17-18 de febrero de 2015

Fundación IMDEA Energía, Móstoles (Madrid), España

Organizadores:

Plataforma Tecnológica Española del CO₂

Plataforma Tecnológica Española de Química Sostenible

Depósito legal: M-5187-2015

ISBN: 978-84-606-5925-9

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

Es un placer daros la bienvenida al primer encuentro de expertos en la utilización y la transformación del CO₂, organizado de manera conjunta entre la **Plataforma Tecnológica Española del CO₂ (PTECO2)** y la **Plataforma Tecnológica Española de Química Sostenible (SusChem-España)**, teniendo en cuenta las sinergias entre los grupos de trabajo “Usos del CO₂”, de la PTECO2, y “CO₂ como materia prima”, de SusChem-España. Este encuentro tiene un doble objetivo:

- ❖ Dar a conocer el potencial de la investigación llevada a cabo en nuestro país en los aspectos relacionados con el uso y la transformación de CO₂.
- ❖ Desarrollar un marco científico-tecnológico adecuado para fomentar la colaboración público-privada como germen del futuro desarrollo de las tecnologías relacionadas con procesos de utilización y transformación de CO₂.

Estas jornadas están dirigidas a todos los agentes del sistema ciencia-tecnología-empresa, y nacen con la ambición de ofrecer una visión global de los diferentes aspectos involucrados en las tecnologías de uso y transformación de CO₂, desde sus fundamentos hasta su aplicación en el mercado. Algunas de las temáticas sobre las que está centrado el encuentro son:

- ❖ Uso como fluido supercrítico
- ❖ Usos en agricultura y alimentación
- ❖ Tratamiento de aguas
- ❖ Síntesis de polímeros
- ❖ Procesos de hidrogenación de CO₂
- ❖ Reformado seco de hidrocarburos de cadena corta
- ❖ Transformación biotecnológica
- ❖ Conversión química (foto-, electro- y fotoelectro-)
- ❖ Evaluación ambiental, energética, económica y social
- ❖ Oportunidades de colaboración y financiación academia/empresa

El evento cuenta con ponencias de investigadores de reconocido prestigio en el campo de los usos y la transformación del CO₂, fomentando también la discusión a través de una sesión central de pósters y de un debate sobre oportunidades de financiación en programas tanto nacionales como europeos.

Comité organizador

Rosa Alonso, secretaria técnica de PTECO2.

Anne Chloe Devic, líder de grupo de trabajo “Conversión Química del CO₂” de SUSCHEM, REPSOL.

Víctor A. de la Peña O’Shea (coordinador científico del evento), miembro del grupo de trabajo “Usos del CO₂” de PTECO2, IMDEA Energía.

Cristina González, secretaria técnica de SUSCHEM-España.

Germán Penelas, co-líder del grupo de trabajo “Usos del CO₂” de PTECO2, REPSOL.

Patricia Ruiz, miembro del grupo de trabajo “Usos del CO₂” de PTECO2, MATGAS.

Lourdes Vega, líder del grupo de trabajo “Usos del CO₂” de PTECO2, Carburos Metálicos.

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. Está parcialmente financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) y aúna representantes de este ministerio, así como de los ministerios de Industria, Energía y Turismo (MINETUR) y Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (MAGRAMA).

El alcance 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 en nuestro país.

Más información en www.pteco2.es

Sobre SusChem-España



SusChem-ESPAÑA es la Plataforma Tecnológica Española de Química Sostenible, 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 en cooperación, intercambio de información y transferencia tecnológica para aportar soluciones a los Retos Sociales.

La utilización del CO₂ como materia prima puede ayudar a demostrar el potencial de la química como proveedor de soluciones a estos grandes retos, ya que este puede ser utilizado de muchas maneras: fuente renovable de energía, ingrediente para desarrollar nuevos productos químicos, combustibles y/o polímeros, etc. Por este motivo, en Mayo de 2014, SusChem-España puso en marcha su grupo de trabajo "CO₂ como materia prima".

Más información en www.suschem-es.org

Colaboran:



Programa

17 Feb 2015

08:45 Acreditación y Registro

09:30 Bienvenida

David P. Serrano, Director IMDEA Energía
F. Javier Alonso, Presidente de PTECO₂
Javier Brañas, Presidente de SusChem-España
Juan Ángel Botas Echevarría, Subdirector General de Investigación de la Comunidad de Madrid
M^a Ángeles Ferre, Subdirectora General de Colaboración Público-Privada del MINECO

10:00 Conferencia Plenaria

Una visión industrial del CO₂
José Luis Méndez, Director de Operaciones de Carburos Metálicos

10:40 Usos del CO₂: Materiales y Energía

Moderador David Serrano, Director IMDEA Energía
Uso del CO₂ contra el cambio climático: una visión escéptica
Juan Carlos Abanades, Profesor de Investigación del INCAR-CSIC
Usos del CO₂ en condiciones supercríticas para la preparación de materiales micro y nanoestructurados
Concepción Domingo, Investigadora Científica del ICMA-B-CSIC

11:20 PAUSA CAFÉ

12:00 Usos del CO₂: Alimentación y Aguas

Moderador Lourdes Vega, Directora de I+D de Carburos Metálicos
El CO₂ como alternativa para el control de plaga en productos alimentarios
Jordi Riudavets, Director de Entomología del IRTA
Ventajas de usar el CO₂ en la industria agroalimentaria
Sònia Guri, Technical Lead de MATGAS
CO₂ Supercrítico y su uso en la alimentación
Laura Gil, Directora Técnica de Solutex
CO₂ en aguas deportivas
Javier Lafuente, Catedrático de la UAB

13:30 POSTERS Y ALMUERZO

15:30 Conversión de CO₂ - Funcionalización

Moderador Anne Chloé Devic, Consultora de Investigación de REPSOL
CO₂ en síntesis y separación: poliuretanos sin isocianatos, poliglicérols y disolventes conmutables
José Ramón Ochoa, Investigador Principal Dpto de Biorrefinería de TECNALIA
Creating value from CO₂ and renewable feedstock: biopolymers synthesis
Arjan W. Kleij, Group Leader ICIQ
CO₂: una fuente de carbono renovable para la síntesis de polímeros
Juan Miguel Moreno, Director de Tecnología Química de REPSOL
Catalizadores para la fijación química de CO₂
Hermenegildo García, Catedrático de UPV-ITQ

16:50 PAUSA CAFÉ

17:15 Colaboración Público-Privada y Oportunidades de Financiación

Moderadora Patricia Ruiz, Research Associate de MATGAS
Oportunidades de financiación CDTI para proyectos innovadores del sector
Beatriz Torralba, Dpto de Salud, Bioeconomía, Clima y Recursos Naturales. Dirección de Promoción y Cooperación del CDTI
Oportunidades de financiación a nivel europeo: H2020 y SET-Plan
Guillermo Álvarez, Representante en el Comité de Programa Energía H2020 del CDTI

18:00 Conclusiones del primer día y fin de Jornada

18 Feb 2015

09:00 Bienvenida

09:05 Conferencia Plenaria

El CO₂ como fuente carbono renovable en la industria química y energética
José Luis García Fierro, Profesor de Investigación del ICP-CSIC

09:45 Conversión del CO₂

Moderador Víctor A. de la Peña O'Shea, Investigador Titular IMDEA Energía
Tecnologías de Plasma/Catálisis para la conversión del CO₂
Agustín R. González-Elise, Profesor de Investigación del ICMS-CSIC
Catalytic CO₂ hydrogenation
Carmen Claver, Directora Científica del CTQ-URV
Valorización de CO₂ con energía solar concentrada
Manuel Romero, Director Adjunto IMDEA Energía
Biorefinerías de CO₂
José Luis García, Profesor de Investigación del CIB

11:05 PÓSTERS Y PAUSA CAFÉ

12:00 Conversión del CO₂

Moderador Germán Penelas, Consultor de Investigación de REPSOL
Vías de valorización electroquímica de CO₂
Manuel Álvarez Guerra, Profesor Ayudante Doctor de la Universidad de Cantabria
Conversión de CO₂ a combustibles asistida por vía electroquímica en reactores de electrolitos sólidos
Esperanza Ruiz, Científica Titular del CIEMAT
Refinería Solar basada en fotoelectrocatalisis
Juan Ramón Morante, Director del Área de Materiales para la Energía del IREC
Producción de combustibles solares por fotosíntesis artificial: En busca del santo grial
Victor A. de la Peña O'Shea, Investigador Titular IMDEA Energía

13:20 Conclusiones del segundo día

13:40 Clausura

Rosa Alonso, Secretaria Técnica de PTECO2
Cristina González, Secretaria Técnica de SusChem-España

13:45 PÓSTERS Y ALMUERZO

Índice de ponencias

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Usos de CO₂ contra el cambio climático: una visión escéptica | 13 |
| Juan Carlos Abanades, Profesor de Investigación del INCAR-CSIC | |
| Usos del CO₂ en condiciones supercríticas para la preparación de materiales micro y nanoestructurados .. | 16 |
| Concepción Domingo, Investigadora Científica del ICMAB-CSIC | |
| El CO₂ como alternativa para el control de plagas en productos alimentarios | 19 |
| Jordi Riudavets, Director de Entomología del IRTA | |
| Ventajas de usar el CO₂ en la industria Agro-Alimentaria | 21 |
| Sonia Guri, Technical Lead de MATGAS | |
| CO₂ Supercrítico , y su uso en la alimentación | 23 |
| Laura Gil Puig, Directora Técnica de Solutex | |
| CO₂ en aguas deportivas | 26 |
| Javier Lafuente, Catedrático de la UAB | |
| CO₂ en síntesis y separación: poliuretanos sin isocianatos, poligliceroles y disolventes conmutables .. | 28 |
| José Ramón Ochoa-Gómez, Investigador Principal Dpto. de Biorrefinería de Tecalia | |
| Creating Value from CO₂ and Renewable Feed Stocks: Biopolymer Synthesis | 31 |
| Arjan W. Kleij, Group Leader de ICIQ | |
| CO₂: una fuente de Carbono Renovable para la síntesis de polímeros | 33 |
| Juan Miguel Moreno, Director de Tecnología Química de REPSOL | |
| Catalizadores para la fijación química de CO₂ | 34 |
| Hermenegildo García, Catedrático de UPV-ITQ | |
| El CO₂ como fuente carbono renovable en la industria química y energética | 37 |
| José Luis García Fierro, Profesor de Investigación del ICP-CSIC | |
| Tecnologías de plasma/catálisis para la reconversión de CO₂ | 40 |
| Agustín Rodríguez González-Elipe, Profesor de Investigación del ICMSE-CSIC | |
| Catalytic CO₂ Hydrogenation | 42 |
| Carmen Claver, Directora Científica del CTQ-URV | |
| Valorización de CO₂ con energía solar concentrada | 44 |
| Manuel Romero, Director Adjunto de IMDEA Energía | |
| Biorrefinerías de CO₂ | 47 |
| José Luis García, Profesor de Investigación del CIB-CSIC | |
| Vías de valorización electroquímica de CO₂ | 49 |
| Manuel Álvarez-Guerra, Profesor Ayudante Doctor de la Universidad de Cantabria | |
| Conversión de CO₂ a combustibles asistida por vía electroquímica en reactores de electrolito sólido .. | 52 |
| Esperanza Ruiz, Científico Titular del CIEMAT | |
| Refinería solar basada en fotoelectrocatalisis | 55 |
| Juan Ramón Morante, Director del Área de Materiales para la Energía del IREC. | |
| Producción de combustibles solares por fotosíntesis artificial: En busca del santo grial | 58 |
| Víctor A. de la Peña O'Shea, Investigador Titular IMDEA Energía | |

Índice de pósters

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Aplicación de atmósferas modificadas con alto contenido de CO ₂ y biopolímeros para la conservación de cerezas | 63 |
| 2. Unique catalytic properties of atomic quantum clusters and its potential for CO ₂ reduction | 64 |
| 3. Influencia de impurezas en la captura de CO ₂ en un material zeolítico | 66 |
| 4. Evaluación de materiales para aplicación en captura de CO ₂ | 68 |
| 5. Proyecto SOST-CO ₂ : Aportando Nuevas Utilizaciones Industriales Sostenibles del CO ₂ | 70 |
| 6. Modelización de procesos con CO ₂ supercrítico mediante el uso de ecuaciones moleculares con tratamiento para la región crítica | 72 |
| 7. Obtención de uretanos mediante derivados de CO ₂ | 74 |
| 8. Fotosíntesis artificial: Fotoelectroreducción solar de CO ₂ para la producción de combustibles | 76 |
| 9. Empleo de dióxido de carbono supercrítico (sc-CO ₂) para la eliminación de sustancias químicas peligrosas presentes en envases de polietileno, durante su proceso de reciclado | 78 |
| 10. Bioresinas y Productos Químicos de alto valor añadido, producidos por biorrefinería de algas a partir de CO ₂ procedente de emisiones industriales (<i>BISIGODOS FP7 EU project</i>) | 80 |
| 11. Preparación de nanomateriales en CO ₂ supercrítico con aplicaciones en catálisis, captura de carbono y farmacología | 82 |
| 12. High temperature solid oxide electrolyzer for co-electrolysis of steam and CO ₂ for syngas production | 84 |
| 13. Superficies de Carburo de Molibdeno: Activación y Ruptura de la Molécula de CO ₂ | 85 |
| 14. Towards artificial leaves: photo-electrocatalytic conversion of CO ₂ into methanol | 87 |
| 15. A Tandem 3-CR Approach for the Synthesis of Highly Functional Carbamates from Carbon Dioxide | 89 |
| 16. Carbon Dioxide as a Protecting Group: Access to Cyclic Cis-Diol Scaffolds | 91 |
| 17. Copolimerización de Óxido de Limoneno y CO ₂ | 92 |
| 18. RED TEMÁTICA: Valorización Química Sostenible de Dióxido de Carbono | 93 |
| 19. Síntesis de adhesivos de poliuretano basados en CO ₂ como materia prima | 94 |
| 20. Valorización de CO ₂ por vía electroquímica utilizando electrodos de Sn para la obtención de formiato | 96 |
| 21. Conversión electroquímica de dióxido de carbono a metanol en continuo sobre mezclas de Cu ₂ O/ZnO depositadas en soportes de carbono | 97 |
| 22. Conversión de CO ₂ mediante reducción electroquímica usando catalizadores metálicos soportados en materiales de carbono | 100 |
| 23. A multiscale research strategy to develop CO ₂ capture process based on ionic liquids | 102 |
| 24. Effect of Mn loading onto MnFeO nanocomposites for the CO ₂ hydrogenation reaction | 103 |
| 25. Nanoaleaciones Au-Cu soportadas en TiO ₂ como fotocatalizadores para la reducción de CO ₂ con agua usando luz solar simulada | 105 |
| 26. Valoración de CO ₂ mediante la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua | 107 |
| 27. Estudio de perovskitas basadas en La-Sr-Fe y Ba-Sr-Mn para la disociación termoquímica de CO ₂ | 108 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 28. Reciclado de residuos con CO₂ supercrítico: Recuperación de aceite de freír y polvo de neumáticos..... | 110 |
| 29. Proyección de la aplicación industrial de las tecnologías con CO₂ supercrítico | 112 |
| 30. Conversión de CO₂ a hidrocarburos en electrolizadores de alta temperatura basados en cerámicas protónicas (ELECTRA)..... | 114 |
| 31. CO₂ como fluido de trabajo en centrales solares termoelectricas..... | 116 |
| 32. Análisis de sistemas energéticos con captura de CO₂..... | 117 |
| 33. Investigaciones con CO₂ del Laboratorio de Propiedades Termofísicas de la Universidad de Santiago de Compostela | 119 |
| 34. Hacia la optimización de la producción de combustibles solares mediante la reducción fotocatalítica de CO₂..... | 121 |
| 35. Beneficios ambientales de la utilización de CO₂ para la neutralización del pH en piscinas..... | 123 |
| 36. Catalizadores derivados de hidrotalcita útiles para la valorización de CO₂..... | 125 |
| 37. Mecanismos de transferencia de carga en materiales Ag/TiO₂ y su influencia en el proceso de fotorreducción de CO₂ | 127 |
| 38. FOTOFUEL: Red de Excelencia para Abordar los Nuevos Desafíos en la Producción de Combustibles Solares | 129 |



Ponencias

Usos de CO₂ contra el cambio climático: una visión escéptica

Juan Carlos Abanades

INCAR-CSIC, Instituto Nacional del Carbón. Francisco Pintado Fe 19, Oviedo, España.

abanades@incar.csic.es



Juan Carlos Abanades. Co-autor del Capítulo de Usos de CO₂ del Informe Especial del IPCC sobre Captura y Almacenamiento de CO₂. Co-autor y coordinador (CLA) del capítulo de Captura de CO₂ del mismo Informe. Editor Asociado para Captura de CO₂ en la revista "International Journal of Greenhouse Gas Control".

Licenciado en Ciencias Química (1987) y Doctor en el Programa de Ingeniería Química de la Universidad de Zaragoza (1991), con premio extraordinario de doctorado. Coautor de más de 100 publicaciones en revistas internacionales (h=32), incluyendo algunas de las más citadas en el campo de la captura de CO₂. Co-autor de 6 patentes internacionales en el campo de la captura de CO₂ con CaO. Miembro del grupo de Sherpas del SET Plan de la UE (2008-2010), de la EII de CCS (2010-2014), y del Comité de Energía del 7º Programa Marco. Profesor de Investigación del CSIC.

Introducción

Existe un potente mercado global de CO₂, que produce y consume más de 230 Mt CO₂/año [1] en una variedad de aplicaciones y escalas. La capacidad de la Industria Química para sostener este gran mercado de usos de CO₂ es la demostración perfecta de que las tecnologías de separación y purificación de gases como el CO₂, desde una diversidad de fuentes, y virtualmente a cualquier pureza, son hoy tecnologías maduras. Las tecnologías más maduras de "captura de CO₂" son en realidad procesos de separación que se llevan a cabo de forma rutinaria desde hace décadas, por grandes empresas comercializadoras de gases, por la industria de extracción del gas y del petróleo, de refino o de fertilizantes. Por supuesto, siempre con margen para una mayor eficiencia, menor coste y menor huella medioambiental a través de la I+D.

El primer objetivo de esta ponencia es introducir el estado del arte de las tecnologías de captura de CO₂. El segundo objetivo es reiterar las condiciones de contorno para que los usos de CO₂ tengan un impacto relevante para la mitigación de cambio climático, discutiendo las razones para mantener un profundo escepticismo respecto a la capacidad real de aquellas opciones que prometen contribuir de forma significativa a la reducción de emisiones de CO₂ a través del uso de CO₂.

Aspectos más relevantes de la temática

Los usos industriales de CO₂ son a día de hoy el sostén económico de las todas tecnologías de "Captura de CO₂". Es decir, las tecnologías de captura CO₂ existen hoy porque existe una demanda de separación de CO₂ a gran escala: como reactivo en la producción de fertilizantes (urea: 120 Mt CO₂/año), como fluido adecuado para operaciones de recuperación asistida de petróleo (EOR, 50 Mt CO₂/año), como subproducto en la obtención de hidrógeno (de uso creciente en refinerías), como subproducto en procesos de concentración y purificación de gas natural, como gas inerte, disolvente o reactivo en una

gran variedad de usos que se repasarán en estas jornadas. Ninguno de estos usos (o una fracción muy pequeña, <0.1%) supone una reducción neta de emisiones de CO₂ a la atmósfera, excepto el de recuperación asistida del petróleo (EOR), que puede considerarse una forma de almacenamiento geológico permanente (al menos para el carbono neto almacenado durante la explotación del yacimiento).

El último Informe de Evaluación del IPCC (2014) [2] ha confirmado la necesidad de reducir emisiones de CO₂ en un 80-90% en las próximas 3 décadas. Esto significa dejar de emitir en promedio unos 30000 Mt CO₂/año antes del 2050. Además, las reservas de carbono explotables son tres veces superiores a los 1100 GtCO₂ que pueden emitirse de aquí al 2050 para tener una probabilidad del 50% de no pasar de 2°C al final del siglo [3]. Pero es muy improbable que abandonemos estas reservas en el subsuelo, porque las reservas de carbono fósil tienen un valor comercial enorme (las grandes empresas energéticas y países dueños de estas reservas suelen tener calificación crediticia AAA), por lo que su no utilización generaría una burbuja financiera sin precedentes [4]. Por tanto, a pesar del escepticismo de muchos, y con todos los riesgos e incertidumbres que conllevará su despliegue masivo, las tecnologías de captura de CO₂ y posterior almacenamiento geológico permanente de CO₂, están llamadas a ser herramientas clave para la mitigación de cambio climático.

La comparación de los objetivos de mitigación de cambio climático anteriores, frente a las cifras anuales de uso de CO₂ y su nula contribución actual a la reducción de emisiones de CO₂, es ya reveladora. Esta situación podría cambiar en el futuro sólo si se encuentra una forma barata y masiva de transformar la molécula de CO₂, aportando energía externa, en un producto estable o en un combustible.

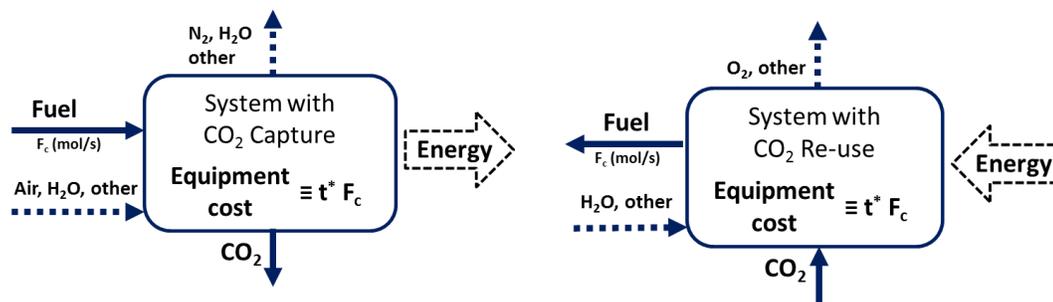


Figura 1. Esquema de un sistema de captura de CO₂ y de un sistema de re-uso de CO₂ para hacer combustibles.

La Figura 1 expresa de forma esquemática el balance global de materia y energía para un sistema de captura de CO₂ (izquierda) y para un sistema que hace uso de CO₂ con objeto de mitigar el cambio climático (prácticamente el proceso opuesto). La aplicación de las leyes de conservación a estas sencillas figuras revela el gran desafío, o imposibilidad práctica, de los usos de CO₂ como herramienta de mitigación de emisiones de CO₂ [5]:

Como ya indica la Figura 1 el uso masivo de CO₂ requiere de un suministro masivo de CO₂ y de un enorme flujo de Energía libre de carbono (renovable o nuclear). ¿Qué escenario energético futuro admite un uso masivo de combustibles fósiles para producir energía y CO₂ cuando ya se dispone de una energía libre de CO₂? ¿Por qué no usar la segunda y olvidarnos de la primera?

En caso de disponer de CO₂ y de una fuente de energía libre de carbono para el re-uso del CO₂ (por ejemplo, un exceso de energía renovable en escenarios de gran penetración de las renovables, o renovables en fuentes remotas) el debate es técnico y económico. ¿Pueden los procesos químicos de uso de CO₂ a gran escala funcionar en condiciones muy dinámicas y con bajos factores de utilización? ¿Puede

el re-uso de CO₂ competir con opciones que ofrecen también una solución al problema de la intermitencia de las renovables (almacenamiento de energía o de transmisión remota de dicha energía)?

La Figura de la derecha, sirve para definir el proceso de fotosíntesis. Teniendo en cuenta el carácter disperso de la energía solar y tomando como referencia el coste actual de la bioenergía (que puede ir además combinada con CCS). ¿Puede una fotosíntesis artificial competir en costes con la fotosíntesis natural?

Conclusiones

Los usos industriales de CO₂ son hoy un mercado maduro y creciente, que permite la existencia de tecnologías maduras de captura de CO₂, preparadas para su despliegue contra el cambio climático cuando se combinen con un almacenamiento geológico permanente del CO₂. La escala del desafío de mitigación de cambio climático (evitar la emisión de 100s a 1000s de gigatoneladas de CO₂ en los próximos 30 años), la necesidad de energía de calidad para transformar la molécula de CO₂, la incompatibilidad de escenarios de energía fósil (generadora del CO₂) con escenarios de gran penetración de fuentes de energía barata libres de carbono, la competencia de la fotosíntesis (biomasa como energía renovables y BECCS), y la competencia de la electricidad y el almacenamiento de energía, hacen extremadamente improbable que los usos de CO₂ acaben contribuyendo a la mitigación de cambio climático. La necesidad de incentivar el desarrollo y demostración de tecnologías de usos de CO₂ como procesos energéticamente más eficaces, más económicos, de menores emisiones de contaminantes (sustituyendo a otros productos químicos nocivos) etc. no debería confundirse con la necesidad de mitigar emisiones de CO₂ contra el cambio climático [5].

Referencias

- [1] M. E. Boot-Handford et al., *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 130
- [2] IPCC AR 2014, WG3 Mitigation of Climate Change (<http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg3/>)
- [3] C. McGlade & P. Ekins, *Nature* **2015**, 517.
- [4] <http://www.carbontracker.org/>
- [5] IPCC SR CCS 2005, Mazzoti et al., Ch 7: Mineral carbonation and industrial uses of carbon dioxide (https://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srccs/srccs_chapter7.pdf)

Usos del CO₂ en condiciones supercríticas para la preparación de materiales micro y nanoestructurados

Concepción Domingo

Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (CSIC), Campus UAB s/n, 08193 Bellaterra, España
conchi@icmab.es



La **Dra. Domingo** ha focalizado sus objetivos científicos en la síntesis, caracterización y desarrollo de sistemas micro y nanoparticulados y en la preparación de materiales compuestos utilizando medios supercríticos. En la actualidad, la Dra. Domingo dirige un Grupo de Investigación Emergente dentro del ICMAB denominado "Supercritical fluids and functional materials", que ha sido financiado por la Generalitat de Catalunya con el proyecto NASSOS (2014SGR377). La consecución de dos proyectos europeos, Suprophar G1RD-CT-00164 y SurfaceT NMP2-013-CT-524, junto con la financiación obtenida en diversos proyectos del Plan Nacional MAT 2000-2012 and CTQ 2008 y los diversos acuerdos de investigación establecidos con MATGAS 2000 IEA / Carburos Metálicos SA, incluyendo la participación en el CENIT 2008-1027 SOST-CO₂, han permitido al Grupo el equipamiento de un laboratorio de alta presión en el Dept. de Estado Sólido (ICMAB). La Dra. Domingo tiene más de 100 artículos publicados en revistas SCI (H=20) relacionados con la tecnología de fluidos supercríticos para la preparación de nanomateriales, encapsulación y funcionalización.

Introducción

El dióxido de carbono es un gas fácilmente comprensible hasta condiciones supercríticas (scCO₂). En estas condiciones, el fluido posee una combinación única de baja viscosidad, similar a la de un gas, y alta densidad, similar a la de un líquido (Fig. 1). Su temperatura y presión críticas son relativamente bajas (73.7 bar y 31 °C) lo que permite el procesamiento de materiales en condiciones suaves, mientras que la baja tensión superficial de los fluidos en condiciones supercríticas junto con su alta difusividad permite una penetración excepcionalmente eficaz en materiales porosos [1,2]. El aumento de la conciencia ambiental ha dado lugar a restricciones sobre los disolventes utilizados anteriormente, que ahora son reconocidos como tóxicos. Mediante el uso de CO₂ comprimido se puede evitar el uso de disolventes tradicionales, incluyendo productos químicos peligrosos y valiosos recursos hídricos. A diferencia de otros disolventes, el CO₂ se puede reciclar fácilmente. También a diferencia de otros disolventes, el CO₂ no deja residuos después del procesamiento ya que se elimina como un gas. No es inflamable ni tóxico y, además, es barato. La tecnología supercrítica utiliza CO₂ que ha sido capturado como un subproducto de otros procesos industriales y el fluido se recicla al final del proceso.

Así, cada vez más industrias están reconociendo el uso de scCO₂ como método eficiente para el desarrollo de tecnologías verdes altamente prometedoras. El uso de scCO₂ ha pasado, en los últimos veinticinco años, de una curiosidad de laboratorio a una realidad comercial, con aplicaciones no sólo en productos de alto valor añadido, como los farmacéuticos, nutracéuticos y aditivos alimentarios, sino también en el procesado de materias primas como en las industrias textiles y del cemento [1,2]. La

optimización de los equipos de alta presión utilizados juega un papel muy importante en el diseño del proceso final. Los aspectos más relevantes tratados en esta ponencia están relacionados con algunas de las aplicaciones más importantes de este fluido.

Aspectos más relevantes de la temática

La industria química requiere actualmente una drástica intensificación en la eficiencia de sus procesos para hacer frente a retos tales como el aumento de los precios de la energía y la creciente conciencia en cuestiones ambientales desarrollada por la sociedad, incluyendo la necesidad de adoptar medidas para reducir las emisiones de CO₂. Específicamente, en industrias generadoras de CO₂ por la quema de combustibles fósiles, la separación del CO₂ de otros gases ligeros producidos se debe llevar a cabo mediante la captura. Para ello, se ha propuesto el uso de diversos absorbentes y adsorbentes sólidos, como las zeolitas, el carbón activo, el óxido de calcio, las hidrotalcitas y las aminas soportadas. La temática que se desarrolla en esta ponencia examina el uso concurrente de tecnología basada en CO₂ supercrítico para la intensificación de diferentes procesos de captura mediante la mejora de los materiales de partida. Principalmente, se describirán los procesos de carbonatación de óxidos de calcio [3] y la deposición de aminas en adsorbentes porosas [4]. Previamente, se desplegará una pequeña introducción a la tecnología supercrítica, sus principales características, desarrollos de laboratorio y aplicaciones industriales [1,2]. La extracción de productos naturales -como la cafeína del café para obtener el descafeinado o producir alimentos sin colesterol-, la limpieza y protección de superficies contaminadas con pesticidas u otros tipos de sustancias y la obtención de compuestos más pequeños y más fácilmente asimilables por el cuerpo que los obtenidos por los métodos tradicionales, son algunos de los procesos en los que se emplea esta tecnología.

Procesos de carbonatación [3]: el objetivo es aumentar la eficiencia y la cinética del proceso de carbonatación mediante la precipitación de materiales más eficientes, lo que se consigue con el uso conjunto de ultrasonidos y CO₂ supercrítico. El carbonato de calcio precipitado (CCP) que se obtiene por el proceso de carbonatación, se utiliza en muy diversos campos que van desde la industria del papel o la pintura hasta los biomateriales. La demanda mundial de CCP es de aprox. 10⁷-10⁸ toneladas. El CCP se produce convencionalmente a través de la ruta de carbonatación gas(CO₂)-sólido(Ca(OH)₂)-líquido(H₂O) burbujeando CO₂ gas, aunque este proceso es lento y con bajo rendimiento. El método desarrollado con ultrasonidos y fluidos supercríticos puede utilizarse para diseñar procesos continuos, ya que la cinética de carbonatación se acelera considerablemente con respecto al proceso industrial actual (de horas a minutos).

Método genérico de silanización supercrítica con aminosilanos en sustratos porosos utilizando CO₂ supercrítico como disolvente [4]: se ha analizado el proceso de impregnación con aminosilanos de sustratos porosos, tipo MCM-41 y diversos geles de sílice. El control de la formación de carbamatos en el proceso supercrítico es la clave para una eficiente impregnación con aminas.

Conclusiones

Actualmente, en el mercado mundial se ha promovido la investigación de nuevas tecnologías más respetuosas con el medio ambiente, que no representen ningún riesgo para la salud y garanticen una calidad superior de los productos. El procesado con fluidos comprimidos es una tecnología que coincide con estas exigencias. Fundamentalmente el scCO₂, se aplica eficientemente en procesos de extracción, precipitación e impregnación o funcionalización de superficies. En estos procesos el CO₂ comprimido puede usarse como disolvente o como reactivo, o ambos. La tecnología supercrítica se ha empleado para la preparación de materiales tan diversos como los farmacéuticos y los utilizados en la captura de CO₂.

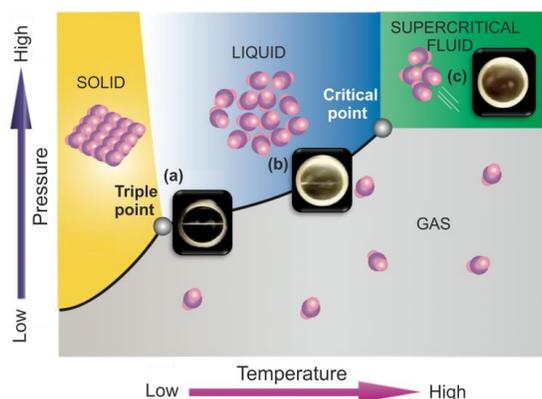


Figura 1. Representación esquemática del diagrama de fases de una sustancia pura mostrando los diferentes estados y las condiciones supercríticas. Las fotografías muestran la desaparición del menisco existente en el equilibrio líquido-gas (a, b) al alcanzar las condiciones supercríticas (c).

Referencias

- [1] M. Türk (Ed.), Particle Formation with Supercritical Fluids Challenges and Limitations, in: Supercritical Fluid Science and Technology **2014**, 6, 1-139.
- [2] C. Domingo, J. Saurina, *Anal. Chim. Acta* **2012**, 744, 8.
- [3] A.M. Lopez-Periago, R. Pacciani, L.F. Vega, C. Domingo, *Cryst. Growth Des.* **2011**, 11, 5324.
- [4] P. López-Aranguren, J. Fraile, L.F. Vega, C. Domingo, *J. Supercrit. Fluids* **2014**, 85, 68.

El CO₂ como alternativa para el control de plagas en productos alimentarios

Jordi Riudavets

IRTA. Ctra Cabrils km 2, 08348 Cabrils, Barcelona, España.

jordi.riudavets@irta.es



Jordi Riudavets. Entomólogo con experiencia en investigación, desarrollo, innovación y transferencia de programas de Control Integrado de Plagas. Con dedicación especial al estudio de métodos de muestreo de plagas, la cría de insectos, el control biológico y las atmósferas modificadas como alternativas al uso del bromuro de metilo para el control de plagas de almacén en productos alimentarios. Autor de 110 artículos científicos y de divulgación, con 31 publicaciones en revistas SCI de alto impacto. Miembro de la junta directiva de la Sociedad Española de Entomología Aplicada, del comité Methyl Bromide Technical Options Committee (MBOC) del Programa para el Medioambiente de las Naciones Unidas, del comité permanente de la Controlled Atmospheres and Fumigation Organization (CAF), coordinador adjunto de la IOBC Working Group on Integrated Protection of Stored Products, y miembro del comité editorial del Journal of Stored Products Research.

Introducción

Existe una preocupación creciente por consumir alimentos de alta calidad en los que la presencia de residuos tóxicos de los plaguicidas que se utilizan para el control de plagas no suponga un riesgo sobre la salud de los consumidores o tengan un impacto negativo sobre el medio ambiente. La puesta en práctica de programas de Manejo Integrado de Plagas (MIP) constituye la mejor opción para abordar el control de plagas y al mismo tiempo satisfacer las demandas de productos de alta calidad por parte de los consumidores finales de los alimentos. El MIP se basa en la combinación de métodos de control que sean en su conjunto efectivos, económicos y respetuosos con el medioambiente, intentando evitar o minimizar el uso de plaguicidas convencionales. Las atmósferas modificadas (AM) a base de un contenido elevado de dióxido de carbono (CO₂) son un método de control efectivo para las plagas que afectan a las materias primas que utiliza la industria agroalimentaria, pero también para las plagas que afectan a los alimentos una vez ya elaborados. El CO₂ es una alternativa al uso del bromuro de metilo, un fumigante prohibido por los acuerdos del Protocolo de Montreal que regula las sustancias que afectan a la capa de ozono en la atmósfera.

Aspectos más relevantes de la temática

El CO₂ se puede aplicar en diferentes fases del proceso de almacenaje de las materias primas, y durante la elaboración y distribución de los alimentos. Por ejemplo, durante el proceso de envasado en los paquetes destinados al consumidor final, o durante el almacenado de los productos elaborados o semiprocesados a granel. Estas aplicaciones no solo son efectivas para eliminar la presencia de insectos y ácaros vivos en los alimentos sino que el tipo de bolsas que se utilizan para contener el gas sirven como barrera para prevenir una nueva infestación una vez el producto ya ha sido elaborado y envasado.

Conclusiones

Los tratamientos con CO₂ son efectivos para el control de plagas y tienen como ventaja que no dejan residuos tóxicos en los alimentos después del tratamiento, el CO₂ es una sustancia aceptada como aditivo alimentario que contribuye a la conservación del producto tratado y no es necesario respetar un plazo de seguridad entre el tratamiento y el consumo del alimento tratado.



Figura 1. Productos susceptibles de ser tratados con CO₂ para evitar las contaminaciones por plagas de insectos o ácaros.

Ventajas de usar el CO₂ en la industria Agro-Alimentaria

Sonia Guri

MATGAS 2000 AIE, Campus Universidad Autónoma de Barcelona, Bellaterra, España.

guribas@matgas.org



Sonia Guri. Doctora Ingeniera Agrónoma por la Universidad de Lleida. Especializada en la conservación de alimentos, principalmente en el uso de la tecnología del envasado atmósfera protectora y en la aplicación de gases en agricultura y tratamiento de aguas.

Ha trabajado en el IRTA (Institut de Recerca i Tecnologies Agroalimentàries – Generalitat de Catalunya) como Investigadora y Especialista en Transferencia de Tecnología (I+D+T) durante 10 años.

Desde octubre de 2005 ocupa el cargo de Technical Lead de Proyectos de Agroalimentación y Tratamiento de Aguas en el Departamento de Investigación y Desarrollo de la empresa Carburos Metálicos-Grupo Air Products; y, desde 2012, a nivel global para el Grupo Air Products, realizando su actividad en las instalaciones que la compañía tiene en MATGAS (Centro de Investigación) en el Campus de la Universidad Autónoma de Barcelona.

Introducción

Con las tecnologías y usos actuales del CO₂ es indudable que su captura y almacenamiento serán necesarios independientemente de la cantidad que finalmente la industria utilice.

El desarrollo sostenible plantea la investigación de nuevos usos a gran escala como alternativa o complemento al almacenamiento geológico. De esta forma el CO₂ pasaría de ser un residuo de determinados procesos a ser un recurso, confiriéndole un valor añadido.

Dentro de estos usos del CO₂ se encuentra el que los vegetales pueden hacer, ya sea jugando un papel directo y activo, como de forma pasiva. En el primer caso situaríamos la fijación del CO₂ por parte de las plantas superiores y microorganismos fotosintéticos, proceso mediante el que estos organismos convierten la energía luminosa del Sol en energía química en forma de azúcares. En el segundo caso podríamos incluir todos aquellos usos en los que los vegetales y otros alimentos se ven involucrados de forma indirecta o pasiva como podría ser la conservación de los mismos una vez cosechados o procesados.

Aspectos más relevantes de la temática

El enriquecimiento carbónico o fertilización carbónica en los invernaderos agrícolas consiste en aumentar el nivel ambiental de CO₂ hasta 700-900 μmol·mol⁻¹ (dependiendo del cultivo y condiciones ambientales) con el fin de mejorar la capacidad fotosintética de las plantas y su productividad. En el interior de un invernadero la concentración de CO₂ puede disminuir por debajo del nivel atmosférico cuando el consumo de CO₂ por parte de la fotosíntesis es mayor que el CO₂ que puede entrar desde el exterior a través de la ventilación del invernadero. Por este motivo es importante poder mantener, al menos, el nivel exterior de CO₂ en determinados momentos del día para tener un buen manejo del cultivo y una buena eficiencia del sistema productivo. Para ello se requieren estrategias de

enriquecimiento especiales que permitan llegar a un equilibrio entre el consumo de CO₂ y el incremento de producción.

El Envasado en Atmósfera Protectora (EAP) es una técnica que permite ampliar la vida útil de los productos frescos colocándolos en el interior de un envase permeable o impermeable, en donde el aire circundante ha sido reemplazado por una mezcla de gases adecuada. Actualmente, las preferencias crecientes de los consumidores por productos frescos, mínimamente procesados, limitando a su vez el uso de aditivos y unido a una mayor comodidad para su uso, han dado lugar a un crecimiento importante en el sector de la distribución al por menor de productos refrigerados. Por este motivo, en los últimos años se ha producido un rápido crecimiento en el desarrollo del envasado de estos productos en atmósfera protectora. El deterioro de los alimentos puede originarse por diversas causas: acción de enzimas presentes en los tejidos vegetales y animales, reacciones químicas (oxidación, pardeamiento no enzimático), proliferación y acción de microorganismos. El envasado en atmósfera protectora puede actuar sobre alguno/s de estos parámetros con la finalidad de alargar la vida útil del alimento.

Conclusiones

El enriquecimiento carbónico ambiental en los invernaderos y la utilización de la atmósfera protectora para la conservación de los alimentos son dos opciones sostenibles para el uso del CO₂. En el primer caso la tecnología permite incrementar la productividad y calidad de los cultivos agrícolas y en el segundo prolongar la vida útil sensorial y microbiológica de los alimentos.



Figura 1. Ejemplo de productos envasados en atmósfera protectora con CO₂ con el fin de mejorar su conservación.

CO₂ Supercrítico y su uso en la alimentación

Laura Gil Puig

Solutex GC, S.L. P.I. El Zafranar, parcela 22. Mallén, Zaragoza, España.

lgil@solutex.es



Laura Gil Puig. Licenciada en Química por la Universidad de Zaragoza. Tesis doctoral en propiedades volumétricas, así como determinación de puntos críticos de fluidos puros y mezclas a alta presión. Estudio experimental, modelización y estudio de las interacciones moleculares en esas condiciones. La Dra. Laura Gil comenzó su carrera en Solutex en 2005 en el departamento de I+D, enmarcando sus investigaciones en el campo de aromas y fragancias para aplicaciones alimentarias y cosméticas a partir de matrices naturales, utilizando técnicas de extracción y concentración con dióxido de carbono supercrítico.

Desde 2008 a 2012 se encargó de labores de Dirección de Fábrica, siendo la responsable de la puesta en marcha industrial de la planta productiva de Solutex Mallén. Ostenta desde 2012 el cargo de Directora Técnica, responsabilizándose de todos los procesos de innovación de la compañía, incluido diseño de procesos y productos.

La Dra. Laura Gil ha asistido y participado en numerosos cursos y conferencias en sistemas de gestión medioambiental, auditorías internas de la reglamentación ISO, gestión de residuos tóxicos peligrosos, fluidos presurizados, fluidos supercríticos, tecnología de procesos de alta presión, ingeniería química, etc.

Introducción

Un fluido en estado supercrítico es aquel que se encuentra en unas condiciones de temperatura y presión por encima de las correspondientes a su punto crítico. Por su parte, el punto crítico de un fluido puro o de una mezcla marca el último punto de equilibrio líquido-vapor de este o aquella. Es el último punto de coexistencia de las fases líquida y vapor en equilibrio y en ese punto las densidades de la fase líquida y vapor se hacen idénticas.

