

Libro de Resúmenes

Aportando
VALOR
al **CO₂** 3ª Edición
Madrid, 2 y 3 de octubre de 2019



Libro de Resúmenes

Aportando VALOR al CO₂

3ª Edición

Madrid, 2 y 3 de octubre de 2019

Repsol Technology Lab, Madrid

Organizadores:

- Plataforma Tecnológica y de Innovación Española del CO₂, PTECO2
- Plataforma Tecnológica y de Innovación Española de Química Sostenible SusChem España
- IMDEA Energía
- Repsol

La organización del Evento corre a cargo de las Plataformas Tecnológicas y de Innovación Españolas del CO₂ (PTECO2) y Química Sostenible (SusChem-España), ambas financiadas por la Agencia Estatal de Investigación a través de los proyectos PTR-2018-001099 y PTR-2018-001040, respectivamente. Así mismo, coorganiza el evento la red de excelencia FOTOFUEL (ENE2016-82025-REDT).

ISBN: 978-84-09-14633-8

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



Presentación

Tras el éxito cosechado en las ediciones anteriores (2015 y 2017), los días 2 y 3 de octubre de 2019 tendrá lugar la tercera edición de Aportando Valor al CO₂, organizado de manera conjunta por las Plataformas Tecnológicas y de Innovación Españolas del CO₂ (PTECO2) y de Química Sostenible (SusChem-España).

Como novedad, este año, el Congreso incluirá una sesión de proyectos europeos sobre utilización y transformación del CO₂, con la finalidad de generar un marco de encuentro en el que compartir los avances en la materia tanto en España como más allá de nuestras fronteras y favorecer la posibilidad de generar nuevas propuestas colaborativas.

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

- | Motivación Política y Estratégica
- | CO₂ a materiales
- | CO₂ a química fina y polímeros
- | CO₂ a vectores energéticos
- | Usos Directos

El Congreso, con una duración de dos días, contará con ponencias de investigadores de reconocido prestigio en el campo de los usos y transformación del CO₂. Además, se fomentará la discusión a través de una sesión central de *posters*.

Comité Organizador

Rosa Alonso, Secretaria Técnica de PTECO2

Cristina González, Secretaria Técnica de SusChem-España

Victor A. de la Peña, Líder del Grupo de Trabajo "Usos del CO₂" de PTECO2. Jefe de la Unidad de Procesos Fotoactivados

Mónica García, Líder del Grupo de Trabajo "CO₂ como materia prima" de SusChem-España. Dirección de Tecnología y Corporate Venturing Repsol

Asociación de la Plataforma Tecnológica Española del CO₂

Iniciativa promovida por el sector privado, los centros de investigación y las universidades españolas. Está parcialmente financiada por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades, y aúna representantes de este ministerio, así como del Ministerio de Industria, Comercio y Turismo (MINCOTUR), y del Ministerio para la Transición Ecológica (MITECO).

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

En enero de 2012, debido a los avances que los usos y la transformación del CO₂ estaban adquiriendo en nuestro país, se promovió en PTECO2 su desvinculación del grupo de trabajo en el que se encontraban, para adquirir más relevancia mediante el lanzamiento de uno propio denominado "Usos del CO₂" que continúa en activo.

www.pteco2.es

Plataforma Tecnológica y de Innovación Española de Química Sostenible

Estructura público-privada, liderada por la industria y con participación de todos los agentes, que fomenta actividades en cooperación y el intercambio de conocimientos y experiencias en el ámbito de la Química Sostenible. Nuestro objetivo último es plantear y ejecutar acciones innovadoras y competitivas de carácter estratégico que ayuden a resolver los retos sociales actuales y futuros.

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

www.suschem-es.org

Colaboran:



Apoyan:



GRUPO DE TRABAJO
ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE



Programa

The background of the page is an abstract composition of overlapping, semi-transparent geometric shapes, primarily triangles and polygons. The color palette is diverse, featuring cool blues and purples at the top and bottom, transitioning through warm reds and oranges in the middle. The overall effect is a sense of depth and movement, with the shapes creating a layered, almost 3D appearance. The word 'Programa' is centered in the upper half of the page in a bold, blue, sans-serif font.