Los fluidos supercríticos presentan unas características propiedades físico-químicas:

- Densidad típica de los líquidos, y por tanto su característico poder de disolución.
- Alta compresibilidad, por lo que su densidad puede variar bruscamente con pequeños cambios en la temperatura y en la presión.
- Baja viscosidad, que hace que los fluidos supercríticos tengan propiedades de flujo muy favorables, similares a las de los gases.
- Valores pequeños de tensión superficial, por lo que los fluidos supercríticos son muy penetrables, incluso en sólidos de poca porosidad, similares a las de los gases.
- Alto coeficiente de difusión, lo que les confiere una baja resistencia a la transferencia de materia, similar a la de los gases en condiciones ordinarias, de nuevo similares a las de los gases.
- Su capacidad disolvente y su selectividad pueden verse modificadas por la adicción de un componente llamado modificador o *entrainer*. Se trata de una sustancia que añadida al fluido

supercrítico, generalmente en poca cantidad, puede aumentar su capacidad disolvente y variar la dependencia de la solubilidad con la temperatura y la presión.

Esto hace que los fluidos supercríticos en general sean unos muy buenos agentes disolventes en procesos de extracción y purificación.

Cualquier compuesto químico presenta un punto crítico, a unas determinadas condiciones de temperatura y presión, y por tanto, cualquier compuesto químico o mezcla bi o multicomponente presenta propiedades de fluido supercrítico.

Ahora bien, las condiciones termodinámicas a las cuales se observa este cambio de fase, así como la toxicidad, peligrosidad del uso de cada uno de ellos influye en la capacidad de explotarlos como disolventes en procesos industriales, sobre todo si hablamos del procesado de productos que se introducirán en el canal de la alimentación humana o nutrición animal.

De todos los compuestos, el más ampliamente utilizado en los procesos supercríticos es el dióxido de carbono. Los beneficios de usar el sc-CO₂ como un medio de reacción “verde” para procesos y reacciones químicas está motivado por diferentes aspectos: La poca toxicidad del CO₂, su nula inflamabilidad, su bajo coste, sus condiciones críticas fácilmente alcanzables ($P_c = 7.383$ MPa; $T_c = 304.21$ K) y su plasticidad (asegura una rápida transferencia de masa) hacen de él un buen sustituto de los disolventes orgánicos habituales.

Aspectos más relevantes de la temática

Aunque las aplicaciones más extendidas hasta la fecha, en el uso del CO₂ supercrítico, es el que cubre procesos de extracción y destilación de productos alimentarios, en los últimos años, sobre todo derivado del impacto medioambiental que una valorización del CO₂ (residuo) emitido a la atmosfera en los procesos industriales, la ciencia y tecnología asociada a procesos industriales utilizando CO₂ supercrítico se ha diversificado.

Sus aplicaciones industriales más importantes son: obtención de extractos herbales a partir de plantas aromáticas, de extractos de especias para colorantes alimentarios, aceites esenciales, etc.; el fraccionamiento de bebidas para desalcoholización, la mejora de propiedades de alimentos (desengrasado de alimentos, extracción de colesterol de carnes, lácteos...), la descafeinización del café, la recuperación de la nicotina del tabaco, la obtención de principios activos, operaciones de desinfección, impregnación, microencapsulación, el fraccionamiento de productos pesados del petróleo, la descontaminación de aguas residuales, el desengrasado de pieles, etc.

También se emplea el dióxido de carbono en estado supercrítico como medio de reacción en reacciones catalíticas. Un ejemplo de ello es la esterificación/ reesterificación de ácidos grasos, así como la oxidación de colesterol.

Un tema de gran importancia en la actualidad, como se ha dicho anteriormente, es la reducción de emisiones de CO₂ a la atmósfera; a este respecto hay que indicar que el CO₂ utilizado en los procesos descritos anteriormente, o es consumido como reactivo, o es reciclado, por lo que estas aplicaciones podrían no suponer un incremento en el cómputo de Gases de Efecto Invernadero e incluso, en algunos casos, una forma de reducirlo. Sin embargo, la tecnología que en mayor medida va a contribuir a su reducción es la Captura, Transporte y Almacenamiento de CO₂, Tecnología CCS. De acuerdo con la International Energy Agency, la contribución de dicha tecnología a esta reducción en el año 2050 será del 20% mientras que la reducción producida por una mayor eficiencia energética se espera sea del 36% (horizon 2050). En la tecnología CCS, se captura el CO₂ antropogénico: gases liberados en los procesos de

los diferentes sectores industriales y agrícolas. Posteriormente, esta corriente de gases se procesará para eliminar ciertas impurezas y obtener un fluido muy rico en CO₂ (~ 85 - 99.5 % CO₂), que será transportado por la red de tuberías hasta lugares seguros de almacenamiento, en los que se inyectará y confinará en los depósitos naturales elegidos. Si tenemos en cuenta que el volumen que ocupa el CO₂ en condiciones supercríticas es aproximadamente 350 veces menor que el que ocupa en fase gas, las condiciones óptimas para su transporte y almacenamiento serán las del estado supercrítico.

Conclusiones

El CO₂ en estado supercrítico es un disolvente seguro y barato (está considerado como GRAS por la FDA) para procesos industriales, de nutrición y farmacia.

Se han puesto en marcha a nivel industrial procesos de extracción, concentración con dióxido de carbono en estado supercrítico lo que demuestra la viabilidad tanto técnica como económica de esta tecnología.

Referencias

[1] Laura Gil Puig, *Puesta en marcha de una instalación para la determinación de puntos críticos y propiedades volumétricas de mezclas a alta presión*, Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, 2013.

CO₂ en aguas deportivas

Javier Lafuente, Anton Gomà, María del Mar Baeza, Juan Antonio Baeza, Albert Guisasola

Departamento de Ingeniería Química, UAB, 08193 Bellaterra, España.

javier.lafuente@uab.es



Javier Lafuente. Catedrático de Ingeniería Química, Director del centro de transferencia tecnológica BIO-GLS. Ha realizado estancias en el Massachusetts Institute of Technology, en la Universidad de California y en Illinois Institute of Technology.

El grupo del Profesor Lafuente se ha especializado en el desarrollo de sistemas de tratamiento biológico de efluentes líquidos, sólidos y gaseosos. Es autor de 115 publicaciones en revistas indexadas con más de 2.000 citas.

En los últimos años se ha iniciado una nueva línea de investigación en la utilización del CO₂ para el ajuste del pH en instalaciones deportivas. Estudiando los efectos en la química del agua y el impacto sobre el medio ambiente y las personas.

El proyecto “Salut”, donde se estudian los efectos de la sustitución del CO₂ sobre el agua y el aire en dos instalaciones deportivas, ha recibido el premio Empresa y Deporte del Cluster Indecat.

Introducción

La desinfección del agua con productos derivados del cloro, principalmente hipoclorito sódico, es una práctica habitual en aguas de piscinas. El cloro y sus derivados tienen la ventaja de que son fácilmente manipulables y dan al agua el poder residual para la desinfección pero su gran desventaja son los subproductos que se generan, los llamados subproductos de desinfección (DBP) y dentro de estos grupos los trihalometanos (THM). Además, la adición de estos compuestos clorados para la desinfección acidifica el medio, lo que hace que se tenga que adicionar ácidos para mantener el pH alrededor del pH óptimo de 7,3.

El dióxido de carbono se utiliza raramente como reductor de pH en las piscinas. No obstante, ofrece dos ventajas interesantes. En primer lugar, su uso en lugar del ácido clorhídrico habitual evita el accidente característico y grave de la mezcla con el desinfectante que el ácido fuerte, que forma una nube de gas de cloro peligroso y, en segundo lugar, permite a la instalación actuar como sumidero de ese gas de efecto invernadero.

Este trabajo presenta la experiencia de usar el CO₂ como reductor de pH en piscinas reales, que muestra tres ventajas más: el consumo de cloro inferior, menor presencia de oxidantes en el aire sobre la lámina de agua, con su consecuente ventaja en la disminución de la broncoconstricción en los deportistas. Simultáneamente, se ha detectado una disminución en la formación de trihalometanos en el agua de la piscina. Las pruebas se han realizado durante 4 años en tres piscinas en el área de Barcelona, donde se intercambiaron consecutivamente, el sistema convencional basado en HCl y un sistema basado en CO₂.

Conclusiones

La utilización de CO₂ tiene como principales beneficios:

1. Eliminar el riesgo de mezcla accidental hipoclorito sódico + ácido clorhídrico.

2. Reducir la presencia de oxidantes en el ambiente más de un 50%, con lo que desaparece el olor a piscina.
3. Reducir la formación de THM en el agua.
4. Reducir el consumo de cloro desinfectante en un 25%.
5. Fijar unas 3Tm de CO₂ por 1.000m³ agua/año.
6. El tampón que supone el bicarbonato en el agua evita altibajos en la regulación del pH.

A pesar de tales beneficios, se trata de una tecnología poco implantada, por dos motivos, desconocimiento y, hasta ahora, un cierto encarecimiento respecto la solución convencional.

La tecnología de inyección del dióxido ha evolucionado de forma que actualmente el coste de esa solución es ya apenas ligeramente superior a la habitual de ácido clorhídrico. En los últimos campeonatos mundiales de la FINA se ha utilizado esta tecnología.

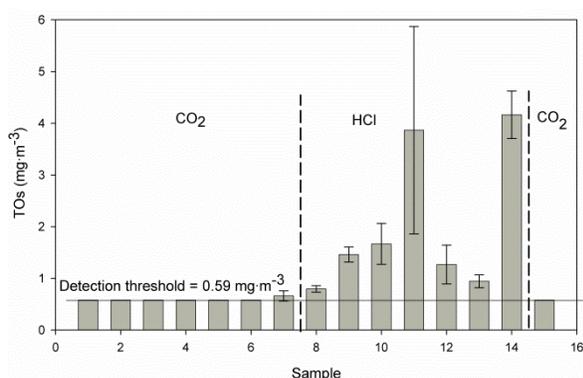


Figura 1. Oxidantes totales en el aire 10 cm por encima de la lámina de agua.

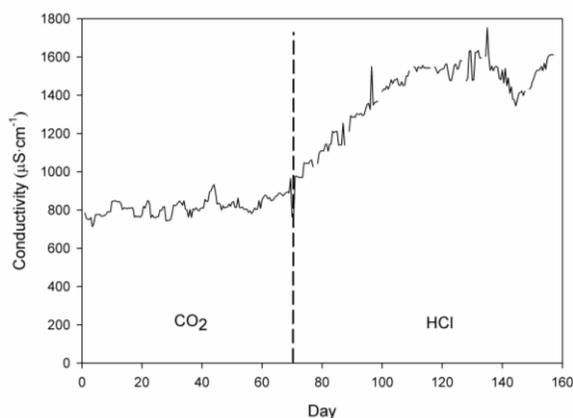


Figura 2. Evolución de la conductividad durante 70 días con CO₂ y 90 días con HCl como reductor de pH.

Referencias

- [1] A. Gomà, A. Guisasaola, C. Tayà, J.A. Baeza, M. Baeza, A. Bartrolí, J. Lafuente, J. Bartrolí, *Chemosphere* **2010**, 80, 428.
- [2] W.A. Weaver, J. Li, Y. Wen, J. Johnston, M.R. Blatchley, E.R. Blatchley, *Water Res.* **2009**, 43, 3308.

CO₂ en síntesis y separación: poliuretanos sin isocianatos, poligliceroles y disolventes conmutables

José R. Ochoa-Gómez, Olga Gómez-Jiménez-Aberasturi, Silvia Gil-Río, Belén Maestro-Madurga, Leire Lorenzo-Ibarreta, Soraya Prieto-Fernández

TECNALIA Research & Innovation, División de Energía y Medioambiente, Área de Biorrefinería y Valorización de CO₂, Parque Tecnológico de Álava, Leonardo Da Vinci, 11, 01510 Miñano, España.

jramon.ochoa@tecnalia.com



José Ramón Ochoa Gómez. Dr. en Ciencias Químicas, Diplomado en Ingeniería Ambiental, MBA. Ha trabajado en los Centros de I+D corporativos de varias empresas químicas españolas (CEPSA, ERT, ERCROS), como Profesor Titular de Ingeniería Química en las Universidades Carlos III y Alfonso X el Sabio de Madrid, consultor de procesos químicos y tecnologías medioambientales y auditor técnico de laboratorios de análisis químicos para ENAC (Entidad Nacional de Acreditación). Actualmente es investigador principal en TECNALIA, Departamento de Biorrefinería y Valorización de CO₂.

Ha publicado 1 libro (Electrosíntesis y Electrodiálisis), 77 artículos y es inventor de 21 patentes. Áreas de investigación: Síntesis de productos químicos derivados de biomasa, Polímeros, Electrosíntesis Orgánica y Procesos de Separación.

Introducción

La problemática asociada a las gigantescas emisiones de CO₂, su amplia disponibilidad, inocuidad y bajo precio han generado enorme interés en incrementar su uso en la industria química, provocando un incremento exponencial de publicaciones que exploran nuevas posibilidades para su valorización, dos de las cuales se presentan en esta ponencia. Una relacionada con su uso como reactivo para sintetizar carbonato de glicerol (GC), útil, por ejemplo, en la fabricación de poliuretanos sin usar isocianatos (NIPUs) y de poligliceroles; y otra relacionada con su uso en procesos de separación mediante la generación *in situ* de disolventes conmutables (“Switchable Solvents”).

Carbonato de glicerol

Compuesto derivado de glicerol extensamente investigado en los últimos 10 años tanto por sus propiedades físicas (no inflamable, soluble en agua, fácilmente biodegradable, no tóxico, muy baja velocidad de evaporación) como por su reactividad. Entre los diversos métodos de síntesis [1], Tecnalia ha desarrollado uno (Fig. 1) a partir de la monoclorohidrina del glicerol y CO₂ [2] usando trietilamina como disolvente de reacción, agente de captura-activación de CO₂ y agente secuestrante del HCl formado en la reacción para evitar la hidrólisis del GC. A 100°C y 25 bares (P_{CO₂}) se obtiene en 1 h un rendimiento de 90% usando una relación molar trietilamina/Glicerol alfa-mono-Clorohidrina de 1,5.

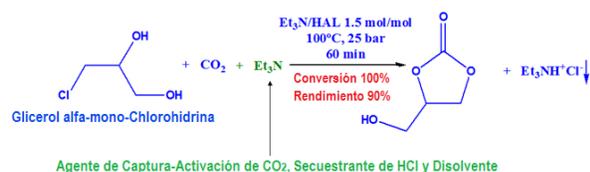


Figura 1. Síntesis de glicerol carbonato a partir de 3-Cloro-1,2-propanodiol y CO₂.

Por encima de 100°C, el rendimiento de GC disminuye drásticamente debido a su polimerización en medio básico. Este hecho es la base para la obtención de polígliceroles (Fig. 2) a partir de GC [3], de pesos moleculares entre 500 y 1500 g/mol, imposibles de obtener directamente a partir de glicerol. Estos polímeros son de interés como, por ejemplo, agentes reticulantes en la fabricación de poliuretanos y agentes humectantes.

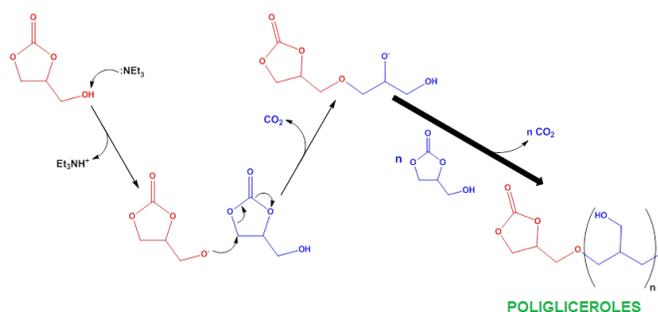


Figura 2. Síntesis de polígliceroles a partir de carbonato de glicerol.

Por otra parte, la reacción de GC con una diamina (Fig. 3) genera un intermedio **1** que por transesterificación con carbonato de dimetilo conduce a biciclocarbonatos **2** útiles para la fabricación de hidroxí-NIPUs por policondensación con diaminas. Los hidroxí-NIPUs [4] tienen propiedades mecánicas similares a las de los poliuretanos convencionales pero mejor resistencia química, menor permeabilidad y mayor estabilidad térmica, lo que los hace especialmente útiles en aplicaciones CASE (“coatings, adhesives, elastomers and seals”).

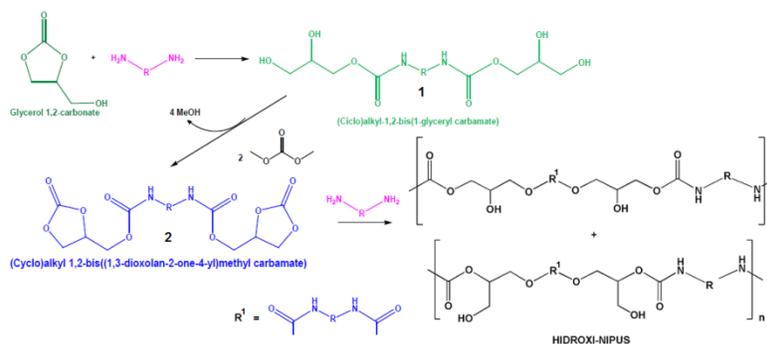


Figura 3. Síntesis de hidroxí-NIPUs a partir de carbonato de glicerol obtenido a su vez a partir de CO₂.

Disolventes conmutables

Son disolventes que se transforman de hidrófobos a hidrófilos reversiblemente, modificando por tanto drásticamente su fuerza iónica, mediante la adición o separación de CO₂. Su aplicación industrial en el aislamiento por extracción de moléculas orgánicas sin necesidad de usar una energéticamente costosa destilación o evaporación es muy prometedora a corto plazo. Un ejemplo lo constituye la extracción de aceite de soja que actualmente se realiza por lixiviación de las semillas de soja con hexano. Tras filtrar, el aceite de soja se obtiene separando el hexano por destilación. La alternativa [5] es utilizar N,N,N'-tributilpentanamidina, disolvente hidrófobo escasamente miscible con agua pero que se transforma en hidrófilo, completamente soluble en agua, cuando reacciona con CO₂ para dar el correspondiente bicarbonato. Esta propiedad permite extraer y aislar el aceite de semillas de soja de manera elegante según el procedimiento esquematizado en la Fig. 4 en el que todos los componentes implicados en el proceso se reciclan.

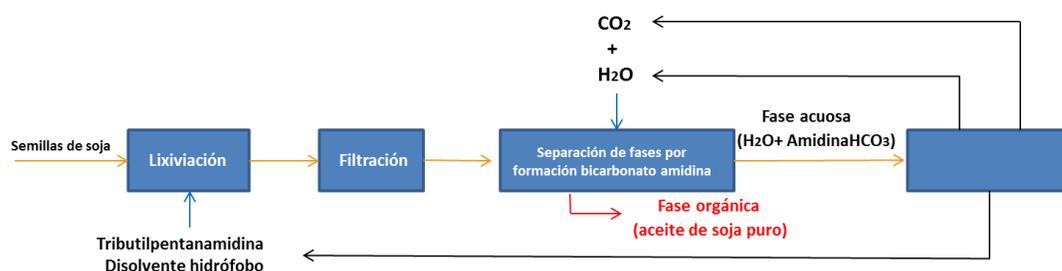


Figura 4. Extracción de aceite de soja usando un disolvente conmutable activado por CO₂.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad la financiación de parte del trabajo aquí presentado a través del proyecto ISONIPUS (CTQ2013-41769-R) dentro Programa Estatal de Investigación, Desarrollo e Innovación Orientada a los Retos de la Sociedad, modalidad 1: proyectos de I+D+I.

Referencias

- [1] José R. Ochoa-Gómez, Olga Gómez-Jiménez-Aberasturi, C. Ramírez-López and M. Belsue, *Org. Process Res. Dev.* **2012**, 16, 389.
- [2] José R. Ochoa-Gómez, Olga Gómez-Jiménez-Aberasturi, C. Ramírez-López, J. Nieto-Mestre, B. Maestro-Madurga and M. Belsue, *Chem. Eng. J.* **2011**, 175, 505.
- [3] a) G. Rokicki, P. Rakoczy, Pawel Parzuchowski and M. Sobiecki, *Green Chem.* **2005**, 7, 529, b) José R. Ochoa-Gómez, Olga Gómez-Jiménez-Aberasturi, Tecnia. Resultados no publicados.
- [4] J. Guan, Y. Song, Y. Lin, X. Yin, M. Zuo, Y. Zhao, X. Tao and Q. Zheng, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50-6517.
- [5] P. G. Jessop, L. Phan, A. Carrier, S. Robinson, C. J. Dürr and J. R. Harjani, *Green Chem.* **2010**, 12, 809.

Creating Value from CO₂ and Renewable Feed Stocks: Biopolymer Synthesis

Arjan W. Kleij,^{1,2} Leticia Peña Carrodegas,¹ Carles Bo,¹ Joan González Fabra, Fernando Castro-Gómez

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

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

akleij@iciq.es



Arjan W. Kleij is a group leader at the Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ) and an ICREA Research Professor. Before that, he spent three years in industry (Hexion & Avantium Technologies) and carried out postdoctoral work in Madrid (UAM) and Amsterdam (UvA). Both his MSc and PhD degrees were obtained at the University of Utrecht (The Netherlands). His professional training record includes the areas of organometallic, supramolecular and polymer chemistry, and homogeneous catalysis. His current research interests are centered on the valorization of carbon dioxide as a raw material in organic and polymer synthesis with a focus on the development of new reactivity. He recently guest-edited a special issue on CO₂ catalysis for *Catalysis Science & Technology* (RSC) and contributed to several book chapters on CO₂ conversion and activation. He has published over 30 articles dealing with various types of CO₂ catalysis and he is member of the advisory board of *Current Organic Chemistry* and a frequent evaluator for foreign research councils.

The preparation of fully biobased polymers derived from renewable feed stocks is drawing significant attention [1]. The field of polycarbonates, i.e. polymers derived from epoxides and carbon dioxide (CO₂), has been dominated by epoxide feed stocks directly related to fossil fuels [2]. To address the challenge of a decreasing availability of these fossil fuels in the decades to come, we have developed a new copolymerization process that is characterized by a combination of two renewable monomers; limonene, which is a naturally occurring compound found in citrus fruits and available in reasonable amounts, and CO₂ being abundant, cheap and easily accessible.

We have thus studied in detail the copolymerization reaction of limonene oxide and CO₂ (Figure 1), studied the polymer properties in detail and carried out an extensive computational analysis that helps to understand the chemo-, stereo- and regio-selectivity features of the process [3]. The intrinsic challenge is represented by the use of a challenging epoxide monomer which is extremely difficult to convert into carbonate products. However, we will show that the use of powerful Al-based amino-triphenolate complexes [4] presents a viable approach towards the successful copolymerization of both these monomers. The new polymers show T_g values that may become useful for practical applications and may offer (in some applications) alternatives to the ones reported for bis-phenol A/CO₂ copolymers. As such, these novel polymers offer a true, biobased alternative for these commonly used components of polycarbonate derived plastics, and our studies include also other renewable terpene feed stocks such as the aforementioned limonene.

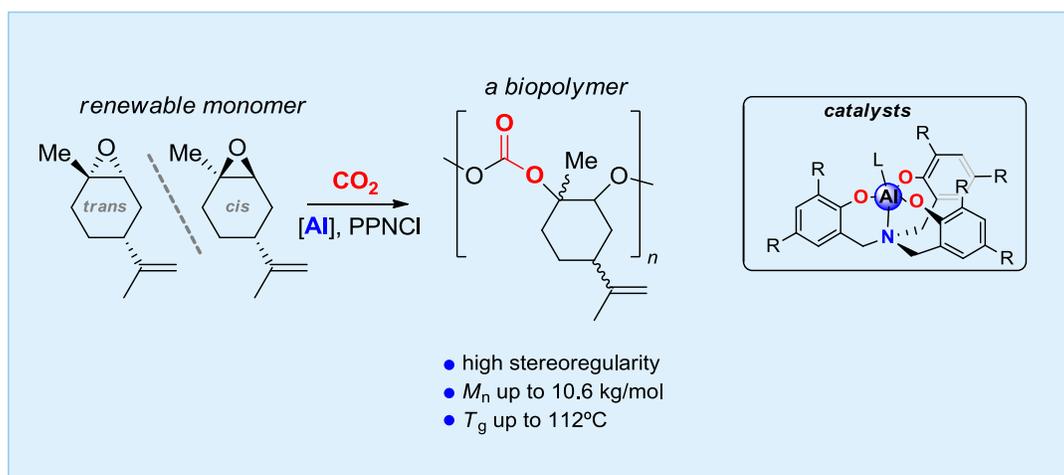


Figure 1. Copolymerization of cis/trans-limonene oxide and CO₂ using Al-catalysis.

References

- [1] R. A. Sheldon, *Green Chem.* **2014**, 16, 950.
- [2] (a) D. J. Darensbourg, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2388; (b) M. R. Kemper, A. Buchard, C. K. Williams, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 141.
- [3] L. Peña Carrodegas, J. González Fabra, F. Castro-Gómez, C. Bo, A. W. Kleij, *Chem. Eur. J.* **2015**, accepted for publication.
- [4] (a) V. Laserna, G. Fiorani, C. J. Whiteoak, E. Martin, E. Escudero-Adán, A. W. Kleij, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 10416; (b) C. J. Whiteoak, N. Kielland, V. Laserna, E. C. Escudero-Adán, E. Martin, A. W. Kleij, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1228.

CO₂: una fuente de Carbono Renovable para la síntesis de polímeros

Juan Miguel Moreno

REPSOL, Centro de Tecnología (CTR), Ctra. Extremadura km 18, 28935 Móstoles (Madrid).

jmmorenor@repsol.com



Juan Miguel Moreno Rodríguez. Doctor en Química Industrial por la Universidad Complutense de Madrid en el año 1993. Programa de Desarrollo Directivo (PDD) del IESE en 2004.

En 1990 se incorporó a la Dirección de Tecnología de Repsol YPF como Científico Investigador, habiendo sido responsable de distintos proyectos de investigación en el área de Producción de Lubricantes y Especialidades. En el periodo 1999-2007 desempeñó el cargo de Coordinador de Investigación (Repsol Derivados (1999-2001) y Refino (2001-2007)). En el periodo 2007-2010 ha desempeñado el cargo de Subdirector de Planificación y Servicios de la Dirección de Tecnología pasando en 2011 a desempeñar el cargo de Director de Estrategia, Planificación y Recursos de Tecnología de Repsol. Desde hace Enero de 2013 es Director de Tecnología Química con responsabilidad sobre el portafolio de proyectos de I+D+i para el negocio químico de Repsol. Uno de los proyectos de su portafolio implica la transformación del CO₂ hacia productos químicos. Desde el año 2002, colabora como Profesor Asociado con la Universidad Rey Juan Carlos impartiendo la asignatura de Tecnología del Petróleo en la licenciatura de Ingeniería Química.

Introducción

Más allá de la necesidad de reducir emisiones de CO₂ vía procesos más eficientes, una vía interesante de uso de CO₂ es como materia prima en la síntesis química de productos de valor añadido. Y la industria química es uno de los sectores claves que pueden aportar valor a través del uso de CO₂.

Aspectos más relevantes de la temática

Repsol, en su negocio de Química, investiga en polímeros más sostenibles y diferenciados, usando una fuente de CO₂ integrada con las refinerías, y sustituyendo a monómeros de origen fósil. Para este fin, se utiliza la herramienta de ecodiseño que permite balancear la búsqueda de beneficios medioambientales, económicos y de prestación del nuevo material. El reto tecnológico principal, asociado a la síntesis de estos polímeros, es la selección y el desarrollo de un catalizador que permite salvar la alta energía de activación del CO₂. Los proyectos I+D+i de Repsol persiguen conseguir un salto de 3 niveles en la escala de TRLs (Technology Readiness Levels), por ejemplo de TRL 3 a TRL 6 - fase planta piloto en tiempos relativamente cortos gracias a una gestión eficaz y paralela de los diferentes TRLs, a unas competencias científicas claves en catálisis, polimerización y aplicación de los materiales, y gracias a unos socios de colaboración científica de prestigio nacional e internacional.

Catalizadores para la fijación química de CO₂

Hermenegildo García, Avelino Corma

Instituto de Tecnología Química CSIC-UPV, Universidad Politécnica de Valencia, av. De los Naranjos s/n,
46022 Valencia

hgarcia@qim.upv.es



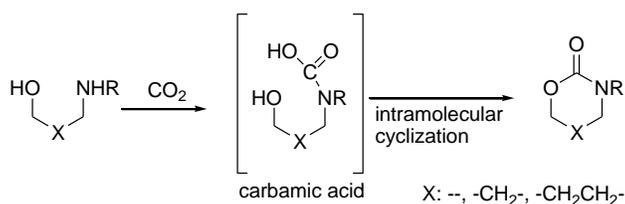
Hermenegildo García es Catedrático en el Instituto de Tecnología Química, un centro de investigación mixto de la Universidad Politécnica de Valencia y del Consejo Superior de Investigaciones científicas, y Profesor Adjunto Honorario en el *Center of Excellence in Advanced Materials Research* de la Universidad *King Abdullaziz*. Llevó a cabo una estancia postdoctoral en la Universidad de Reading con el Prof. Andrew Gilbert y ha realizado varios periodos sabáticos en el grupo del Prof. J. C. Scaiano de la Universidad de Ottawa. Dentro de su actividad en el campo de la catálisis heterogénea, el Prof. García ha trabajado con catalizadores porosos y nanopartículas, es autor de más de 250 artículos y ha registrado más de 25 patentes. Uno de los campos de actividad del Prof. García es la fotocatalisis orientada a la conversión de la energía lumínica en energía química. La fotocatalisis tiene aplicación en la degradación oxidativa de contaminantes en agua, pero también en la obtención de combustibles solares mediante la conversión de la luz solar en hidrógeno, metano y otros productos químicos.

Introducción

La reacción de fijación del CO₂ consiste en la incorporación de esta molécula en un sustrato orgánico. El ejemplo más común es la reacción del CO₂ con epóxidos para dar carbonatos cíclicos o poliméricos. Los catalizadores más frecuentemente empleados en este proceso son complejos metálicos de elementos de transición y alcalino-térreos. Existe un interés en ampliar este tipo de reacciones de incorporación de CO₂ a otros sustratos orgánicos y al desarrollo de nuevos tipos de catalizadores no metálicos para estos procesos.

Aspectos más relevantes de la temática

En la presentación se resumirán los trabajos llevados a cabo en nuestro grupo para la inserción de CO₂ en ω-aminoalcoholes (Esquema 1) [1] y en diaminas (eqs. 1 y 2) [2] para dar compuestos cíclicos del tipo oxazolidonas e imidazolidonas empleando nanopartículas de cerio como catalizador. Se encontró que el tamaño de partícula del catalizador de CeO₂ es un parámetro clave que determina la actividad del material como catalizador. Estos compuestos presentan propiedades biológicas interesantes y son compuestos de alto valor añadido.



Esquema 1. Fijación catalítica de CO₂ sobre ω-aminoalcoholes y compuestos relacionados para dar lugar a carbamatos cíclicos.

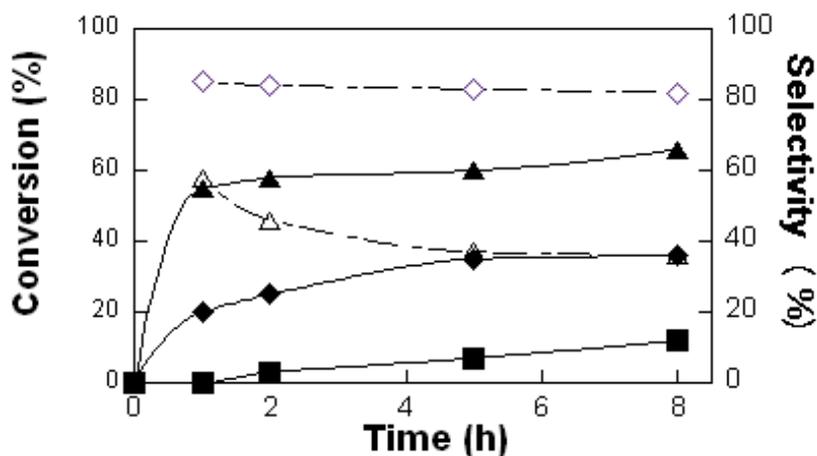
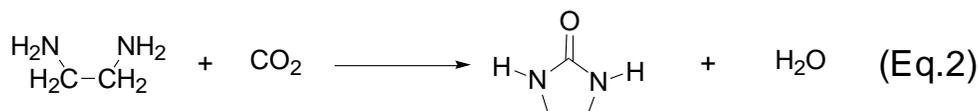
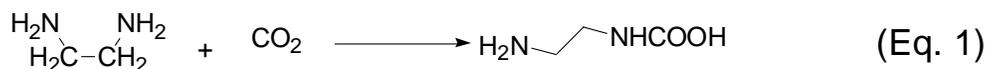


Figura 1. Conversión (▲, ◆ y ■) y selectividad (△ y ◇) para la reacción de dietanolamina con CO₂ en presencia de CeO₂ nanoparticulado como catalizador (▲, △), CeO₂ comercial (◆, ◇) y CeO₂ no nanoparticulado (■). Condiciones de reacción: dietanolamina 2 mmol, etanol 25 mmol, CO₂ 7 bar, CeO₂ 75 mg, temperatura 160 °C.

En la segunda parte de la presentación se describirán los resultados obtenidos en la búsqueda de catalizadores alternativos a los metales para la reacción de inserción de CO₂ a epóxidos. Se comentarán los resultados obtenidos con vesículas constituidas por líquidos iónicos como catalizadores y las oportunidades que proporcionan los grafenos como catalizadores que no contienen metales para estos procesos.

Conclusiones

La inserción de CO₂ en ω-aminoalcoholes y en diaminas da lugar a compuestos heterocíclicos con rendimientos elevados. El óxido de cerio nanoparticulado es un catalizador adecuado para llevar a cabo este proceso.

Los líquidos iónicos se pueden modificar para dar lugar a materiales sólidos fáciles de manejar que igualmente actúan como catalizadores en la reacción de inserción de CO₂ a epóxidos.

Los grafenos y grafenos dopados en ausencia de metales son catalizadores adecuados para llevar a cabo la inserción de CO₂ a epóxidos.

Referencias

- [1] R. Juárez, P. Concepción, A. Corma, H. García, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4181.
- [2] A. Primo, E. Aguado, H. García, *Chemcatchem* **2013**, 5, 1020.

El CO₂ como fuente carbono renovable en la industria química y energética

José L.G. Fierro

Grupo Energía y Química Sostenible, ICP-CSIC, Marie Curie 2, Cantoblanco 28049, Madrid, España.

jlgfierro@icp.csic.es



José Luis G. Fierro realizó la Tesis Doctoral en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP) del CSIC y recibió el Doctorado en Ciencias Químicas por la Universidad Complutense de Madrid en 1976. Desde 1989 es Profesor de Investigación del CSIC. La actividad científica que desarrolla en el Grupo de Energía y Química Sostenible de ICP cubre varios campos de la catálisis tales como conversión del gas natural, oxidaciones selectivas de parafinas y olefinas, producción de combustibles sintéticos, catálisis ambiental, combustión catalítica, desaromatización y eliminación de heteroátomos de fracciones de petróleo, preparación de catalizadores, producción de hidrógeno, conversión de biomasa a combustibles limpios y productos químicos. Sus logros científicos quedan recogidos en más de 1000 publicaciones, 12 revisiones, 32 patentes y ocho libros. Ha sido conferenciante plenario en numerosas conferencias, simposios especializados y organizaciones públicas y privadas nacionales e internacionales.

Introducción

El CO₂ se ha utilizado en la producción industrial de urea y ácido salicílico y pigmentos desde la segunda mitad del siglo 19. En las últimas décadas se han desarrollado muchas otras aplicaciones tales como refrigerante, limpieza en seco, separaciones, tratamiento de aguas, industria alimentaria y agroquímica. El CO₂ supercrítico es un disolvente para reacciones, síntesis de nanopartículas y modificación de polímeros. Con la excepción del tratamiento de aguas, en las demás aplicaciones mencionadas el CO₂ no se convierte a otros productos por lo que puede recuperarse. El uso del CO₂ como fluido industrial y como reactivo en la síntesis de compuestos orgánicos disminuye la dependencia de los combustibles fósiles. Los usos mencionados del CO₂ están en línea con una industria química sostenible dado que se basan en reacciones limpias que reducen las emisiones de CO₂ a la atmósfera.

Se ha estimado que la industria química utiliza unas 110 MT de CO₂ anualmente: unas 70 MT/a en la fabricación de urea, alrededor de 30 MT/a en carbonatos inorgánicos y pigmentos y unas 6 MT/a como aditivo del gas de síntesis utilizado en la producción de metanol. La fabricación de otros productos consume cantidades de CO₂ mucho menores: ácido salicílico (20 kT/a) carbonato de propileno (unas pocas kT/a). Además, unas 18MT/a se usan como fluido tecnológico.

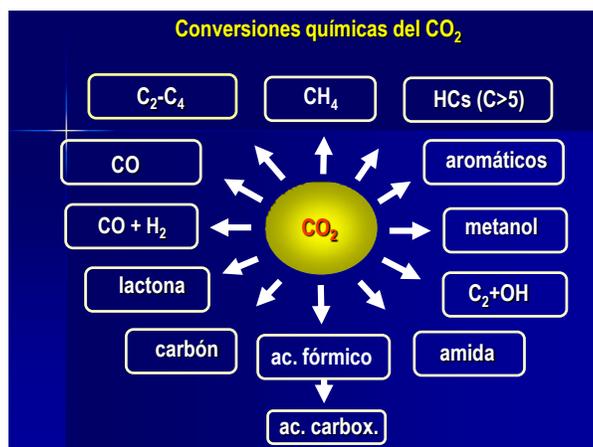


Figura 1. Algunos procesos de producción utilizando el CO₂ como fuente de carbono.

La fabricación de productos químicos (alcoholes, éteres, ésteres, olefinas) y combustibles limpios (metano, gasolina/Diesel, queroseno) utilizando el CO₂ como fuente de carbono es un área de gran relevancia química y tecnológica [1-3]. Algunos de los procesos de producción se representan en la Figura 1. En la actualidad, la utilización del CO₂ como material de partida está limitada a unos pocos procesos, tales como la síntesis de urea, ácido salicílico y policarbonatos. Además de estas opciones de conversión de CO₂, la hidrogenación del CO₂ para formar compuestos oxigenados (metanol, dimetil-éter, alcoholes ligeros) y olefinas e hidrocarburos, se han estudiado intensivamente en los últimos años. Para cada una de estas hidrogenaciones existen catalizadores específicos y las condiciones de reacción se deben seleccionar de forma apropiada para alcanzar la máxima selectividad al producto de interés.

Conversión del CO₂

Entre las distintas opciones de transformación del CO₂, la hidrogenación es la vía mejor conocida de producción de metanol, alcoholes C₁-C₆, ácido fórmico, metano, olefinas C₂-C₄ e hidrocarburos C₂+. Puede realizarse tanto directa como indirectamente (vía formación de metanol o de gas de síntesis). La reacción directa es similar a la síntesis Fischer-Tropsch (FT), pero usando una mezcla de CO₂/H₂ en la alimentación en vez de la mezcla CO/H₂ que se usa en el proceso FT convencional. La reacción de metanación del CO₂ es bien conocida, aunque se debe tener en cuenta que consume más cantidad de H₂ que cuando se hidrogena para formar metanol. Además, el CH₄ almacena una energía inferior por unidad de volumen que el metanol. En general, la producción de hidrocarburos frente a oxigenados a partir de CO₂ requiere más etapas de reacción, más H₂ y más energía, por lo que resulta una ruta menos favorable para producción de combustibles sintéticos.

La producción de parafinas ligeras y olefinas de bajo peso molecular (C₂-C₄) mediante hidrogenación de CO₂ es esencialmente una modificación de la síntesis Fischer-Tropsch, en la que se utiliza una mezcla CO₂/H₂ y en la que el catalizador se modifica apropiadamente para alcanzar el máximo de producción de parafinas y olefinas ligeras. Las parafinas se fraccionan y las olefinas se separan para utilizarlas en la industria petroquímica. Este proceso puede realizarse bien en uno o bien en dos pasos: en el primer caso se utiliza un sistema catalítico capaz de convertir primero el CO₂ en CO seguido por la hidrogenación del CO producido, en el segundo caso se utiliza un primer paso de conversión del CO₂ a metanol seguido de un segundo de conversión de metanol en olefinas (MTO). Específicamente, el proceso en una sola etapa se realiza con catalizadores modificados de óxido de hierro. Estos sistemas ofrecen la

particularidad de ser activos tanto en la reacción inversa del gas de agua ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) como en la síntesis de hidrocarburos ($\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2)_n + \text{H}_2\text{O}$).

La reacción del CO₂ con hidrocarburos y especialmente con CH₄ se viene utilizando en el proceso de producción de gas de síntesis. Este proceso se usa acoplado a la síntesis Fischer-Tropsch para producir hidrocarburos líquidos fáciles de transportar desde las remotas áreas donde se encuentra el gas natural. En este proceso, y también en el reformado de biogás ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$) se convierten dos de los principales gases de efecto invernadero en gas de síntesis. La reacción es fuertemente endotérmica que requiere temperaturas superiores a 700 °C para alcanzar conversiones suficientemente elevadas. Los sistemas catalíticos activos están constituidos por nanopartículas de metales del grupo 8 depositados en sustratos de naturaleza básica (o neutra).

Se han explorado otros procesos de valorización del CO₂ como la reducción electroquímica y la inserción de CO₂ en moléculas orgánicas. En la primera de estas transformaciones la barrera principal es la baja solubilidad del CO₂ en el medio de reacción. Para ello, se debe seleccionar el disolvente apropiado que incrementa la solubilidad del CO₂. Además, es recomendable operar bajo presión. Los productos principales de la reducción son CO, H₂ y ácido fórmico. En el caso de las reacciones de adición (carboxilación de hidrocarburos saturados o benceno) el CO₂ se inserta en un enlace C-H.

Conclusiones

En el próximo futuro cuando estén instaladas plantas de CSS se dispondrá de grandes cantidades de CO₂ a coste prácticamente nulo por lo que la economía de los procesos de conversión estará favorecida. Si bien existen oportunidades de conversión del CO₂ a productos químicos, la transformación a combustibles (hidrocarburos, alcoholes, etc.) resulta aún más atractiva debido a que el mercado de los combustibles resulta unos dos órdenes de magnitud superior al de productos químicos. En la hidrogenación de CO₂ se puede acoplar el proceso convencional de síntesis de metanol con la reacción inversa del gas de agua (RWGS) lo que permite operar con alimentación de CO₂ puro. El paso siguiente puede ser el uso de catalizadores multifuncionales para producir directamente dimetil-éter (DME), con menor consumo de H₂. El reformado seco del CH₄ con CO₂ y el tri-reformado de metano son tecnologías relativamente bien desarrolladas con la ventaja que pueden operar con corrientes de CO₂ ligeramente diluidas. Los catalizadores de metales nobles soportados en MgO y utilizados en planta piloto durante 7000 h resultan adecuados para utilización en planta de demostración. Además de utilización del CO₂ como fuente apropiada de carbono en numerosas reacciones de síntesis, también puede utilizarse como un fluido tecnológico sustituyendo otros gases que tienen un potencial invernadero superior. A corto plazo, su uso en reacciones de carboxilación se presenta muy prometedor. Finalmente, la reducción fotoquímica del CO₂ con agua bajo irradiación con luz visible es quizá la opción más atractiva, aunque no se dispone todavía de tecnología apropiada que lleve a cabo el proceso con una velocidad suficientemente alta.

Referencias

- [1] M. Aresta, A. Dibenedetto, *Dalton Trans.* **2007**, 28, 2975.
- [2] T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.*, **2007** 107 (6), 2365.
- [3] M. Al-Dossary, J.L.G. Fierro, A.A. Ismail, H. Bouzid, S.A. Al-Sayari, *Appl. Catal. B: Environ.* **2015**, 165, 651.

Tecnologías de plasma/catálisis para la reconversión de CO₂

Agustín R. González-Elipe, Ana Gómez-Ramírez, Antonio Méndez, Víctor Rico, Richard Lambert, José Cotrino

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC-Univ. Sevilla), Avda. Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, España.

arge@icmse.csic.es



Agustín Rodríguez González-Elipe. Profesor de Investigación del CSIC en el instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, ha sido director del ICMSE y coordinador del Área de Ciencia y Tecnología de Materiales del CSIC. Es especialista en Ciencia de Superficies, láminas delgadas, catalizadores y tecnología de plasma así como experiencia en métodos de radiación sincrotrón y otros métodos de caracterización de superficies y láminas delgadas. Ha desarrollado una amplia investigación en estos temas con la publicación de numerosos trabajos, la realización de patentes y la participación en un gran número de proyectos Nacionales, Europeos y de carácter industrial. La presente ponencia se enmarca dentro de los desarrollos del Laboratorio de “Nanotecnologías sobre Superficies” en la aplicación de métodos de plasma para el tratamiento de gases, persiguiendo su revalorización como en el caso del CO₂ o su eliminación como en el caso de los VOCs.

Introducción

En los plasmas atmosféricos de barrera dieléctrica (DBD, “dielectric barrier discharge”) es posible generar plasmas de mezclas de gases a presión atmosférica y temperatura ambiente, persiguiendo la transformación de los mismos en productos de cierto valor añadido. Estos procesos, todavía en sus inicios de desarrollo, pueden optimizarse y controlarse mediante la incorporación en el seno del plasma de materiales ferroeléctricos y catalizadores, estos últimos con el objetivo de mejorar la selectividad del proceso [1]. En esta comunicación se describen las bases del proceso, así como algunos de los últimos desarrollos llevados a cabo en el ICMSE con el objetivo de transformar CO₂ en otros productos útiles usando esta tecnología. Se discuten además las posibilidades e implicaciones energéticas de la misma para este y otros procesos relacionados.

Aspectos más relevantes de la temática

Aspectos críticos que constituyen retos para el desarrollo y futuro escalado industrial de esta tecnología son la optimización energética del mismo y el incremento de la selectividad hacia determinados productos de interés. En relación con el primer aspecto, se presentan los últimos avances desarrollados en el ICMSE en el desarrollo de nuevos reactores DBD que optimizan el consumo energético. En este sentido, además de la optimización del diseño geométrico, se discute la utilización de materiales ferroeléctricos y la incidencia en los voltajes de operación y rendimiento energético de los primeros. La optimización de la selectividad (nótese que en condiciones de presión atmosférica y temperatura ambiente) se plantea mediante la incorporación en los reactores de catalizadores que permitan la

transición de los reactivos (CO₂, hidrocarburos, hidrógeno, etc.) hacia productos de interés industrial (syngas, formaldehído, metanol, olefinas, etc.). Las consideraciones anteriores se ilustran mediante diversos ejemplos de reacción utilizando CO₂, metano y etano como reactivos y diferentes tipos de reactores, ferroeléctricos y catalizadores. En la Figura 1 se muestra un ejemplo de utilización de la tecnología anterior en el cual se ha hecho reaccionar CO₂ y etano, representándose la evolución de los productos obtenidos en función de un parámetro importante del proceso como es la frecuencia del voltaje alterno aplicado al reactor para propiciar la reacción. Los productos principales de la misma resultaron ser “syngas”, metano y formaldehído, siendo este uno de los más claros y escasos ejemplos de la literatura en los que se produce la transformación de CO₂ en formaldehído mediante un plasma DBD [2].

Conclusiones

Este trabajo pone de manifiesto la viabilidad de utilizar plasmas atmosféricos para la valorización del CO₂ mediante su transformación en productos de utilidad. Se deducen además algunas consideraciones básicas sobre las características de los reactores, su escalado y modos de operación para maximizar el rendimiento energético y selectividad de los procesos

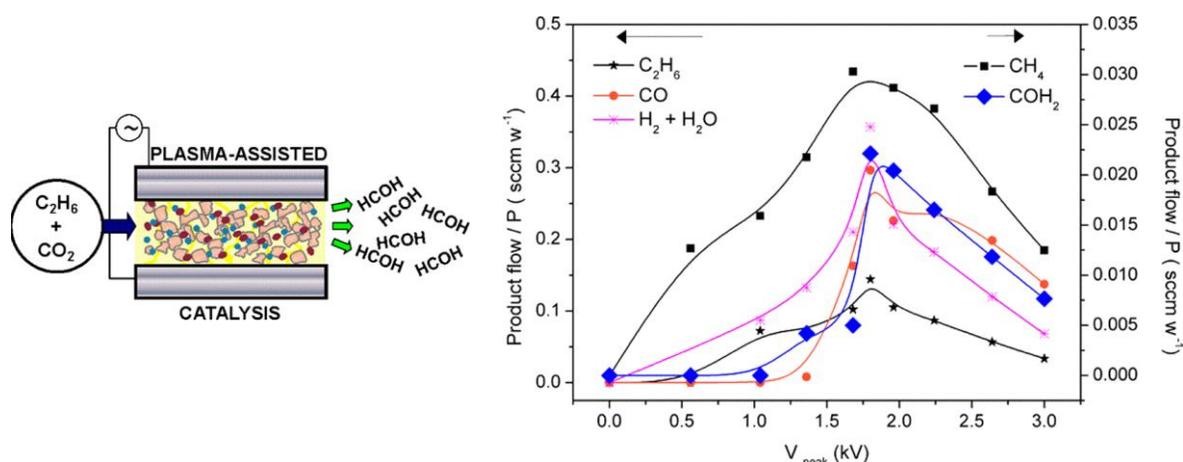


Figura 1. Izda.: Esquema de un reactor DBD para la transformación de CO₂ en formaldehído. Drcha.: Evolución de la concentración de productos en función del voltaje de operación del reactor.

Referencias

- [1] V.J. Rico, J.L. Hueso, J. Cotrino, V. Gallardo, B. Sarmiento, J.J. Brey, A.R. González-Elípe, *Chem. Commun.* **2009**, 6192.
[2] A. Gómez-Ramírez, V. J. Rico, J. Cotrino, A. R. González-Elípe, R. M. Lambert, *ACS Catal.* **2014**, 4, 402.

Catalytic CO₂ Hydrogenation

Carmen Claver ^{1,2}

¹ *Centre Tecnològic de la Química de Catalunya, 43007, Tarragona, Spain.*

² *Departament de Química Física i Inorgànica, Facultat de Química, Universitat Rovira i Virgili, 43007, Tarragona, Spain.*

email: carmen.claver@urv.cat website: www.cclavergroup.org/claver



Carmen Claver is Professor of Inorganic Chemistry at the University Rovira i Virgili in Tarragona (Spain) since 1991. She received her PhD in 1978 from the University of Zaragoza (Spain) in the field of organometallic chemistry and homogeneous catalysis. Her research focus on the development of new selective catalysts, from the synthesis of ligands and complexes to catalytic testing, mechanistic understanding, heterogeneization of catalyst and processes in continuous flow. Research interest also includes the emerging field of nanocatalysis. In recent projects her interests evolved to the efficient transformation of renewable feedstock through innovative homogenous and nanocatalysis. She has received numerous scientific awards, being recognized in 2003 as Distinguished Researcher by the Catalan Government and in 2009 as “Chaire Pierre de Fermat” in France. Since 2009, she is Scientific Director of the Centre for Chemical Technology of Catalonia (CTQC).

Introduction

Despite its chemical stability, the molecule of CO₂ is an important C1 building block for the production of value-added chemicals and liquid fuels from an alternative and economical feedstock [1-3]. The key for the CO₂ transformation is the availability of efficient catalyst for each process. Catalysis constitutes here a fundamental technology rendering the activation feasible under mild conditions. One of the most useful and studied process is the hydrogenation of CO₂. The catalytic CO₂ hydrogenation provides important building blocks as CO, methanol as intermediate and energy-vector, organic products as formic acid and its derivatives and carbohydrates (Figure 1). Metal catalysts, especially heterogeneous catalysts play an important role in the hydrogenation of CO₂. Although studied for a long time, CO₂ hydrogenation show in the last years a renovated interest, looking for activity, selectivity and softer reaction conditions by using not only heterogeneous [2,4] but also homogeneous systems [5]. Additionally, the use of nanoparticles as catalyst in the CO₂ hydrogenation is an emerging field that offers promising results [6].

Most relevant aspects of the subject

The use of carbon dioxide as a raw material allows to add value to waste streams. The effective hydrogenation of carbon dioxide to methanol could contribute to the development of a low-carbon economy, where methanol serves as energy vector and offers a versatile entry into the chemical supply chain. Nevertheless, in the reaction of CO₂ and hydrogen, the key issue is the availability of H₂ and currently 90% of hydrogen is produced from fossil carbon, according to the water gas reaction and wet reforming of methane. Both reactions are strongly endergonic and occur at high temperature. New

approaches are required as source of H₂ as for instance water splitting or the use of “waste” or “excess electric” energy. The reaction of CO₂ with dihydrogen could provide solutions to two problems: the recycling of carbon and the storage of H₂, along with its transportation and use [1]. On the other hand, the reverse water–gas shift (RWGS) reaction forming CO and H₂O from CO₂ and H₂ constitutes an industrial procedure for obtaining building blocks and hydrocarbons via CO transformation, as for instance through Fischer-Tropsch process. The catalytic hydrogenation of CO₂ as a non-fossil feedstock may provide access to high-value products from a nontoxic, renewable, and low-cost resource.

Conclusions

In the CO₂ activation, catalysis constitutes a key enabling technology rendering the activation feasible under mild conditions. The hydrogenation of CO₂ to chemical products as methanol or formic acid and its derivatives has been widely studied and catalyst are known however, more efficient catalysts are still necessary. For sustainability and reduction in the CO₂ emission, hydrogen should be obtained from non-fossil sources. Several catalytic approaches (heterogeneous, homogeneous and nanoparticles) allow the efficient hydrogenation of CO₂ to the production of value-added chemicals and liquid fuels, offering challenging opportunities for sustainable development in energy and the environment.

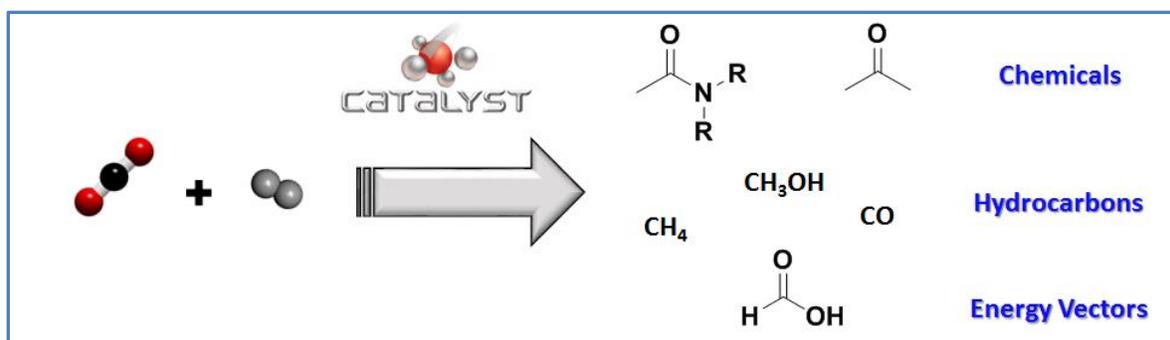


Figure 1. Products from catalytic CO₂ hydrogenation processes.

References

- [1] M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 1709.
- [2] M. Peters, B. Kçhler, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, P. Markewitz, T. E. Muller, *ChemSusChem* **2011**, 4, 1216.
- [3] W. Wang, S. Wang, X. Ma and J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3703.
- [4] G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 104.
- [5] M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann, F. E. Kuhn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8510.
- [6] a) N. J. Brown, J. Weiner K. Hellgardt, b) M. S. P. Shaffer, C. K. Williams, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 11074; b) V. Srivastava, *Catal. Lett.* **2014**, 144, 1745.

Valorización de CO₂ con energía solar concentrada

Manuel Romero¹, José González-Aguilar¹

¹IMDEA Energía, Avda. Ramón de la Sagra 3, 28935 Móstoles
manuel.romero@imdea.org



Manuel Romero. Director Adjunto del Instituto Madrileño de Estudios Avanzados en Energía (IMDEA-Energía) e Investigador Principal de su Unidad de I+D en Procesos de Alta Temperatura. Ha sido Director de la División de Energías Renovables del CIEMAT y Director de la Plataforma Solar de Almería. En verano de 2007 y de 2014 ha sido Profesor Visitante en la Escuela Politécnica de Zurich, Suiza. En Octubre de 2009 recibió el premio “Farrington Daniels” por sus trabajos de investigación en sistemas de concentración solar para producción de electricidad y de combustibles solares. Desde enero de 2012 es Vice-Presidente de ISES (International Solar Energy Society). Durante su carrera profesional ha participado en 58 proyectos de investigación, financiados en convocatorias competitivas, 18 de ellos por el Programa Marco de la Comisión Europea. Ha sido miembro del comité ejecutivo de los Programas Solar Heating and Cooling (SHC) y Solar Power and Chemical Energy Systems (SolarPACES) de la Agencia Internacional de la Energía y del comité directivo de la Agencia EUREC.

Introducción

Las políticas de incentivación de las energías renovables han provocado un importante incremento de su contribución a la generación eléctrica. Sin embargo, su participación en el sector del transporte queda restringida en la actualidad al ámbito de los biocarburantes. En la Unión Europea, los combustibles para el transporte suponen el 57% del consumo final de energía. La Directiva UE 2009/28/EC propone un objetivo de contribución del 10% de las energías renovables en el transporte en los estados miembros para el año 2020 [1] y la Hoja de Ruta Europea 2050 pretende para dicho año que se consiga una penetración de las energías renovables del 75% y una descarbonización del 80% [2]. La producción de combustibles sintéticos mediante el uso de energía solar sería por tanto muy relevante para la reducción de emisiones en el sector del transporte y es una tarea pendiente [3]. El desarrollo tecnológico realizado en los últimos treinta años en la tecnología de concentración solar para la producción de electricidad [4] permite disponer actualmente de diseños modulares o centralizados que permiten abordar la utilización de los receptores solares como reactores termoquímicos para la producción de combustibles sintéticos.

Producción termoquímica de combustibles en sistemas de concentración solar

En las centrales eléctricas termosolares, el receptor solar es el sistema donde se concentran altos flujos de radiación solar y se transforman en energía térmica o química. La energía térmica producida puede ser convertida en electricidad mediante el uso de un ciclo termodinámico, mientras que en el caso de una conversión química directa, el receptor solar hace las funciones de un reactor químico solarizado permitiendo aplicaciones como la generación de hidrógeno y otros combustibles sintéticos, también denominados combustibles solares. Esto permite la utilización de rutas termoquímicas y termo-electroquímicas a partir de materiales carbonosos residuales, H₂O o CO₂ como recurso (Figura 1).

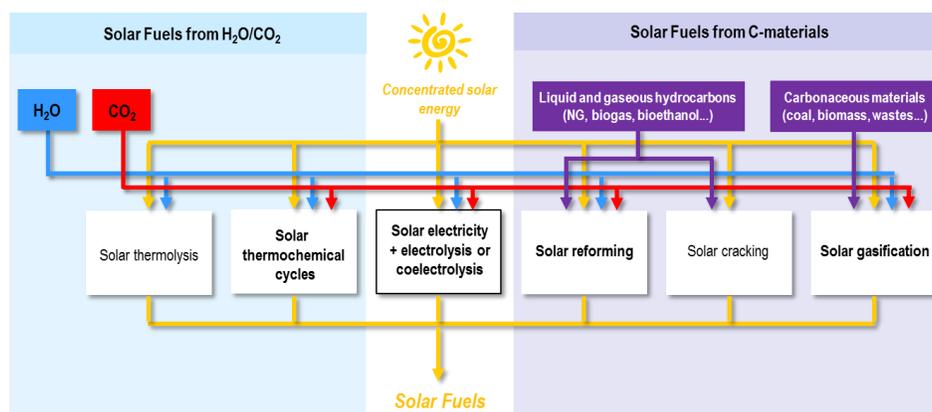
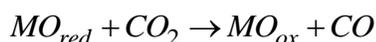


Figura 1. Rutas para la producción de combustibles solares con energía solar concentrada.

Las tecnologías de concentración solar permiten alcanzar con costes razonables flujos energéticos por encima de los 5 MW/m² y temperaturas superiores a los 2000 K. Esto permite abordar el desarrollo de ciclos termoquímicos más eficientes que utilizan etapas sencillas con reacciones redox metal/óxido [5]. El menor número de etapas es fundamental para la solarización del proceso y su adaptación a las fluctuaciones inherentes al recurso solar. Las reacciones que tienen lugar, de forma genérica, en los sistemas metal/óxido son las siguientes:



Se han analizado diversos pares redox, como por ejemplo el par Fe₃O₄/FeO, Mn₃O₄/MnO, Co₃O₄/CoO o ZnO/Zn. En particular IMDEA Energía está trabajando en ciclos basados en óxidos de manganeso, ceria y también en ferritas mixtas en varios proyectos en colaboración con ETH-Zúrich, CIEMAT, la Universidad Rey Juan Carlos y la empresa Abengoa. Los óxidos de cerio y las perovskitas son materiales de gran interés pues presentan cinéticas de conversión más elevadas y una mayor selectividad química. La Figura 2 muestra un ejemplo de reactor solar para llevar a cabo las dos etapas del ciclo CeO₂/CeO_{2-δ}, que ya ha sido demostrado dentro del proyecto Europeo Solar-Jet. En concreto se ha podido demostrar un número suficiente de ciclos que mediante la regulación de la alimentación de H₂O y CO₂, han producido un gas de síntesis con una relación H₂:CO = 1,7-2, adecuado para un procesamiento posterior y producción de combustibles líquidos sintéticos (p.e. diésel o queroseno) vía Fischer-Tropsch. Un análisis termodinámico muestra que sería posible alcanzar un rendimiento en la conversión solar-a-fuel = 20% sin recuperación de calor, y superior al 30% con recuperación del calor residual de los productos.

En general, en todos los casos queda mucho desarrollo por hacer en la ingeniería de los reactores [6], las temperaturas de operación superan en muchos casos los 1500 K y además se presentan fuertes pérdidas en el proceso de separación necesario para evitar la re-oxidación. En algunos reactores las pérdidas térmicas producidas en el proceso de “quenching” son de hasta el 80% de la energía incidente en el reactor.

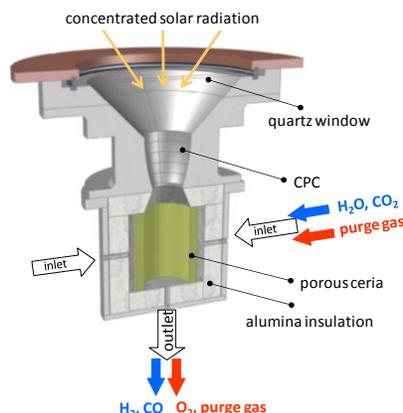


Figura 2. Esquema de reactor solar de cavidad con iluminación directa para producción de CO/H₂.

Conclusiones

Tras más de tres décadas de desarrollo, los sistemas de concentración solar están en condiciones de abordar los primeros proyectos a escala piloto y de demostración tecnológica con las exigentes especificaciones de potencia, flujo radiante y temperatura que requieren los procesos termoquímicos para la producción de combustibles solares. Entre dichos procesos se está trabajando en los primeros reactores solares adaptados para la producción de gas de síntesis con óxidos metálicos y utilizando H₂O y CO₂ como reactivos.

Referencias

- [1] WHITE PAPER Roadmap to a Single European Transport Area – Towards a competitive and resource efficient transport system COM/2011/0144, doi:10.2832/30955, European Union 2011.
- [2] Energy roadmap 2050 COM/2011/885 final of 15 December 2011.
- [3] M. Romero, J. Palma, D.P. Serrano, *Química e Industria* **2012**, 600, 36.
- [4] M. Romero, J. González, *WIREs Energy Environ.* **2014**, 3, 42.
- [5] M. Romero, A. Steinfeld, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 9234.
- [6] E. Alonso, M. Romero, *Renew. Sust. Energy Rev.* **2015**, 41, 53.

Biorrefinerías de CO₂

José Luis García

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

jlgarcia@cib.csic.es



José Luis García. Doctor en Química y Licenciado en Ciencias Químicas (Especialidad Bioquímica) y en Farmacia por la Universidad Complutense de Madrid (UCM). Ha trabajado como Profesor en la UCM, y como Jefe de Grupo de Investigación en la empresa Antibióticos SA. En la actualidad es Profesor de Investigación del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) en el Centro de Investigaciones Biológicas (CIB) y líder del grupo de Biotecnología Ambiental. Su experiencia en investigación se centra en diversos aspectos de los campos de la bioquímica, la microbiología, la genómica y la biotecnología con más de 300 publicaciones entre artículos, libros y patentes. Ha sido Presidente de la Sociedad Española de Biotecnología. Ha fundado dos empresas spin-off del CSIC dedicadas al análisis de genomas (Lifesequencing S.L.) y al diagnóstico genético (Secugen S.L.). Ha desempeñado diversos cargos de gestor de política científica y actualmente es colaborador de la Secretaria de Estado de I+D+i y Representante Nacional del Programa ERC del H2020.

Introducción

Más del 30 % de las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) son responsabilidad del sector industrial, particularmente las que se derivan del procesamiento del gas natural, de la producción de hidrógeno, de la conversión de la biomasa, del cemento, del hierro y del acero, y de las refinerías de petróleo que producen más de las dos terceras partes de esta cantidad. Por ello para mejorar nuestro medio ambiente no solo es necesario implementar sistemas de reducción de emisiones sino también sistemas eficientes y rentables de captura de carbono, de tal manera que un recurso importante y esencialmente gratis como el CO₂ se convierta mediante una serie de procesos industriales en un recurso económicamente atractivo. Por eso el desarrollo de nuevos catalizadores y procesos químicos para el uso del CO₂ como pilar para la síntesis de combustibles y de distintos productos químicos de alto valor añadido está atrayendo mucho interés. Pero la utilización química del CO₂ está limitada principalmente por la gran cantidad de energía y/o hidrógeno que se necesitan para romper los enlaces de esta molécula poco reactiva. Por ello es necesario desarrollar procesos químicos más eficientes para capturar y utilizar el CO₂. Sin embargo en lugar de buscar nuevos procesos de catálisis para la química del CO₂ podríamos fijarnos en la naturaleza.

Durante millones de años la naturaleza ha evolucionado diferentes sistemas para concentrar, fijar y utilizar el CO₂. Las plantas y los organismos fototróficos y quimiolitoautotrofos han desarrollado distintas habilidades para utilizar el CO₂ como fuente de carbono [1-3]. Por eso hoy se contempla la alternativa de generar productos químicos, como por ejemplo los bioplásticos y los alcoholes (biocarburantes) sintetizándolos biológicamente por microorganismos que asimilan el CO₂ para crecer y convertirlo en complejas biomoléculas de alto valor añadido. Gracias a las modernas técnicas de la ingeniería genética, la biología de sistemas, la biología sintética y la biotecnología los productos que se pueden derivar del CO₂ son cada vez más numerosos. Esta alternativa biológica, que entra dentro del concepto global de las biorrefinerías, es una opción potencialmente muy atractiva y factible.

Los organismos capaces de asimilar el CO₂ no se restringen solo a los organismos fotosintéticos (plantas, algas y cianobacterias) [2], ya que hay muchos microorganismos autotrofos para el CO₂ (archaeas y bacterias) que pueden hacerlo mediante otros mecanismos que no usan la luz como fuente de energía [3]. Especialmente el uso de las bacterias no fotosintéticas está atrayendo mucho interés. Estos microorganismos no fotosintéticos presentan diferentes formas de fijar el CO₂ y cada uno de ellos presenta diferentes ventajas e inconvenientes a la hora de poder implementar su uso a escala industrial. Obviamente estos microorganismos no se han diseñado en la naturaleza para un interés industrial y por lo tanto para tal uso tendremos que mejorarlos. Las fuentes de energía naturales que utilizan estos microorganismos para capturar el CO₂ pueden ser el hidrogeno (H₂), el monóxido de carbono (CO) o el ácido fórmico, entre otras. En relación al H₂ y al CO hay que destacar que estos gases forman parte del gas de síntesis o singas (CO + H₂ + CO₂) que se obtiene por pirolisis o gasificación de los residuos carbonaceos (biomasa y plásticos). También el H₂ puede obtenerse por la reacción de desplazamiento de gas de agua a partir del CO (CO + H₂O = CO₂ + H₂). Hay microorganismos capaces de producir H₂. Además el H₂ se puede obtener a partir del H₂O mediante el uso de energías renovables.

En relación con el uso del CO y del H₂, hay que comentar que el singas puede ser directamente utilizado por algunas bacterias para la producción de biomoléculas y en particular de biopolímeros, objetivo del proyecto FP7 europeo SYNPOL [4]. Por lo tanto existen diferentes maneras de capturar de forma conjunta el CO₂ y el CO producidos en diferentes procesos industriales.

Para tratar de minimizar el uso del H₂ que es un gas caro de obtener y peligroso para manejar se están estudiando procesos electroquímicos alternativos para suministrar a las bacterias no fotosintéticas directamente la fuente de energía mediante electrodos modificados con donadores de electrones como el Rojo Neutro (NR) [5] o bien mediante la conversión electroquímica del CO₂ en ácido fórmico [6]. Todos estos sistemas biológicos son aun incipientes en su desarrollo y para que sean más eficientes será necesario investigar no solo en la mejora genética de los organismos sino también en el desarrollo de las condiciones de operación de los biorreactores.

Conclusiones

Además de mejorar los aspectos tecnológicos que se han presentado en esta ponencia, los avances en la captura y uso del CO₂ mediante procedimientos biológicos son altamente dependientes de otros factores fundamentales tales como la financiación de la I+D, el compromiso con la reducción de huella de carbono, las políticas gubernamentales (por ejemplo, impuestos sobre el carbono, sistemas de tope y canje) y los incentivos (por ejemplo, créditos o reducciones fiscales para las energías renovables y para el desarrollo/implementación de equipos/tecnologías de alta eficiencia energética). A menudo, estos factores provocan mucha discusión y debate, tanto a nivel nacional como internacional y sin duda las plataformas tecnológicas son un medio para trasladar estos debates a la sociedad.

Referencias

- [1] G. Fuchs, *Annu. Rev. Microbiol.* **2011**, 65, 631.
- [2] K. Kumar, C.N. Dasgupta, B. Nayak, P. Lindblad, D. Das, *Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 4945.
- [3] P. Jajesniak, H. Ali, T.S. Wong, *J. Bioproc. Biotechniq.* **2014**, 4, 3.
- [4] J.L. García et al., Synpol "Biopolymers from syngas fermentation", 2012. www.synpol.org.
- [5] D.R. Lovley, K.P. Nevin, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2013**, 24, 385.
- [6] H. Li et al., *Science* **2012**, 335, 1596.

Vías de valorización electroquímica de CO₂

Manuel Álvarez-Guerra, Ángel Irabien

Grupo de Investigación DePro, Universidad de Cantabria, Dpto. Ingenierías Química y Biomolecular, ETSIIT, Avda. de los Castros s/n 39005, Santander, España.

alvarezgm@unican.es



Manuel Álvarez-Guerra. Ingeniero Químico (2005), Máster en Ingeniería Química “Producción y Consumo Sostenible” (2008) y Doctor por la Universidad de Cantabria (UC) (2010). Profesor Ayudante Doctor del Dpto. de Ingenierías Química y Biomolecular de la UC. Miembro del grupo de investigación “DePro” liderado por el Prof. Irabien (<http://grupos.unican.es/depro/>), su actividad investigadora se dedica fundamentalmente al desarrollo y evaluación de procesos innovadores para la conversión electroquímica del CO₂ en productos con valor añadido, que en la actualidad está centrada principalmente en estas dos aproximaciones:

- i) Procesos continuos para la electro-reducción de CO₂ para obtener formiato
- ii) Electrosíntesis de dimetil carbonato usando CO₂ como sustrato y mediante el empleo de líquidos iónicos.

Google Scholar: <http://scholar.google.es/citations?user=Yz9iSy0AAAAJ&hl=es&oi=ao>

Introducción

La mitigación del cambio climático y la transición hacia sistemas energéticos menos dependientes en combustibles fósiles están entre los grandes retos a afrontar en el s. XXI. Por ello, existe un creciente interés por el desarrollo de estrategias que permitan convertir el CO₂ en productos útiles. Además, una percepción negativa del almacenamiento de CO₂ por parte de la opinión pública, como se ha detectado recientemente en la falta de aceptación social en algunos proyectos europeos de almacenamiento de CO₂ capturado, aumenta la necesidad de desarrollar alternativas que permitan valorizar el CO₂ capturado en productos beneficiosos.

Entre las diferentes posibilidades de valorización de CO₂, la vía electroquímica resulta particularmente interesante, dado que puede servir como una excelente opción futura para almacenar energía procedente de fuentes renovables intermitentes, como la energía solar o eólica (Figura 1). De esta forma, procesos para la conversión electroquímica de CO₂, acoplados a fuentes de energía renovables, además de permitir la valorización del CO₂ capturado obteniendo combustibles o productos químicos convencionalmente derivados del petróleo, podrían permitir a la vez almacenar energía eléctrica en forma química, lo que se ha destacado como un aspecto clave para niveles las fluctuaciones entre producción y demanda en fuentes de energía renovables intermitentes [1].

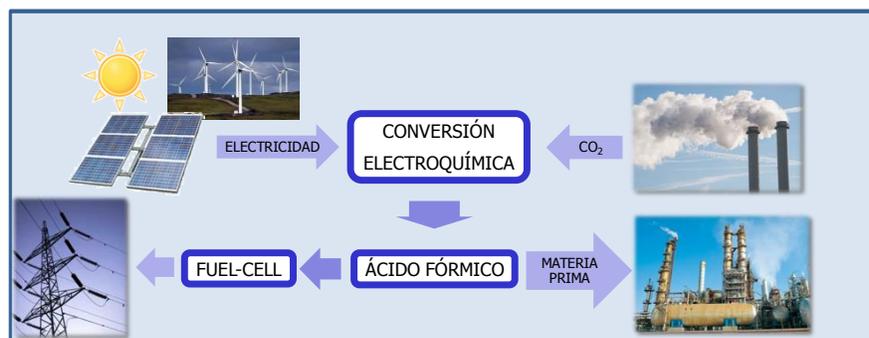


Figura 1. Acoplamiento de energía renovable con procesos de valorización electroquímica de CO₂. Ejemplo de futura posibilidad donde el exceso de energía eléctrica procedente de fuentes renovables intermitentes (como la energía solar o eólica) se usaría para electrorreducir el CO₂ a ácido fórmico, que podría luego utilizarse en fuel-cells o como materia prima en procesos industriales.

Aspectos más relevantes de la temática

En los últimos años, la valorización electroquímica del CO₂ ha recibido una cada vez mayor atención, y la investigación en la última década ha permitido importantes avances en este ámbito [2].

La conversión del CO₂ por vía electroquímica requiere el aporte de energía eléctrica para establecer un potencial entre dos electrodos (i.e. cátodo o electrodo de trabajo, y ánodo o contra-electrodo) que permita al CO₂ transformarse en productos de interés. Mediante la reducción electroquímica de CO₂ es posible su conversión directa en diferentes especies reducidas. El tipo y el rendimiento con que pueden obtenerse estas formas reducidas del CO₂ depende de diversos factores, entre los que pueden destacarse la naturaleza y la forma del material catalítico que se utilice como cátodo, el medio donde tenga lugar la reacción, o las condiciones de presión y temperatura. De esta forma, los principales productos obtenidos por electrorreducción de CO₂ en condiciones ambientales y en medio acuoso dependen fuertemente del cátodo empleado: electrodos basados en Cu dan fundamentalmente como productos mezclas de hidrocarburos (sobre todo metano y etileno) y alcoholes (metanol); el principal producto con electrodos metálicos de Ag o Au es el CO; mientras que ácido fórmico/formiato puede obtenerse de forma selectiva utilizando otros metales como Pb, Sn o In [3].

El ácido fórmico/formiato es un producto de gran interés debido a que, aparte de sus usos industriales, se considera actualmente uno de los compuestos más prometedores para almacenar hidrógeno así como para usarse como combustible en fuel-cells. Junto con el CO y el metanol [4], el formiato es el producto de electrovalorización de CO₂ más estudiado. Hay resultados prometedores en la electro-reducción de CO₂ hacia formiato en investigaciones recientes centradas especialmente en el uso nanopartículas y de los electrodos de difusión de gases (GDEs, gas diffusion electrodes) [5-6]. Así, los estudios realizados en nuestro grupo de investigación muestran que utilizar GDEs fabricados con partículas de Sn mejora el funcionamiento de un proceso continuo para la electro-reducción de CO₂ a formiato con respecto a utilizar placas metálicas de Sn, combinando mayores velocidades de formación de producto con eficiencias en torno al 70% [7-8]. Actualmente estamos logrando la mejora de estos prometedores resultados mediante la optimización del tamaño y la carga de las partículas de Sn en los GDEs [9]. Sin embargo, a pesar de que tanto nuestros resultados como los reportados en la literatura apuntan a un gran potencial futuro de este tipo de procesos, es necesario aún mejorar su rendimiento (en términos de eficiencia y velocidad) para hacer viable su aplicación comercial.

Además de la conversión directa del CO₂ por electroreducción, otra posibilidad de gran interés para valorización es el desarrollo de aproximaciones en las que el CO₂ se utilice como reactivo, junto con otros sustratos, para electrosintetizar productos químicos de alto valor añadido. Si bien su nivel de desarrollo es aún menor que el de las aproximaciones basadas en la electroreducción directa de CO₂, entre los productos de electrosíntesis más considerados pueden destacarse los carbonatos orgánicos, y sobre todo, el dimetil carbonato (DMC). La síntesis electroquímica de DMC utilizando CO₂ y metanol, ayudada por el uso de líquidos iónicos, ha recibido una especial atención, pero la obtención de altos rendimientos va ligada a la adición del carcinogénico CH₃I durante la síntesis. Nuestro grupo de investigación está estudiando esta electrosíntesis de DMC a partir de CO₂ y metanol usando el líquido iónico bmimBr y CH₃OK en un reactor electroquímico filtro prensa evitando la adición de compuestos carcinogénicos [10-11], si bien es aún necesario mucho trabajo de investigación para aumentar significativamente el rendimiento del proceso.

Conclusiones

La conversión electroquímica se presenta como una opción muy prometedora, no sólo para lograr un uso beneficioso del CO₂ convirtiéndolo en productos con valor añadido en condiciones moderadas, sino también para servir como una excelente manera de almacenar electricidad procedente de fuentes renovables intermitentes en forma de energía química. La implementación práctica de este tipo de aproximaciones plantea aún retos que hay que superar. Para ello, es necesario continuar con los esfuerzos de investigación en este ámbito, centrados por ejemplo en explorar electrocatalizadores innovadores (p. ej. materiales compuestos o nanoestructurados) para mejorar la actividad y estabilidad del catalizador, nuevos medios de reacción, o diseños de electrodos y reactores con configuraciones optimizadas para mejorar los rendimientos de estos procesos. .

Referencias

- [1] G.A. Olah, G.K.S. Prakash, A. Goepfert. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 12881.
- [2] J. Qiao, Y. Liu, F. Hong, J. Zhang. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 631.
- [3] M. Alvarez-Guerra, S. Quintanilla, A. Irabien. *Chem. Eng. J.* **2012**, 207-208, 278.
- [4] J. Albo, M. Alvarez-Guerra, P. Castaño, A. Irabien. *Green Chemistry*, en revisión.
- [5] S. Zhang, P. Kang, T.J. Meyer. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 1734.
- [6] Q. Wang, H. Dong, H. Yu. *J. Power Sources* **2014**, 271, 278.
- [7] M. Alvarez-Guerra, A. Del Castillo, A. Irabien. *Chem. Eng. Res. Des.* **2014**, 92, 692.
- [8] A. Del Castillo, M. Alvarez-Guerra, A. Irabien. *AIChE J* **2014**, 60, 3557.
- [9] A. Del Castillo, M. Alvarez-Guerra, J. Solla-Gullón, A. Sáez, V. Montiel, A. Irabien. *AIChE Meeting 2014*.
- [10] I. Garcia-Herrero, M. Alvarez-Guerra, A. Irabien. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, en prensa, DOI: 10.1002/jctb.4445.
- [11] I. Garcia-Herrero, M. Alvarez-Guerra, A. Irabien. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, en prensa, DOI: 10.1002/jctb.4605.

Conversión de CO₂ a combustibles asistida por vía electroquímica en reactores de electrolito sólido

Esperanza Ruiz, José María Sánchez.

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

esperanza.ruiz@ciemat.es



Esperanza Ruiz Martínez. Científico Titular adscrito a la Unidad de Valorización Energética de Combustibles y Residuos del CIEMAT. Doctor en CC Químicas (Departamento de Ingeniería Química) por la UCM en 2003. Posee más de 20 años de experiencia investigadora en procesos termoquímicos y medioambientales. Durante su trayectoria profesional ha contribuido al desarrollo de materiales (catalizadores, adsorbentes, etc.) de comportamiento superior, en configuraciones fácilmente escalables y más baratos, así como de procesos avanzados, en especial de tratamiento de gases (catálisis, adsorción, etc.), tanto convencionales como asistidos por vía electroquímica, para eliminación de emisiones gaseosas en procesos de combustión y gasificación, producción de H₂ y captura e hidrogenación a combustibles de CO₂ y al estudio de aspectos prácticos relativos al escalado de las tecnologías desarrolladas a una escala apropiada (planta piloto) y en condiciones representativas de su posible aplicación final. Ha participado en más de 20 proyectos de I+D+i nacionales e internacionales. Autora de más de 15 artículos en revistas científicas y de más de 60 contribuciones a congresos.

Introducción

La conversión a combustibles del CO₂ capturado en plantas energéticas 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 metanol, dimetil éter, etc. ("Power to liquid") o metano o gas natural sintético ("Power to gas"), así como el almacenamiento del excedente de energías renovables (solar, eólica, hidráulica, geotérmica, etc.), que se utilizarían para producción del hidrógeno y aporte energético necesarios para la conversión del CO₂, al tiempo que se evitarían las dificultades, costes y riesgos del almacenamiento y se generaría un valor económico, dada la elevada demanda global y valor de mercado de los combustibles sintetizados, que permitiría sufragar, en parte, el coste asociado a la captura [1]. El principal reto en la conversión de CO₂ a combustibles es incrementar la eficiencia energética del proceso y la tendencia es a maximizar la producción al producto/s deseados con un aporte de energía mínimo. Actualmente, el metanol se produce a nivel industrial sobre catalizadores metálicos soportados en óxidos metálicos que operan a alta presión para promover la reacción de hidrogenación, sin que por el momento se haya identificado ningún sistema catalítico eficiente para la conversión de CO₂ en un solo paso. Estos catalizadores son susceptibles de promoción electroquímica, la cual permite mejorar la actividad y selectividad del catalizador al producto deseado, y, por tanto, la operación del mismo en condiciones (presión y/o temperatura) más suaves, con la consiguiente mejora de la eficiencia energética del proceso, al tiempo que monitorizar y controlar la reacción, por vía electroquímica, durante el proceso

[2-4], lo cual supone una importante mejora tecnológica respecto a la hidrogenación catalítica convencional.

Aspectos más relevantes de la temática

Un reactor de membrana de electrolito sólido (SEMR) consiste en una membrana de electrolito sólido cerámico conductor de iones (O^{2-} , H^+ , K^+ , etc.), a cuyos lados se depositan dos electrodos metálicos, de forma que la aplicación de un pequeño potencial o corriente eléctrica genera un flujo controlado de iones que se suministran o eliminan hacia o desde el electrodo catalizador dando lugar a un incremento pronunciado de la quimisorción selectiva de la especie de interés, de la velocidad de reacción, y por tanto, de la actividad catalítica y selectividad. En la hidrogenación de CO_2 asistida por vía electroquímica se utilizan dos configuraciones de reacción: reactor de cámara sencilla (Figura 1a), donde ambos electrodos están expuestos a la misma mezcla de reacción (CO_2 e H_2), siendo uno de ellos inerte (contraelectrodo) o reactor de cámara doble, en el cual cada electrodo está expuesto a un ambiente de reacción diferente (H_2/H_2O o CO_2), siendo ambos catalíticamente activos y donde los protones producidos por electrólisis sobre uno de ellos se transfieren a través del electrolito sólido al otro, y, allí, se combinan con CO_2 para formar combustibles (Figura 1b) (co-electrolisis de H_2O y CO_2).



Figura 1. Hidrogenación de CO_2 asistida por vía electroquímica: a) cámara sencilla y b) cámara doble

La hidrogenación electropromovida de CO_2 en reactores de cámara sencilla había sido previamente investigada [5] en sistemas basados en Pt sobre YSZ (conductor de O^{2-}), Pd sobre YSZ o $Na-Al_2O_3$ (conductor de Na^+), Rh sobre YSZ, Cu sobre TiO_2 -YSZ, Ru sobre YSZ o $Na-Al_2O_3$ y Ni o Ru impregnados en nanofibras de carbono sobre YSZ. Sin embargo la mayoría de estos estudios se han llevado a cabo utilizando configuraciones de catalizador, condiciones de reacción y composiciones gaseosas que no son representativas de su potencial aplicación final. Nuestro equipo de investigación, en el ámbito del proyecto PROMOCAP (ENE2010-15569) ha llevado a cabo el estudio de aspectos tanto básicos, implicados en los procesos de reacción, adsorción, inhibición, desactivación y regeneración, que pueden afectar al comportamiento, estabilidad y durabilidad de los electrocatalizadores, como prácticos (eficiencia, selectividad, durabilidad, tolerancia/resistencia a inhibidores/venenos, etc.), relativos al escalado de la tecnología [2-4] de hidrogenación electropromovida de CO_2 a combustibles, sobre electrocatalizadores de Pt [6], Pd [6], Ni [6], Pt/Ru-C y Pt/C sobre YSZ, Pt [7] y Cu [5] sobre K Beta- Al_2O_3 (conductor de K^+) y Fe sobre TiO_2 -YSZ en condiciones representativas de su potencial aplicación a corrientes ricas en CO_2 procedentes de procesos de captura en postcombustión, a escala de planta piloto, sobre configuraciones tubulares de cámara sencilla fácilmente adaptables a dispositivos comerciales existentes (lecho fijo) y utilizando procedimientos de deposición de electrocatalizadores fácilmente escalables (dip-coating, electroless, spray-coating, etc.) y relaciones H_2/CO_2 variables (entre 1 y 4) para simular un flujo discontinuo de H_2 procedente de fuentes renovables intermitentes. En la Figura 2 se muestran algunos resultados obtenidos.