2 Octubre

09:30 **Acreditación y Registro**

10:00 **Bienvenida e Inauguración**

María Luisa Castaño. Directora General de Investigación e Innovación Tecnológica. Comunidad de Madrid

Luis Díaz Fernández. Presidente. PTECO2

Luisa M^a Fraga. Presidenta. SusChem-España

Jaime Martín Juez. CTO. Repsol

10:30 **Aplicaciones Industriales del CO₂ capturado**

Procesos de Producción y Utilización del CO₂ en la Industria

Ana Vallet. Price Excellence Manager. Air Liquide

Tecnología Española de Orchestra Scientific para la separación selectiva de CO₂

José Ramón Galán-Mascarós. Asesor Científico. Orchestra Scientific

CO₂ a presión: una alternativa para la purificación y eliminación de trazas e impurezas indeseadas

Elvira Casas. Departamento de Ingeniería y Procesos. AINIA

12:00 **Pausa Café y Posters**

12:30 **Valorización Electroquímica del CO₂**

Desarrollo de procesos continuos para la obtención de formiato

Manuel Álvarez Guerra. Profesor Contratado Doctor.

Universidad de Cantabria

eCOCO₂: Direct electrocatalytic conversion of CO₂ into chemical energy carriers in a co-ionic membrane reactor

José M. Serra Alfaro. Profesor de Investigación.

Instituto Universitario de Tecnología Química (CSIC-UPV)

Electrólisis PEM a Gran Escala para Aplicaciones Industriales

Óscar Fernández Isla. Large Drives Applications. SIEMENS

13:30 **Almuerzo y Posters**

15:00

Nuevos Materiales y polímeros a partir del CO₂

Nuevas Estrategias para incrementar la fijación del CO₂ en bacterias productoras de bioplásticos

Eduardo Díaz Fernández. Investigador. CIB-CSIC

Transforming CO₂ into Cyclic Carbonates using Lignocellulosic Waste as Catalyst: Experimental and Computational Approach

Anna M^a Masdeu-Bultó. Profesora Titular Química Inorgánica. Universitat Rovira i Virgili

Proyecto CO2Fokus: Síntesis Directa de DME a partir de CO₂

Susana Pérez Gil. Gestora de Proyectos. Tecnalia

CO₂ como materia prima para poliuretanos

Elena Orgilés. Subdirectora de Materiales y Tecnologías. INESCOP

BIORECO2VER: Biological routes for CO₂ conversion into "Chemical Building Blocks"

María López-Abelairas. R&D Project Manager. IDENER

16:50

Pausa Café y Posters

17:15

Mesa Redonda: Motivación Política y Estratégica

Para lograr dar respuesta al desafío que supone la transición hacia una economía circular y baja en carbono, es preciso conocer lo que está sucediendo en el marco político, pues la investigación y el desarrollo industrial requieren de un marco estable que garantice las inversiones y los esfuerzos acometidos. Durante esta sesión, contaremos con representantes de la Administración y con representantes de Empresas del sector industrial que permitirán a los asistentes ahondar en lo que está sucediendo a nivel político y estratégico en términos de Valorización de CO₂.

Participan en la Mesa Redonda:

Alejandro Cros. Subdirector General de Políticas Sectoriales Industriales. MINCOTUR

Ignacio Sánchez. Subdirector General de Comercio Emisiones y Mecanismos de Flexibilidad. OECC

Iván Albertos. Responsable de Advocacy y Asuntos Gubernamentales. BASF Iberia

Tomás Malango. Director de Experimentación y Soporte a la Transformación. Repsol

Pedro Mora. Director Técnico. Oficemen

3 Octubre

10:00 **Bienvenida**

10:05 **Procesos (Foto)Catalíticos**

A-LEAF: Una hoja artificial europea

José Ramón Galán-Mascarós. Líder de Grupo Materiales fotomagnéticos y modelos bioinorgánicos para aplicaciones energéticas. ICIQ

Nuevos desafíos en la producción de combustibles solares por fotosíntesis artificial

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

Metanación fotocatalítica del CO₂

Hermenegildo García. Catedrático de Química Orgánica. Instituto Universitario de Tecnología Química (CSIC-UPV)

11:30 **Pausa Café y Posters**

12:00 **Procesos térmicos**

Estudio de alternativas tecnológicas para mejora de la hidrogenación catalítica de CO₂ a vectores energéticos

Esperanza Ruiz. Investigadora Científica. Unidad de Valorización Termoquímica Sostenible. CIEMAT

Nanocatalizadores para la producción sostenible de combustibles sintéticos

Teresa Andreu. Adjunta Group Leader de Almacenamiento y Sistemas Autónomos de Energía. IREC

FREsMe: CCUS para la descarbonización del sector del acero

David Cuesta. Gerente Senior. i-Deals

13:15 **Repsol como Protagonista en una Transición Energética Responsable y Sostenible**

Luis Vega Bermejo. Gerente Senior Portafolio Química.