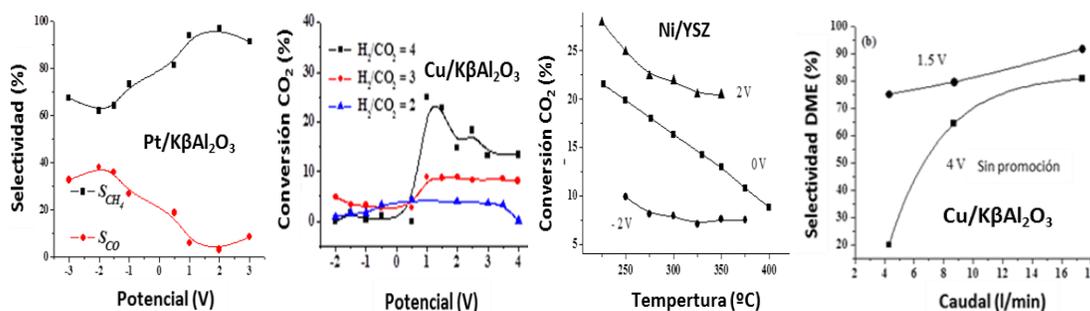


Figura 2. Algunos resultados obtenidos.

Recientemente, nuestro grupo ha abordado un estudio similar para la hidrogenación electropromovida de CO₂ a combustibles en reactores de cámara doble. Existe alguna investigación previa sobre Cu soportado en un conductor protónico de alta temperatura (SrZr_{0.9}Y_{0.1}O₃) [5], pero es necesaria investigación adicional para mejorar la eficiencia, selectividad, estabilidad y durabilidad de los catalizadores, para disminuir la temperatura de operación del sistema (aumento de la eficiencia energética) y el coste y para una mayor simplicidad y escalabilidad en la preparación de los materiales.

Conclusiones

La hidrogenación catalítica de CO₂ a combustibles (CH₃OH, CH₄, DME, etc.), puede ser promovida por vía electroquímica en reactores de membrana de electrolito sólido conductor de iones en condiciones representativas de su potencial aplicación final, si bien existen aún oportunidades en investigación para mejora de la actividad, selectividad, estabilidad, durabilidad y escalabilidad de los electrocatalizadores y aumento de la eficiencia energética y disminución del coste del proceso.

Referencias

- [1] G.A. Olah, A. Goepfert and G.K.S. Prakash, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 487.
- [2] D. Tsiplakides, S. Balomenou, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* **2008**, 14, 97.
- [3] D. Tsiplakides and S. Balomenou, *Catal. Today* **2009**, 146, 312.
- [4] A. Anastasijevic, *Catal. Today* **2009**, 146, 308.
- [5] E. Ruiz, D. Cillero, P.J. Martínez, A. Morales, G. San Vicente, G. de Diego, J.M.Sánchez, *Catal. Today* **2014**, 236, 108.
- [6] E. Ruiz, D. Cillero, P.J. Martínez, A. Morales, G. San Vicente, G. de Diego, J.M.Sánchez, *J. CO₂ Utilization* **2014**, 8, 1.
- [7] E. Ruiz, D. Cillero, P.J. Martínez, A. Morales, G. San Vicente, G. de Diego, J.M. Sánchez, *Catal. Today* **2013**, 210, 55.

Refinería solar basada en fotoelectrocatalisis

J.R. Morante, T. Andreu, D. Monllor-Satoca, S. Murcia, K. Villa, E. Irtem, A. Parra, C. Ros.

¹IREC, Instituto de Investigación en Energía de Cataluña, Jardíns de les Dones de Negre 1.
Sant Adrià del Besòs. 08930. España.

jrmorante@irec.cat / jrmorante@el.ub.edu



J.R. Morante. Profesor Catedrático de Electrónica de la Facultad de Física de la Universidad de Barcelona y Director del área de Materiales, Dispositivos y Sistemas para la energía del Instituto de Investigación en Energía de Catalunya, IREC. Sus actividades de investigación se centran en los mecanismos de transferencia de energía implicando electrones, fotones, fonones y moléculas químicas, habiéndose centrado en su aplicación en las tecnologías en el campo de los dispositivos para energías renovables y los sistemas energéticos basados en el uso de nano materiales y su

funcionalización. Asimismo, ha centrado sus desarrollos tecnológicos en el campo de la conversión y almacenamiento de la energía con especial dedicación a los sistemas de almacenamiento químico, a los combustibles solares y a la reutilización del CO₂. Es co-autor de más de 500 publicaciones con más de 12000 citas y diversas patentes, ha dirigido 35 tesis doctorales y ha participado/coordinado numerosos proyectos en diferentes programas internacionales e industriales.

Introducción

La creciente electrificación en las fuentes de energía y la promovida sustitución de fuentes de energías fósiles o nucleares por fuentes renovables en la hoja de ruta europea sobre energía precisan sistemas de almacenamiento de energía. En este contexto, el almacenamiento de energía eléctrica en energía química constituye una clara alternativa siendo las moléculas de hidrógeno y metano un primer objetivo dada su facilidad de almacenamiento en los propios gaseoductos; mientras que otras moléculas, como metanol, ácido fórmico o dimetileter, por ejemplo; constituyen interesantes opciones por su elevado valor añadido. Por otra parte, la utilización del almacenamiento de energía eléctrica en un gaseoducto en forma de energía química facilita la interconexión entre la red eléctrica y la red de gas. Al mismo tiempo, el uso de moléculas basadas en átomos de carbono ofrece un camino más a la reutilización del dióxido de carbono.

A este fin es preciso proceder a la reducción de moléculas como H₂O o CO₂ mediante el aporte de electrones usualmente a partir de una fuente con el consiguiente consumo de energía eléctrica. Procesos de electrólisis o de electroreducción del CO₂ son ampliamente conocidos. No obstante, también es sabido que el aporte de carga puede ser obtenida a partir de pares electrón-hueco foto generados pudiendo dar lugar a reacciones de oxidación reducción especialmente bajo presencia de catalizadores siendo en este caso el sol la fuente de energía externa.

Durante años, se ha investigado los procesos y materiales fotocatalíticos así como con los correspondientes fotoreactores, habiendo contribuido a promover el uso directo de la energía solar para conseguir la reducción de moléculas como el agua o el dióxido de carbono. No obstante, el necesario incremento de eficiencia en la conversión foto catalítica directa para poder ser competitivo al uso,

primero, de un sistema fotovoltaico y, después, de un sistema electrolizador ha llevado a implementar sistemas foto-electro-catalíticos como alternativa factible para obtener eficiencias aceptables e industrialmente adecuadas para la conversión de energía solar a química.

Un sistema fotoelectroquímico utiliza energía fotónica procedente del sol y energía eléctrica para polarizar el sistema electroquímico que consta de dos electrodos, ánodo y cátodo, separados por un electrolito líquido. Los fotones del espectro solar deben ser absorbidos por el material absorbedor produciéndose pares electrón-hueco fotogenerados que precisan ser separados mediante un campo eléctrico interno en la estructura del electrodo tal como ello sucede en un elemento fotovoltaico. Aquí a diferencia de un dispositivo fotovoltaico, se debe poder influir y regular la inyección de los portadores minoritarios desde el electrodo al electrolito para promover las correspondientes reacciones de oxidación o reducción según se trate del ánodo o del cátodo. En base a esta configuración de celda, se puede oxidar/reducir las moléculas de agua de un electrolito acuoso produciendo hidrógeno, o alternativamente, previa adecuada inyección de moléculas de CO₂ en el cátodo promover la reducción de las mismas produciendo, vía proceso catalítico condicionado a la naturaleza del cátodo, diferentes productos tales como metano, metanol, fórmico etc... de forma más o menos selectiva según la vía catalítica aplicada. Conviene destacar y subrayar que el proceso puede ser realizado completamente a partir de energía solar renovable sin implicar ninguna otra fuente energética contribuyendo a establecer un ciclo de producción de combustibles solares.

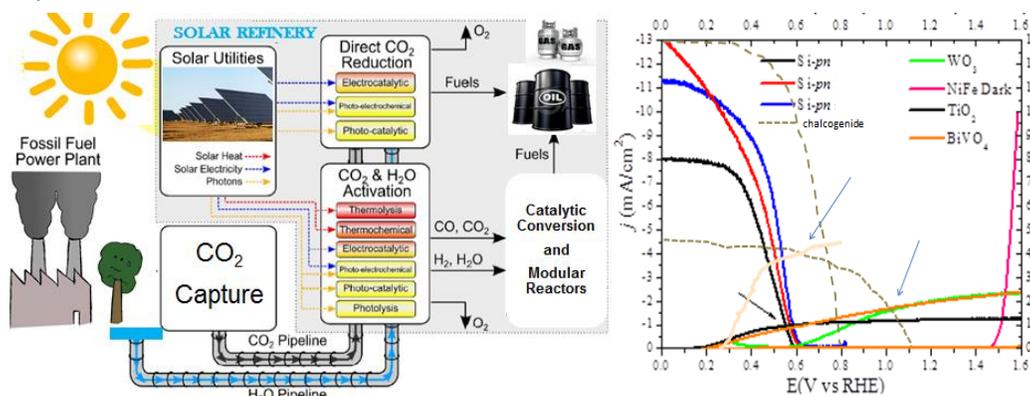


Figura 1. A) Diagrama de los elementos constituyentes de una refinería solar. B) Curvas $I(V)$ de algunos fotoelectrodos fabricados en IREC. NiFe se ha incluido como referencia de evolucionador de oxígeno.

El carácter de tecnología disruptiva de estos procesos llevados a cabo en una celda fotoelectroquímica, figura 1a, radica en el fuerte interés en

- 1) la producción de hidrógeno;
- 2) la reducción directa del dióxido de carbono
- 3) la utilización del hidrógeno solar “verde” para convertir catalíticamente el CO₂ en productos tales como syngas, metano, metanol,... o iniciar rutas Fischer-Tropsch.

Actualmente el consumo mundial, España ocupa una de las primeras posiciones en este ranking, de hidrógeno motivado por los procesos de cracking en las refinerías o por la producción de abonos, se cifra (Hydrogen Analysis Resource Center, 2013) en casi 50 millones de toneladas con las consiguientes emisiones de CO₂ habida cuenta que actualmente se obtiene de forma mayoritaria por reformado del metano y a costes alrededor de los 4\$/kg de H₂. A estas cantidades habría que sumar, al menos, alrededor de otras 150 millones más de toneladas en el caso de suponer una flota mundial de transporte en base a hidrógeno.

La disponibilidad de hidrógeno solar “verde”, es decir hidrogeno obtenido fuera de rutas que impliquen el uso de energías fósiles, y a costes más baratos, no únicamente constituye una vía disruptiva para la industria energética sino que abre nuevas alternativas para la reutilización del CO₂. Teniendo presente que las técnicas de captura de CO₂ están también centrando muchos esfuerzos de investigación para su mejora tecnológica con el consiguiente incremento de eficiencia y disminución de costes, la disponibilidad de hidrógeno junto a CO₂ capturado o a biogás nos dan los elementos necesarios para implementar diversas vías catalíticas de alta productividad y selectividad para obtener productos de la química C1 como el metano sintético, metanol o singas. El desarrollo de estas vías tecnológicas implementado reactores de metanación define las nuevas vías de energía eléctrica a gas (Power to Gas/Liquid) dirigido a satisfacer dentro de cánones de sostenibilidad las demandas de un enorme mercado. Diversos tipos de reactores y aproximaciones en las vías catalíticas aseguran rendimientos que satisfacen los requerimientos de eficiencia y de las expectativas. Actualmente existen diversos proyectos e iniciativas nacionales en diversos países con plantas experimentales en el rango de MW con introducción de mejoras y alternativas, como la recientemente patentada por algunos de los autores de esta contribución en base a un reactor DBD, que incrementan el rendimiento en la obtención de metano sintético a partir de CO₂ e hidrogeno. Por otra parte, la disponibilidad de fotoelectrodos y configuraciones factibles y fiables de unidades PEC, según patente realizada, permiten también obtener aparte de hidrógeno solar, diversos productos provenientes de la reducción directa del CO₂ como ácido fórmico, metanol o metano según el material catalítico utilizado en el cátodo. Además la adecuada combinación de electrodos permite también alcanzar condiciones de trabajo sin polarización (bias free) con el consiguiente beneficio en el balance energético del proceso, figura 1b.

Aspectos más relevantes de la temática

- Producción selectiva, con alto rendimiento y bajo coste de hidrógeno solar mediante PEC.
- Mejora y desarrollo de nuevas alternativas en la captura de CO₂
- Nuevos y mejorados procesos catalíticos para la obtención de metano sintético a partir de CO₂ utilizando hidrógeno solar
- Nuevos y mejorados procesos catalíticos para la obtención de biometano.
- Obtención de moléculas químicas de alto valor añadido, como ácido fórmico o metanol entre otras, a partir de la reducción solar directa de CO₂ en celdas PEC
- Desarrollo de nuevos materiales para fotoelectrodos y nuevos catalizadores, figura 1.
- Desarrollo de sistemas e ingeniería asociada para el escalado de sistemas fotoelectroquímicos para la producción industrial de hidrógeno solar, combustibles solares o moléculas químicas de valor añadido.

Conclusiones

El creciente aumento en las demandas de hidrogeno, los esfuerzos para mitigar el impacto de las energías fósiles, el previsto aumento en la introducción de energías renovables, la posibilidad de utilizar energía solar como fuente para conseguir combustibles o moléculas de alto valor añadido a costes competitivos y en definitiva, las diferentes previsiones en los nuevos modelos energéticos han erigido las opciones fotoelectroquímicas en una refinería solar, figura 1, como una clara alternativa competitiva para la obtención de combustibles solares de forma eficiente abriendo importantes vías en la reutilización del CO₂.

Agradecimientos: Repsol, 7FP-EU (SOLAROGENIX-310333 y CEOPS-309984) MINECO ENE-36513

Producción de combustibles solares por fotosíntesis artificial: En busca del santo grial

Víctor A. de la Peña O'Shea

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

victor.delapenya@imdea.org



Víctor A. de la Peña O'Shea. Licenciado en CC. Químicas (1999) y Doctor en el programa de Química-física Aplicada (2003) por la Universidad Autónoma de Madrid. Actualmente, es investigador titular en IMDEA Energía y 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 60 publicaciones en revistas internacionales, 3 capítulos de libro y 2 patentes. Es miembro del Consejo Rector de la Plataforma Española del CO₂, y del comité editorial de dos revistas The Scientific World Journal y Open Catalysis Journal. Durante los últimos años ha participado activamente en 15 proyectos de investigación financiados por diferentes instituciones nacionales e internacionales tanto públicas como privadas.

Introducción

Uno de los desafíos fundamentales de la estrategia energética europea para alcanzar la seguridad del suministro, independencia energética y reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, es el desarrollo de tecnologías innovadoras. La producción de nuevos combustibles sostenibles basados en energías renovables será crucial a la hora de lograr dichos objetivos favoreciendo, además, el desarrollo de un nuevo sector productivo, la creación de empleo y, en líneas generales, la competitividad de la industria europea. En este sentido la **producción de combustibles solares**, conocida también como **Fotosíntesis Artificial**, como alternativa a los fósiles representa una de las vías estratégicas más prometedoras ya que son producidos a partir de moléculas sencillas y abundantes, como CO₂ y H₂O, utilizando una fuente de energía renovable como es la luz solar.

La expresión fotosíntesis artificial engloba cualquier proceso en el que la luz solar es directamente convertida en combustibles u otros productos de valor añadido, de manera análoga a como ocurre en el proceso natural [1]. Imitar el comportamiento de las plantas de tal manera que sea posible el almacenamiento químico de la energía solar es una de las piedras filosofales de la ciencia moderna. Desde que hace más de 40 años los trabajos pioneros de Fujishima y Honda demostraron que es posible producir combustibles usando como fuente de energía la luz y H₂O y CO₂ como materias primas, el reto de imitar a la plantas parecía mucho más cercano. Sin embargo, después de décadas y de una gran cantidad de logros científicos y tecnológicos alcanzados en el campo de la fotocatalisis los niveles de eficiencia son aún bajos y están lejos del valor estimado como punto de partida para la aplicación práctica de esta tecnología.

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.

La fotosíntesis artificial en una reacción muy compleja que implica el acoplamiento de varios procesos multielectrónicos acoplados con la absorción de luz que tienen lugar en escalas de tiempo diferentes y dan lugar a la formación de moléculas de C1 con diferente grado de reducción. Además, para mantener la electro-neutralidad del proceso es necesario el uso de un donador de electrones (agente de sacrificio) que realiza el proceso de oxidación. El reactivo ideal como agente de sacrificio es el agua ya que además se usa como fuente de protones. Además, el uso de agua tiene también grandes beneficios medioambientales y económicos, ya que es un recurso abundante, barato y no genera residuos. Aunque en vez de agua se podrían utilizar otros agentes de sacrificio como alcoholes o aminas, entre otros.

En la fotoreducción de CO₂, el catalizador juega un papel fundamental ya que desempeña varias funciones clave, tales como la absorción de la luz, la generación de pares electrón-hueco, permitiendo la separación y la migración de las cargas generadas a los centros activos superficiales, donde la tiene lugar la conversión de CO₂. Idealmente, y junto con un comportamiento óptimo en los procesos optoelectrónicos de absorción de luz y separación de cargas un fotocatalizador debería contener los siguientes atributos: eficiencia, asequibilidad y robustez.

Inicialmente, el desarrollo de los procesos de fotoreducción de CO₂ se centró en el uso de los sistemas catalíticos homogéneos basados en diferentes complejos metálicos debido a su elevada eficiencia cuántica. Los catalizadores homogéneos más utilizados están basados en complejos de coordinación de rutenio, cobalto y renio usando bipyridinas y porfirinas como ligando [2].

Aunque estos complejos moleculares se siguen desarrollando en la actualidad, los avances actuales en la fotosíntesis artificial se basan principalmente en los fotocatalizadores semiconductores. La utilización de este tipo de materiales fue gracias a los trabajos pioneros de Inoue y col. [3] en la foto-electro reducción de CO₂. Actualmente, el semiconductor más utilizado como fotocatalizador es el TiO₂, que constituye una referencia no solo en estas reacciones, sino también en la foto-oxidación de compuestos orgánicos (purificación de aguas y aire). Sin embargo, el principal inconveniente de los sistemas basados en TiO₂ es que tienen una banda prohibida de 3,2 eV y, en consecuencia, solo pueden ser utilizados bajo irradiación UV, que representa sólo una pequeña fracción (alrededor del 5 %) del espectro solar. Por otra parte, la relativamente alta tasa de recombinación de pares electrón-hueco, también limita la eficiencia del TiO₂ en reacciones de producción de combustibles solares. Las reacciones llevadas a cabo con este catalizador produce principalmente CO, CO₂ y las conversiones reportadas provienen forma 0.5 μmol/g·h a 20 μmol/g·h dependiendo del medio de reacción, el agente de sacrificio y la fuente de radiación de luz. Si se utiliza radiación solar la conversión de CO₂ a CO no es superior a 3 μmol/g·h [4].

Con el fin de incrementar los rendimientos, se han desarrollado diferentes alternativas que permiten incrementar la absorción de luz en el rango del visible por medio de la inclusión de elementos metálicos (Fe, Cu, Ag...) y no metálicos (N, C, F...) en la red cristalina de los semiconductores [5]. Una de los rendimientos más elevados, usando luz solar, se ha obtenido usando catalizador basado en

nanotubos de titanio dopados con nitrógeno (Cu/N-TiO₂), observándose una velocidad de producción de metano de 4,4 μmol/g·h [5].

Otros óxidos semiconductores como el BiVO₄ monoclinico presentan fotoactividad bajo iluminación de luz visible ($\lambda > 400$ nm) con una remarcable selectividad hacia la producción de etanol [6]. Por otra parte, también se han utilizado materiales tipo *quantum dots*, que están basados en sulfuros y seleniuros metálicos (por ejemplo, ZnS, ZnSe y CdSe). Sin embargo, estos fotocatalizadores no son muy estables, y se requieren agentes de sacrificio específicos (como S²⁻/SO³⁻) para suprimir la oxidación irreversible de estos materiales [7].

El uso de metales depositados sobre óxidos semiconductores inhibe la recombinación electrón-hueco, ya que facilita la transferencia electrónica a los reactivos adsorbidos y actúa como co-catalizadores. Cuando se utiliza metal noble (Ag y Au) estos presentan resonancias de plasmón superficial localizadas en el visible, que dan lugar a una absorción de luz más eficiente en esa región espectral. El uso de metales da lugar a una disminución de la producción de CO y una mejora en los productos con mayor demanda electrónica tales como CH₄ [8]. Por otra parte, Frei y col han propuesto la introducción de diferentes metales de transición (como Cu ó Mn) en la estructura de materiales mesoporosos tipo Ti-MCM-41 y 48 ó zeolitas con el fin de favorecer la creación de huecos. El fotocatalizador más activo fue Pt/Ti-MCM-48 con una producción de metano de 12 μmol/g·h [9].

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: (1) el de dispositivos a meso-escala como paso previo a su escalado, (2) materiales para la separación tipo membranas ; (3) herramientas teóricas y experimentales que permitan estudiar la correlación estructura-actividad y optimizar los materiales sintetizados; (4) Diseño y fabricación de fotorreactores eficientes y aplicación de tecnologías de control y análisis; (5) Estudios de estandarización y viabilidad así como impacto medioambiental, económico y social.

Por lo tanto, para tener éxito en la producción de combustibles solares es necesario atacar el problema con un carácter holístico en el que se identifiquen y resuelvan las necesidades y barreras inherentes al desarrollo de este proceso a gran escala.

Referencias

- [1] V. A. de la Peña O'Shea, D. Serrano, J. Coronado, Cap. 11 Current challenges of CO₂ photocatalytic reduction over semiconductors using sunlight From Molecules to Materials: Pathways to Artificial Photosynthesis, Springer Ed. Rozhkova, Elena A., Ariga, Katsuhiko **2015**, 7, 130.
- [2] E. Fujita, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 185, 373
- [3] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, *Nature* **1979**, 277, 637
- [4] Y. Izumi, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 147.
- [5] O. K. Varghese., M. Paulose, T. J. La Tempa, C. A. Grimes, *Nano Lett.* **2009**, 9, 731
- [6] Y. Liu, B. Huang, Y. Dai, X. Zhang, X. Qin, M. Jiang, M. H. Whang, *Catal. Comm.* **2009**, 1, 210.
- [7] C. Wang, R. L. Thompson, J. Baltrus, C. Matranga, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 48.
- [8] a) L. Collado, P. Jana, B. Sierra, J.M. Coronado, P. Pizarro, D.P. Serrano, V.A. de la Peña O'Shea, *Chem. Eng. J.* **2013**, 224, 128.; b) L. Collado, A. Reynal, J.M. Coronado, D.P. Serrano, J.R. Durrant, V.A. de la Peña O'Shea; *Appl. Catal. B: Environ.* **2015**, doi:10.1016/j.apcatb.2014.09.032.
- [9] W. Weare, Y. Pushkar, H. Frei, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11355.



Pósters

Aplicación de atmósferas modificadas con alto contenido de CO₂ y biopolímeros para la conservación de cerezas

M. J. Pons^{1,2}, L. F. Vega^{1,2}, L. Olivares² y S. Guri^{1,2}

¹MATGAS 2000 A.I.E. 080193 Bellaterra. (Barcelona), España.

²Carbuos Metálicos – Grupo Air Products. C/Aragón 300. 08009 (Barcelona), España.

guribas@matgas.org ponsvemj@carbuos.com

Introducción

Los materiales más utilizados a lo largo de los últimos años para envasar productos alimentarios han sido, principalmente, derivados del petróleo como el tereftalato de polietileno (PET), policloruro de vinilo (PVC), polipropileno (PP), poliestireno (PS) y la poliamida (PA) ya que, sus propiedades mecánicas así como su bajo coste de producción los hacen muy rentables. Sin embargo, los residuos de estos materiales, resultan ser muy contaminantes para el medio ambiente. Actualmente, el envasado de alimentos en Atmósferas Modificadas (AMs) es un método muy utilizado ya que, conserva las características físico-químicas y microbiológicas de los alimentos a lo largo del periodo de almacenamiento. El objetivo de este estudio ha sido comparar un material de envasado biodegradable con uno tradicional, para el envasado de cerezas frescas en AMs.

Resultados y discusión

La cerezas fueron envasadas en AMs con la mezcla de gases 5% CO₂ / 5% O₂ / 90% N₂ o con aire, utilizando dos films semipermeables. Uno de los films era de material tradicional, concretamente, de polipropileno orientado (OPP) y, el otro era un film biodegradable de poliéster, derivado del ácido poliláctico (PLA). Después de ser envasadas, las cerezas se conservaron en refrigeración durante 12 días. Al final del periodo de conservación, se evaluaron los parámetros físico-químicos de la fruta. Los resultados mostraron que el envasado de las cerezas en AMs con la mezcla de gases 5% CO₂ / 5% O₂ / 90% N₂ utilizando el film biodegradable, en general, mantiene de forma correcta las características físico-químicas de las mismas a lo largo del periodo de conservación de la fruta.

Conclusiones

El uso de material biodegradable para el envasado de cerezas en AMs puede ser una alternativa viable al uso de materiales tradicionales y, de esta manera, evitar el impacto que representan los materiales plásticos tradicionales sobre el medio ambiente.

Unique catalytic properties of atomic quantum clusters and its potential for CO₂ reduction

D. Buceta¹, M.A. López-Quintela¹

¹ Chemistry Physics Department, Campus Vida, University of Santiago de Compostela, E-15782, Spain.

buceta.david@gmail.com

Introduction

Metal atomic quantum clusters (AQC), formed by a small number of metal (0) atoms (N= number of atoms < 100-200 atoms, with sizes below \approx 1-2 nm) represent a novel state of matter, located between the classical bulk (or nanoparticle, NP) and the different behavior of the corresponding single atoms. Due to quantum size effects, a number of new fascinating properties have appeared at this nanometer/sub-nanometer scale when reducing NPs to AQC. AQC can be considered as a completely new type of *atomic level* semiconductors due to the appearance of a band gap at the Fermi level, which increases with reducing the cluster size. In this poster we will present some unique catalytic activities of AQC, including water decontamination, and their potential for CO₂ reduction.

Results and Discussion

In the field of heterogeneous catalysis, small gold clusters (between 5 and 10 atoms) had shown an exceptional oxidation activity for the oxidation of thiophenol [1]. This activity compares to that of sulfhydryl oxidase enzymes and is not found either in gold NPs (or bulk) or in single gold atoms or clusters with less than five atoms. The band gap position is the key factor to explain such unique behavior. AQC in the size window ($4 < N < 10$) have the ability of bonding, at the same time, O₂ and thiophenol, while smaller ones cannot bond to thiols and bigger clusters or NPs bond too strong to allow reaction with O₂.

As an example of application of AQC in water photodecontamination, in our lab we recently show the visible photooxidation activity of methylene blue (MB) by Cu atomic clusters was obtained with a very high efficiency [2]. Cu AQC between 18 and 34 atoms are able to photooxidize MB in both, solution and deposited, when irradiated with visible light. The photogenerated holes in such clusters are extremely oxidative, and as a consequence, they easily oxidize MB in contact with them. Since the clusters are atom level semiconductors, several problems associated with the recombination of electrons and holes (such as bulk and surface impurities and interface mismatching [3, 4], etc.), which diminish the photocatalytic efficiencies in common semiconductors, could be avoidable (Figure 1 right).

As another example we also have recently shown hydrogen photoproduction by Ag clusters. In the presence of a hole scavenger, small Ag AQC are able to produce hydrogen from water under UV light irradiation [5]. The high efficiency already observed for a non-optimized system shows again the potential of this "atomic level" semiconductors and the high reduction power of AQC.

Conclusions

Metal clusters are extremely good candidate materials for CO₂ reduction due to: 1) they are easy dispersible in solutions and can be incorporated in porous transparent electrodes to facilitate electron transfer during CO₂ reduction; 2) they show preferential adsorption depending on the cluster size and

metal type. Therefore, they have great potential for the CO₂ reduction by chemical, electrochemical and photochemical procedures [6].

In particular, for photochemical applications metal clusters are specially powerful because changing cluster sizes and metal type, band gap engineering can be carried out, which would allow a precise control of the reaction rate and product selectivity [7] (Figure 1).

Moreover, in common semiconductors the successful donation of the carrier to the acceptor molecules at the surface, which leads to the desired redox reaction (pathways 1 and 2), competes with a number of recombination processes, being detrimental to the efficiency of the photocatalytic reaction [8]. Such recombination processes can be completely eliminated using subnanometer clusters of metal atoms (which can be named as atom-Qdots or A-QDots) due to their “atomic-molecular size”, increasing in this way the photocatalytic efficiency compared to common QDots, as we have shown above [2, 5].

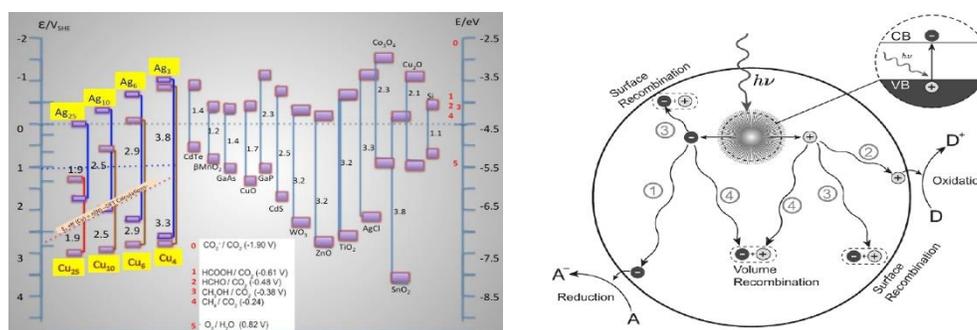


Figure 1. (left) Schematic comparison of HOMO-LUMO band gaps predicted for some Ag and Cu AQC and some typical SCs and with different CO₂ related species. (right) Photoinduced formation of an electron-hole pair in a semiconductor with possible decay paths. A=electron acceptor, D=electron donor.

Referencias

- [1] A. Corma, P. Concepción, M. Boronat, M. J. Sabater, J. Navas, M. J. Yacaman, E. Larios, A. Posadas, M. A. López-Quintela, D. Buceta, E. Mendoza, G. Guilera, A. Mayoral, *Nat. Chem.* **2013**, 5, 775.
- [2] N. Vilar-Vidal, J. Rivas Rey, M. A. López-Quintela, *Small.* **2010**, 3632.
- [3] E. H. Sargent, *Nat. Photon.* **2012**, 6, 133.
- [4] P. V. J. Kamat, *Phys. Chem.* **2008**, 112, 18737.
- [5] Y. A. Attia, D. Buceta, M. C. Blanco-Varela, M. B. Mohamed, G. Barone, M. A. López-Quintela, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 1182.
- [6] C. Li, H. He, P. Zapola, L. A. Curtiss, *PCCP.* **2014**, 16, 16584.
- [7] N. Vilar-Vidal, J. Rivas Rey, M. A. López-Quintela, *Ed. W. Chen, S. Chen, RSC.* **2014** Chapt. 8, pp. 226.
- [8] S. N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende, J. K. Stolarczyk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52.

Influencia de impurezas en la captura de CO₂ en un material zeolítico

A. Díaz-Márquez¹, P. Gamallo^{1,2}, D. Bahamón², L.F. Vega^{2,3}

¹Departament de Química Física i IQTC, Universitat de Barcelona, c/ Martí i Franquès, 1, 08028 Barcelona, España; ²MATGAS, Campus de la UAB, Bellaterra, 08193, España; ³Carburos Metálicos, Grupo Air Products, C/Aragó 300, Barcelona, 08009, España

gamallo@ub.edu

Introducción

Uno de los grandes desafíos en la actualidad es reducir la cantidad de gases emitidos a la atmósfera y usarlos para otras aplicaciones, entre ellos, el dióxido de carbono, con varias aplicaciones en alimentación, tratamiento de aguas, materiales y otras. Para poder obtener beneficios económicos, estos gases deben separarse previamente en sus componentes puros de una manera eficiente y rentable. Teniendo en cuenta que la eficiencia industrial está directamente relacionada con el desarrollo sostenible, los sistemas adsorbentes sólidos se presentan como una de las tecnologías más eficaces energéticamente y más versátiles.

Uno de los materiales más usados a nivel industrial son las zeolitas, con aplicación directa en captura y separación de gases como H₂, CH₄ y CO₂ en diversos procesos. Con estos materiales se pueden obtener altas selectividades para diversos gases según la estructura y configuración de cationes dentro de su estructura, permitiendo un amplio rango de condiciones de operación a escala industrial [1]. Sin embargo, estos materiales hidrofílicos y, por tanto, la presencia de agua reduce drásticamente la selectividad y eficiencia de separación. El uso de un material en una aplicación concreta requiere su caracterización a determinadas condiciones, buscando la relación entre su estructura y su comportamiento como adsorbente. Dicha caracterización puede llevarse a cabo experimentalmente o mediante otros procedimientos complementarios. En este sentido, el uso de simulaciones a escala molecular viene ganando fuerza en los últimos años, debido a que permite un mayor entendimiento del comportamiento fenomenológico en el proceso de adsorción y su relación con la aplicación final, tendiendo un puente entre el mundo microscópico y el macroscópico.

El objetivo de este trabajo es buscar un material adsorbente selectivo al CO₂ para separarlo de una mezcla con alto contenido de nitrógeno y con impurezas. Presentamos un estudio de adsorción de N₂, CO₂ y H₂O en una zeolita 13X mediante simulaciones moleculares en el colectivo Canónico (GCMC) [2]. El estudio incluye mezclas binarias y ternarias para analizar el efecto del agua como impureza sobre la adsorción de CO₂.

Resultados y discusión

El material utilizado es la zeolita 13X, un aluminosilicato construido a partir de información cristalográfica disponible. Se simularon adsorciones de diferentes mezclas mediante el método GCMC, obteniendo isothermas de adsorción de N₂/CO₂ a diferentes condiciones (corriente de gases de combustión de chimenea a 298K y 400K, y aire puro a 298K) así como el efecto del agua en mezclas ternarias de N₂/CO₂/H₂O (se estudiaron concentraciones de 1%, 0.1%, 0.01% y 0.001% de agua en la mezcla de gases de escape, a 298K). Los resultados de las simulaciones se compararon con la información experimental disponible de las sustancias puras [3], obteniendo una buena correlación, permitiendo validar los campos de fuerza empleados [5-7] y la futura extrapolación a mezclas. La figura 1 muestra las isothermas puras de N₂, CO₂ y H₂O en la zeolita 13X, en donde se observa que la adsorción de

CO₂ y agua presentan una fuerte interacción con el sustrato, caracterizado por una rápida adsorción a bajas presiones, con una pendiente más pronunciada en el caso del agua. En contraste, la adsorción de N₂ tiene una pendiente menor, resaltando una interacción débil, por lo que se requieren altas presiones para que se pueda adsorber. El estudio de la adsorción de agua se llevó a cabo para cuantificar la disminución de la eficiencia en la captura de CO₂ debida a la humedad. Este hecho ocurre porque las moléculas de agua compiten con las de CO₂ en ocupar los sitios disponibles en el material adsorbente. Para examinar el efecto de la competencia entre las moléculas al momento de adsorberse, se simularon mezclas ternarias de N₂/CO₂/H₂O. En la Figura 2 se muestran las probabilidades de energía y un esquema con las densidades de adsorción para una composición de 84.999%/15%/0.001% de N₂/CO₂/H₂O (simulando una corriente de salida de una chimenea de central de carbón). En este caso, la baja cantidad de agua en la mezcla permite que el CO₂ y el N₂ se adsorban en zonas donde el agua tiene menores interacciones y no llega por su poca concentración, observándose que el nitrógeno presenta moléculas adsorbidas en dos sitios diferentes (en poros medianos y grandes). No obstante, para mayores concentraciones, el agua saturará todos los poros debido a su alta capacidad de adsorción directamente relacionada con su elevado calor isostérico.

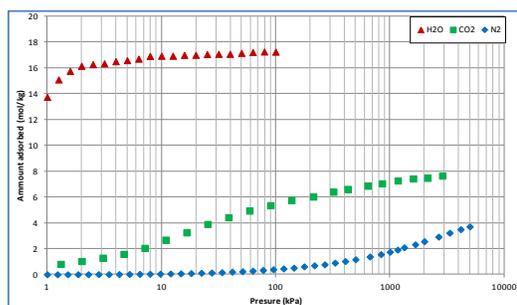


Figura 1. Isotermas de adsorción de los gases puros (H₂O/CO₂/N₂) a 298K.

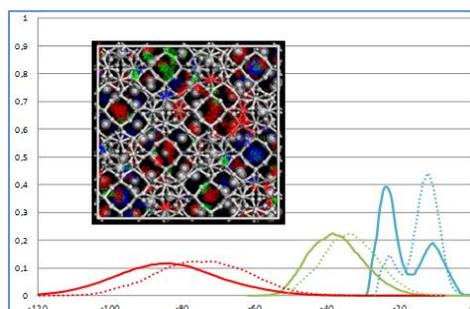


Figura 2. Probabilidad de distribución de energía (eje y), y entalpia de adsorción (eje x; KJ/mol), y densidades de adsorción en faujasita 13X H₂O

Conclusiones

Los resultados muestran que una concentración de agua superior al 0.01% en la mezcla ternaria (N₂, CO₂ y H₂O) hace que la captura de CO₂ sea inviable, debido a que la presencia de agua controla totalmente la adsorción en el material. Sólo a una concentración de 0.001% o menor la composición molar del dióxido de carbono puede competir con el H₂O. Esto implica que en el diagrama de flujo de un proceso industrial se deba añadir la eliminación del agua de la corriente gaseosa antes de la separación selectiva de los gases mayoritarios, en este caso, la captura y obtención de CO₂ en el mayor estado de pureza posible.

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por Carburos Metálicos y por la Generalitat de Catalunya (proyecto SGR2014-1582)

Referencias

- [1] E. L. First, C. E. Gounaris, J. Wei and C. A. Floudas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13(38).
- [2] D. Frenkeland and B. Smit, *Academic Press*, **1996**.
- [3] Y. Wang and M. D. LeVan, *J. Chem. Eng. Data* **2009**, 54.
- [4] S. Cavenati, C.A. Grande and A. E. Rodrigues, *J. Chem. Eng. Data* **2004**, 49.
- [5] J. L. F. Abascal and C. J. Vega, *Chem. Phys.* **2005**, 123.
- [6] J. J. Potoff and J. I. Siepmann, *J. AIChE.* **2001**, 47.
- [7] A. Mateo, Universitat de Barcelona, sin publicar.

Evaluación de materiales para aplicación en captura de CO₂

D. Bahamón¹ y L.F. Vega^{1,2}

¹MATGAS, Campus de la UAB, Bellaterra, 08193, España

²Carbueros Metálicos, Grupo Air Products, C/Aragó 300, Barcelona, 08009, España

vegal@carbueros.com

Introducción

La captura y separación del dióxido de carbono es un proceso industrial de gran importancia, ya que permite su posterior uso para la producción de una amplia gama de productos y materiales químicos, al mismo tiempo que reduce efectos adversos generados por emisiones a la atmósfera, contribuyendo así al desarrollo sostenible [1]. Uno de los retos científicos clave en los últimos años ha sido la búsqueda de una tecnología eficaz para capturar el CO₂ a gran escala a partir de una corriente de gas de combustión; se han propuesto distintas técnicas en pre y post-combustión, tales como absorción, destilación criogénica, adsorción, y conversión enzimática, con distinto grado de desarrollo y aplicación tecnológica. Para corrientes de CO₂ en post-combustión, la tecnología de referencia actual es la absorción con aminas, siendo la estrategia más estudiada hasta la fecha, ya que se puede adaptar fácilmente a las instalaciones existentes. Sin embargo, aunque se pueden obtener altas selectividades, tiene algunas limitaciones a superar como: los altos costos de regeneración, la corrosión del equipo y la degradación oxidativa de las aminas [2]. Por otra parte, el uso de estos absorbentes acuosos conlleva una penalidad de energía de hasta un 30% [3], lo que refuerza la búsqueda de procesos más eficientes, tanto en términos económicos como ambientales. Los sistemas adsorbentes sólidos se presentan como una de las tecnologías más eficaces y potencialmente menos intensivas en términos de consumo energético, razón por la cual procesos de adsorción alternativos (como PSA y TSA) avanzan, con el fin de permitir una producción más dinámica. Un adsorbente ideal para dichos procesos debe tener una elevada capacidad y selectividad, ser fácilmente sintetizable con un bajo coste de capital, ser fácil de regenerar, y con gran estabilidad térmica y mecánica [4]. En este sentido, adsorbentes tradicionales, tales como zeolitas y carbones porosos, se han estudiado ampliamente debido a sus propiedades específicas. Adicionalmente, estructuras Organo-Metálicas (MOF por sus siglas en inglés) han aparecido recientemente como una nueva clase de materiales nanoporosos cristalinos con suficiente versatilidad sintética para permitir un enfoque de "materiales por diseño" [5].

En cuanto a la caracterización de materiales, la simulación molecular de adsorción y de propiedades de transporte se ha convertido en una herramienta eficaz y esencial, haciendo atractivo el uso de códigos de simulación para una profunda comprensión de los comportamientos macro y microscópicos. En general, simulaciones empleando la técnica Monte Carlo se pueden utilizar como un método de estimación rápida para las propiedades de adsorción. Su valor en este campo se ha demostrado, entre otros campos, por el intenso interés en MOFs para el almacenamiento de H₂ y CH₄ [6, 7].

En este trabajo presentamos una comparación sistemática de varios MOFs vs. zeolitas y materiales típicamente utilizados en la industria para el almacenamiento de gas y purificación de CO₂. El objetivo principal es encontrar el adsorbente más adecuado hoy en día para un proceso típico de adsorción por cambio de temperatura (TSA). Para ello se llevaron a cabo simulaciones Monte Carlo en su colectivo Gran Canónico (GCMC por sus siglas en inglés) con el propósito de identificar propiedades estructurales clave para la adsorción selectiva de una corriente de post-combustión.

Resultados y discusión

Para llevar a cabo las simulaciones se utilizó el software comercial *Materiales Studio*[®]. La capacidad adsorbente de los materiales se comprobó mediante la comparación de las selectividades, mientras que la evaluación potencial para la purificación a baja presión fue examinada empleando curvas de ruptura. La Figura 1 muestra las isothermas de adsorción de CO₂, simuladas a una temperatura de trabajo típica en un proceso de TSA. La adsorción se da en unidades volumétricas, teniendo en cuenta que el verdadero intercambio entre los materiales no debe afectar las dimensiones de la unidad de adsorción. Se puede observar que la zeolita 13X (NaX) tiene la adsorción más alta de dióxido de carbono para este rango de baja presión, seguido de cerca por el Mg-MOF-74. En concreto, para el Mg-MOF-74 se observó que la capacidad de absorción de CO₂ es aproximadamente dos veces mayor que cualquier otro material MOF. Se presentan además los cálculos de ruptura (Figura 2), en donde las concentraciones molares de la fase gaseosa (CO₂ es adsorbido y el N₂ pasa a través del lecho) se muestran saliendo del adsorbedor en función del tiempo [8]. En este caso, el Mg-MOF-74 cuenta con un τ_{break} mayor que los otros MOFs (por su combinación de alta selectividad y capacidad), y es comparable con la mejor zeolita, aunque resulta menos atractivo desde el punto de vista económico, ya que tiene un mayor coste de regeneración, debido a un mayor calor isostérico de adsorción.