14:00 **Clausura**

Rosa M^a Alonso López. Secretaria Técnica. PTECO2

Cristina González Alonso. Secretaria Técnica. SusChem-España

Índice de Abstracts

Procesos de Producción y Utilización del CO₂ en la Industria	14
Ana Vallet Sánchez, Air Liquide Iberia	
Tecnología Española de Orchestra Scientific para la separación selectiva de CO₂	17
José Ramón Galán-Mascarós, Orchestra Scientific	
CO₂ a Presión: una Alternativa para la Purificación y Eliminación de Trazas e Impurezas Indeseadas	18
Elvira Casas, AINIA	
Valorización Electroquímica de CO₂: Desarrollo de Procesos Continuos para la Obtención de Formiato	21
Manuel Álvarez-Guerra, Grupo de Investigación DePro (U. Cantabria)	
eCO₂: Direct Electrolytic Conversion of CO₂ into Chemical Energy Carriers in a Co-ionic Membrane Reactor	24
José Manuel Serra, ITQ (CSIC-UPV)	
Electrólisis PEM a Gran Escala para Aplicaciones Industriales	26
Oscar Fernández Isla, Siemens	
Nuevas Estrategias para incrementar la Fijación de CO₂ en Bacterias Productoras de Bioplásticos	28
Eduardo Díaz, CIB-CSIC	
Transforming CO₂ into Cyclic Carbonates using Lignocellulosic Waste as Catalyst: Experimental and Computational Approach	30
Anna M. Masdeu-Bultó, University Rovira i Virgili	
Proyecto CO₂Fokus: Síntesis Directa de DME a partir de CO₂	33
Susana Pérez Gil, Fundación TECNALIA Research & Innovation	
CO₂ como Materia Prima para Poliuretanos	35
Elena Orgilés Calpena, INESCOP	
BIORECO₂VER: Nuevas Rutas Biológicas para la Conversión de CO₂ en Químicos	37
María López-Abelairas, IDENER	
A-LEAF: Un Proyecto Europeo de Fotosíntesis Artificial	39
José Ramón Galán-Mascarós, ICIQ	
Nuevos Desafíos en la Producción de Combustibles Solares por Fotosíntesis Artificial	41
Víctor A. de la Peña O'Shea, IMDEA Energía	

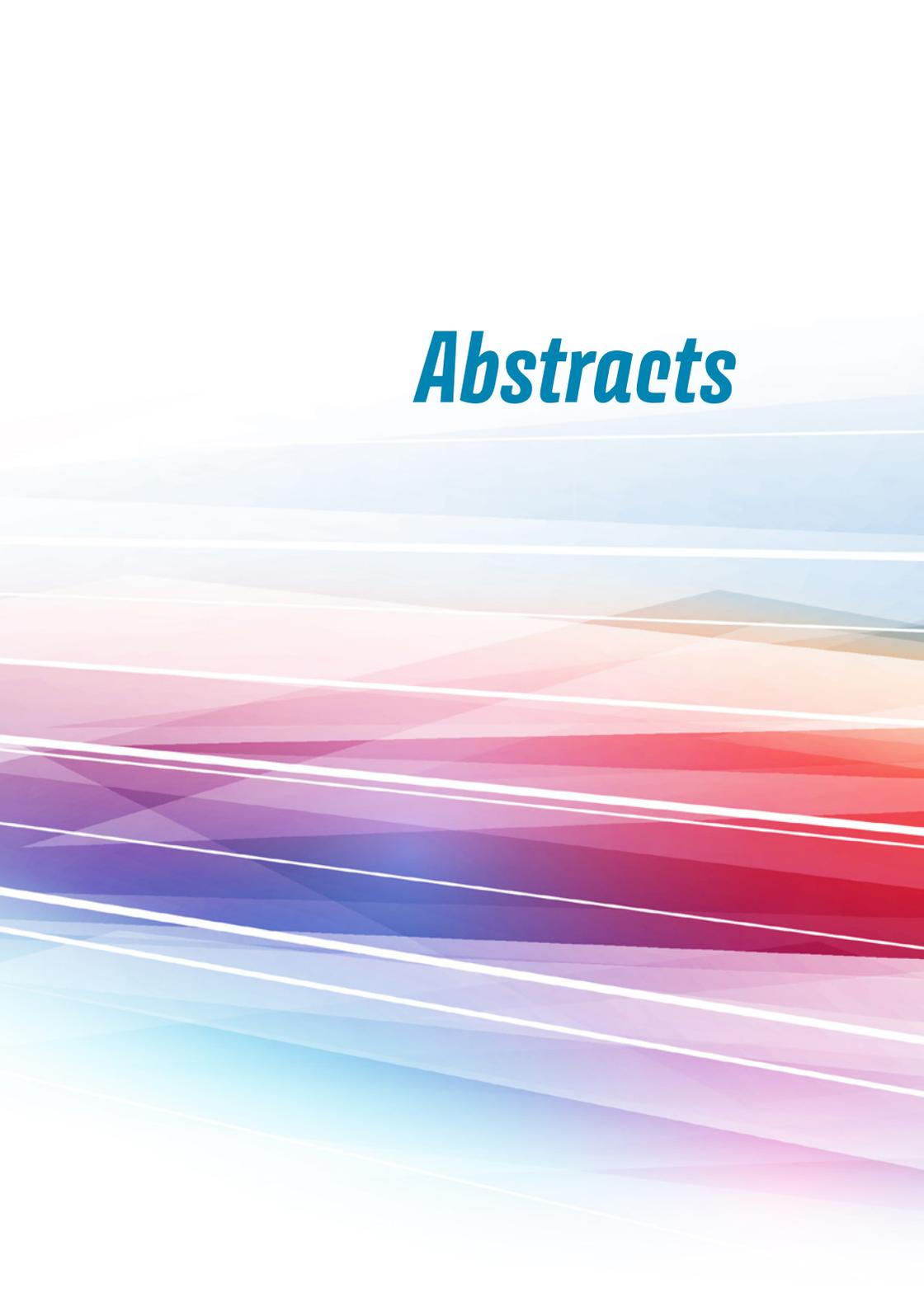
Metanación fotocatalítica del CO₂	43
Hermenegildo García, ITQ	
Estudio de Alternativas Tecnológicas para Mejora de la Hidrogenación Catalítica de CO₂ a Vectores Energéticos	45
Esperanza Ruiz, CIEMAT	
Nanocatalizadores para la Producción Sostenible de Combustibles Sintéticos	48
Teresa Andreu, IREC	
FREsMe: CCUS para la Descarbonización del Sector del Acero	50
David Cuesta Pardo, i-deals	
Repsol como Protagonista en una Transición Energética Responsable y Sostenible	53
Mónica García-Ruiz, Repsol	