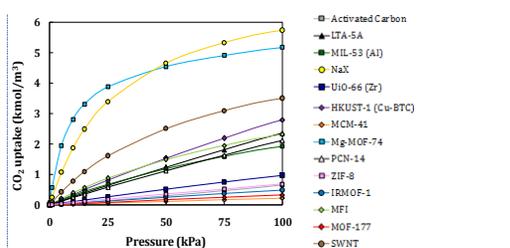


Figura 1. Comparación de isothermas de adsorción simuladas para CO₂ en materiales seleccionados (T = 318 K).

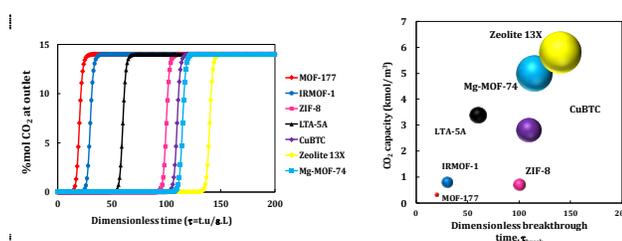


Figura 2. (a) Cálculos de ruptura para un adsorbedor TSA (14/86 CO₂/N₂). (b) Gráfica de la capacidad volumétrica de CO₂ en función del tiempo de ruptura (T=318 K).

Conclusiones

Después de considerar las condiciones de operación, la zeolita 13X (NaX) y el Mg-MOF-74 aparecen como los mejores materiales para un proceso de TSA. No obstante, aunque el Mg-MOF-74 tiene un gran potencial para ser utilizado en estos procesos, por el momento, la zeolita 13X permanece como el candidato más adecuado, dada la limitada disponibilidad y aplicabilidad de Mg-MOF-74 a gran escala en la actualidad.

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por Carburos Metálicos y por la Generalitat de Catalunya (proyecto SGR2014-1582)

Referencias

- [1] Y. Liu, Z. Wang, H-C. Zhou, *Greenhouse Gas Sci Technol.* **2012**, 2, 239.
- [2] K. Veltman, B. Singh, E. G. Hertwich, *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44, 1496.
- [3] K. Sumida *et al.* *Chem. Rev.* **2012**, 112 (2), 724-781.
- [4] A. Dickey *et al.*, *Can. J. Chem. Eng.* **2012**, 90.
- [5] M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 675.
- [6] T. Duren, Y-S. Bae, R. Q. Snurr, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1237.
- [7] S. T. Meek, J. A. Greathouse, M. D. Allendorf, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 249.
- [8] S. C. Xiang, Y. He, Z. Zhang, H. Wu, W. Zhou, R. Krishna, Chen, B. *Nat. Commun.* **2012**, 3, 954.

Proyecto SOST-CO₂: Aportando Nuevas Utilizaciones Industriales Sostenibles del CO₂

P.Ruiz¹, L.F. Vega^{1,2*}

¹MATGAS 2000 AIE, Edificio MATGAS, Campus de la UAB, 08193 Bellaterra, Barcelona.

²SE de Carburos Metálicos S.A, C/Aragó 300, 08009 Barcelona.

*vegal@carburos.com

Introducción

En el presente póster se muestran los resultados más relevantes del proyecto CENIT SOST-CO₂ (www.cenit-sostco2.es), titulado “Nuevas utilizaciones industriales sostenibles del CO₂” y liderado por Carburos Metálicos. Es importante destacar que el proyecto ha requerido inversión superior a 26 millones de euros, con una cofinanciación del CDTI de casi 12 millones de euros una duración de 4 años (2008-2011), dando lugar a la firma de 46 contratos entre las diferentes empresas y centros de investigación por un valor de 9,4 millones de euros.

El proyecto ha dado lugar al desarrollo de tecnologías de uso del CO₂ complementarias a las tecnologías de captura de CO₂, como alternativa al confinamiento geológico, priorizando la combinación captura-transformación-aprovechamiento, así como su “uso a gran escala”. Por lo tanto, el proyecto tiene una clara vertiente medioambiental, ya que, además de evitar emisiones de CO₂ a la atmósfera, ha potenciado su uso en distintos sectores industriales, considerando el impacto medioambiental, y sustituyendo a otros productos o procesos más perjudiciales con el medio ambiente. Asimismo, se han desarrollado y aplicado tecnologías para la generación de otras fuentes de energía sostenibles, incluyendo los biocombustibles y el hidrógeno.

Tal y como se muestra en la Figura 1, en el proyecto SOST-CO₂ se trabajó 9 actividades integradas en 3 grandes bloques, todas ellas interrelacionadas, abarcando las diferentes etapas: (i) Captura en las fuentes de emisión, (ii) Transformación del CO₂ y (iii) Aprovechamiento para múltiples usos industriales.

Resultados

Entre los logros obtenidos cabe destacar resultados de alto impacto científico y de clara aplicación industrial, donde destacan los siguientes: el desarrollo de un método que permite la evaluación rápida de catalizadores para la captura y separación de CO₂, el desarrollo de sensores que determinan la cantidad en cultivos de microalgas; el crecimiento de microalgas como materia prima de biocombustibles renovables y de otros productos de alto valor añadido para la industria farmacéutica; el uso optimizado de CO₂ en piscinas sustituyendo a compuestos clorados; el uso del CO₂ para desinsectación de alimentos y para la síntesis o funcionalización de nuevos materiales. Varias de las tecnologías desarrolladas han dado lugar patentes y modelos de utilidad. Entre ellas destaca un procedimiento para la reducción electroquímica del CO₂ y su uso como precursor de un medicamento, patente concedida a Carburos Metálicos y a su grupo matriz Air Products [1], actualmente en explotación en varios países, así como el uso de CO₂ combinado con SO₂ para la desinsectación de alimentos, entre otras.

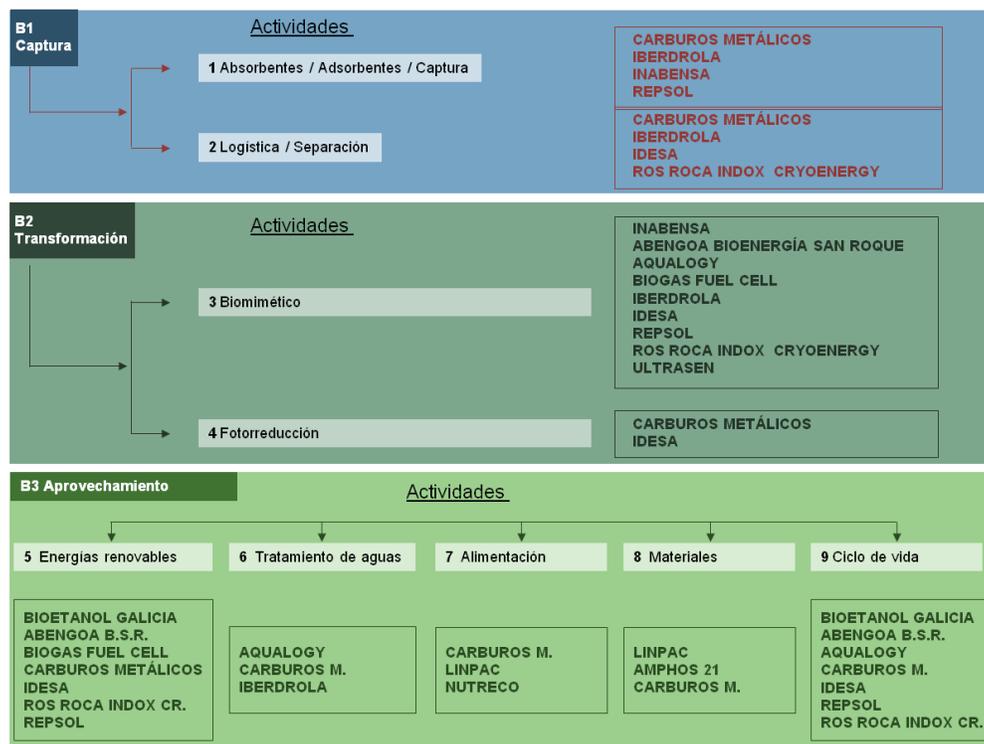


Figura 1. Esquema de los Bloques y Actividades del Proyecto SOST-CO₂, indicando las empresas participantes en cada una.

Conclusiones

El proyecto dio lugar a 87 puestos de trabajo a lo largo de los 4 años, 12 patentes enviadas, un libro sobre el CO₂ como recurso, 13 tesis doctorales, más de 80 publicaciones científicas en revistas internacionales y 210 presentaciones en congresos. Además, el proyecto ha tenido una alta repercusión mediática, apareciendo en prensa en más de 200 ocasiones y dando lugar a la publicación del libro bilingüe titulado “Nuevas Utilizaciones Industriales Sostenibles del CO₂. New Industrial Sustainable Uses of CO₂” [2].

Queremos agradecer el trabajo, así como la cofinanciación, a todas y cada una de las empresas que han formado parte de este proyecto, así como a los 31 centros de investigación que han participado. También queremos agradecer al Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial (CDTI) la financiación proporcionada.

Referencias

- [1] J. O.Ossó, L.F. Vega, I. Gallardo, G. Guirado, A.B. Gómez, F.I. Reche. Patente Europea nº EP 2 607 349 B1. Patente americana nº US 20130165684 A1.
- [2] Nuevas Utilizaciones Industriales Sostenibles del CO₂, **2012**. ISBN: 978-84-695-5391-6.

Modelización de procesos con CO₂ supercrítico mediante el uso de ecuaciones moleculares con tratamiento para la región crítica

F.Llovell¹, L.F. Vega^{1,2}

¹MATGAS 2000 AIE, Campus de la UAB, 08193, Bellaterra, Barcelona.

²Carburos Metálicos- Grupo Air Products, C/Aragón 300, 08009, Barcelona.

vegal@matgas.org

Introducción

En los últimos años, existe un creciente interés en el desarrollo de procesos sostenibles, así como la mejora de los existentes, con el fin de conseguir un impacto neto positivo para el medioambiente o, al menos, mejorar la prestación de los procesos actuales. En este contexto, el dióxido de carbono (CO₂) está encontrando nuevos usos en la industria, desde el campo de la alimentación y aguas hasta para aplicaciones en las áreas de energía y materiales, reemplazando otros compuestos con un mayor impacto medioambiental. Entre dichas aplicaciones, el CO₂ supercrítico (scCO₂) se está utilizando como un solvente alternativo, reemplazando a otros compuestos tradicionales, incluyendo compuestos volátiles orgánicos o compuestos tóxicos. El CO₂ supercrítico ofrece varias ventajas respecto a otros solventes habitualmente utilizados: puede ser fácilmente reciclado, no deja residuo después del proceso, no es inflamable ni tóxico y es muy barato. La baja temperatura crítica de este compuesto (31°C) permite un procesado sin demasiados requerimientos energéticos, mientras que su tensión superficial nula en la región crítica y su elevada difusividad facilitan una penetración efectiva. Es por este motivo que el CO₂ supercrítico representa una excelente alternativa para mejorar la sostenibilidad de muchos procesos industriales, dejando además de ser un residuo para pasar a ser un producto de valor añadido.

Esta contribución tiene como objetivo mostrar las ventajas del uso de herramientas moleculares robustas y precisas para la estimación realista de las propiedades termofísicas de los fluidos involucrados en procesos supercríticos. A fin de optimizar el diseño de dichos procesos, es necesario tener datos exactos de una gran cantidad de propiedades termodinámicas (densidad, presión de vapor, solubilidad, capacidad calorífica, etc.). Sin embargo, la complejidad del comportamiento molecular en las cercanías del punto crítico limita la capacidad de las ecuaciones de estado clásicas a la hora de estimar correctamente dichas propiedades. En este contexto, se propone el uso de una ecuación basada en principios de mecánica estadística, la ecuación soft-SAFT [1], donde se ha incluido un tratamiento específico que tiene en cuenta las fluctuaciones moleculares que se producen en la región crítica (habitualmente llamado tratamiento de crossover) [2].

Resultados y discusión

La ecuación crossover soft-SAFT describe las moléculas como una suma de diferentes efectos moleculares que contribuyen a la energía total del sistema. Así pues, la molécula de CO₂ se describe como una cadena homonuclear de varios segmentos (m) de un diámetro determinado (σ), que interactúan mediante un potencial de energía (ϵ). Además, se incluye un efecto polar debido al cuadrupolo (Q) existente en la misma. Los parámetros moleculares de la ecuación se ajustan a datos experimentales del equilibrio de fases del compuesto.

Una vez determinados los valores óptimos para cada compuesto, la ecuación crossover soft-SAFT se puede utilizar de manera semi-predictiva para el cálculo de mezclas variadas. En este trabajo, se

muestran algunos ejemplos de procesos con CO₂ supercrítico, como por ejemplo la eliminación de ácidos grasos de esteres con CO₂ supercrítico para el procesado industrial de aceites vegetales.

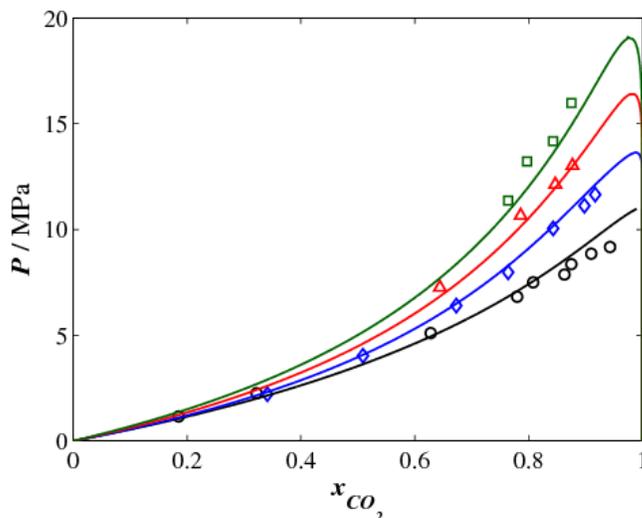


Figura 1. Ejemplo: Solubilidad de CO₂ supercrítico en Metil Miristato (C12:0) a 313.15 K (○), 323.15 K (◇), 333.15 K (△) y 343.15 K (□) [3].

Conclusiones

En esta contribución, se ha aplicado un modelo teórico, la ecuación crossover soft-SAFT, para ilustrar la importancia de utilizar modelos termodinámicos precisos a fin de optimizar el diseño de procesos no ideales con CO₂ supercrítico. Los resultados confirman que el uso de una ecuación de estado robusta que incluya la física básica de la molécula permite desarrollar modelos precisos para describir las propiedades termodinámicas de procesos con CO₂ supercrítico. El acuerdo con los datos experimentales confirma la validez de dichos modelos, aplicables a una gran variedad de sistemas.

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por Carburos Metálicos y por la Generalitat de Catalunya (proyecto SGR2014-1582)

Referencias

- [1] F.J. Blas, L.F. Vega, *Mol. Phys.* **1997**, 92, 135.
- [2] F. Llovell, J.C. Pàmies, L.F. Vega, *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 10715.
- [3] F. Llovell, L.F. Vega, *J. Supercrit. Fluids* **2015**, 96, 86.

Obtención de uretanos mediante derivados de CO₂

A. Canela-Xandri¹, G. Villorbina¹, M. Balcells¹, R. Canela-Garayoa¹

¹UdL, Av. Alcalde Rovira Roure, 197, Lleida, España

acanelxa@quimica.udl.cat

Introducción

El uso de CO₂ como reactivo químico es de gran interés para ayudar a reducir los niveles de CO₂ de la atmósfera, consiguiendo a la vez una fuente de carbono barata y abundante para la síntesis de productos orgánicos de interés [1].

Muchos de los estudios llevados a cabo hasta el momento en este sentido están dirigidos a la obtención de productos con interés farmacéutico, a la recuperación de aguas residuales y a la obtención de nuevos materiales [2,3]. Entre ellos, los derivados de uretanos son una fuente importante de compuestos heterocíclicos y polímeros con gran variedad de aplicaciones. Estos compuestos se pueden sintetizar mediante reacciones entre amino alcoholes y distintos reactivos como son: fosgeno [4], dialquilcarbonatos [4,5], urea [6,7] y CO₂ [8,9]. Siendo la urea un derivado directo del CO₂.

En este sentido, nuestro grupo ha procedido a la síntesis de monoamidas de 1,3-diamino-2-propanol a partir de glicerol y diferentes ácidos orgánicos. Dichos amino alcoholes se han hecho reaccionar con CO₂ a presión y con urea bajo vacío. El objetivo de dicho estudio ha sido la preparación de uretanos y poliuretanos con el objeto de preparar dichos compuestos mediante procesos respetuosos con el medio ambiente.

Resultados y discusión

Partiendo de glicerol (**1**) y varios ácidos carboxílicos se procedió a la síntesis de las correspondientes monoamidas de 1,3-diamino-2-propanol (**2**). Posteriormente se procedió a estudiar la reacción de dichos compuestos con CO₂ a presiones y temperaturas comprendidas entre Bar y 85-140°C, respectivamente, con o sin presencia de catalizadores. Igualmente se hicieron reaccionar con urea a presiones y temperaturas comprendidas entre 30-800 mBar y 130-150°C, respectivamente.

Las reacciones con CO₂ dieron lugar en todos los casos a polimerizaciones descontroladas y a una mezcla de productos compleja cuya estructura no ha podido ser determinada. La reacción con urea permitió la formación de uretanos cíclicos (**3**) y uretanos lineales (**4**) tal como se representa en la Figura 1. La proporción de ambos productos depende de la relación de reactivos empleada y del tipo de cadena lateral del ácido inicial.

Conclusiones

A partir de glicerol (**1**) y ácidos grasos en un primer paso, y la posterior reacción con urea en el segundo, se ha conseguido la síntesis de los compuestos que pueden ser útiles para la síntesis de compuestos antibacterianos [10] o cosméticos [11,12]. Si bien se ha observado la reacción directa de dichos amino alcoholes con CO₂, hasta el momento no se ha conseguido la caracterización de los compuestos resultantes. De todas maneras, sí que se han caracterizado los compuestos obtenidos a partir de la urea, derivado conocido del CO₂, contribuyendo a reducir así de manera indirecta la presencia de éste en la atmósfera y obteniendo a la vez productos con posibles aplicaciones comerciales.

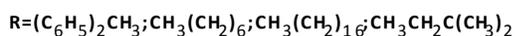
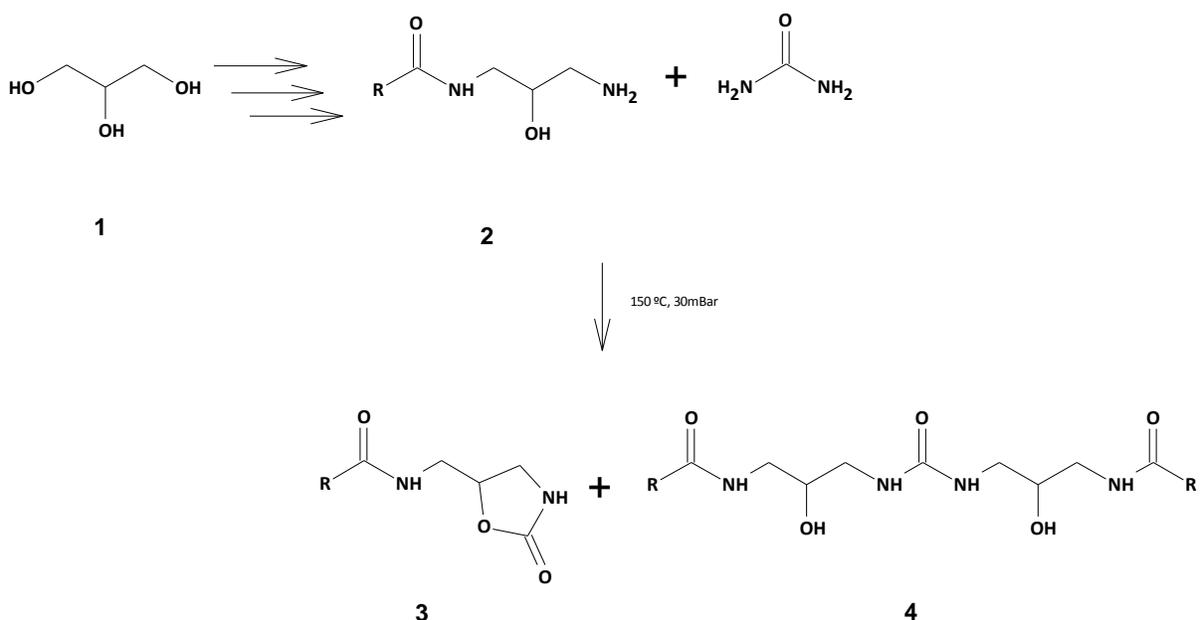


Figura 1. Vía de síntesis de los derivados de uretanos.

Referencias

- [1] C. Wu, H. Cheng, R. Liu, Q. Wang, Y. Hao, Y. Yu and F. Zhao, *Green Chem.* **2010**, 12, 1811.
- [2] Y. Patil, P. Tambade, S. Jagtap and B. Bhanage, *Front. Chem. Eng. China.* **2010**, 4, 213.
- [3] M. Mikkelsen, M. Jorgensen and F.C. Krebs, *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3, 43.
- [4] M.S. Newman and A. Kutner, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 4199.
- [5] Y. Fu, T. Baba and Y. Ono, *J. Catal.* **2001**, 197, 91.
- [6] B.M. Bhanage, S.-i. Fujita, Y. Ikushima and M. Arai, *Green Chemistry.* **2004**, 6, 78.
- [7] S.-i. Fujita, Y. Yamanishi and M. Arai, *Journal of Catalysis.* **2013**, 297, 137.
- [8] Y.P. Patil, P.J. Tambade, S.R. Jagtap and B.M. Bhanage, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, 289, 14.
- [9] 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.* **2005**, 241, 233.
- [10] G. Wang, *Anti-Infect. Agents Med. Chem.* **2008**, 7, 32.
- [11] G. Plos, P. Lerda and A. Bouchara, *Cosmetic compositions for smoothing of hair fibers comprising a mixture of urea or its derivatives and fats*, L'Oreal, Fr. **2014**, p. 52pp.
- [12] A. Baehren and M. Waldmann-Laue, *Cosmetic emulsion comprising urea derivatives*, Henkel AG & Co. KGaA, Germany. **2013**, p. 13pp.; Chemical Indexing Equivalent to 159:404571 (WO).

Fotosíntesis artificial: Foelectroreducción solar de CO₂ para la producción de combustibles

T. Andreu¹, E. Irtem¹, A. Parra¹, C. Fàbrega¹, M.D. Hernández-Alonso², G. Penelas², J. R. Morante^{1,3}

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

²Centro de Tecnología Repsol (CTR). Carretera de Extremadura A-5, km 18, 28935 Móstoles, Madrid, España.

³Universitat de Barcelona, Dep. Electrònica, Martí i Franquès, 1, 08028 Barcelona, España.

tandreu@irec.cat

Introducción

La fotorreducción eficiente de CO₂ usando energía solar es uno de los retos actuales en catálisis. Actualmente, la eficiencia global del proceso es significativamente menor que la de los sistemas fotovoltaicos actuales. A diferencia de lo que ocurre en los sistemas fotovoltaicos, cuya eficiencia se basa en la capacidad de extraer los electrones generados por la radiación solar por medio de una unión p/n del semiconductor absorbedor, en los procesos fotocatalíticos, no sólo se deben generar los pares electrón-hueco, sino que la transferencia electrónica debe ser eficiente en el proceso de reacción, que a menudo implica procesos redox multi-electrónicos. Esto, sumado al hecho de que la oxidación y reducción deben ocurrir en el mismo instante, hace que la eficiencia global pueda verse reducido significativamente. De manera similar a lo que ocurre con el hidrógeno solar, la ruta fotoelectroquímica (PEC) puede conducir a una producción de combustible más eficiente que la ruta fotocatalítica convencional por medio de la aplicación de un potencial eléctrico adicional o la presencia de una unión p/n para asegurar una separación de portadores de carga y evitar la recombinación interna. En el caso del dióxido de carbono [1], la aproximación PEC es de suma importancia ya que las reacciones de oxidación y reducción se desacoplan y se separan físicamente, evitando la reoxidación de los productos de reducción del CO₂ (ácido fórmico, metanol, metano, monóxido de carbono) que puede reducir significativamente la eficacia del proceso.

En este trabajo, se presentarán los retos de la aproximación PEC que es necesario afrontar para ser competitivos frente al acoplamiento de dispositivos fotovoltaicos y electrolizadores de dióxido de carbono y poder convertirse en una alternativa real para el almacenamiento de la energía solar como combustibles, mediante la optimización de los parámetros clave tales como la transferencia electrónica del (foto)ánodo al cátodo para la activación de dióxido de carbono, así como su implementación en una celda fotoelectroquímica.

Resultados y discusión

Se ha diseñado una celda fotoelectroquímica que nos permite optimizar individualmente los dos actores involucrados en la fotosíntesis: (i) la reacción dependiente de la luz mediante la disociación del agua en el fotoánodo y (ii) la reducción de CO₂ en combustibles C1 - C2 empleando un electrodo de difusión de gas (GDE) como cátodo. Esta configuración PEC ha sido un diseño distintivo que permite la conversión directa de energía solar y combustible empleando un GDE con electrocatalizador acoplado a una fotoánodo de tipo n dentro de un sistema de flujo continuo [2]. Los fotoánodos empleados son altamente eficientes dada la alta cristalinidad del material absorbedor para favorecer la transferencia electrónica y evitar recombinaciones de los portadores fotogenerados. A través de la adaptación de las

características de cátodo y los factores de concentración solar, hemos demostrado que el potencial del cátodo se puede ajustar desde -1,1 a -1,9 V vs Ag/AgCl para maximizar la conversión de CO₂ mientras se mantiene el voltaje de la celda por debajo de -1,6 V para mejorar el balance de energía a través de la disminución de consumo de energía eléctrica. La mejora de la triple unión catalítica a través de GDE permite el uso de varios electrocatalizadores de CO₂ dentro de esa ventana potencial.

Conclusiones

En este trabajo se presenta una alternativa para una conversión y valorización de dióxido de carbono en combustibles de un modo eficiente, asistido por la radiación solar.

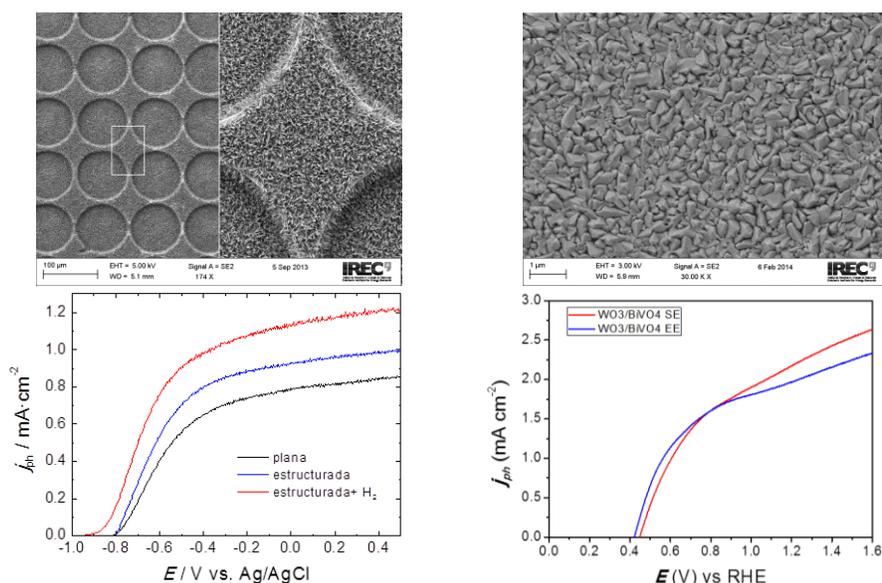


Figura 1. Imagen SEM y voltametría bajo iluminación de un fotoánodo estructurado de nanohilos de rutilo (TiO₂), izquierda y heteroestructura WO₃/BiVO₄, derecha.

Referencias

- [1] G. Centi, S. Perathoner, *Catal. Today* **2009**, 148 (3-4), 191.
- [2] Solicitud de patente EP14382541.2

Empleo de dióxido de carbono supercrítico (sc-CO₂) para la eliminación de sustancias químicas peligrosas presentes en envases de polietileno, durante su proceso de reciclado. (LIFE EXTRUCLEAN EU project)¹

M. Pérez-Cabero, E. Verdejo, R. González, A. Ortiz, C. Salinas, C. Abad

Instituto Tecnológico del Plástico (AIMPLAS),

Valencia Parque Tecnológico, C/Gustave Eiffel 4, 46980 Paterna, Valencia, España.

mperez@aimplas.es, info@life-extruclean.eu

Introducción

El objetivo del proyecto LIFE EXTRUCLEAN es demostrar la viabilidad de la eliminación de sustancias y mezclas peligrosas en residuos de polietileno (PE), procedentes de envases de disolventes o productos fitosanitarios, utilizando dióxido de carbono supercrítico (sc-CO₂) en el proceso de extrusión que se lleva a cabo durante el reciclaje de estos plásticos. De este modo se busca eliminar, parcial o totalmente, dos de las tres etapas de lavado y secado necesarias hoy en día para reciclar este tipo de residuos.

El método convencional para eliminar la contaminación de estos residuos plásticos, que provienen de envases que han contenido sustancias químicas y mezclas peligrosas, consiste en el 'triple enjuagado-secado', que implica:

- Grandes consumos de agua, detergentes y energía.
- Generación de aguas residuales/lodos que deben gestionarse correctamente.
- El reciclado que se obtiene es de baja calidad y se destina a aplicaciones de bajo valor añadido.

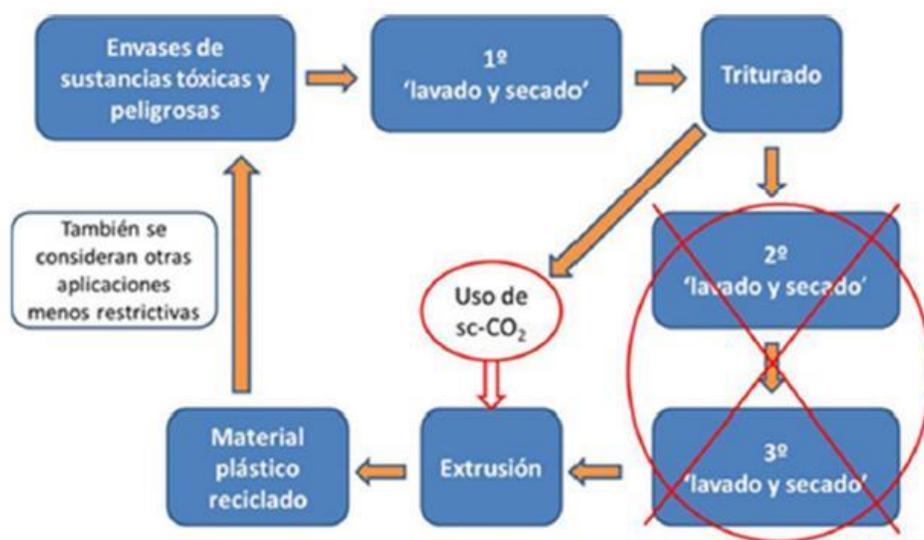


Figura 1. Reducción de las etapas de lavado y secado en el proceso actual mediante el empleo de sc-CO₂

El proyecto EXTRUCLEAN pretende implementar una nueva tecnología de reciclado de envases de plástico, contaminados con sustancias peligrosas, en el que se reducirá considerablemente el consumo de agua, energía y productos químicos respecto al sistema actual, por la incorporación de la etapa de limpieza usando sc-CO₂, tal y como muestra la Figura 1.

Resultados

Los resultados esperados tras la aplicación de la nueva tecnología son los siguientes:

- Reducción del impacto medioambiental de los procesos de reciclado de materiales plásticos contaminados con sustancias y mezclas peligrosas: reducción del consumo de sustancias químicas, agua y energía y de la generación de aguas residuales.
- Mejora de la eficiencia de los procesos de reciclado actuales.
- Obtención de un reciclado de mayor calidad para ampliar el ámbito de aplicaciones.

Referencias

[1] Proyecto LIFE financiado por la Unión Europea LIFE 13/ENV/ES/000067, www.life-extruclean.eu



Bioresinas y Productos Químicos de alto valor añadido, producidos por biorrefinería de algas a partir de CO₂ procedente de emisiones industriales (BISIGODOS FP7 EU project)¹

M. Pérez-Cabero, A. Palanca, F. Martí

Instituto Tecnológico del Plástico (AIMPLAS),
Valencia Parc Tecnologic, C/Gustave Eiffel 4, 46980 Paterna, Valencia, España.

mperez@aimplas.es, www.bisigodos.eu

Introducción

El proyecto Europeo BISIGODOS pretende abordar la producción de derivados químicos, aminoácidos y bio-resinas de alto valor añadido, a partir de biomasa de algas, alimentadas directamente con el CO₂ de emisiones industriales (cementeras, fábricas de acero, centrales térmicas, etc.) como una alternativa rentable y renovable.

La idea del proyecto es mezclar el CO₂ proveniente de las emisiones industriales con aire, en diversos porcentajes (entre un 1.5-9% en volumen), que será inyectado directamente en los foto-biorreactores. Es aquí donde se producirá la fijación biológica del carbono por parte de los microorganismos fotosintéticos. El proceso será asistido por radiación solar y nutrientes de agua de mar, basándose en la tecnología desarrollada por la empresa Biofuel Systems (BFS) para producir bio-aceite, que participa también en el proyecto (Figura 1).

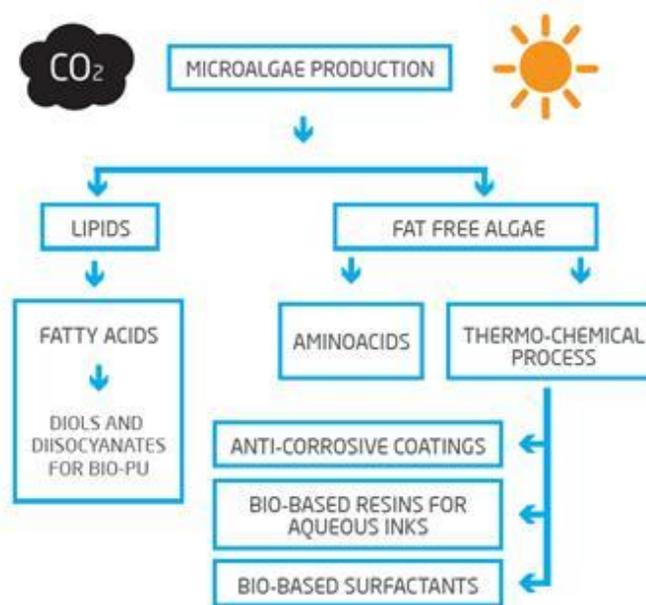


Figura 1. Esquema del aprovechamiento del CO₂ de emisiones industriales en el proyecto BISIGODOS.

Para desarrollar estas nuevas tecnologías, el proyecto adoptará varios enfoques innovadores:

- Optimización de nuevas cepas de micro-algas
- Optimización de foto-biorreactores.
- Reducción de hasta un 65% de las emisiones de CO₂ en plantas industriales para producir productos de alto valor añadido.
- Producción de derivados químicos para aplicaciones de tensioactivos y aminoácidos para usos alimentarios.
- Producción de biorresinas a partir de los ácidos grasos de las algas.

Resultados

En una primera valorización de las algas se procederá a la extracción de sus lípidos y a partir de ellos se obtendrán polioles para ser utilizados como componentes para adhesivos en base poliuretanos. En una segunda fase se abordará la extracción de proteínas, de la que se obtendrán tanto aminoácidos como ácido láctico para la industria alimentaria.

El resto de la micro alga se someterá a un proceso termoquímico para su total aprovechamiento y para la obtención de surfactantes como los que son utilizados en la industria del cuidado del cabello, polímeros conductores empleados en la obtención de pinturas anticorrosivas y tintas en base acuosa usadas en la impresión.

Referencias

[1] BISIGODOS es un proyecto a nivel Europeo coordinado por AIMPLAS, Instituto Tecnológico del Plástico, y ejecutado por empresas y universidades de 7 países Europeos que se prolongará durante 42 meses (FP7/2007-2013) con referencia de *Grant Agreement n° 613680*.



Preparación de nanomateriales en CO₂ supercrítico con aplicaciones en catálisis, captura de carbono y farmacología

A. Cabañas, C. Pando, Y. Sánchez-Vicente, J. Morère, I. Cuadra

Laboratorio de Equilibrio de Fases y Fluidos Supercríticos, Departamento de Química Física I, Facultad Ciencias Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, España.

a.cabanas@quim.ucm.es

Introducción

El CO₂ supercrítico (CO₂ SC) presenta ventajas frente a los disolventes tradicionales en la preparación de distintos tipos de nanomateriales. Sus moderados parámetros críticos permiten llevar a cabo los procesos a bajas temperaturas y presiones moderadas. Aparte del bajo coste, incombustibilidad, escasa reactividad e inocuidad del CO₂, que hacen que sea considerado un disolvente sostenible, sus buenas propiedades de transporte facilitan el desplazamiento de los precursores hacia la superficie interna de los poros del material sin que se produzcan daños estructurales. Gracias a la fácil manipulación de su densidad puede hacerse que el CO₂ SC se asemeje a un líquido permitiendo procesos como la impregnación de precursores o tenga comportamiento de gas, quedando el material ya tratado libre del CO₂ y evitándose por tanto las etapas de secado del material y de eliminación de restos de disolvente. En consecuencia usando CO₂ SC pueden obtenerse materiales con mejores propiedades que los obtenidos por otras técnicas convencionales.

En esta contribución presentamos ejemplos de preparación de catalizadores, materiales para captura de CO₂ y fármacos utilizando CO₂ supercrítico. En todos estos procesos se han de estudiar previamente *aspectos fundamentales de los procesos en fluidos supercríticos*. Los procesos desarrollados son: *i) la deposición de nanopartículas metálicas sobre distintos soportes mesoporosos ii) la funcionalización de sílice mesoporosa utilizando el CO₂ SC como disolvente y medio de reacción, y iii) la obtención de cocrystal farmacéuticos utilizando el CO₂ SC como antisolvente mediante la técnica conocida como micronización SAS (supercritical antisolvent)*, que permite obtener nano y micropartículas.

Resultados y discusión

1) *Estudio de aspectos fundamentales de procesos en fluidos supercríticos*. Nuestro grupo de investigación ha estudiado el calor de mezcla del CO₂ SC y sustancias orgánicas, el equilibrio de fases de sistemas formados por CO₂ SC y precursores y las isothermas de adsorción de un precursor sobre distintos soportes que son relevantes en muchas aplicaciones de los fluidos supercríticos [1,2]. Recientemente hemos estudiado el equilibrio de fases del CO₂ + N-[3-trimetoxisilil]propil]anilina (TMSPA) y CO₂ + (3-mercaptopropil)trimetoxisilano (MPTS) a 40, 50 y 60 °C. El TMSPA y el MPTS son dos precursores utilizados en la funcionalización de sílice.

2) *Deposición de nanopartículas metálicas sobre distintos soportes en CO₂ SC*. La deposición se basa en la impregnación de un soporte con una disolución de un precursor metálico en CO₂ SC, que es luego descompuesto química o térmicamente, tras la despresurización o en condiciones supercríticas. Variando las condiciones experimentales se pueden obtener nanopartículas metálicas, nanohilos o películas continuas soportadas. Con este método se pueden introducir metales en el interior de los micro y mesoporos de sustratos porosos de una manera mucho más eficiente que con los métodos convencionales tanto en fase líquida, como en fase gas. Los materiales producidos son muy homogéneos

y las nanopartículas presentan una forma y tamaño regular, con una distribución estrecha de tamaños [3]. Además se mantiene íntegra la estructura del soporte. Con esta metodología hemos depositado nanopartículas de Pd, Ru y Ni sobre distintos soportes. Los materiales compuestos son catalizadores eficientes en reacciones de hidrogenación [4].

3) *Funcionalización de sílice mesoporosa utilizando el CO₂ SC como disolvente y medio de reacción.* En nuestro grupo hemos llevado a cabo la modificación superficial de sílice mesoporosa tipo SBA-15 con una amina terciaria (*N,N*-dimetilaminopropil)trimetoxisilano (DMAPTS) en CO₂ SC [5]. También se ha utilizado la amina primaria 3-aminopropiltrimetoxisilano usando etanol para controlar la formación del carbamato en CO₂ SC [6]. La modificación en CO₂ SC es mucho más rápida que el proceso convencional en medio líquido. Se ha estudiado la utilización de estos materiales para la captura de CO₂ obteniéndose muy buenos resultados.

4) *Obtención de cocristales farmacéuticos.* La baja solubilidad en CO₂ de los fármacos junto con la buena miscibilidad del CO₂ con los disolventes más usados en farmacología, permiten diseñar los procesos de precipitación por agente antisolvente supercrítico (SAS), que consiste en hacer incidir una disolución (disolvente orgánico + fármaco) en una cámara donde se aloja el fluido supercrítico. Si la puesta en contacto de ambos fluidos se hace a flujo y tamaño de gota controlado, se consigue que el fluido disuelva el disolvente orgánico y precipite el fármaco en forma de micro y nano partículas sin residuo de disolvente orgánico y con una distribución estrecha de tamaños. La morfología y tamaño de las partículas se controla modificando la T y P. Recientemente hemos micronizado el 5-fluouracilo y el diflunisal y hemos obtenido coprecipitados que mejoran las propiedades del principio activo (active pharmaceutical ingredient, API) gracias a la coprecipitación con un polímero [7]. Una línea de gran auge en farmacología es la cocrystalización en la que el API se combina con otro API o con un coformador. Sin embargo, la técnica de cocrystalización basada en el uso del CO₂ SC apenas ha sido utilizada y de ella se puede esperar un buen control de morfología y tamaño, la posibilidad de modificar la forma polimórfica de un API y la obtención de cocristales con propiedades distintas a las de los obtenidos por métodos tradicionales. Cocristales de diflunisal y nicotinamida han sido recientemente obtenidos y caracterizados en nuestro laboratorio.

Referencias

- [1] J. Morere, M.J.Tenorio, C.Pando, J.A.R. Renuncio, A.Cabañas, *J. Chem. Thermodyn.* **2013**, 58, 55.
- [2] Y. Sánchez-Vicente, A. Cabañas, J.A.R. Renuncio, C. Pando, *RSC Adv.* **2013**, 3, 6065.
- [3] J. Morere, M.J. Tenorio, M.J. Torralvo, C. Pando, J.A.R. Renuncio, A. Cabañas, *J. Supercrit. Fluids* **2011**, 57, 213.
- [4] M. J. Tenorio, C. Pando, J.A.R. Renuncio, J.G. Stevens, R.A. Bourne, M. Poliakoff, A. Cabañas, *J. Supercrit. Fluids* **2012**, 69, 21.
- [5] Y. Sánchez-Vicente, C. Pando, M. Cortijo, A. Cabañas, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2014**, 193, 145.
- [6] Y. Sánchez-Vicente, L. Stevens, C. Pando, M.J. Torralvo, C.E. Snape, T. Drage, A. Cabañas, *Chem. Eng. J.* **2015**, 264, 886.
- [7] F. Zahran, A. Cabañas, J.A.R. Cheda, J.A.R. Renuncio, C. Pando, *J. Supercrit. Fluids* **2014**, 88, 56.

High temperature solid oxide electrolyzer for co-electrolysis of steam and CO₂ for syngas production

M.Torrell¹, A. Morata¹, S. García-Rodríguez², G. Penelas², A. Tarancón^{1,*}

¹ *Catalonia Institute for Energy Research (IREC) Jardins de les Dones de Negre, 1, 08930-Sant Adrià de Besòs, Barcelona, Spain;*

² *REPSOL Technology Center, Ctra de Extremadura A-5, km 18, 28935 Móstoles, Madrid, Spain*

* atarancon@irec.cat

One of the main environmental international issues is to reduce the CO₂ emissions generated by the fossil fuel consumption. The use of CO₂ as a synthetic fuel precursor revalorizes the carbon dioxide and will drastically reduce the emission. High temperature solid oxide electrolyzer cells working in co-electrolysis mode can convert H₂O and CO₂ in H₂ and CO (syngas) with efficiencies higher than 95%. Produced syngas can directly be converted to synthetic fuel by the Fischer-Tröpsch industrial process.

A complete system to electrochemically evaluate solid oxide cells for co-electrolysis of steam and CO₂ has been developed at IREC installations in collaboration with Repsol. The system can operate with different compositions of fuels based on steam, CO₂ and H₂ and allows analyzing the produced gas mixture by micro gas chromatography. Cells and stacks with active areas from 1.3 cm² up to 80 cm² can be electrochemically characterized by means of I-V polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) at different operation conditions including long term durability tests.

The recent activity has been focused into the evaluation of yttrium-free electrolyte supported cells based on mesoporous electrode materials, and symmetrical electrodes. A tape-casting YbScSZ is presented as electrolyte. The use of mesoporous materials enhances the catalytic activity of the electrodes by increasing the TPB density, and improves the degradation ratio due to the extraordinary thermal stability of the nanocomposites based on mesoporous materials. NiO-CGO nanocomposite has been presented as fuel electrode and CGO-LSM as a cathode. Around 500 mA/cm² at 1.6 V were applied obtaining a H₂/CO ratio about 1.

Another tested electrode configuration is the use of ceramic oxides such as SFM and LSCM which can operate as anode and cathode. The symmetric electrodes allows a fully ceramic cell configuration of SOEC cells avoiding the use of H₂ as a safe gas and obtaining H₂/CO ratios around 2, ideal for synthetic fuel production.

Superficies de Carburo de Molibdeno: Activación y Ruptura de la Molécula de CO₂

S. Posada-Pérez¹, F. Viñes¹, P.J. Ramirez², A.B. Vidal², J. A. Rodríguez², F. Illas¹

¹Departament de Química Física & Institut de Química Teòrica i Computacional (IQTCUB), Universitat de Barcelona, c/ Martí Franquès 1, 08028 Barcelona, Espanya.

²Chemistry Department, Brookhaven National Laboratory, Bldg. 555, Upton, NY 11973, USA.

sergio.posada@ub.edu

Introducción

La adsorción y la activación de la molécula de CO₂ es un proceso de interés en química industrial. Debido al gran número de reacciones en las que interviene y su peligro potencial como gas de efecto invernadero [1], el diseño de catalizadores para su activación y posterior eliminación se convierte en uno de los factores claves para el estudio de estas reacciones. En este trabajo se ha llevado a cabo un estudio teórico-experimental en el cual las superficies ortorrómbicas β-Mo₂C(001), con sus dos posibles terminaciones en carbono o molibdeno, y la cubica δ-MoC(001), han sido utilizadas como catalizadores para la activación de CO₂ para su hidrogenación y conversión a metanol (CO₂ + 3H₂ → CH₃OH + H₂O).[2]

Resultados y discusión

Se ha realizado un estudio riguroso de todos los centros de adsorción de alta simetría en las superficies nombradas. Los resultados indican que la superficie β-Mo₂C(001) polar terminada con una capa de átomos de molibdeno, provoca la ruptura de un enlace C-O y por tanto la formación de monóxido de carbono (Figura 1), mientras que cuando la molécula de CO₂ se adsorbe en la superficie polar β-Mo₂C(001), terminada en una capa de átomos carbono, o en la superficie no polar δ-MoC(001), la molécula de CO₂ se activa, sin embargo, el enlace C-O se mantiene. Por tanto, los cálculos teóricos determinan que las superficies estudiadas de carburo de molibdeno son buenos catalizadores para reacciones en las que interviene el CO₂, como por ejemplo, la síntesis de metanol, debido a que mediante la transferencia de carga de la superficie a la molécula de CO₂, esta se activa e incluso se rompe dependiendo de la superficie utilizada.

Los datos experimentales se recogieron combinando un diseño ultra-high-vacuum (UHV) y un micro-reactor para pruebas catalíticas. La cámara UHV está equipada con la instrumentación para la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), difracción de electrones de baja energía (LEED), espectroscopia de iones de dispersión (ISS), y espectroscopia de desorción térmica de masa (TDS). Estas pruebas realizadas por el grupo del Prof. José Rodríguez mostraron que la superficie β-Mo₂C(001) terminada en molibdeno adsorbe de forma fácil y rompe la molécula de CO₂. Estos datos se pueden ver reflejados en la Figura 2, donde se ha detectado una mayor intensidad del orbital 1s del oxígeno, lo que indica la presencia de oxígeno atómico y por tanto, la ruptura de la molécula de CO₂, lo que cuadra con nuestros estudios computacionales.

Conclusiones

Mediante experimentos y técnicas computacionales se ha demostrado que la superficie β-Mo₂C(001) polar terminada con una capa de átomos de molibdeno es capaz de activar y romper la molécula de CO₂. Además se observó que aunque la superficie δ-MoC(001) no es capaz de disociar enlaces C-O, la

adsorción de CO₂ es mejor que en otras superficies de metales de transición y es un catalizador activo y selectivo para la reacción de formación de metanol.

Nuestros resultados teóricos y experimentales ilustran el enorme impacto que la relación carbono/metal tiene sobre las propiedades químicas y catalíticas de carburos de molibdeno. Esta relación debe ser tomada en consideración en el diseño de catalizadores para la activación y la conversión de CO₂.

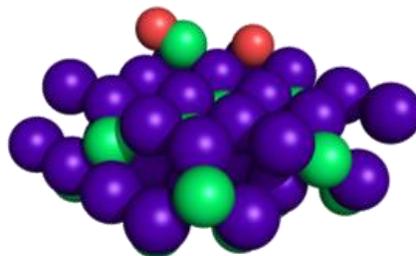


Figura 1. Imagen de la superficie β -Mo₂C(001) terminada en molibdeno, provocando la ruptura del enlace C-O.

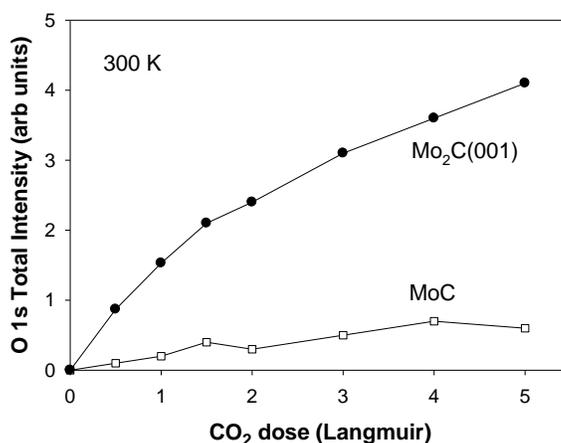


Figura 2. Gráfica de intensidades del orbital 1s del oxígeno para las superficies δ -MoC(001) y β -Mo₂C(001) a 300K

Referencias

[1] U.E.I. Administration, International Energy Outlook 2013, Washington DC, **2013**;
<http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484%282013%29.pdf>.

[2] S. Posada-Pérez, F. Viñes, P. J. Ramirez, A. B. Vidal, J. A. Rodriguez, F. Illas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 14912.

Towards artificial leaves: photo-electrocatalytic conversion of CO₂ into methanol

S. Proto^a, S. Castellón^b, S. Hernandez^d, N. Russo^d and C. Claver^{a,c}

^aCentre Tecnològic de la Química de Catalunya, 43007, Tarragona, Spain

^bDepartment de Química Analítica i Química Orgànica, Universitat Rovira i Virgili, C/ Marcel·lí Domingo s/n, 43007 Tarragona, Spain

^cDepartament de Química Física i Inorgànica, Facultat de Química, Universitat Rovira i Virgili, 43007, Tarragona, Spain.

^dDepartment of Applied Science and Technology, Politecnico di Torino, Corso Duca degli Abruzzi 24, 10129 Torino, Italy

email: stefano.proto@ctqc.org website: www.cclavergroup.org/claver

Introduction

Carbon dioxide scenario has faced important changes in recent years, evolving towards a new idea of CO₂ that is now considered as a resource and a business opportunity rather than a waste with high impact on the environment and cost of disposal. [1] In this perspective, we present the results of the Eco²CO₂ EU collaborative Project, which aims at exploiting a photo-electro-chemical (PEC) CO₂ conversion route to produce methanol as a key intermediate for the production of fine chemicals.

Results and discussion

Artificial photosynthesis is a chemical process that replicates the natural phenomena of photosynthesis by converting sunlight, water and CO₂ into energy and oxygen. **Photocatalytic water splitting**, which converts water into hydrogen ions and oxygen, and **light-driven carbon dioxide reduction**, replicating the natural carbon fixation, are regarded as a key part of a process for capturing and storing the energy from sunlight into chemical bonds. [2]

We report our recent effort towards the assembly of a novel PEC reactor for the production of methanol from CO₂ in a durable and sustainable way, as a real artificial leaf system.

The methanol obtained from this process can be used in internal combustion engines, but more interestingly, is also a versatile platform for targeting high added-value fine chemicals such as fragrances, flavorings, polymers and green adhesives from furfural and lignocellulosic biomass.

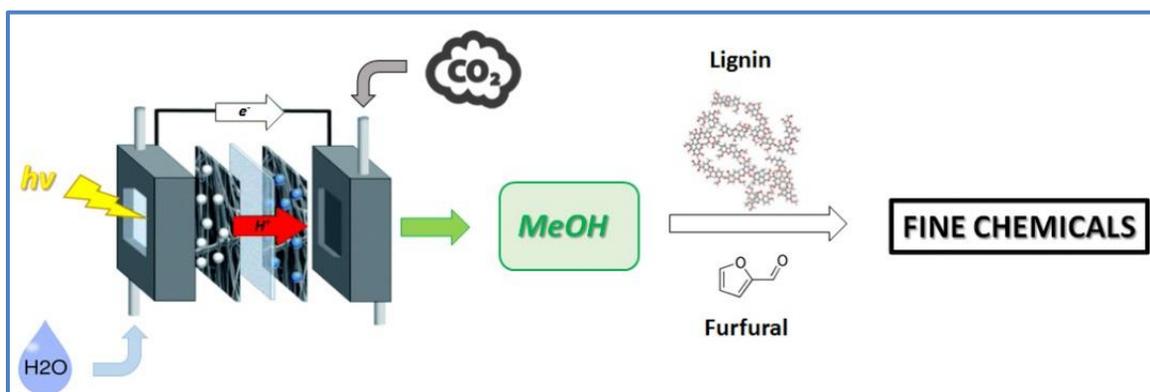


Figure 1. The Eco²CO₂ concept targeting fine chemicals from CO₂.

Conclusions

Amongst all the techniques used for carbon dioxide reduction, photo-catalysis has its unique advantages that it solely utilizes the most abundant solar energy, which should not increase emissions. The technology envisaged in the PEC reactor design discussed in this work not only provides an alternative way to produce solar fuels, but also converts the waste CO₂ into valuable chemicals towards sustainable development.

References

- [1] M. De Falco, G. Iaquaniello, G. Centi, *Springer Ed.* **2013**.
- [2] S. Bensaid, G. Centi, E. Garrone, S. Perathoner, G. Saracco, *ChemSusChem* **2012**, 5, 500.

A Tandem 3-CR Approach for the Synthesis of Highly Functional Carbamates from Carbon Dioxide

W. Guo, V. Laserna, A.W. Kleij^{*}

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

akleij@iciq.es

Introduction

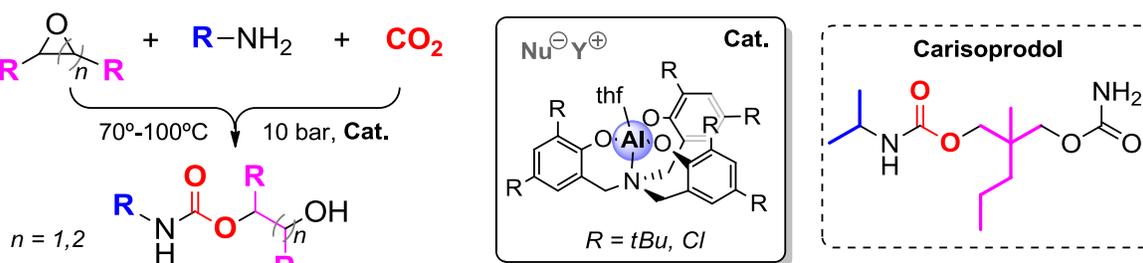
The use of (bio)renewable reagents and precursors in organic synthesis is currently of crucial importance to increase the sustainability of chemical synthesis.[1] In this regard, carbon dioxide (CO₂) has emerged as an interesting example of an alternative carbon feed stock that can help to (partially) phase out the use of fossil fuel based synthesis. However, powerful catalytic strategies are warranted for CO₂ conversion as it represents a highly stable entity. Our group has previously reported on Al(III) aminotriphenolate complexes showing excellent catalytic activity for the formation of cyclic organic carbonates from CO₂ and oxiranes/oxetanes with ample scope.[2,3] Since organic carbonates are amenable towards aminolysis, [4] we envisioned that the formation of the organic carbonate and the aminolysis reaction could potentially be combined in a one-pot tandem three-component reaction (3-CR) approach although facing several challenges.

Results and discussion

Here we present a highly efficient catalytic synthesis of hydroxy-carbamates from CO₂ based on a Al(III) aminotriphenolate catalyzed one-pot 3-CR between a cyclic ether, an amine and CO₂. The *in situ* formation of a range of cyclic carbonate intermediates allows for subsequent aminolysis giving rise to the carbamate target. The scope of the reaction involves the use of challenging internal epoxides and oxetanes, and allows for the isolation of highly functional carbamates in good selectivity and yields.

Conclusion

The method allows for the presence of various functional groups that permit the post-modification of these versatile synthons, as illustrated by the formal synthesis of Carisoprodol, a drug known as a muscle relaxant (Scheme 1).



Scheme 1

References

- [1] a) R. A. Sheldon, *Green Chem.* 2014, 16, 950-963; b) M. Poliakoff, J. M. Fitzpatrick, T. R. Farren, P. T. Anastas, *Science* **2002**, 297, 807; b) R. Ciriminna, M. Lomeli-Rodriguez, P. Demma Carà, J. A. Lopez-Sanchez, M. Pagliaro, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 15288.
- [2] C. J. Whiteoak, N. Kielland, V. Laserna, E. C. Escudero-Adán, E. Martin, A. W. Kleij, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1228.
- [3] V. Laserna, C. J. Whiteoak, G. Fiorani, E. Martin, E. Escudero-Adán, A. W. Kleij, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 10416-10419.
- [4] Y. He, E. Heine, N. Keusgen, H. Keul, M. Möller, *Biomacromolecules* **2012**, 13, 612.

Carbon Dioxide as a Protecting Group: Access to Cyclic Cis-Diol Scaffolds

V. Laserna¹, G. Fiorani¹, C. J. Whiteoak^{1,*}, E. Martin¹, E. Escudero-Adán¹, A.W. Kleij^{1,2}

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

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

vlaserna@iciq.es

Introduction

An efficient and highly selective methodology for the formation of a wide range of (hetero) cyclic cis-diol scaffolds is reported. Powerful and versatile aminotriphenolate based metal catalysis towards the formation of cyclic carbonates from oxiranes/oxetanes and CO₂ has been successfully extended, under relatively mild conditions, to challenging internal, cyclic epoxides.

Results and discussion

The resulting internal cyclic carbonates, derived in high yield and with high levels of diastereo- and chemo- selectivity are key intermediates in the formation of cyclic cis diol structures. Deprotection of the carbonate structures via simple methods affords synthetically useful cis-diol scaffolds with different ring sizes incorporating various functional groups.

Conclusion

This atom efficient methodology allows a simple construction of diol synthons using cheap and accessible precursors and sustainable metal catalysts, and showcases the dual use of a CO₂ as a temporary protecting group and O-donor.

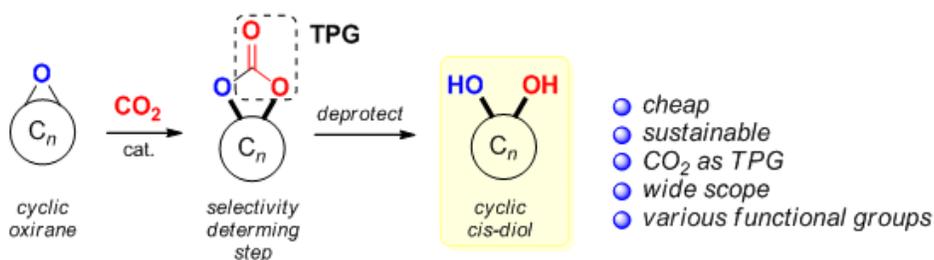


Figure 1. Process of formation of cyclic cis-diol.

References

- [1] C. Beattie, M. North, P. Villuendas, C. Young, *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 419.
- [2] C. J. Whiteoak, N. Kielland, V. Laserna, E. C. Escudero-Adán, E. Martin, A. W. Kleij, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1228.
- [3] *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock* (Ed.: M. Aresta), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.

Copolimerización de Óxido de Limoneno y CO₂

L. Peña¹, A. Kleij^{1,2}

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

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

e-mail: lpenna@iciq.es

Introduction

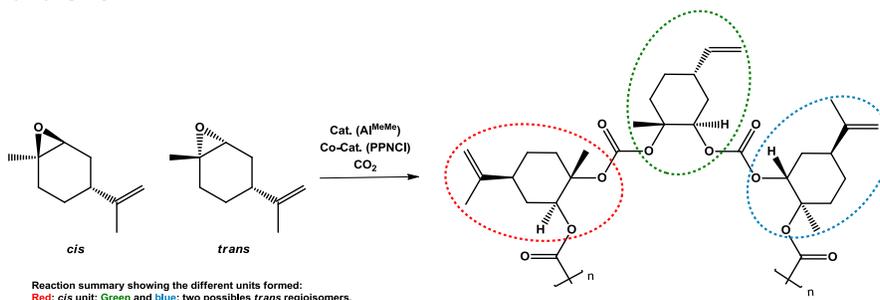
The efficient exploitation of bio-based polymers is important for a possible transition from petroleum-based to renewable-based commodities. Terpenes are a family of promising, bio-renewable scaffolds having a rigid cyclic structure and additional functional groups, and these features are both useful to access stereo- and region-regular polymers. Limonene is the most commonly occurring terpene and this commercial compound is easily transformed into limonene oxide. The copolymerization between limonene oxide and CO₂ has been rarely reported [1], as a consequence of the difficulties encountered in the conversion of trisubstituted oxiranes. Coates [1] reported high regio- and stereo-selective formation of poly(limonene)carbonate, however, the applied catalytic method showed some major drawbacks demonstrated by a low catalyst stability and inertness toward the *cis* isomer of limonene oxide.

Results and discussion

We have previously described the use of an Al(amino-trisphenolate) based catalysts [2,3] that can effectively mediate the coupling between CO₂ and both terminal and internal epoxides to form 5- and 6-membered cyclic carbonates. Here we report the use of these towards CO₂/limonene oxide copolymerization. Different from the previous report from Coates [1], we were able to convert both *cis* and *trans* limonene oxide thereby obtaining different regio-isomeric polymers.

Conclusion

The resulting polymers were obtained in high conversion (>50%) and were fully characterized by NMR, IR, MALDI, DSC and GPC.



References

- [1] C.M. Byrne, S.D. Allen, E.B. Lobovsky, G.W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11404.
- [2] C.J. Whiteoak, N. Kielland, V. Laserna, E.C. Escudero-Adán, E. Martin, A. W. Kleij, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1228.
- [3] C.J. Whiteoak, N. Kielland, V. Laserna, F. Castro-Gómez, E. Martin, E.C. Escudero-Adán, A.W. Kleij, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 2264.

RED TEMÁTICA: Valorización Química Sostenible de Dióxido de Carbono

E.Santos¹, J. Bilbao², N. Martín³, V. Montiel⁴, J. J. Rodríguez⁵, Á. Irabien¹

¹Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular, Universidad de Cantabria,
Av. Los Castros s/n, 39005 Santander

²Departamento de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco, Apdo. 644, 48080 Bilbao

³Departamento de Química Orgánica, Universidad Complutense de Madrid, Av. Complutense s/n, 28040
Madrid

⁴Instituto Universitario de Electroquímica, Departamento de Química Física, Universidad de Alicante,
Apdo. 99, 03080 Alicante

⁵Departamento de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid

esther.santos@unican.es

La transformación de CO₂ en productos útiles mediante energías renovables es un objetivo que requiere combinar conocimientos de diferentes escalas: la escala molecular, la escala macroscópica y la escala de sistemas, por lo que es necesario coordinar la investigación mediante redes multidisciplinares que permitan combinar los resultados encontrados en los diferentes niveles investigados. La red temática sobre “Valorización Química Sostenible de CO₂” cuenta con la participación de 5 grupos de investigación pertenecientes a la Universidad de Cantabria (UC), Universidad del País Vasco (UPV-EHU), Universidad Complutense de Madrid (UCM), Universidad de Alicante (UA) y Universidad Autónoma de Madrid (UAM).

A través de la coordinación de esta red temática se pretende competir más favorablemente en proyectos europeos de demostración de la tecnología desarrollada que se encuentra en consonancia con los principales ejes estratégicos del programa Horizonte 2020. Se trabajará en la elaboración de un prototipo de tecnología de valorización de CO₂ que pueda ser ofrecido a usuarios finales del sector industrial. Del mismo modo, pretende acercar el conocimiento adquirido a los diferentes usuarios finales mediante la coordinación con la Plataforma española y europea SUSCHEM y el establecimiento de contactos con las Plataformas afines.

Síntesis de adhesivos de poliuretano basados en CO₂ como materia prima

E. Orgilés Calpena, A.M. Torró Palau, E. Montiel Parreño, C. Orgilés Barceló.

INESCOP. Instituto Tecnológico del Calzado. Polígono Industrial Campo Alto. Elda. Alicante. España.

eorgiles@inescop.es

Introducción

El dióxido de carbono se caracteriza por ser inodoro, incoloro, no inflamable y su presencia es abundante en la atmósfera. Actualmente ya existen diferentes aplicaciones a las que puede destinarse el CO₂ (extintores, bebidas carbonatadas, conservación de alimentos, obtención de fármacos, etc.), poniendo de manifiesto que el dióxido de carbono es un producto útil, versátil y seguro. En este sentido, la utilización de CO₂ también puede destinarse a la síntesis de nuevos materiales, como por ejemplo para la producción de polioles, componente principal de los poliuretanos (Figura 1).

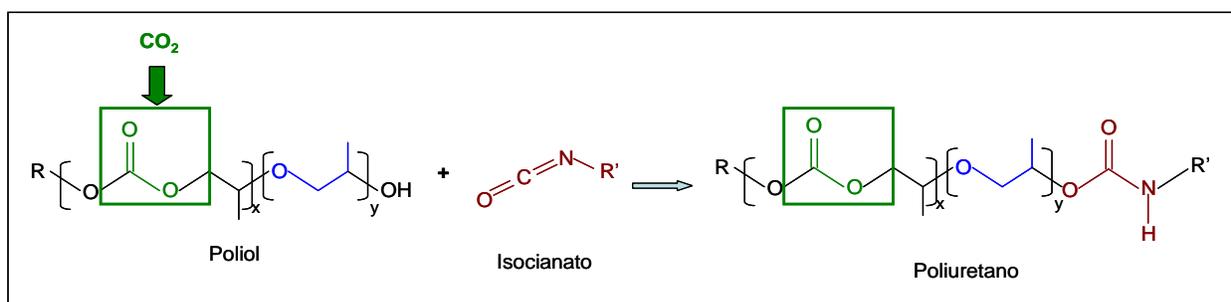


Figura 1. Esquema de la reacción de síntesis de poliuretanos mediante polioles basados en CO₂.

Debido a su gran versatilidad, el poliuretano es uno de los polímeros más producidos y consumidos a escala mundial, totalmente dependiente de combustibles fósiles. Concretamente, en el **sector calzado** se utiliza como adhesivo, elastómero, *coating*, plantilla, etc. El objetivo de este trabajo consiste en la síntesis y caracterización de adhesivos de poliuretano para la industria del calzado empleando polioles cuya materia prima sea CO₂.

Resultados y discusión

Se sintetizaron diferentes poliuretanos sustituyendo parte del poliadipato de 1,4-butanodiol por un poliol basado en CO₂. Como isocianato, se utilizó 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI) y como extendedor de cadena, 1,4-butanodiol.

La estructura química de los reactivos empleados y poliuretanos obtenidos se analizó mediante espectroscopia infrarroja (FTIR). Asimismo, se caracterizaron las propiedades térmicas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA).

Las propiedades adhesivas se evaluaron en materiales representativos de la industria del calzado, mediante ensayos de pelado en T en uniones serraje/adhesivo de poliuretano/caucho SBR, tanto en condiciones normales como en condiciones extremas de temperatura y humedad. Asimismo, se evaluó la resistencia a la hidrólisis de los adhesivos de poliuretano mediante ensayos de inmersión en agua.

Los adhesivos de poliuretano basados en CO₂ como materia prima muestran unas propiedades químicas y térmicas compatibles como adhesivos para el sector calzado y cumplen satisfactoriamente con los requisitos de calidad en relación con los valores de fuerza de pelado exigidos para calzado según especificaciones de la norma UNE-EN 15307:2007.

Conclusiones

Los adhesivos de poliuretano basados en CO₂ como materia prima sintetizados con éxito en este trabajo presentan diversos beneficios **técnicos** relacionados con una adecuada resistencia a la hidrólisis, confiriéndoles viabilidad para su aplicación en el sector del calzado.

Además de beneficios técnicos, esta nueva generación de poliuretanos representa una alternativa **medioambientalmente sostenible** para su aplicación en el sector del calzado, contribuyendo a la disminución de las emisiones de CO₂ a la atmósfera y de la huella de carbono en el proceso de producción. Por último, el precio del dióxido de carbono es significativamente menor comparado con el de las materias primas procedentes de petróleo, por tanto, los poliuretanos basados en CO₂ también muestran un beneficio **económico** en comparación con los poliuretanos convencionales.

Referencias

- [1] L. F. Vega y col. *Plataforma Tecnológica Española del CO₂ (PTECO₂)*, **2013**.
- [2] M. Aresta. "Carbon Dioxide as Chemical Feedstock". Cap. 8: "Polymers from carbon dioxide: polycarbonates, polythiocarbonates and polyurethanes". D.J. Darensburg, J.r. Andreatta, A.I. Moncada. **2010**.
- [3] M. Szycher. "Szycher's Handbook of Polyurethanes". Boca Raton, FL. CRC Press **1999**.
- [4] III FORUM SCICC. Sustainable Chemistry Innovative and Competitive Companies. Tarragona. 28-29 Mayo **2014**.
- [5] 3rd Conference on Carbon Dioxide as Feedstock for Chemistry and Polymers. Haus der Technik, Essen, Alemania. 2-3 Diciembre **2014**.
- [6] Sustainable Polyurethanes Conference. Amsterdam, 7-8 mayo **2013**.
- [7] Green Polymer Chemistry. International conference on manufacturing conventional plastics from sustainable sources. Cologne, Alemania 19-21 Marzo **2013**.
- [8] "CO₂ as a polyol intermediate –the dream becomes a reality". PU Magazine, vol 10, nº4. Aug-Sep **2013**.

Valorización de CO₂ por vía electroquímica utilizando electrodos de Sn para la obtención de formiato

A. Del Castillo¹, M. Alvarez-Guerra¹, A. Irabien¹

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

castilloa@unican.es

Introducción

Las emisiones de CO₂ a la atmósfera han aumentado considerablemente en la historia reciente. Este aumento de concentración de CO₂ en la atmósfera está asociado al cambio climático. Entre las distintas estrategias para reducir las emisiones y mitigar el cambio climático, la valorización del CO₂ es una alternativa que está recibiendo cada vez más atención. Concretamente, la valorización electroquímica se presenta como una opción interesante ya que permite transformar el CO₂ en productos de valor añadido como combustibles y materias primas, y a su vez también permite almacenar el exceso de energía procedente de fuentes renovables, como la energía solar o eólica, en forma de productos químicos [1]. De entre los posibles productos el formiato es uno de los que presentan mayor potencial, dado que es usado como materia prima en diversas industrias y es un prometedor combustible para fuel-cells.

El Sn es uno de los metales que puede utilizarse para los electrodos como material electrocatalítico selectivo hacia formiato, ya sea en forma de placa plana o depositado en forma de partículas (electrodo de difusión de gas o GDE (Gas Diffusion Electrodes)). En los últimos años, en el grupo DePRO de la Universidad de Cantabria se ha estudiado el comportamiento de diferentes tipos de electrodos basados en Sn, para procesos continuos de obtención de formiato mediante electrorreducción de CO₂ con el fin de mejorar la eficiencia, velocidad de formación y la concentración de formiato obtenida.

Resultados y discusión

El sistema experimental usado en estos estudios consta de una celda dividida por una membrana de Nafion 117. La celda opera en modo continuo, y con un solo paso del electrolito a través de la celda. Los electrolitos usados fueron una disolución 1M de KOH como anolito y una disolución 0.45 M de KHCO₃ + 0.5 M KCl como catolito. Se usaron electrodos de placa plana de Sn, GDEs con partículas de Sn de 150 μm (depositando la tinta catalítica mediante una micropipeta) y GDEs con partículas de Sn de 150 nm (utilizando la técnica de spray con aerógrafo para su fabricación). Los resultados más destacados obtenidos con los distintos electrodos se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Resumen de resultados obtenidos con diferentes tipos de electrodos de Sn

| Respuestas | Placa plana Sn ^[2] | Sn GDE 150 μm ^[3] | Sn GDE 150 nm ^[4] |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Max. Velocidad de formación de HCOO ⁻ (mol m ⁻² s ⁻¹) | 4.4 E-4 | 1.4E-3 | 3.2E-3 |
| Max. Eficiencia Faradaica (%) | 67% | 69% | 68% |
| Max. densidad de corriente para max. Eficiencia faradaica (mA cm ⁻²) | 12 | 40 | 90 |
| Max. concentración HCOO ⁻ (mg L ⁻¹) | 140 | 1348 | 1519 |

Es importante destacar que se produce una mejora del proceso al pasar del electrodo de placa plana al GDE con partículas de 150 μm , incrementando la velocidad de formación de formiato (de 0,44 a 1.4 $\text{mmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) y pasando de 140 ppm de formiato a 1348 ppm lo que supone un aumento en un orden de magnitud de la concentración máxima y además manteniendo la eficiencia faradaica en torno el 70%. Este aumento se atribuye a la mayor superficie activa que se consigue con el estaño depositado en forma de partículas y a una mejora del transporte de materia en el proceso al alimentar el reactor con CO₂ gaseoso. Disminuyendo el tamaño de partículas hasta 150 nm se consigue aumentar la velocidad de formación hasta $3.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ y la concentración de formiato hasta 1519 ppm. Además, estos electrodos permiten trabajar a una densidad de corriente de 90 mA cm^{-2} frente al electrodo de partículas de Sn de 150 μm , en el que el mejor comportamiento se produce trabajando como máximo 40 mA cm^{-2} .

En estos estudios se analizaron también la influencia de variables como la densidad de corriente (desde 12 a 150 mA cm^{-2}), el flujo de electrolitos (de 0.29 a 2.44 $\text{mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) y la cantidad depositada de partículas (desde 0.1 a 10 mg Sn cm^{-2}) en función del electrodo usado [2-4]. Incrementando la densidad de corriente, aumentamos la velocidad del proceso hasta un punto en el que la corriente aportada se destina a otras reacciones no deseadas, provocando un descenso en la eficiencia faradaica. Respecto al flujo de electrolitos, cuando usamos el electrodo de placa plana, incrementando el flujo aumentamos la velocidad y la eficiencia del proceso, pero a costa de obtener un producto más diluido. Por otro lado en los GDEs el caudal de electrolitos tiene muy baja influencia, lo que permite trabajar a caudales más bajos (0.57 $\text{mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) aumentando así la concentración de producto. Por último, en los GDEs, sobre todo en el de tamaño de partículas de 150 nm, se ha concluido que a mayor carga de partículas de Sn, se produce una aglomeración sobre la estructura porosa del soporte, perjudicando el proceso, encontrándose una carga óptima en torno a los 0.75 mg de Sn de 150 nm por cm^2 para este sistema.

Conclusiones

La utilización de electrodos GDE de Sn para la electrorreducción de CO₂ hacia formiato mejora notablemente su comportamiento en comparación con los electrodos de placa plana. A pesar de los resultados prometedores, es necesario seguir desarrollando nuevos métodos de fabricación de electrodos que mejoren la dispersión de las partículas sobre el soporte y el tiempo de vida del electrodo. El desarrollo de nuevos catalizadores, utilizando por ejemplo las aleaciones de distintos metales, así como disminuir más el tamaño de partícula empleado, pueden contribuir a una mejora del proceso en términos de eficiencia faradaica y velocidad de formación de formiato.

Referencias

- [1] J. Qiao, Y. Liu, F. Hong, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 73, 631.
- [2] M. Alvarez-Guerra, A. Del Castillo, A. Irabien, *Chem. Eng. Res. Des.* **2014**, 92, 692.
- [3] A. Del Castillo, M. Alvarez-Guerra, A. Irabien, *AIChE J.* **2014**, 60, 10:3557.
- [4] A. Del Castillo, M. Alvarez-Guerra, J. Solla-Gullón, A. Sáez, V. Montiel, A. Irabien, *AIChE Annual Meeting - Atlanta.* **2014**.

Conversión electroquímica de dióxido de carbono a metanol en continuo sobre mezclas de Cu₂O/ZnO depositadas en soportes de carbono

J. Albo¹, P. Castaño¹ y A. Irabien²

¹Universidad del País Vasco, Dpto. de Ingeniería Química, Apdo. 644, 48080 Bilbao, España

²Universidad de Cantabria, Dpto. de Ingenierías Química y Biomolecular, Avda. de los Castros s/n., 39005 Santander, España

jonathan.albo@ehu.es

Introducción

La consideración del dióxido de carbono como un recurso y oportunidad de negocio, en lugar de un residuo con un coste de tratamiento, está en incremento en los últimos años. Entre las diferentes alternativas para el reciclado del CO₂, la reducción electroquímica ha despertado el interés de la comunidad científica debido a los potenciales beneficios ambientales y económicos de su aplicación [1]. Esta tecnología acoplada a una fuente de energía renovable, como la eólica o la solar, podría generar combustibles con un saldo neutro de carbono, así como productos químicos industriales que convencionalmente son producidos a partir de petróleo. El desarrollo de un proceso técnico y económicamente viable para la reducción electroquímica de CO₂ a metanol podría desplazar el uso de combustibles fósiles, sin aumento de las emisiones de CO₂, y proporcionar, al mismo tiempo, reservas de alta densidad energética [2]. Entre los diferentes materiales electrocatalíticos disponibles, las superficies de óxidos de cobre (p.ej. Cu₂O) son consideradas únicas, por sus sobrepotenciales intermedios para la formación de hidrógeno y su capacidad de adsorción de monóxido de carbono, que permite un mayor rendimiento para la producción de metanol [3]. Además, la inclusión de Zn permite la estabilización de los átomos de Cu⁺ y la eliminación de impurezas que pueden desactivar el catalizador a largo plazo, tal y como ocurre con los catalizadores industriales de Cu-Zn en el proceso convencional de producción de metanol [4].

Resultados y discusión

En el presente trabajo se examina el comportamiento electroquímico de superficies de Cu₂O y Cu₂O/ZnO para la electrorreducción en continuo de CO₂ a metanol en una celda electroquímica de tipo filtro-prensa en condiciones atmosféricas. Los electrodos se preparan mediante la pulverización de la tinta catalítica incluyendo las partículas metálicas sobre un papel poroso de carbono y, posteriormente, se caracterizan mediante voltametría cíclica. Se hace especial hincapié en la evaluación y comparación de la producción de metanol y eficiencia de Faraday en los electrodos cuando incluyen diferente carga de partículas de Cu₂O (0,5, 1 y 1,8 mg·cm⁻²), diferente relación en peso de Cu₂O-ZnO (1:0,5, 1:1 y 1:2), así como diferentes flujos de electrolito (1, 2 y 3 ml·min⁻¹·cm⁻²). Los resultados muestran que el comportamiento de oxidación-reducción de los electrodos depende del contenido de Cu(I). Además, la respuesta en la reducción aumenta significativamente cuando se incluye ZnO en la superficie catalítica. Por otra parte, la eficiencia de la reacción puede incrementarse con el flujo de electrolito debido a las limitaciones de transferencia externa de masa en el sistema.

Los electrodos que incluyen ZnO en su superficie catalítica fueron estables durante 5 horas de operación, tal y como se observa en la Figura 1, en contraposición con los electrodos basados únicamente en Cu₂O, que presentan desactivación con el tiempo. La velocidad máxima de formación de metanol y eficiencia de Faraday para los electrodos basados en Cu₂O-ZnO (1:1) a un potencial de -1.3 V vs. Ag/AgCl fueron $r = 3.17 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ y $EF = 17.68 \%$, respectivamente.

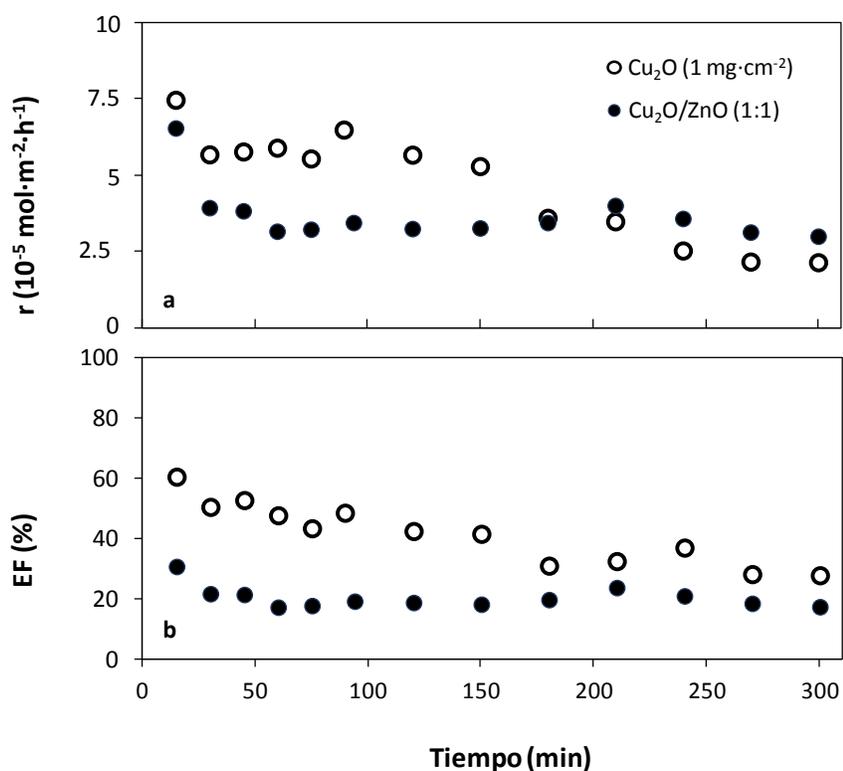


Figura 1. Evolución temporal de: (a) velocidad de producción de metanol, r , y (b) eficiencia de Faraday, EF , en los electrodos basados en Cu₂O (1 mg·cm⁻²) (○) y Cu₂O/ZnO (1:1) (●) en una solución de 0,5 M KHCO₃ a -1,3 V vs. Ag/AgCl

Conclusiones

El reto tecnológico para el desarrollo de una planta industrial que permita la electrorreducción de CO₂ a metanol radica principalmente en la búsqueda de catalizadores activos que sean capaces de reducir la molécula de CO₂ a bajos sobrepotenciales y eviten la formación de subproductos indeseados. Los resultados obtenidos en este trabajo demuestran que las mezclas de Cu₂O-ZnO pueden resultar atractivas para la electrorreducción de CO₂, debido a su actividad catalítica y estabilidad en la formación de metanol en continuo.

Referencias

- [1] H. R. Jhong, M. M. Sichao, P. J. A. Kenis, *Current Opinion in Chemical Engineering* **2013**, 2, 191.
- [2] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, A. Goepfert, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 12881.
- [3] K. W. Frese, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, 138, 3338.
- [4] M. S. Spencer, *Top. Catal.* **1999**, 8, 259.

Conversión de CO₂ mediante reducción electroquímica usando catalizadores metálicos soportados en materiales de carbono

M.J. Lázaro¹, S. Pérez-Rodríguez^{1,2}, G. García², E. Pastor²

¹Instituto de Carboquímica (CSIC), Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, España.

²Universidad de La Laguna, Dpto. Química-Física, Avda. Astrofísico Francisco Sánchez s/n, 38071 La Laguna (Tenerife), España.

mlazaro@icb.csic.es

Introducción

El creciente consumo de combustibles fósiles es una de las principales causas del cambio climático. Por ello, se están buscando tecnologías de mitigación de los gases de efecto invernadero. Entre las diferentes soluciones, la reducción de CO₂ por vía electroquímica presenta un gran interés, puesto que, además de que se reducen las emisiones, se obtienen productos útiles para la industria química. Este proceso se ha estudiado sobre varios electrodos metálicos en las últimas décadas. Entre los diferentes metales, se ha encontrado que el Cu presenta una actividad única, por su alta conversión de CO₂ a hidrocarburos y alcoholes a significantes densidades de corriente. Por otro lado, metales con bajos sobrepotenciales hacia la formación de H₂ (Pt y Pd) también han sido también muy estudiados, debido a que adsorben fácilmente hidrógeno, el cual puede reaccionar con CO₂ formando productos de alto valor añadido (CO, CH₄, CH₃OH, HCOOH, etc.). Otros metales (Fe, Ni, Co, etc.) han sido propuestos para el proceso de valorización de CO₂ por su bajo coste. Sin embargo, estos electrodos muestran una baja actividad hacia la reducción de CO₂, obteniendo H₂ (por la reducción del agua) como principal producto de reacción.

A pesar de toda esta extensa investigación, los sobrepotenciales necesarios continúan siendo muy elevados y la selectividad no es la adecuada, generando principalmente mezclas de productos. Por ello, el desarrollo y optimización de catalizadores para la activación y posterior hidrogenación de CO₂ continúa siendo un gran reto. El principal inconveniente del proceso es la baja solubilidad del CO₂ en disoluciones acuosas a temperatura ambiente y presión atmosférica. Se han propuesto diferentes estrategias para solventar esta limitación, como operar a altas presiones, bajas temperaturas y/o usar electrolitos no acuosos. Otra alternativa muy prometedora es el empleo de catalizadores soportados en materiales de carbono. Estos electrodos porosos permiten una buena distribución de reactivos sobre la superficie catalítica, proporcionando altas eficiencias hacia la formación de productos de reducción [1, 2].