Índice de *Posters*

Captura de CO₂ desde Gases de Combustión de Biomasa para Enriquecimiento en Cultivos llevados a cabo en Invernaderos	58
Francisco Gabriel Ación, Universidad de Almería	
Grupo de Trabajo Inter-plataformas del CO₂ (GTI CO₂), una Nueva Alianza para Luchar contra el Cambio Climático	60
Rosa M ^ª Alonso López, Cristina González Alonso, GTI CO ₂	
Polímeros Conjugados Porosos para la Producción de Combustibles Solares en Celdas Fotoelectroquímicas	62
Mariam Barawi, IMDEA Energía	
Metanación mediante Plasma-Catálisis: Sinergia entre Activación por Plasma y Térmica	64
Martí Biset-Peiró, IREC	
New Adhesives based on High Molecular Weight	66
María Dolores Blanco González, Repsol	
Desarrollo y estudio de un reactor bioelectroquímico para la conversión de CO₂ a CH₄	68
Pau Bosch-Jiménez, LEITAT Technological Center	
Utilización de CO₂ Supercrítico en la Síntesis de Catalizadores Avanzados para la Reducción Fotoelectroquímica de CO₂	70
Rafael Camarillo, Universidad de Castilla-La Mancha	
CO₂-Cryospraying Technology to convert extracts from bioindustrial waste into high value micronized products	72
Jesús Caramés Bueno, SITEC PharmaBio	
Proyecto ArtifUEL: Fotosíntesis Artificial para la Producción de Combustibles Solares	74
Laura Collado, ESCET (U. Rey Juan Carlos)	
Producción de Gas de Síntesis en Procesos Cíclicos de Reformado de CH₄ y Disociación de CO₂ empleando Ni soportado en Ferritas	76
Juan M. Coronado, ICP-CSIC	
FOTOFUEL: Red de Excelencia para Abordar los Nuevos Desafíos en la Producción de Combustibles Solares	78
V.A. de la Peña O'Shea, IMDEA Energía	
Diseño y construcción de un sistema de fotorreducción de CO₂ en continuo utilizando tecnología LED	80
Esther Santos, APRIA Systems	
Reducción de CO₂ sobre Perovskitas de Niobio y Tántalo modificadas con Plata	82
Fernando Fresno, IMDEA Energía	