En este trabajo se van a presentar los resultados más relevantes obtenidos por el grupo de investigación en la línea de reducción electroquímica de CO₂ usando catalizadores de Pd y Fe soportados en diferentes materiales de carbono.

Resultados y conclusiones

Los catalizadores de Pd (20 % en peso) soportados sobre carbono se prepararon por los métodos de impregnación y de reducción con borohidruro de sodio [2]. Se sintetizaron diferentes materiales de carbono nanoestructurado para su uso como soporte de los catalizadores, concretamente se prepararon nanofibras y nanoespirales de carbono y materiales de carbono mesoporoso ordenado [2]. Además, se utilizó un negro de carbono comercial (Vulcan XC-72R) con fines comparativos. De este modo, se estudió la influencia del soporte en la actividad y selectividad del proceso de electrorreducción de CO₂. Para ello,

los soportes y catalizadores fueron caracterizados físico-químicamente mediante diversas técnicas. Además, se realizó un seguimiento del comportamiento electroquímico de los electrodos y de la formación de H₂ (que se produce durante la reacción catódica de reducción de CO₂) mediante la técnica de espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS) en NaHCO₃ 0.1 M. Dicha investigación permitió establecer que los catalizadores Pd/C reducían CO₂ y que los productos obtenidos (principalmente CO y formiatos) quedaban adsorbidos en la superficie del catalizador, actuando como intermedios de la reacción. Finalmente, se estableció una clara influencia del soporte en la actividad y selectividad de la reacción [2].

Por otro lado, los catalizadores de Fe/C (20 % en peso) se sintetizaron mediante impregnación y reducción con etilenglicol [1]. En este caso se utilizó Vulcan XC-72R como soporte. Previamente a la deposición del metal, el material carbonoso comercial fue sometido a tratamientos de oxidación con nítrico concentrado (Nc) o con una mezcla nítrico-sulfúrico (NS) durante 0,5 ó 2 h, para crear grupos oxigenados superficiales. Así, se pudo estudiar el efecto de la química superficial del soporte en la reducción de CO₂. Los ensayos por DEMS se realizaron en medio ácido (H₂SO₄ 0,5 M) en condiciones ambientales. Hay que resaltar la detección de ácido fórmico (m/z = 45, Figura 1) a potenciales más negativos que -0,7 V vs. Ag/AgCl en todas las muestras. Además, se observó una clara influencia del soporte y su funcionalización en la actividad de los catalizadores. Tal y como se puede observar en la Figura 1, la oxidación favorece la formación de ácido fórmico (Fe/Vulcan NcTb0.5 y Fe/Vulcan NSTa0.5). Sin embargo, los tratamientos largos con Nc llevan a una disminución de la actividad debido a la destrucción parcial del soporte (Fe/Vulcan NcTb2) [1].

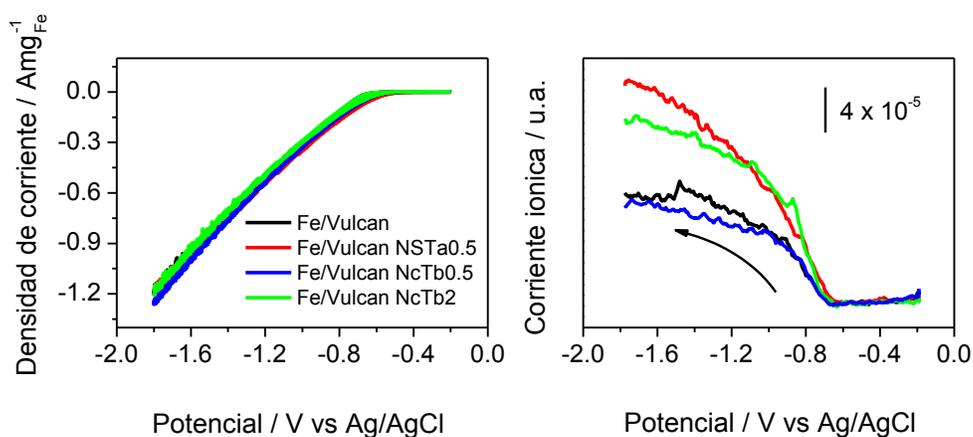


Figura 1. Voltamperometrías cíclicas y seguimiento de la señal $m/z = 45$ de los catalizadores de Fe/C. $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación dada por Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2011-28913-C02-01 y 02). SPR agradece al Gobierno de Aragón por su beca predoctoral.

Referencias

- [1] S. Pérez-Rodríguez, G. García, L. Calvillo, V. Celorrio, E. Pastor, M.J. Lázaro, *Int. J. Electrochem.* **2011**, 2011, 249804.
- [2] S. Pérez-Rodríguez, N. Rillo, M.J. Lázaro, E. Pastor, *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, 163, 83.

A multiscale research strategy to develop CO₂ capture process based on ionic liquids

J. Palomar¹, V. Ferro, N. Alonso, J. Bedia, J. Lemus, J. de Riva, C. Moya, M. Á. Gilarranz, J. J. Rodríguez.

¹Universidad Autónoma de Madrid, 28049, Madrid, España.

pepe.palomar@uam.es

CO₂ emissions from fossil fuel-fired power plants are considered the main contributor to global climate change. Conventional technologies for CO₂ post-combustion capture are based on amine solutions, which involve several environmental and operating concerns. Over the last years, ionic liquids (ILs) are being regarded as potential candidates for CO₂ post-combustion capture in order to develop novel absorption technologies capable to overcoming the drawbacks associated with the amine-based systems.

The aim of this contribution is presenting a research methodology focused on development of new knowledge and practical applications of ionic liquids (ILs) in CO₂ capture process. For this purpose, a multiscale research strategy is applied to the analysis of ILs-based systems evolving CO₂-liquid interfaces. Experts in molecular design, material science, environmental engineering and process simulation join forces to progress in this growing field.

First, computational molecular simulation tools are applied for the molecular design of ILs with potential optimum properties for CO₂ physical or chemical absorption. Thus, COSMO-RS method is used for the prediction of thermodynamic data of complex mixtures containing ILs to screen for the preliminary selection of appropriate ILs, reducing the time consuming and the experiment expenses. Moreover, other critical properties of ILs in industrial operations (transport properties, toxicity, etc.) are estimated by the integration of COSMO-RS descriptors in QSPR analysis. Subsequently experimental studies are performed to characterize the ILs by measuring the physicochemical properties (density, viscosity, etc.) and evaluating the potential environmental impact (toxicity, biodegradability, etc.). In addition, accurate measurements are performed to collect the equilibrium and kinetic data of the CO₂-IL systems. The development of advanced materials based on ILs, as encapsulated ionic liquids (ENILs) or supported ionic liquid phase (SILPs) are then considered to be applied for improving transport properties of IL systems. Finally, fluid packages of thermodynamic properties for ILs are implemented in commercial process simulator, as Aspen One, in order to perform the economic and technological analysis to determine the feasibility of the process by introducing industrial, technical and economic criteria in the selection proposal. Here, we present some relevant results on the analysis of CO₂ absorption systems based on ILs, illustrating the potential of applying the multiscale research strategy to develop CO₂ capture process based on ILs.

Effect of Mn loading onto MnFeO nanocomposites for the CO₂ hydrogenation reaction

M. Al-Dossary^{*,1}, J.L.G. Fierro¹, Adel A. Ismail², Hocine Bouzid² and S.A. Al-Sayari²

¹Institute of Catalysis and Petroleum Chemistry, CSIC, Marie Curie 2, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain;

²Promising Centre for Sensors and Electronic Devices (PCSED), Advanced Materials and Nano-Research Centre, Najran University, P.O. Box 1988, Najran 11001, Saudi Arabia.

*e-mail: ma99sa@hotmail.com

Introduction

CO₂ emissions into the atmosphere from fossil fuel combustion are progressively increasing, with obvious effects on the climate. At present, recycling CO₂ to produce liquid renewable or sustainable hydrocarbons is one of the most interesting catalytic alternative options. This conceptual approach offers the possibility of converting CO₂ into high-density transportation fuels compatible with our current storage and distribution network. A simple conversion route is the Fischer-Tropsch synthesis (FTS), which provides clean synthetic fuels when starting with CO₂-rich feeds [1]. CO₂ hydrogenation comprises two reaction steps: the reverse water-gas shift (RWGS) reaction (Eq. 1) and the Fischer-Tropsch (FT) reaction (Eq. 2):



Fe-based catalysts can catalyze both the RWGS reaction and the hydrogenation of CO and are thus expected to show good performance for the hydrogenation of CO₂ [2]. Fe-Mn catalysts produce higher olefin and middle distillate selectivity [3].

Results and discussion

All the catalysts tested under the selected reaction conditions (Figure 1) a pseudo-stationary state is reached after approximately 5 h on-stream. The CO₂ conversion profiles differ by Mn loading into the catalyst. The catalyst with the lowest Mn content (0.05MnFe) once activated maintains essentially constant CO₂ conversion over the time on-stream of 48 h. A very small amount of Mn (as used in the 0.05MnFe catalyst) strongly promoted the CO₂ hydrogenation toward hydrocarbon formation and led to the optimum activity. The activity profiles also indicate that a small amount of Mn (0.05MnFe) drastically improves the activity with respect to the Fe₂O₃ catalyst. The drop in catalytic activity with increasing Mn content in the catalyst formulation could be due to partial coverage of the active sites, i.e., Fe carbide phases, by the amorphous Mn oxide/carbide phases, which in turn prevent the reactant from making contact with the active centers.

Conclusions

Under fixed reaction conditions, the Mn loading was found to exert a strong influence on CO₂ conversion and selectivity to different products. The 0.05MnFe catalyst displayed the best performance with reduced CO and CH₄ formation and improved selectivity to C₂-C₅ and C₆+ hydrocarbons as well as the formation of some oxygenates.

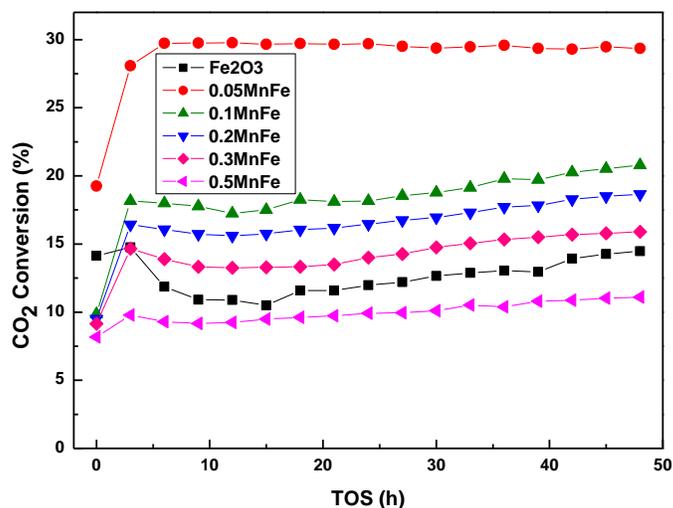


Figure 1. Percentage of CO₂ conversion of different xMnFe catalysts as a function of time on-stream (reaction conditions: 340 °C, 20 bar, CO₂:H₂:N₂ = 23:69:8 (molar)).

References

- [1] W. Wang, S. P. Wang, X. B. Ma, J. L. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3703.
- [2] S. S. Nam, H. Kim, G. Kishan, M. J. Choi, K. W. Lee, *Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, 179, 155.
- [3] R. Malessa, M. Baerns, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, 27 (2), 279.

Nanoaleaciones Au-Cu soportadas en TiO₂ como fotocatalizadores para la reducción de CO₂ con agua usando luz solar simulada

J. A. Maciá Agulló, H. Garcia

Instituto Universitario de Tecnología Química CSIC-UPV, Universidad Politécnica de Valencia, Avda. de los Naranjos s/n, 46022, Valencia, España.

jamacia@itq.upv.es

Introducción

El empleo continuado y creciente de combustibles fósiles ha liberado una gran cantidad de CO₂ a la atmósfera que ha desembocado en un calentamiento global del planeta debido al efecto invernadero. Este efecto se debe a la presencia anormalmente elevada de ciertos gases en la atmósfera que absorben gran parte de la radiación infrarroja que proviene del Sol y que se refleja en la superficie terrestre, evitando que la radiación escape al espacio y aumentando así la temperatura. Entre los gases que contribuyen al calentamiento global están el vapor de agua, metano, óxido nitroso, dióxido de carbono, etc. Aunque el CO₂ no es el gas con mayor efecto invernadero, su gran concentración en la atmósfera y su rápido aumento debido a actividades antropogénicas ha hecho que esté en el punto de mira de científicos y de gobiernos (Protocolo de Kioto). El aumento de la temperatura en el planeta acarrea dramáticas consecuencias para la vida. Por tanto, es de vital importancia desarrollar tecnologías más limpias que liberen menos CO₂ y otras que permitan disminuir la concentración de este gas en la atmósfera. Existen muchas posibilidades, entre ellas destaca la reducción fotocatalítica de CO₂ para sintetizar combustibles. En nuestro grupo de investigación se han llevado a cabo numerosos estudios con este objetivo. De especial importancia son los resultados obtenidos en una publicación reciente [1] ya que se obtuvieron valores de producción de H₂ y CH₄ de entre los más altos publicados hasta la fecha.

Aspectos más relevantes de la temática

La reducción fotocatalítica de CO₂ es un proceso muy interesante si lleva a cabo con luz solar y en ausencia de agentes reductores (metanol, trietanolamina, etc.). En este sentido, publicamos un artículo de revisión con los valores más altos publicados hasta la fecha [2]. En el artículo mencionado anteriormente [1] se emplean fotocatalizadores en forma de polvo y como películas delgadas de Au/P25, Cu/P25 y Au-Cu/P25 bajo luz solar simulada para la reducción de CO₂ con vapor de agua como único agente reductor. Los únicos productos que se obtienen son H₂ y CH₄. La selectividad hacia metano es muy elevada (90 %) en todos los casos, aunque es mayor cuando hay Cu en la composición. Las películas delgadas presentan una producción de metano notablemente mayor que las muestras en polvo. La producción de metano está optimizada para la composición Au/Cu 1:2, siendo el valor más elevado recogido en el artículo para la correspondiente película: 2200 μmol g⁻¹ h⁻¹, y de 286 μmol g⁻¹ h⁻¹ para el H₂. En la Figura 1 se resume el proceso de absorción del fotón de energía $h\nu$ y posterior reducción del CO₂, de los protones y la oxidación del agua a O₂. El mecanismo transcurre a través de la formación del carbeno (CH₂) (Figura 2).

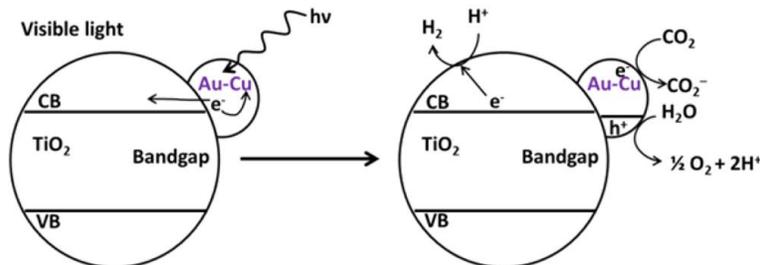


Figura 1. Esquema del proceso fotoquímico que tiene lugar en un catalizador Au-Cu/TiO₂ y las diferentes reacciones químicas involucradas en el proceso.

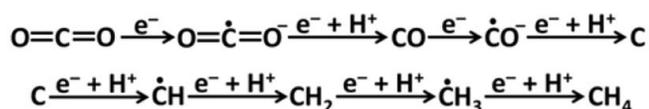


Figura 2. Mecanismo propuesto para la reducción de CO₂ hacia metano.

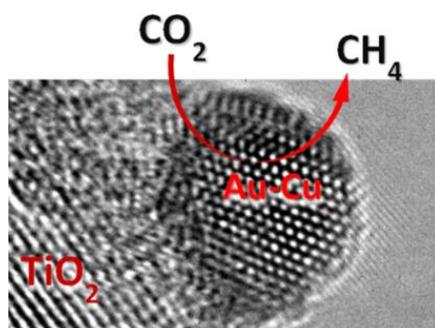


Figura 3. Fotografía mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución del catalizador Au-Cu/TiO₂.

La Figura 3 muestra el detalle de una partícula metálica de Au-Cu soportada en TiO₂ (P25) con un tamaño inferior a 5 nm.

Conclusiones

Los resultados obtenidos indican que los fotocatalizadores Au-Cu/TiO₂ con una relación adecuada de Au:Cu pueden llegar a ser extremadamente eficientes para la reducción de CO₂ a metano mediante luz solar y agua como único agente reductor. En condiciones óptimas y en presencia de Cu, la selectividad hacia metano obtenida es del 97 %. La presencia del cobre aumenta la selectividad hacia metano debido a que el CO interacciona más con el Cu que con el Au. Mientras que la fotorrespuesta con la luz visible se debe al plasmón del Au.

Referencias

- [1] Ş. Neatı, J. A. Maciá-Agulló, P. Concepción and H. Garcia. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 15969.
[2] Ş. Neatı, J. A. Maciá-Agulló and H. Garcia. *Int. J. Mol. Sci.* **2014**, 15(4), 5246.

Valoración de CO₂ mediante la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua

C. Álvarez-Galván, J. M. Campos-Martín, M. Dapena Ospina

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Madrid, España

email de contacto: c.alvarez@icp.csic.es

El CO₂ es un residuo y una de las fuentes principales de efecto invernadero; pero en el panorama actual de transformación a economía circular, el CO₂, como fuente de carbono, se puede convertir en un recurso químico y energético. La reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (CO₂ + H₂ ⇌ CO + H₂O, rWGS, Reverse Water-Gas Shift) es uno de los procesos más prometedores para la valorización de CO₂ ya que produce CO, que constituye una materia prima fundamental para la síntesis de una gran variedad de productos químicos y combustibles. Diversos estudios proponen que el centro activo de la rWGS se encuentra en la interfase entre la partícula metálica y un soporte reducible, en el que existan vacantes de oxígeno que promuevan la adsorción de dióxido de carbono [1]. Este proyecto propone el desarrollo y optimización de catalizadores eficientes y estables para la reacción de rWGS, basados en Pt o Ni como fase activa y CeO₂, u óxidos mixtos Ce-La y Ce-Zr como soportes. El método que se ha elegido para la preparación de los catalizadores es el de coprecipitación-gelación conjunta de las sales de los cationes que constituyen la fase activa y el soporte, con el propósito de maximizar el contacto entre la fase activa y el soporte [2].

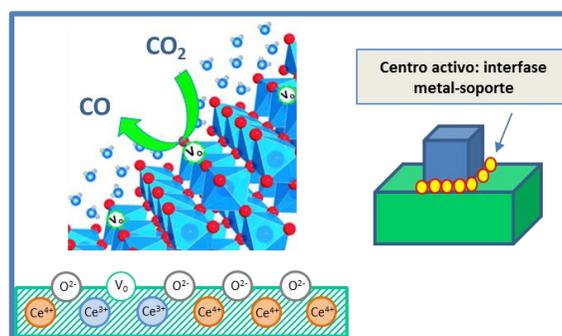


Figura 1. Catalizador con soporte reducible que promueve la adsorción de CO₂

La optimización de la composición del catalizador se hará estableciendo relaciones estructura-actividad. Para ello, los catalizadores se caracterizarán en detalle por medio de distintas técnicas que permitan determinar propiedades estructurales (difracción de rayos X, espectroscopía Raman), texturales (adsorción-desorción de N₂ a 77 K), morfológicas (microscopía electrónica de transmisión), superficiales (espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, XPS), redox (reducción a temperatura programada); dispersión de la fase activa (quimisorción por pulsos de moléculas sonda), así como la capacidad de almacenamiento de oxígeno.

Referencias

- [1] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, *J. Catal.* **2009**, 267, 57.
 [2] L. Wang, H. Liu, Y. Liu, Y. Chen, S. Yang, *J. Rare Earths* **2013**, 31, 559.

Estudio de perovskitas basadas en La-Sr-Fe y Ba-Sr-Mn para la disociación termoquímica de CO₂

A. J. Carrillo¹, L. Zazo¹, M. Takacs², T. Cooper², D. P. Serrano^{1,3}, P. Pizarro^{1,3}, A. Steinfeld^{2,4}, J. M. Coronado¹

¹Unidad de Procesos Termoquímicos Instituto IMDEA Energía, Avda Ramón de la Sagra 3, Móstoles, España.

²Department of Mechanical and Process Engineering, ETH Zurich 8092, Zurich, Suiza.

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

⁴Solar Technology Laboratory, Paul Scherrer Institute 5232, Villingen, Suiza.

alfonso.carrillo@imdea.org

Introducción

La creciente demanda energética unida a los problemas asociados con el calentamiento global ha provocado que la sociedad centre sus esfuerzos en el desarrollo de tecnologías sostenibles que aprovechen recursos energéticos renovables. Entre ellas la energía solar concentrada o termosolar posee un gran atractivo no sólo para la producción de electricidad, sino también por la posibilidad de utilizar las altas temperaturas generadas por la concentración solar para llevar a cabo procesos termoquímicos que generen productos de valor añadido a partir de materias primas abundantes. En concreto la energía solar concentrada puede ser utilizada como fuente de calor a alta temperatura para llevar a cabo la disociación termoquímica de H₂O y CO₂. Estas reacciones dan como producto H₂ y CO, también conocido como gas de síntesis, que posteriormente puede ser transformado en combustibles líquidos mediante el proceso de Fischer-Tropsch. Sin embargo una de las particularidades de la disociación de ambas moléculas es la alta temperatura necesaria para su disociación. Por este motivo se ha propuesto la utilización de óxidos metálicos con capacidad redox como intermediarios para reducir las temperaturas de dichos procesos. En concreto la disociación termoquímica de CO₂ mediante ciclos redox de óxidos metálicos se llevaría a cabo en dos etapas. La primera, que contaría con el apoyo energético de la energía solar de concentración, comprende la reducción endotérmica del óxido metálico con la consecuente generación de O₂. El segundo paso, sería la re-oxidación de la forma reducida de dicho óxido en atmósfera de CO₂, que daría como resultado la formación de CO. Es decir, mediante estos dos procesos se lograría la disociación del CO₂ en CO y O₂ con la ventaja de que ambos productos se obtendrían de forma separada.

A día de hoy el material de referencia para dicha aplicación es el CeO₂. [1,2] Sin embargo, la temperatura de reducción de dicho óxido es muy alta, alrededor de 1500 °C, por lo que se están buscando materiales que tengan una temperatura de reducción más moderada y que sean capaces de llevar a cabo la disociación de CO₂. Una alternativa prometedora es el uso de óxidos con estructura perovskita de la forma ABO₃ [3], donde A es un catión grande, normalmente La³⁺, y B es un catión de menor radio iónico (cationes de Mn, Fe o Co). Estos materiales presentan la característica de liberar oxígeno contenido en la red cristalina a determinadas temperaturas de reducción (ecuación 1), produciendo una material no-estequiométrico, que a su vez puede ser re-oxidado en presencia de CO₂, produciendo CO (ecuación 2) respectivamente como se puede observar en las siguientes reacciones (Figura 1):

Reducción: $1/\delta \text{ABO}_3 + \Delta \rightarrow 1/\delta \text{ABO}_{3-\delta} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ (1)

Oxidación: $\text{CO}_2 + 1/\delta \text{ABO}_{3-\delta} \rightarrow \text{CO} + 1/\delta \text{ABO}_3$ (2)

Donde δ es el grado de no-estequiometría de la perovskita.

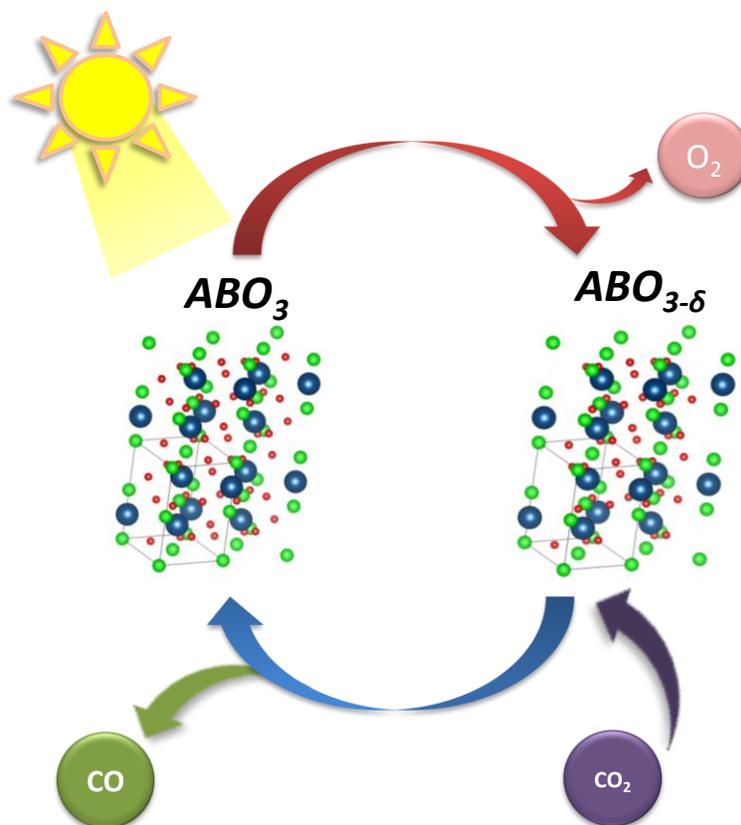


Figura 1. Esquema de la disociación termoquímica del CO₂ mediante ciclos redox de óxidos tipo perovskita.

Este trabajo se ha centrado en el estudio de perovskitas basadas en Ba-Sr-M y La-Sr-Fe como posibles intermediarios para la disociación termoquímica de CO₂. Para ellos se sintetizaron mediante el método Pechini materiales del tipo perovskita variando las composiciones de dichos cationes. Los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Finalmente la capacidad de dichos materiales de ser reducidos a altas temperaturas y re-oxidados en atmósfera de CO₂ fue evaluada mediante análisis termogravimétrico. Los resultados de dichos análisis demostraron el diferente comportamiento de ambas familias de perovskitas tanto en la etapa de reducción como en la oxidación, estando la conversión de dichas reacciones muy influenciada por la composición química de las perovskitas.

Referencias

- [1] P. Furler, J. Scheffe, D. Marxer, M. Gorbar, A. Bonk, U. Vogt, A. Steinfeld, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 10503.
- [2] W. Chueh, C. Falter, M. Abbott, D. Scipio, P. Furler, S.M. Haile, A. Steinfeld, *Science* **2010**, 330, 1797.
- [3] J.R. Scheffe, D. Weibel, A. Steinfeld, *Energ. Fuel.* **2013**, 27, 4250.

Reciclado de residuos con CO₂ supercrítico: Recuperación de aceite de freír y polvo de neumáticos

R. Solanas^{1,2}, J. Torres^{2,3}, L.F. Vega^{2,3}

¹Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB-CSIC), Campus UAB, 08193 Bellaterra, Barcelona, España

²MATGAS 200 AIE, Campus UAB, 08193 Bellaterra, Barcelona, España.

³SE Carburos Metálicos SA, Aragón 300, 08009 Barcelona, España

(email: solanas@matgas.org)

Introducción

El CO₂ en condiciones supercríticas puede disolver aceites y grasas debido a su naturaleza apolar. Esta capacidad ha sido explotada para el desarrollo de diversas aplicaciones industriales en el desengrasado de alimentos, limpieza de piezas metálicas mecanizadas y tejidos o pieles. Como disolvente, el CO₂ presenta diversas ventajas sobre los disolventes orgánicos convencionales: no es tóxico, su uso es seguro y relativamente barato, y su impacto en el medio ambiente es mucho menor. Diversos residuos que contienen aceites o grasas en cantidades significativas, podrían ser tratados con CO₂ supercrítico permitiendo así su reciclado. En esta presentación nos centraremos en dos ejemplos prácticos: los aceites de fritura usados y el polvo de neumáticos.

La producción y utilización de biocombustibles es una de las apuestas para mantener un crecimiento sostenible y reducir la dependencia de los combustibles fósiles. Una de las etapas más discutidas en la producción de biocombustibles es el crecimiento de la biomasa para su utilización como materia prima, tanto por su impacto medioambiental como económico. Una alternativa interesante es la utilización de biomasa residual, por ejemplo los lodos activos y los aceites de frituras utilizados son unos residuos generados en cantidades importante que se podrían usar como fuente de lípidos.

Por otra parte, actualmente, el reciclaje no térmico de neumáticos está limitado por la presencia de aceites en la goma, estos aceites se añaden para incrementar la flexibilidad y la blandura del neumático. Los beneficios de utilizar estos aceites resultan en un problema a la hora de reciclarlos ya que penalizan la adhesión de otros materiales en la goma y generan un olor desagradable. La utilización del polvo de neumático como fuente alternativa de goma requiere la eliminación segura y económica de estos aceites.

En este trabajo se plantea como objetivo explorar el reciclado de polvo de neumático y aceites de fritura utilizando CO₂ supercrítico.

Resultados y discusión

La recuperación de los aceites vegetales no degradados presentes en los aceites usados de freír se evaluó por extracción de los lípidos apolar con CO₂ supercrítico. Los parámetros experimentales estudiados fueron 15-40MPa y de 45-90C, realizando extracciones periódicas para evaluar la evolución organoléptica del extracto y su solubilidad en CO₂ supercrítico. A presiones y temperaturas bajas no se detectó la disolución del aceite. A presiones de 25MPa, el CO₂ fue capaz de disolver 5g de aceite por Kg de CO₂, mientras que el aumento de flujo no aumentó la cantidad disuelta. En el rango de presiones y temperaturas ensayadas, se observó el aumento del rendimiento de extracción con la presión y su reducción con la temperatura. A presiones superiores a 40MPa y 45C, la mayor solubilidad observada fue

compensada por una menor selectividad, disolviendo a la vez parte de la fracción degradada del aceite de desecho. La inyección de cosolventes mejoró los rendimientos de extracción pero también bajó la pureza de la misma, teniendo el extracto unas propiedades organolépticas similares al aceite usado de freír inicial.

Complementariamente, se evaluó la realización y el desarrollo de un método de extracción del aceite de polvo neumático mediante CO₂ supercrítico. Se ensayaron los parámetros de presión de 18-30MPa y temperaturas de 45-100C para su extracción, obteniéndose rendimientos de extracción del aceite cercanos al 70%. También se evaluó el contacto del CO₂ con caucho y la morfología del polvo suministrado.

Conclusiones

En este trabajo se ha demostrado la viabilidad técnica del reciclado de residuos utilizando CO₂ en estado supercrítico para la recuperación de lípidos de aceites usados de fritura y la purificación de polvo de neumático. Los aceites usados de fritura son un residuo importante de la elaboración de alimentos. El aceite no degradado térmicamente se puede recuperar para la producción de biodiesel por extracción supercrítica con CO₂ en el rango óptimo entre 25-30MPa y 45-75C, llegando a una concentración de unos 5g por Kg de CO₂. También se ha demostrado la capacidad del fluido supercrítico para la extracción de aceite impregnado en el polvo de neumático. Las mejores condiciones de extracción fueron 30MPa y 45C. El incremento de la temperatura no afectó al rendimiento de la extracción, siendo el factor limitante la difusión del CO₂ dentro de las partículas de goma, por lo que se estima que tiempos de tratamiento más largos permitiría mejorar los rendimientos de extracción.

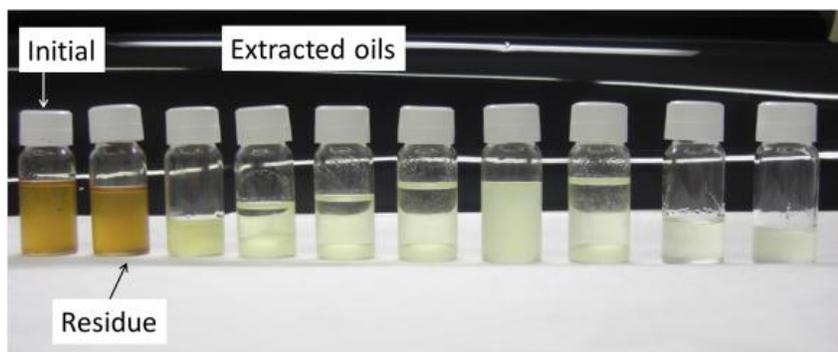


Figura 1. Extractos de Aceite de fritura a 30MPa y 45C llevada a cabo en el laboratorio de MATGAS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por Carburos Metálicos y por la Generalitat de Catalunya (proyecto SGR2014-1582)

PROYECCIÓN DE LA APLICACIÓN INDUSTRIAL DE LAS TECNOLOGÍAS CON CO₂ SUPERCRÍTICO

R. Solanas^{1,2}, J. Torres^{2,3}, D. Quintanilla², L.F. Vega^{2,3}

¹Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB-CSIC), Campus UAB, 08193 Bellaterra, Barcelona, España

²MATGAS 200 AIE, Campus UAB, 08193 Bellaterra, Barcelona, España.

³SE Carburos Metálicos SA, Aragón 300, 08009 Barcelona, España

(email: solanas@matgas.org)

Introducción

Durante las últimas décadas, la tecnología del CO₂ supercrítico ha sido exhaustivamente investigada a nivel de laboratorio, demostrando su viabilidad técnica y confirmando su capacidad para contribuir en la reducción del impacto ambiental de la industria (como alternativa a los disolventes orgánicos altamente contaminantes o reduciendo las cantidad de residuos sólidos o aguas residuales). A pesar de esta historia de éxito a nivel de laboratorio, hay un sentimiento generalizado de que esta tecnología no ha sido capaz de superar el valle de la muerte y de ser ampliamente aplicada en la industria. Por otra parte, este sentimiento pesimista se rompe periódicamente con historias de éxito de su aplicación industrial en segmentos específicos (tratamiento del corcho, desengrase de cacao por ejemplo y tinte de tejidos, por citar tres recientes) o áreas geográficas concretas de alto rendimiento económico como Asia. Con el objetivo de conocer la situación exacta de la aplicación industrial del CO₂ supercrítico y detectar aquellas aplicaciones de éxito que se pudieran replicar, se realizó un mapeo global de la aplicación industrial del CO₂ supercrítico, incluyendo fabricantes de equipos, aplicaciones y usuarios finales.

Resultados y discusión

El mapeo se realizó buscando información a través de la literatura científica, patentes y páginas web, así como en la base de datos bibliográfica de MATGAS. Se localizaron menos empresas que las descritas en la bibliografía, aproximadamente el 20% de las empresas que supuestamente utilizan el CO₂ supercrítico, siendo Asia y Europa las áreas geográficas más activas. Curiosamente, se observó un bajo uso de márketing “verde” (como tecnología limpia) para promocionar los productos producidos o procesados con CO₂ supercrítico, indicando que probablemente las empresas utilizan la tecnología por ventajas técnicas o económicas, sin enfatizar este valor añadido.

Las empresas involucradas en la tecnología supercrítica se encuentran en toda la cadena de valor, desde la I+D hasta la comercialización de productos procesados con CO₂ en instalaciones compartidas, así como fabricación de equipos e instalaciones dedicadas. También, destaca la larga experiencia de la mayoría de empresas, algunas de ellas con más de 20 años en el sector, y la capacidad de construir grandes instalaciones productivas basadas en reactores/extractores de 3000 L.

La mayoría de los fabricantes de equipos localizados están especializados en equipos de alta presión multipropósito, aunque se han encontrado empresas especializadas en segmentos específicos como el teñido de ropa, limpieza y secado de circuitos electrónicos, esterilización de dispositivos médicos o procesamiento de plásticos por inyección/extrusión.

La localización de las instalaciones de CO₂ en funcionamiento no fue una tarea fácil, localizando a nivel mundial solamente 52 instalaciones de las 250 instalaciones declaradas en otros estudios de referencia.

La mayoría de estas están localizadas en Europa y son presentadas por sus constructores como referencia en sus páginas web. Las instalaciones están dedicadas principalmente a la extracción de sustancias naturales (hasta el 60% de las instalaciones localizadas), otras aplicaciones localizadas fueron la micronización de productos farmacéuticos (12%), limpieza supercrítica (8%) y procesamiento de polímeros (8%).

En la presentación se mostraran de manera gráfica estos resultados.

Conclusiones

A pesar de que en la actualidad se asocian las aplicaciones del CO₂ supercrítico con pruebas de laboratorio, se han encontrado números ejemplos de su aplicación industrial en distintos sectores económicos. La mayoría de las instalaciones y fabricantes localizados están especializadas en la extracción de sustancias naturales (sobre todo en Asia, una aplicación en clara expansión), aunque existen números fabricantes de equipos especializados en cada una de la posibles aplicaciones del CO₂ supercrítico (micronización, desengrase, procesamiento de plásticos, esterilización y pasteurización entre otras). Todo este entramado empresarial permite el escalado de las aplicaciones desarrolladas en los laboratorios y su trasferencia al mercado. En resumen, la extracción supercrítica es una realidad industrial que crece lentamente y apoyada por una red de empresas genéricas y especializadas.



Figura 1. Planta industrial de tratamiento de corcho para eliminación de TCA con una capacidad de tratamiento de 2,500 toneladas por año, situada en San Vicente de Alcántara (Badajoz) (gentileza de Corchos de Mérida grupo Oneo Bouchage)

Conversión de CO₂ a hidrocarburos en electrolizadores de alta temperatura basados en cerámicas protónicas (ELECTRA)

J.M. Serra*, N. Bausá, C. Solís, L. Navarrete

Instituto de Tecnología Química (Universidad Politécnica de Valencia – Consejo Superior de Investigaciones Científicas), Av. Naranjos s/n, 46022 Valencia (SPAIN)

jmserra@itq.upv.es

Introducción

El objetivo del proyecto ELECTRA [1] es desarrollar los materiales y tecnología necesaria para transformar excedentes eléctricos derivados de fuentes renovables intermitentes (solar y eólica) en combustibles, principalmente en H₂ e hidrocarburos como metanol, dimetiléter (DME) u otros combustibles líquidos (Figura 1(a)). Este tipo de procesos permitiría un uso más racional y descentralizado de fuentes renovables a través de su almacenamiento energético en forma de combustibles totalmente limpios y más fáciles de almacenar, transportar y de reconvertir en electricidad cuando sea demandada. Asimismo, este proceso permitiría dar uso a grandes cantidades de CO₂ contribuyendo a la reducción de gases de efecto invernadero.

El sistema se basa en electrolizadores de alta temperatura (>500 °C) compuestos principalmente por cerámicas avanzadas con alta capacidad catalítica y de conducción iónica. El proyecto integra desde la investigación fundamental del desarrollo de dichos materiales cerámicos, pasando por la integración en celdas electrolíticas tubulares que operan a alta temperatura, hasta la prueba final en escala *bench* (TRL-4 o 5) y su modelado final. De este modo se pretende demostrar la robustez y madurez de esta tecnología generando una propiedad intelectual para su posible explotación exclusiva por parte del sector industrial.

Las cerámicas protónicas han atraído mucho interés debido a sus aplicaciones para la conversión de energía, como las celdas de combustible protónicas de óxido sólido (PC-SOFC), sensores de hidrógeno, la separación de hidrógeno, reactores catalíticos de membrana y la síntesis electroquímica de productos químicos. El uso de electrolitos protónicos permitirá la obtención de H₂ seco a diferencia de los electrolizadores de óxido sólido con conductores iónicos (SOEC). Entre todas las cerámicas protónicas, los ceratos y circonatos de bario han demostrado tener propiedades prometedoras. Los materiales basados en ceratos de bario muestran los valores de conductividad más altos, pero son inestables en atmósferas que contienen CO₂, lo que limita su aplicación práctica. Sin embargo, los compuestos basados en circonato de bario son estables en éstas atmósferas, aunque presenten mucha menos conductividad protónica debido a la alta resistividad de borde de grano. Estos ceratos BaCe_{1-x-y}Zr_xY_yO_{3-δ} (BCZY) han sido propuestos como electrolitos de conducción protónica. Así, la búsqueda de nuevos electrodos compatibles con este material como electrolito abre una nueva línea de investigación. Diferentes tipos de materiales se han propuesto como electrodos de vapor para el electrolito BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-δ} entre ellos se puede destacar los siguientes conductores mixtos iónico-electrónicos; La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF), Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF) y La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃. En dichos electrodos el agua se disocia para dar O₂, electrones y protones que difunden a través del electrolito.

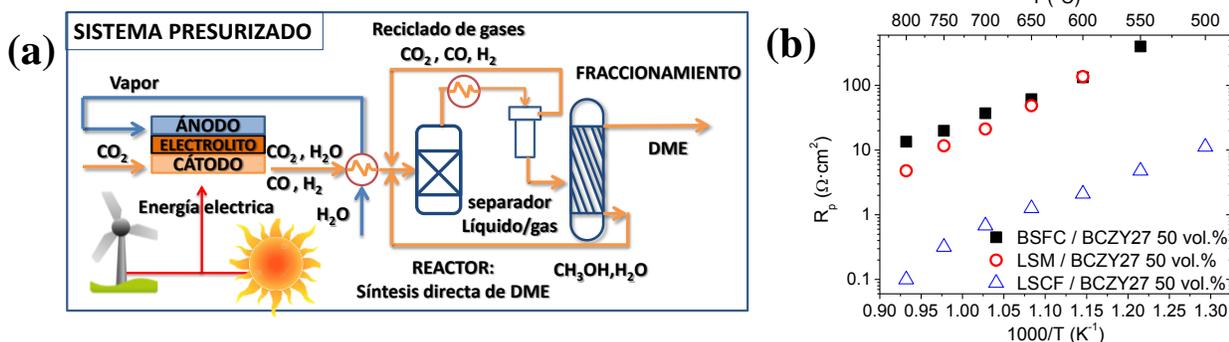


Figura 1: (a) Esquema de una planta de producción de DME mediante la integración de PCEC y energías renovables (b) Dependencia de la temperatura y la R_p para los tres composites (0.5 bares de aire y 1.5 bares de vapor).

Resultados y discusión

En primer lugar, se verificó la compatibilidad de los diferentes materiales de los electrodos de vapor seleccionados con el electrolito BCZY27 por medio de difracción de rayos X (DRX) tras el tratamiento térmico. Posteriormente, con el fin de comprobar la estabilidad de electrolito (BCZY27) y los materiales de los electrodos (LSM, LSCF y BSFC) se sometieron a condiciones de operación, una presión total de 2 bares en aire con un 75% de vapor de agua (1.5 bares) a 700 °C durante 72 h.

Una vez se comprobó la compatibilidad y estabilidad de los materiales, se prepararon diferentes *composites* cerámicos al 50 vol.% del electrolito y de los correspondientes materiales de los electrodos seleccionados (LSM/BCZY27, LSCF/BCZY27 y el BSCF/BCZY27). Las propiedades electroquímicas de las celdas simétricas se midieron por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) a diferentes atmósferas. Los valores de resistencia de polarización (R_p) obtenidos de los electrodos medidos a una presión total de 2 bares se representan en función de la temperatura en la Figura 1 (b).