Formulación Óptima de Catalizador y Escalado para su uso en Microrreactores de Metanación de CO₂	84
Jordi Guilera, IREC	
Tecnologías “Power-to-SNG” por Hidrogenación de CO₂ y Biogás	86
Fernando Gutiérrez, ETSIDI (UPM)	
Conversión in situ del CO₂ Capturado con Materiales Multifuncionales	88
Marta Maroño, Ciemat	
Obtención de Dimetil Adipato mediante Catálisis Heterogénea a partir de Dimetil Carbonato (CO₂) y Cielopentanona (Biomasa)	90
Irene Martínez Salazar, ICP-CSIC	
Fabricación de Carbonato Cálcico Precipitado a partir de CO₂ y otros Subproductos Industriales	92
Albert Martínez-Torrents, EURECAT	
Microbial Electrosynthesis: Oportunidades y Retos para la Transformación Sostenible del CO₂	94
Adrián Escapa, IRENA	
Conversión de CO₂ en Carbonatos Cíclicos mediante Catálisis Heterogénea con Polímeros Orgánicos	96
Eva M ^a Maya, ICMM-CSIC	
Intensificación de Procesos en la Transformación de CO₂ a Hidrocarburos vía Metanol	98
Miguel Menéndez, I3A (U. Zaragoza)	
Creando Productos (BIO) de Alto Valor a partir de CO₂ y Residuos Naturales	100
Dulce Muñoz Subtil, FUNDITEC	
Calcium Looping como uso Directo del CO₂ para el Almacenamiento de Energía Solar	102
Sara Pascual, Manuel Bailera, Universidad de Zaragoza	
Gestión Económica del Enriquecimiento Carbónico de un Invernadero de Tomate con diferentes Fuentes de CO₂	104
Francisco de Asís Rodríguez, CIESOL-ceiA3 (U. Almería)	
Utilización del CO₂ en Sistemas Power-to-Gas para la Generación Renovable de Gas Natural Sintético	106
Luis M. Romeo, Universidad de Zaragoza	
Circular Packaging by Design Using CO₂-Polymers	108
Sonia Segura, Repsol	
Chemical Fixation of CO₂ by Using Carbon Material-Immobilized N-Heterocyclic Carbene Catalysts	110
Myriam Y. Souleymanou, University Rovira i Virgili	
GRAMOFON: Nuevo Proceso para la Captura eficiente de CO₂ mediante Adsorbentes Innovadores basados en Aerogeles de Grafeno Modificado y Materiales MOF	112
Mónica Viciano, AIMPLAS	
SUNRISE: Solar Energy for a Circular Economy	114
Laura López-Suárez, ICIQ	

Abstracts

The background of the page is a complex, abstract composition of overlapping, semi-transparent geometric shapes, primarily triangles and polygons. The color palette is diverse, ranging from light blues and purples at the top to vibrant reds and oranges in the middle, and back to light blues and whites at the bottom. The overall effect is a sense of depth and movement, with the shapes creating a layered, almost 3D appearance. The text 'Abstracts' is centered in the upper half of the page, rendered in a bold, italicized, blue sans-serif font.

Procesos de Producción y Utilización del CO₂ en la Industria (TRL 8-9)

Ana Vallet Sánchez; Miguel Frutos Arrizabalaga

Air Liquide Iberia, Paseo de la Castellana 79, 28046 Madrid, España.

ana.vallet@airliquide.com ; miguel.frutos@airliquide.com



Ana es licenciada en Ingeniería Química, Máster en Dirección Comercial y Marketing, contando con un Doctorado con especialidad en tratamiento de aguas. Tras haber trabajado en puestos de I+D y Desarrollo de Negocio en varias multinacionales del sector químico, se incorporó a Air Liquide en 2015 como Responsable de Desarrollo de Negocio, donde actualmente desarrolla la función de Price Manager.



Miguel es licenciado en Ciencias Químicas (Bioquímica y Biología Molecular) y ha realizado toda su carrera profesional en Air Liquide, como Responsable de diversos mercados (CO₂, Alimentación y Farmacia, Industria Química y Refino, etc.) y como especialista en aplicaciones en Atmósferas y Criogenia Industrial.

Introducción

Air Liquide, líder en gases, tecnologías y servicios para la Industria y la Salud, está presente en 80 países con 66.000 trabajadores, y sirve a más de 3,6 millones de clientes y pacientes. El oxígeno, nitrógeno e hidrógeno son moléculas esenciales para la vida, la energía y la industria, y son el territorio científico de Air Liquide y el corazón de las actividades de la compañía desde su creación en 1902. Mediante el compromiso y la creatividad de nuestro personal, Air liquide aprovecha la transición energética y medioambiental, los cambios en la sanidad y la digitalización, y aporta un mayor valor a todos sus accionistas.

Los objetivos de reducción y compromiso medioambiental de Air Liquide son:

En nuestra compañía: Reducir la huella de carbono en nuestras actividades un 30% entre 2015 y 2025, mediante el incremento de las compras de energía renovable hasta el 70% (de 6 a 10 TWh), mejora de la eficiencia energética de nuestras unidades de producción y el transporte (10% de reducción de la huella de carbono). En 2018 se ha avanzado ya el 74% frente al objetivo de 2025. Gracias a esto, Air Liquide ha contribuido a evitar la emisión de 15,5 Mt de CO₂ en 2018.

Con nuestros clientes hemos firmado el Acta por una Industria Limpia. A partir de nuestro conocimiento de la moléculas y los procesos de nuestros clientes, Air Liquide ofrece tecnologías que permiten mejorar la eficiencia energética de sus procesos industriales y reducir sus emisiones. Algunos ejemplos son: **HEATOX™** es una tecnología innovadora que hace el proceso de oxicomustión más eficiente; **enScribe™** un nuevo tipo de grabado de materiales en Electrónica, con un efecto invernadero 8 veces menor que con los gases de grabado

habituales; **Cryocap™** una tecnología innovadora de captura de CO₂ usando un proceso criogénico; **Solidia Technologies**, que utiliza un proceso reemplazando agua por CO₂ para fabricación de hormigón.

Para el Planeta contribuimos al desarrollo de una nueva sociedad baja en carbono, desarrollando el biometano para la industria y el transporte (Air Liquide opera más de 10 plantas de producción de biometano), proponiendo soluciones alternativas a la logística refrigerada (Blueeze™, Cryocity...), y promoviendo el hidrógeno como un elemento clave contra el cambio climático tanto en la movilidad como la energía (Air Liquide ha instalado más de 120 estaciones de H₂ para transporte limpio).

Utilización de CO₂ en la Industria

Las características del CO₂ le permiten ser utilizado como gas inerte, gas reactivo, refrigerante y extractante.

Como gas inerte se utiliza principalmente en la Industria Química y en la Industria Alimentaria para la inertización de productos, seguridad en los procesos y almacenamiento, envasado, desinsectación, etc. Como ejemplo de estas aplicaciones podemos considerar la utilización del CO₂ como agente anestésico en las plantas de sacrificio de cerdos, ovejas y pollos, para que los animales no sufran, lo que además tiene incidencia en la mejora de la calidad de la carne. Asimismo, la densidad del CO₂, respecto al aire, le hace un agente óptimo para inertizar silos no estancos, por ejemplo de carbón activo, lodos de depuradora desecados o biomasa, evitando así los riesgos de incendio o explosión por el polvo combustible.

Como gas reactivo, se utiliza el CO₂ como gas de síntesis en la Industria Química o Farmacéutica, por ejemplo en la fabricación de Aspirina, PCC, Carbonatos, Urea, o Polímeros. Asimismo, como al disolverlo en agua se genera ácido carbónico -un ácido débil que permite sustituir a los ácidos minerales como el sulfúrico o nítrico, más contaminantes del medioambiente por la producción de sulfatos o nitratos, y con menos riesgos de utilización- se utiliza el CO₂ para la neutralización de efluentes y de aguas de proceso, como en las torres de refrigeración, en las plantas de lavado de botellas y envases, en las EDAR y para el reequilibrado calco carbónico del agua potable, evitando la destrucción de canalizaciones de hormigón, o en la industria de corte de granito, por ejemplo. Un ejemplo curioso de esta utilización es el proceso de cuajado de leche para fabricar queso, en el que el uso de CO₂ para ajustar el pH de la leche al óptimo de cuajado, permite incrementar la eficiencia de producción de queso, y evitar el empleo de ácidos muy caros como el ácido cítrico.

Otras aplicaciones muy desarrolladas del CO₂ como gas reactivo son la carbonatación de agua y bebidas, y la inyección de CO₂ en invernaderos para incrementar el proceso fotosintético y lograr que los productos crezcan mejor.

También en la Industria de la Construcción Metálica, el CO₂ se emplea para fabricar hormigón o para la soldadura de metales.

Como gas refrigerante, el CO₂ tiene múltiples aplicaciones en la industria, desde la sustitución de amoníaco y clorofluorocarbonos en los circuitos refrigerantes, hasta su utilización puntual en procesos en los que la temperatura puede comprometer la calidad del producto, como por ejemplo la molturación, la extrusión soplado de envases huecos, o durante la vendimia. En operaciones de mantenimiento de la Industria puede utilizarse para realizar obturación criogénica de canalizaciones, lo que permite sustituir partes deterioradas sin tener que vaciar las canalizaciones por entero, o Cunchados de piezas (encastramiento de 2 piezas del mismo diámetro, como un eje en su rodamiento, por ejemplo).

Esta capacidad de refrigeración hace que el CO₂ se utilice también para la congelación y refrigeración de productos alimentarios -por ejemplo se utiliza en el amasado de productos de panadería o carnicería para evitar que una temperatura elevada, producida por el propio equipo de amasado, comprometa la calidad o características del producto-, así como mejora de producción en procesos, como por ejemplo en torres de atomización, en la producción de pintura en polvo - con graves problemas de producción si la temperatura supera los 20°C - o en el proceso de refrigeración de productos pastosos, como la colofonia, que deben ser triturados o cortados en lascas después de su solidificación en cintas de refrigeración.