Como se puede observar en la Figura 1(b), el peor rendimiento se obtiene para el electrodo BSCF/BCZY27, el cual se comprobó que no era estable en las condiciones de operación (mediante DRX). Sin embargo, el electrodo LSM/BCZY27, que era estable, presenta un rendimiento ligeramente mayor, especialmente a altas temperaturas. Por último, el LSCF/BCZY27 muestra las mejores propiedades electroquímicas, con una R_p de más de 1 orden de magnitud inferior a los otros dos electrodos.

Conclusiones

El electrodo de vapor LSCF/BCZY27 muestra la menor resistencia de polarización, cumpliendo los hitos marcados en el proyecto. Los futuros trabajos se focalizarán en la mejora del rendimiento mediante la modificación de la relación de las diferentes fases y la mejora de la microestructura. Otro hito importante del proyecto es el diseño y construcción de un prototipo para la producción de 250 L_{H₂}/h.

A su vez, los investigadores del grupo llevarán a cabo el desarrollo de celdas electrolíticas que permitan la electrólisis eficiente de agua y la co-electrólisis de mezclas vapor y CO₂ para la obtención de hidrocarburos de una manera altamente integrada.

Referencias

[1] <http://www.mn.uio.no/smn/english/research/projects/electra/>

CO₂ como fluido de trabajo en centrales solares termoeléctricas

J.G. Aguilar¹, S. Álvarez de Miguel¹, M. Romero¹

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

jose.gonzalez@imdea.org

Introducción

La Energía Solar Térmica de Concentración (ESTC) representa a un sector de gran importancia en España en los ámbitos de la industria y la energía. De los 3.000 MW instalados en el mundo, 2.300 MW se encuentran ya operando en España, y las empresas españolas ocupan un puesto de liderazgo en buena parte de los proyectos en marcha en países como EEUU, Sudáfrica, Chile, Emiratos Árabes Unidos o Marruecos. En el año 2012, el conjunto de centrales solares termoeléctricas en España generaron 3.432 GWh evitando la emisión de 2.464.210 toneladas de CO₂. Ahora bien, se necesita un esfuerzo de I+D+i que permita hacer frente a las tecnologías ESTC a la súbita bajada de costes de producción de otras energías renovables y a la necesidad perentoria de ajuste de la producción a los perfiles de consumo en mercados con alta penetración solar y eólica.

Una de las líneas de investigación propuestas consiste en la mejora del rendimiento de la planta mediante el desarrollo de sistemas y componentes y ciclos termodinámicos basados en el CO₂ como fluido de trabajo tanto en sistemas de concentración lineal (Fresnel, cilindro parabólico) como puntual (disco y receptor central).

En los últimos años, se está analizando el uso de sistemas modulares de tipo torre empleando ciclos Brayton cerrados que aunarían diseños optimizados de receptores y turbinas. Así, en EEUU, el programa Sunshot financiado por el DOE está apoyando diversos proyectos para desarrollar receptores solares, intercambiadores de calor y una turbina de CO₂ en estado supercrítico (s-CO₂) de 10 MW, con el objetivo de alcanzar eficiencias de conversión eléctrica superiores al 50%, trabajando a más de 700 °C y con refrigeración seca. En estas condiciones se podrían desarrollar centrales termosolares modulares con eficiencias de conversión solar a electricidad superiores al 30%, solar a electricidad. Hay que señalar que el mundo solar no es el único interesado en los ciclos Brayton basados en s-CO₂, otros energías no-generadoras de gases de efecto invernadero, como geotérmica y nuclear, también han explorado esta opción. En el caso de nuevos ciclos termodinámicos se puede citar el ciclo Allan, del que recientemente ha sido aprobado un proyecto en Australia. IMDEA Energía no es ajena a este interés estudiando la integración de sistemas de almacenamiento termoquímico (EU FP7 TCSPower) y de receptores originales basados en lechos arrastrados de partículas (EU FP7 CSP2) adaptados a las condiciones de operación asociadas a ciclos termodinámicos basados en s-CO₂, en el desarrollo de nuevos ciclos termodinámicos y receptores de alta eficiencia empleando CO₂ (CM PAIDIR TEC 2013 Alcones).

En este trabajo se presentará una breve revisión de las principales acciones nacionales e internacionales llevadas a cabo encaminadas al uso de CO₂ como fluido de trabajo en centrales termosolares. Se analizarán los principales retos en el desarrollo de componentes y ciclos termodinámicos en relación con la energía solar de concentración.

Análisis de sistemas energéticos con captura de CO₂

D. Iribarren¹, J. Dufour¹

¹Instituto IMDEA Energía, Avda. Ramón de la Sagra 3, 28935 Móstoles, España.

javier.dufour@imdea.org

Introducción

El desarrollo de sistemas energéticos limpios se ha convertido en una necesidad dentro del contexto actual de creciente concienciación política y social en temas de sostenibilidad. A nivel ambiental, la atención se centra principalmente en el cambio climático. En este sentido, existe la necesidad de impulsar acciones de mejora en el sector energético ya que éste es fuente de gran cantidad de emisiones de gases de efecto invernadero. Como complemento a las labores de investigación en tecnología energética, resulta fundamental la investigación en análisis de sistemas energéticos. Así, se requiere el desarrollo y la aplicación de marcos metodológicos robustos y exhaustivos que permitan evaluar la viabilidad e idoneidad de los sistemas energéticos tanto convencionales como alternativos.

Resultados y discusión

La Unidad de Análisis de Sistemas del Instituto IMDEA Energía (Móstoles, España) centra su actividad en el análisis integral de sistemas energéticos, considerando no solo aspectos tecnológicos y operacionales sino también económicos, ambientales y sociales. Uno de los temas centrales de esta Unidad es la evaluación tecnoeconómica y ambiental de sistemas energéticos provistos con captura de CO₂. En este campo, la investigación incluye labores de:

- Simulación y optimización de procesos con Aspen Plus® y EBSILON®Professional.
- Análisis termodinámico basado en exergía.
- Análisis del ciclo de vida y evaluación de huella de carbono con SimaPro® y GaBi®.
- Modelización energética con LEAP®.

Entre los casos de estudio evaluados, cabe destacar el análisis integral de plantas eléctricas de carbón provistas con captura (post-, pre- y oxi-combustión), transporte y almacenamiento geológico de CO₂ con o sin recuperación asistida de petróleo o metano [1]. Los resultados muestran que, entre las tecnologías de captura consideradas, la de post-combustión con separación por membranas y la de pre-combustión mediante gasificación de carbón presentan los menores impactos ambientales y las mayores eficiencias. El transporte y el almacenamiento geológico sin recuperación asistida llevan a un aumento en los impactos y a una disminución de la eficiencia de las plantas debido a los mayores requerimientos energéticos. La implementación de estrategias de recuperación asistida tiene el potencial de mejorar el desempeño ambiental y energético de los sistemas evaluados.

También dentro del sector eléctrico, se ha llevado a cabo el análisis integral de plantas de gas natural con tecnologías de captura de pre-combustión [2]. Los resultados indican que, en comparación con la planta convencional sin captura, la mejora conseguida en la categoría de calentamiento global viene acompañada de un aumento en otros impactos ambientales así como de una disminución en la eficiencia exergética del sistema.

Los casos evaluados no se limitan al subsector eléctrico sino que también incluyen otros subsectores. Por ejemplo, se ha evaluado la implementación de tecnologías de captura de CO₂ en plantas de reformado

de gas de natural para la producción de hidrógeno [3]. Finalmente, dos temas evaluados de creciente interés incluyen la biocaptura (captura de CO₂ en una planta de producción de hidrógeno mediante gasificación de biomasa lignocelulósica) y la utilización de CO₂ para la síntesis de productos de interés comercial.

Conclusiones

Bajo una perspectiva de ciclo de vida, los sistemas energéticos con captura de CO₂ logran reducir significativamente el impacto de calentamiento global en comparación con los sistemas sin captura. Sin embargo, esta mejora se consigue generalmente a expensas de un peor desempeño energético (termodinámico) y de mayores impactos ambientales en otras categorías distintas al calentamiento global [4]. La utilización del CO₂ capturado (para recuperación asistida, síntesis de productos comerciales, etc.) permite compensar estos inconvenientes y potencia la idoneidad de implementar tecnologías de captura en sistemas energéticos. Además, dados los niveles de emisiones de gases de efecto invernadero alcanzados, se prevé que las estrategias basadas en biocaptura aumentarán progresivamente su relevancia dentro del sector estratégico ya que son capaces de conseguir una huella de carbono neta negativa.

Referencias

- [1] D. Iribarren, F. Petrakopoulou, J. Dufour, *Energy* **2013**, 50, 477.
- [2] F. Petrakopoulou, D. Iribarren, J. Dufour, *Greenh. Gases* **2015**, DOI: 10.1002/ghg.1457.
- [3] J. Dufour, D. P. Serrano, J. L. Gálvez, A. González, E. Soria, J. L. G. Fierro, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, 37, 1173.
- [4] D. Iribarren, J. Dufour, Assessment of Carbon Footprint in Different Industrial Sectors, 2. **2014**, 81, DOI: 10.1007/978-981-4585-75-0_4.

Investigaciones con CO₂ del Laboratorio de Propiedades Termofísicas de la Universidad de Santiago de Compostela

J. Fernández, E.R. López, M.J.P. Comuñas

Laboratorio de Propiedades Termofísicas, Universidade de Santiago de Compostela. Dpto. Física Aplicada, Facultad de Física, Campus Vida, E-15782 Santiago de Compostela, España.

josefa.fernandez@usc.es

Resumen

Se presenta la línea de investigación “Determinación de propiedades para la captura y usos industriales de dióxido de carbono, entre otras aplicaciones”. En concreto las propiedades termofísicas que estudiamos son densidades, viscosidades y equilibrio de fases de sistemas que contienen CO₂ [1-5].

Equipamiento científico

1. Equilibrio de fases

En nuestro Laboratorio tenemos dos técnicas para la determinación de la solubilidad de gases en líquidos:

- Una técnica isocórica (SOLLPT1) con un rango de operación $278.15 \text{ K} \leq T \leq 348.15 \text{ K}$ y $p \leq 100 \text{ bar}$ [1]
- Una técnica visual (SOLLPT2) que permite observar equilibrios líquido-vapor y equilibrios líquido-líquido-vapor [2].

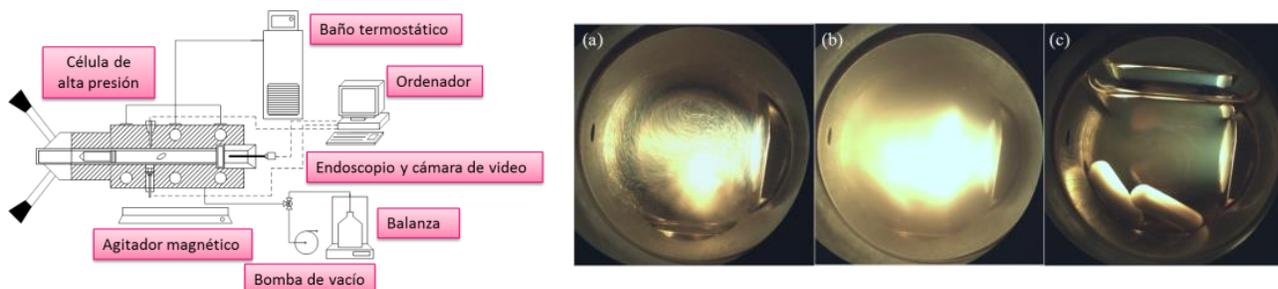


Figura 1. Dispositivo experimental SOLLPT2. Ejemplo: Imágenes correspondientes a (a) presión ligeramente más baja que un punto de burbuja, (b) presión ligeramente más baja que un punto de niebla y (c) VLLE.

2. Densimetría a presiones elevadas

Disponemos de un densímetro Anton Paar HPM automatizado con un rango de operación $278.15 \text{ K} \leq T \leq 398.15 \text{ K}$ y $1 \text{ bar} \leq p \leq 1400 \text{ bar}$. Este equipo permite la determinación de densidades de mezclas gas-líquido comprimidas que forman un sistema bifásico a presión atmosférica [3]. A partir de estos valores se pueden determinar volúmenes de exceso, compresibilidades isotérmicas y coeficientes de expansión térmica, así como la expansión de volumen de los líquidos cuando disuelven CO₂ [4]. Estos datos permiten identificar los mejores compuestos para la captura y almacenamiento del CO₂.

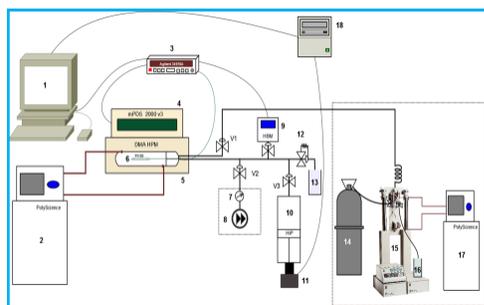
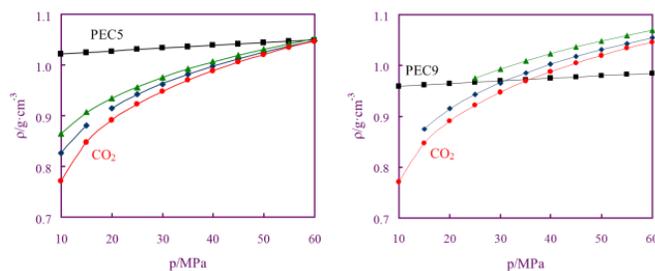


Figura 2. Esquema del dispositivo para la determinación de densidades a presión. Sistema CO₂ + PEC9.



3. Viscosimetría a altas presiones

Disponemos de un viscosímetro (VISLPT1) para la determinación de viscosidades de mezclas comprimidas gas-líquido [5]. El rango de medida es: $313.15 \text{ K} \leq T \leq 363.15 \text{ K}$ y $p \leq 150 \text{ MPa}$ con una Incertidumbre de 5 %

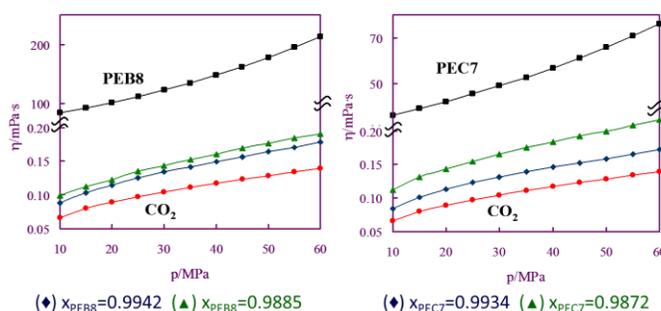


Figura 3. Montaje experimental para la determinación de viscosidades a presión. Sistemas CO₂ + PEB8 y CO₂ + PEC7.

Estas técnicas permiten identificar los mejores disolventes del CO₂ para diferentes usos industriales entre otras aplicaciones. Se implementaron en el marco de diferentes proyectos subvencionados por el Ministerio de Ciencia y Tecnología (CTQ2008-6498-C02-01, CTQ2011-23925 y PSE PSE-420000-2008-4 entre otros), para la búsqueda de absorbentes en refrigeración por absorción con CO₂, desarrollo de lubricantes para refrigeración por compresión y para maquinaria agrícola. Actualmente se están utilizando en el marco de la red europea COST EXIL “Exchange of ionic liquids (CM1206)” para la optimización de procesos de separación de gases.

Referencias

- [1] O. Fandiño, E.R. López, L. Lugo, J. García, J. Fernández, *J. Supercrit. Fluids* **2010**, 55, 62.
- [2] T. Regueira, O. Fandiño, L. Lugo, E.R. López, J. Fernández, *J. Supercrit. Fluids* **2014**, 91, 90.
- [3] O. Fandiño, L. Lugo, J.J. Segovia, E.R. López, M.J.P. Comuñas, J. Fernández, *J. Supercrit. Fluids* **2011**, 58(2), 189.
- [4] P.J. Carvalho, T. Regueira, J. Fernández, L. Lugo, J. Safarov, E. Hassel, J.A.P. Coutinho, *J. Supercrit. Fluids* **2014**, 88, 46.
- [5] A.S. Pensado, A.A.H. Pádua, M.J.P. Comuñas and J. Fernández, *J. Supercrit. Fluids* **2008**, 44, 172.

Hacia la optimización de la producción de combustibles solares mediante la reducción fotocatalítica de CO₂

F. Fresno¹, L. Collado¹, P. Reñones¹, M. Soto¹, J. Feroso¹, L. Garrido², V. Pérez-Dieste³, C. Escudero³, M.D. Hernández-Alonso⁴, G. Penelas⁴, J.M. Coronado¹, D.P. Serrano^{1,5}, V.A. de la Peña O'Shea¹

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

² Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC), C/ Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, España.

³ Sincrotrón ALBA, Carretera BP 1413 Km. 3,3, 08290 Cerdanyola del Vallès (Barcelona), España.

⁴ Centro de Tecnología REPSOL, Autovía de Extremadura s/n, 28935 Móstoles (Madrid), España.

⁵ Departamento de Tecnología Química y Energética, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, c/Tulipán s/n, 28933 Móstoles (Madrid), España.

fernando.fresno@imdea.org

Introducción

Las emisiones de CO₂ son una de las principales causas del calentamiento global. Una de las mejores rutas para el aprovechamiento de CO₂ es su transformación en combustibles y compuestos de alto valor añadido.

La reducción fotocatalítica del CO₂, utilizando agua como especie dadora de electrones (fotosíntesis artificial), es una alternativa prometedora para la reutilización de dicho gas de efecto invernadero, ya que puede ser llevado a cabo en condiciones suaves de presión y temperatura y empleando la fuente de energía renovable por excelencia como es la solar. Con ello, se podría reducir el CO₂ atmosférico, a la vez que se proporcionaría un vector energético de alta densidad, fácilmente transportable y compatible con las infraestructuras actuales, que supondría una vía de almacenamiento químico de la energía solar [1].

Líneas de investigación

Para mejorar la eficiencia y selectividad del proceso fotocatalítico, el material capaz de absorber luz solar y generar portadores de carga que inicien las reacciones de oxidación-reducción tiene un papel central [2]. El primer paso, por tanto, consiste en el diseño y la síntesis de dicho material. En este trabajo se siguen diferentes estrategias en este sentido, incluyendo la modificación de diferentes semiconductores inorgánicos (TiO₂, ZnO...) mediante dopado catiónico (con Ga³⁺, Sn⁴⁺...) así como la obtención de nuevos materiales (p.ej. de tipo perovskita) con capacidad mejorada para la separación de cargas, inhibiendo parcialmente la recombinación electrón-hueco. Por otra parte, la presencia de un co-catalizador adecuado facilita la transferencia electrónica a y desde los reactivos adsorbidos [3]. En este sentido, la dispersión de nanopartículas metálicas (Au, Ag) en la superficie del fotocatalizador ha ofrecido resultados prometedores en cuanto a actividad y a selectividad, conduciendo la reacción hacia productos de mayor demanda electrónica, como el metano, disminuyendo, en comparación con el dióxido de titanio puro, las cantidades de H₂ y CO producidas [4], como se observa en la figura 1. Asimismo, se están desarrollando estudios sobre la utilización de materiales híbridos órgano-inorgánicos, con capacidad de transporte de electrones y huecos, en el rango espectral de la luz visible.

Para lograr una mayor comprensión del comportamiento de los catalizadores y del mecanismo de la reacción se realizan diferentes análisis con técnicas de caracterización como XPS, RMN, DRX, BET, fotoluminiscencia, SEM/TEM, UV-vis y DRIFT, tanto antes y después de reacción como *in situ*, diseñando

reactores *ad hoc* y acondicionando los equipos de análisis a las condiciones de reacción empleadas a escala de laboratorio. A modo de ejemplo, estudios espectroscópicos *in situ* han demostrado la relación entre estos resultados y la capacidad de separación de carga del sistema catalítico.

Para conseguir un sistema eficiente es necesario desarrollar el proceso a escala industrial, siendo necesario no sólo un catalizador con alta actividad y amplio rango de absorción de luz, sino también un reactor solar capaz de proporcionar una elevada energía con las menores pérdidas posibles de radiación. En el diseño del reactor solar es necesario tener en cuenta diversos factores, como la fluidodinámica, teniendo en cuenta la cinética de la reacción y la intensidad de radiación alcanzada; la optimización de las relaciones de caudales empleadas; y la geometría óptima para aprovechar al máximo la radiación solar y alcanzar la mayor eficiencia posible. Además, hay que confirmar la viabilidad del proceso a escala industrial, por lo que se están realizando simulaciones teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el laboratorio con los diferentes catalizadores sintetizados, con el fin de evaluar la eficiencia y los costes del proceso global. Por otra parte, estos estudios ayudan a buscar diferentes rutas para lograr este objetivo, como por ejemplo encontrar el producto que permita una mayor viabilidad del sistema, tanto en términos de conversión de CO₂ como económicos.

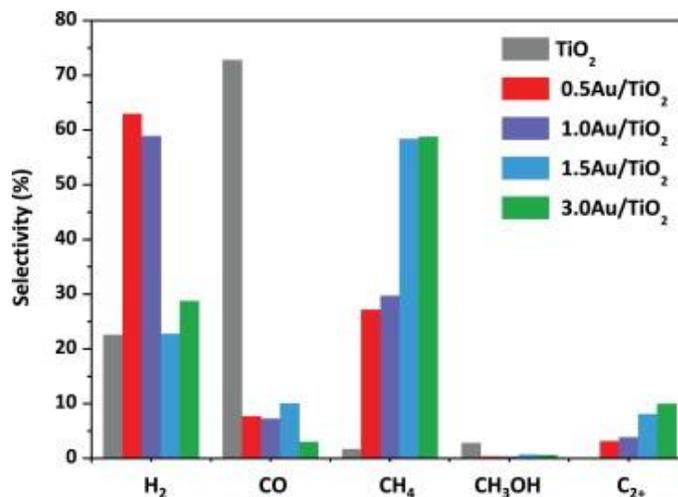


Figura 1. Selectividad hacia diferentes productos en la reducción fotocatalítica de CO₂ sobre TiO₂ y Au/TiO₂.

Referencias

- [1] C.S. Roy, O.K. Varghese, M. Paulose, C.A. Grimes, *ACS Nano* **2010**, 4, 1259.
- [2] F. Fresno, R. Portela, S. Suárez, J.M. Coronado, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 2863.
- [3] V.A. de la Peña O'Shea en J.M. Coronado, F. Fresno, M.D. Hernández-Alonso, R. Portela (Eds.), *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications*, Springer, London. **2013**, ISBN: 978-1-4471-5060-2, Cap. 10.
- [4] L. Collado, A. Reynal, J.M. Coronado, D.P. Serrano, J.R. Durrant, V.A. de la Peña O'Shea, *Appl. Catal. B: Environ.*, en prensa, doi:10.1016/j.apcatb. **2014**.09.032.

Beneficios ambientales de la utilización de CO₂ para la neutralización del pH en piscinas.

G. Blejman^a, S. Guri^{a,b}, A. Gomà^b, W. Chang^{a,b}, J. La Fuente^{b,c} and L.F. Vega^{a,b}

^a MATGAS Research Center, Campus UAB, 08193 Bellaterra, Barcelona, Spain

^b Carburos Metálicos, Air Products Group, C/ Aragón 300, 08009 Barcelona, Spain

E-mail: gabriel@matgas.org

Introducción

Está ampliamente aceptado que las actividades y deportes acuáticos mejoran la calidad de vida de las sociedades modernas (Palacio *et al.*, 2012). A pesar de ello, el mantenimiento y operación de las instalaciones deportivas presenta un impacto ambiental, asociado tanto al consumo de agua y energía para calentarla y filtrarla, como a la utilización de productos químicos para su mantenimiento (Forrest y Williams 2010). Dicho mantenimiento, regulado por la legislación (Real Decreto 742/2013) exige la aplicación de desinfectantes como el hipoclorito de sodio (NaClO), que comporta una basificación del agua, requiriendo una posterior aplicación de un minorizador, como el ácido clorhídrico (HCl), para mantener el nivel de pH del agua entre 7.2 y 7.8.

La combinación de NaClO, HCl y materia orgánica presente en las piscinas (SP) da lugar a la formación de subproductos de desinfección tóxicos (DBP, por sus siglas en inglés, *Desinfectant By Products*) (Hrudey, 2009). Para evitar los riesgos de salud asociados a estos DBP, se ha propuesto la sustitución del HCl por el dióxido de carbono (CO₂), ya que, además, presenta la ventaja de disminuir la formación de DBPs y el consumo de NaClO (Gomà *et al.*, 2010).

El objetivo de este trabajo fue realizar un análisis de ciclo de vida (ACV), para comparar la ganancia ambiental neta de la utilización de CO₂, como reductor de pH, frente a HCl, en una piscina cubierta, localizada en la Universidad Autónoma de Barcelona (UAB).

Resultados y discusión

Se realizó un ACV del funcionamiento de una piscina durante un año. El sistema se dividió en los siguientes bloques para analizar el impacto ambiental de cada uno de ellos en el global del sistema: (i) productos químicos, (ii) aporte de calor, (iii) electricidad, (iv) consumo de agua y (v) formación de DBPs. El análisis se llevó a cabo utilizando el método ReCiPe del SIMAPRO®. Se determinó que los tres bloques de mayor impacto ambiental son el consumo de agua, electricidad y energía. Estos tres bloques suman un 97% de las emisiones en las 18 categorías estudiadas.

En cuanto a la fase de neutralización, las categorías más influyentes para el análisis de ciclo de vida en piscinas son: cambio climático, toxicidad humana y eco-toxicidad acuática; para éstas el uso de CO₂ reemplazando el HCl como neutralizador de pH, representa una reducción de emisiones de un 29.50%, 32.49 % y 33.13 % respectivamente.

Conclusiones

El impacto ambiental de todo el ciclo de vida de la operación de una piscina durante un año, influenciado, principalmente, por el consumo de agua y energía dificulta la observación del impacto ambiental de la formación de DBPs, fundamentales para la salud del usuario.

Al observar la fase de neutralización, la reducción de las emisiones asociadas es drástica, alcanzando un 30% en las categorías de cambio climático, toxicidad y eco-toxicidad acuática. La razón de esta reducción está justificada principalmente por la reducción de consumo de desinfectante que tiene lugar al utilizar el CO₂ como neutralizante junto con la reducción de formación de DBPs.

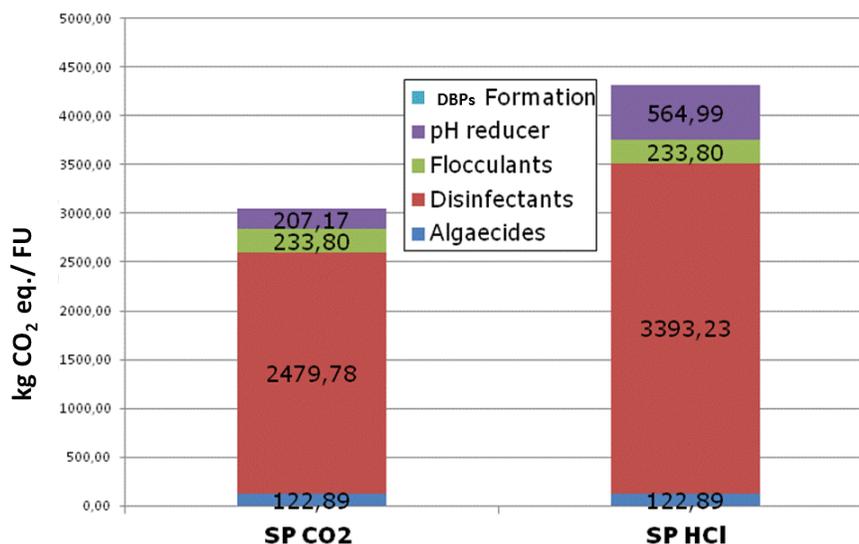


Figura 1 Contribución de los diversos químicos utilizados en la fase de neutralización del agua de la piscina, a la categoría de cambio climático (kg of CO₂ eq./ 1 año operación piscina), de los dos sistemas analizados utilizando CO₂ y HCl respectivamente.

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por Carburos Metálicos y por la Generalitat de Catalunya (proyecto SGR2014-1582)

Referencias

- [1] Boletín Oficial del Estado (BOE), Real Decreto 742/2013, de 27 de septiembre, por el que se establecen los criterios técnico-sanitarios de las piscinas, 244, 83123-83135.
- [2] N. Forrest, y E. Williams, *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44, 5601.
- [3] A. Gomà, A. Guisasola, C. Tayà, J.A. Baeza, M Baeza, A. Bartrolí, J. Lafuente, J. Bartrolí, *Chemosphere* **2010**, 80, 428.
- [4] S. E. Hrudey, *Water Res.* **2009**, 43, 2057.
- [5] D. Palacios-Cena, C. Fernandez-de-las-Penas, V. Hernandez-Barrera, R. Jimenez-Garcia, C. Alonso-Blanco, P. Carrasco-Garrido, *Brit. J. Sports Med.* **2012**, 46, 1137.

Catalizadores derivados de hidrotalcita útiles para la valorización de CO₂

S. Garcés, A. Gil, S.A. Korili

Departamento de Química Aplicada, Edificio de los Acebos,
Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadía, Pamplona, España.

andoni@unavarra.es

Introducción

El aumento de las emisiones de contaminantes gaseosos de origen antropogénico, como el dióxido de carbono y el metano, causantes del calentamiento global, ha promovido un gran interés para desarrollar y mejorar procesos que permitan su eliminación, así como su valorización mediante la obtención de productos con alto interés económico. La reacción de reformado seco de metano con dióxido de carbono es una ruta muy atractiva de valorización del dióxido de carbono, que además de consumir dos gases de efecto invernadero, permite obtener una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno útil para la producción de combustibles líquidos y compuestos petroquímicos. En la reacción de reformado de metano se emplean catalizadores de níquel por su valor económico y disponibilidad. Por el inconveniente de la formación de residuos carbonosos que bloquean los centros activos y poros del catalizador, se requiere desarrollar nuevos catalizadores con mayor resistencia a la deposición de carbón y aglomeración de los metales. En este sentido, los compuestos derivados de hidrotalcita proporcionan una opción interesante como precursores de catalizadores dado que presentan una adecuada actividad catalítica y baja formación de depósitos carbonosos.

El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto del contenido de níquel y de cobalto en las propiedades finales de catalizadores Ni/ y Co/hidrotalcita. Los catalizadores se prepararon por impregnación húmeda de una hidrotalcita comercial previamente calcinada. Los catalizadores con cantidades nominales de óxido metálico entre 0 y 15% en peso se secaron a 100 °C durante 16 h y se calcinaron a 500 °C durante 4h. Las características físico-químicas de estos materiales se estudiaron mediante análisis químico, difracción de rayos X, reducción a temperatura programada, adsorción de nitrógeno a -196 °C, quimisorción de amoníaco a 70 °C y análisis termogravimétrico. El comportamiento catalítico se evaluó en ensayos de reformado seco de metano con dióxido de carbono en el rango de temperaturas entre 500 y 700 °C, presión atmosférica y relación molar CH₄/CO₂ = 1.

Resultados y discusión

Resultados de las caracterizaciones realizadas se muestran en la Figura 1. Los materiales son fundamentalmente mesoporosos con aglomerados de poros tipo placas paralelas. Los patrones de difracción de rayos X revelaron la presencia de NiO, Co₃O₄ en los catalizadores de Ni y Co, y fases mixtas de MgO y estructura tipo espinela. Estos resultados confirman los obtenidos mediante reducción a temperatura programada. Las temperaturas de reducción de estas fases son más altas que las correspondientes a los óxidos puros, indicativo de una fuerte interacción entre el metal y el soporte. Los catalizadores se mostraron estables en la reacción de reformado, sin desactivación apreciable hasta después de 50 h de reacción continua a 700 °C.

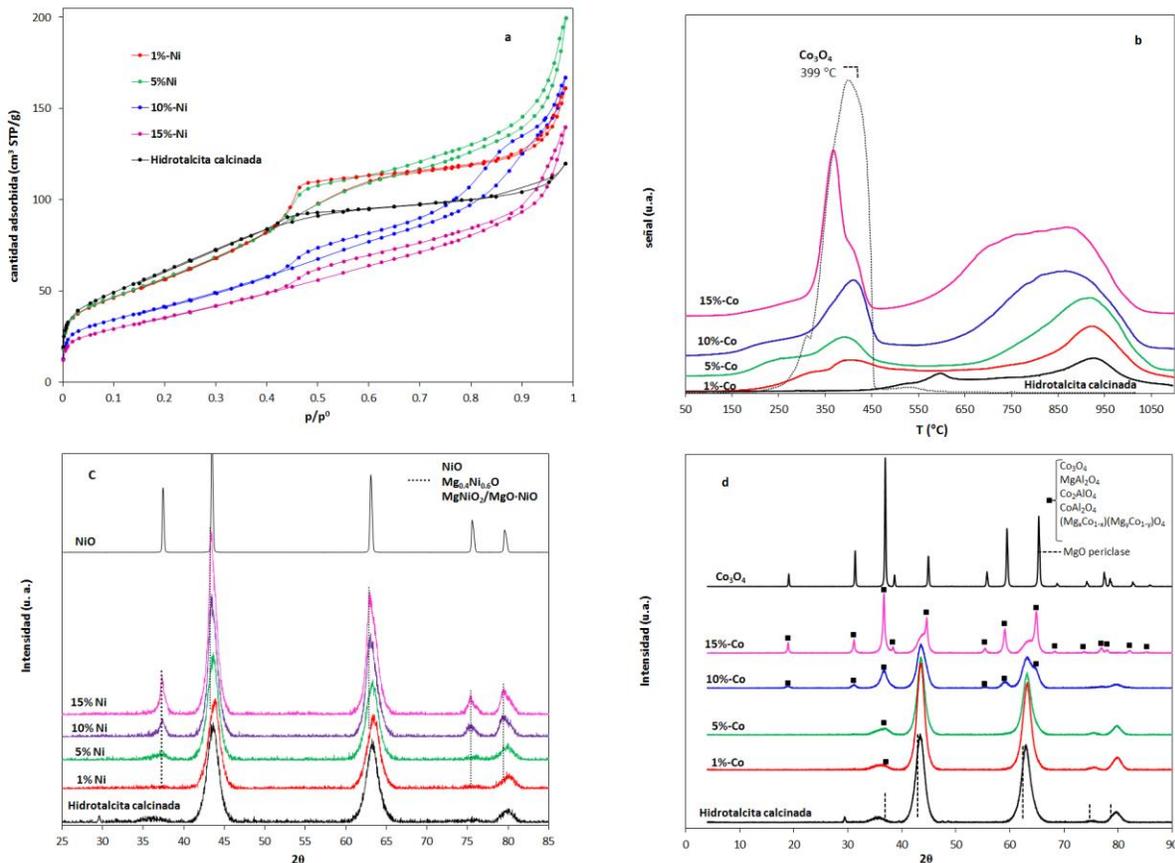


Figura 1. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C (a), perfiles de reducción a temperatura programada (b) y difractogramas de rayos X (c y d).

Agradecimientos.

Este trabajo ha sido parcialmente subvencionado por el Ministerio de Economía y Competitividad y FEDER (Proyecto PRI-PIBAR-2011-1369). SG agradece a la Universidad Pública de Navarra el apoyo económico a través de una beca predoctoral.

Mecanismos de transferencia de carga en materiales Ag/TiO₂ y su influencia en el proceso de fotorreducción de CO₂

L. Collado¹, A. Reynal², J.R. Durrant², J.M. Coronado¹, D.P. Serrano^{1,3}, V.A. de la Peña O'Shea^{1*}

¹ Instituto IMDEA Energía, Avda. Ramón de la Sagra 3, 28935 Móstoles (Madrid), España
(victor.delapenya@imdea.org)

² Department of Chemistry, Imperial College London, Exhibition Road, Londres SW7 2AZ, Reino Unido

³ Departamento de Tecnología Química y Energética, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, c/ Tulipán, 28935 Madrid, España

victor.delapenya@imdea.org

Introducción

El diseño y desarrollo de sistemas fotocatalíticos activos para la producción de combustibles solares es un campo de gran interés científico enmarcado en los procesos de conversión de energía. En este sentido, la Fotosíntesis Artificial es un proceso alternativo basado en la conversión fotoquímica de CO₂ y agua en hidrocarburos y otros productos de valor añadido [1]. La reducción fotocatalítica del CO₂ conlleva un complejo mecanismo de transferencias multielectrónicas, lo que hace que en este proceso sea necesario el empleo de sistemas catalíticos mejorados que permitan llevar a cabo estas transformaciones de forma eficiente.

Este trabajo se basa en el estudio del comportamiento fotocatalítico de un sistema basado en óxido de titanio decorado con nanopartículas (NPs) de plata en superficie. La deposición de NPs plasmónicas sobre materiales semiconductores tiene un efecto potencial de mejora de la actividad fotocatalítica del sistema, ya que permite ampliar el rango de absorción de luz y disminuir los procesos de recombinación de cargas [2,3]. El material Ag/TiO₂ se ha probado en la reacción de CO₂ con agua y radiación UV. Asimismo, se han realizado medidas de absorción de transientes (TAS) para estudiar el mecanismo de transferencia de carga en estos materiales, y determinar el efecto del metal sobre la actividad fotocatalítica.

Resultados y discusión

Los experimentos de fotorreducción de CO₂ realizados con TiO₂ bajo irradiación UV dieron lugar a la formación mayoritaria de H₂, CO y CH₄. Por el contrario, la deposición de NPs de Ag causó un aumento de la producción de CH₄, que fue 3 veces superior a la obtenida con el semiconductor sin modificar. Asimismo, las producciones de CO e H₂ mostraron un claro descenso. Estas observaciones sugirieron la formación preferente de productos de mayor demanda electrónica debido al efecto sinérgico de las NPs de Ag en los materiales Ag/TiO₂ [4].

Las medidas de absorción de transientes (TAS) demostraron que las NPs de Ag mejoran los procesos de separación de cargas y reducen los fenómenos de recombinación. El espectro TAS del material Ag/TiO₂ mostró un aumento del tiempo de vida (0.6 s) de los huecos fotogenerados durante la excitación UV del TiO₂, con respecto al obtenido para el semiconductor puro (0.97 ms). Esto indica que bajo irradiación UV, las NPs de Ag actúan como colectores de los electrones fotogenerados en el TiO₂. En consecuencia, esto da lugar a una separación espacial de las cargas y por tanto, una disminución de los procesos de recombinación.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo indican que la deposición de NPs de Ag sobre la superficie del TiO₂ es un proceso eficiente de mejora de la actividad fotocatalítica para la formación de hidrocarburos. Las medidas TAS permitieron identificar el mecanismo de transferencia de carga existente en los materiales Ag/TiO₂, y que se basa en un proceso de transferencia de los electrones fotogenerados en el TiO₂ a las NPs de Ag. Este proceso da lugar a una disminución de los procesos de recombinación, que en términos de actividad fotocatalítica se observa como un incremento de la formación de productos de reducción de mayor demanda electrónica, tal y como el CH₄.

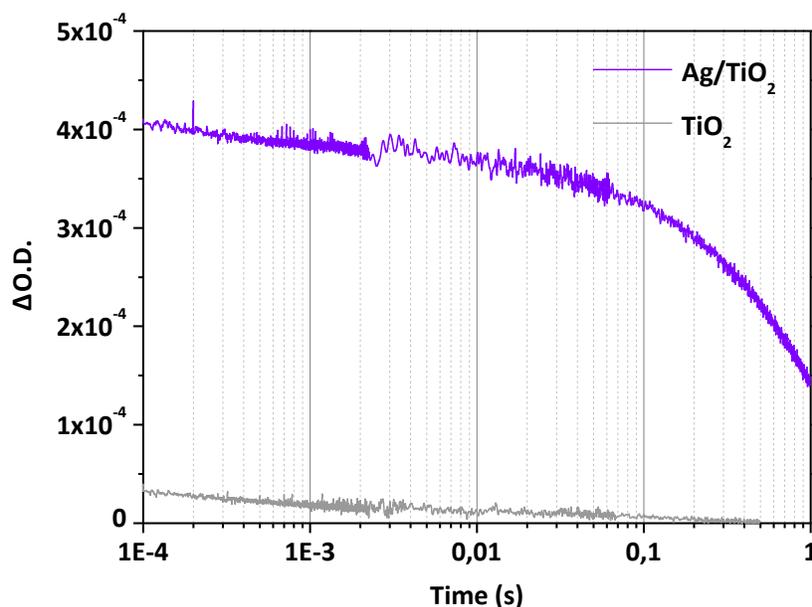


Figura 1. Espectro de absorción de transientes (TAS) de los huecos fotogenerados en materiales TiO₂ y Ag/TiO₂, tras la excitación a 355 nm bajo atmósfera de N₂.

Referencias

- [1] P. D. Tran, L. H. Wong, J. Barber, and J. S. C. Loo, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 5902.
- [2] H. Tong, S. Ouyang, Y. Bi, N. Umezawa, M. Oshikiri, and J. Ye, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 229.
- [3] W. Hou, W. H. Hung, P. Pavaskar, A. Goeppert, M. Aykol, and S. B. Cronin, *ACS Catal.* **2011**, 1, 929.
- [4] L. Collado, P. Jana, B. Sierra, J.M. Coronado, P. Pizarro, D.P. Serrano, V.A. de la Peña O'Shea, *Chem. Eng. J.* **2013**, 224, 128.

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

V. A. de la Peña O'Shea¹, J. L. G. Fierro², A. Llobet³, H. García⁴, J. J. Vilatela⁵, M. A. García-Aranda⁶, F. Illas⁷, S. Giménez⁸, S. Malato⁹, L. Vega¹⁰.

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

victor.delapenya@imdea.org

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

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

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

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

⁶ Sincrotrón ALBA, Carretera BP 1413 Km. 3.3, 08290 Cerdanyola del Vallès (Barcelona), España.

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

⁸ Departament de Física, Universitat Jaume I, 12071 Castellón, España.

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

¹⁰ MATGAS, Campus UAB, 08193 Bellaterra (Barcelona), España.

Introducción

Una de las claves para la promoción de las tecnologías de transformación de CO₂ es su acoplamiento con fuentes de energía renovables. Teniendo en cuenta el enorme potencial de la energía solar (especialmente en países del denominado *cinturón solar* como España), uno de los procesos de valorización de mayor interés es el de fotosíntesis artificial, que 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, mediante la obtención de combustibles solares. 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 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 reúne a un consorcio multidisciplinar de 10 instituciones de referencia a nivel internacional en la producción de combustibles solares. 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 materiales multifuncionales avanzados que den lugar a un mejor aprovechamiento de la luz solar; (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 junto con 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 desarrollo de normas de estandarización; y (v) la realización de estudios análisis de ciclo de vida, que permitan la evaluación del impacto de la producción de combustibles solares a nivel 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. En este sentido, se organizarán diferentes actividades tales como seminarios, jornadas, *workshops* y *cursos de verano* en temáticas relacionadas con las líneas de trabajo propuestas de la red. Estas actividades están dirigidas tanto a miembros de FOTOFUEL como a diferentes segmentos de la comunidad científica, universitaria y empresarial, y se combinarán ponencias de investigadores senior con presentaciones de jóvenes investigadores. Asimismo, FOTOFUEL considera la difusión de los resultados científicos como una parte fundamental de su estrategia, y fomenta por tanto la colaboración como 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.

La red FOTOFUEL está financiada por el Ministerio de Economía y Competitividad, mediante la convocatoria de Acciones de dinamización "Redes de Excelencia" 2014 (ENE2014-52280-REDT).