Otras dos aplicaciones muy usadas del CO₂ en fase sólida (hielo seco) son: El transporte de productos, por ejemplo órganos para trasplantes o muestras biológicas, así como los alimentos refrigerados en aviones o trenes, y la limpieza de superficie por proyección de partículas (pellets) de hielo seco, que permiten limpiar muchos productos, incluso los muy delicados, como placas de circuitos impresos, sin añadir residuos al medio, y sin tener que desmontar las piezas a limpiar -por ejemplo moldes de inyección de plástico o caucho, motores, etc.-.

Como gas extractante: Las especiales características del CO₂ supercrítico le permite ser utilizado en la industria como agente extractor de compuestos polares, siendo utilizado en la extracción de aromas y perfumes (descafeinización, extracción de lúpulo, aceites esenciales, especias, etc.), Tratamiento de ingredientes alimentarios: desaceitado, desodorización, refinado, fraccionamiento, purificación, eliminación de disolventes... Extracción, fraccionamiento y purificación de principios activos a partir de plantas medicinales, y desengrasado de piezas de precisión.

El CO₂ se usa en varios estados: sólido, líquido, gaseoso...

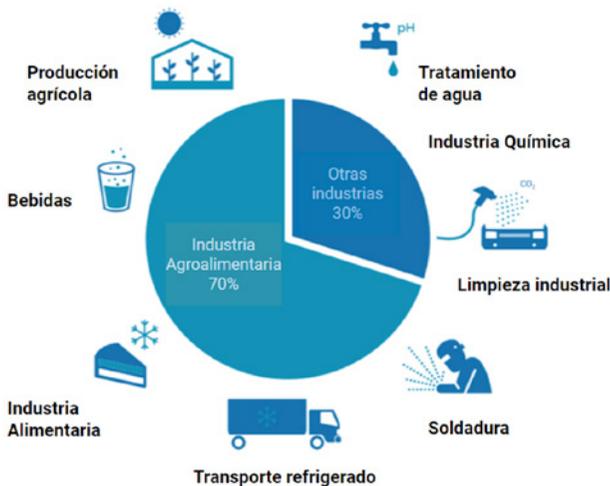


Figura 1. Usos industriales del CO₂

Conclusiones

El CO₂ es un gas de amplia utilización en la Industria actualmente, pero que está llamado a ser aún más empleado, principalmente como gas de síntesis para sustituir a los productos derivados del petróleo (polímeros, carburantes, etc.). Sus características químicas le permiten ser muy versátil, y la experiencia y facilidad de su uso le hacen imprescindible en la Industria del futuro.

Tecnología Española de Orchestra Scientific para la Separación Selectiva de CO₂ (TRL 4-6)

Cristina Sáenz de Pipaón¹, Álvaro Reyes-Carmona^{1,2}, E. Daura¹, José Luis León^{1,2}, José Ramón Galán-Mascarós^{1,2,3}

¹Orchestra Scientific S.L. Av. Vidal y Barraquer S/N, Coworking Tabacalera, Tarragona, España.

²Instituto Catalán de Investigación Química (ICIQ), Av. Paisos Catalans, 16, Tarragona, España.

³ICREA, Av. Lluís Companys, 16, Barcelona, España.

jrgalan@iciq.es



Orchestra Scientific S.L. es la primera compañía spin-off del Instituto Catalán de Investigación Química (ICIQ) en Tarragona dedicada al desarrollo y explotación de materiales y procesos en el campo de la energías renovables, la química verde y las aplicaciones medioambientales.

La separación de dióxido de carbono (CO₂), de diferentes fuentes: líneas de combustión, estaciones de fermentación; instalaciones de reformado, etc; es un problema a nivel industrial que no cuenta con una solución óptima. Las tecnologías de separación actuales, tales como la absorción química, la adsorción de presión "swing", o la separación criogénica continúan siendo demasiado caras, y/o medio ambientalmente deficientes para la mayoría de proyectos. El impuesto por emisiones es efectivamente más económico que el esfuerzo requerido para evitarlas.

Nuestra compañía tiene la licencia exclusiva para la explotación de un nuevo material con una altísima selectividad para la separación de CO₂ de corrientes gaseosas, tanto de pre-/post-combustión, como de reformado, o fermentación. Su versatilidad, añadida a la resistencia química y mecánica, nos ha permitido utilizarlo como aditivo en la fabricación de membranas selectivas para la separación de gases.

En esta ponencia presentemos el estado de desarrollo de nuestra tecnología, acelerada por Fondo de Emprendedores Repsol, y por KIC InnoEnergy.

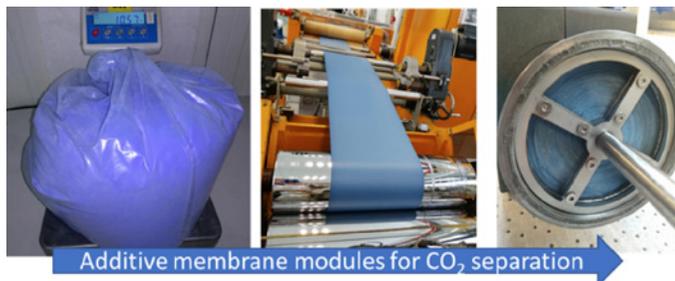


Figura 1. Desarrollo de membranas compuestas para la separación de gases.

CO₂ a Presión: una Alternativa para la Purificación y Eliminación de Trazas e Impurezas Indeseadas (TRL 5-9)

Elvira Casas, Jorge Berriatua, Juan Montañés, Victoria Capilla, Miguel García

AINIA, Parque Tecnológico de Valencia, c/ Benjamín Franklin, 5-11, 46980 Paterna (Valencia), España.

ecasas@ainia.es



Elvira Casas Sanz, Dep. de Fluidos Supercríticos-Altex de AINIA, es Ingeniero Químico con DEA en Ingeniería de Procesos y tiene más de 17 años de experiencia profesional como responsable de proyectos, con 19 años de experiencia en fluidos supercríticos y 13 años en microencapsulación, entre otros campos, abarcando desde desarrollo de procesos hasta escalado y estimación de viabilidad técnico-económica, pasando por diseño de instalaciones o acciones formativas.

Introducción

La **industria** y los **consumidores finales** han incrementado su interés por **productos de alta pureza** por distintos motivos. Por ejemplo, en el ámbito **farmacéutico y químico**, la posibilidad de conseguir activos más puros puede responder a la necesidad de eliminar la presencia de sustancias indeseadas (trazas de disolventes, productos secundarios, oligómeros, etc.) para posibilitar su aplicación posterior o a las ventajas de sustancias concentradas para generar nuevos formatos que faciliten la administración, que minimicen las dosis terapéuticas o que resulten más compactos.

En el caso de productos alimenticios, por un lado, cada vez son más demandadas proteínas y otras matrices vegetales de alta calidad con bajos niveles de lípidos, por lo que se desea reducir el contenido en grasas mediante procesos verdes y sostenibles, que no introduzcan impurezas como consecuencia del uso de disolventes en el desgrasado. Además, estos aceites extraídos pueden ser utilizados en otros productos alimentarios, cosméticos, etc. Por otro lado, las sustancias volátiles tienen una influencia en las percepciones del sentido del gusto (su persistencia, su carácter, su matiz, etc., tanto en positivo como en negativo) y el sabor se encuentra entre los atributos más decisores de compra en más del 97% de los consumidores encuestados (AINIA, 2016). En algunos productos, la presencia aun muy diluida de sustancias aromáticas indeseables condiciona enormemente la aceptabilidad y la aplicabilidad y en algunos casos, la sola detección resulta crítica para la calidad y conlleva el rechazo efectivo del producto con el que se relaciona. Este es el caso de los vinos, en los que bastan cantidades tan bajas como 2-4 partes por trillón derivadas de la transferencia de haloanisoles desde el corcho para que se aprecien atributos olfativos defectuosos (Apostolou T. et al., 2014) y ello implica un problema para la industria (Vigueira M. et al, 2018).

La necesidad de contar con **procesos sostenibles y reproducibles** para el tratamiento efectivo de materiales, de origen natural o sintético, con el fin de la eliminación de impurezas incluso a nivel de trazas conlleva el interés por la **extracción con dióxido de carbono a presión** y especialmente en condiciones supercríticas, dada su exitosa aplicación a nivel industrial con fines diversos, entre los que los más citados se encuentra la obtención de extracto de lúpulo destinado a elaboración de cerveza, descafeinización de café junto a la obtención de la propia cafeína, reducción de los niveles de nicotinas en tabacos, obtención

de extractos naturales diversos (Knez, Z. et al., 2014; Brunner G., 2010). En los últimos tiempos, se encuentran referencias sobre otras aplicaciones de la **extracción con CO₂ supercrítico** relacionadas con la **purificación de matrices variadas** como polímeros -por ejemplo, polietileno de baja densidad (LDPE) para la eliminación de hidrocarburos alifáticos como eicosano, tetracosano, nonadecano (Castro Issasi, C.S. et al., 2019)- o para la limpieza de precisión de contaminantes en materiales diversos -por ejemplo, micro y nanoestructuras como nanotubos de carbono, eliminación de organismos microbiológicos o plagas en materiales sensibles, esterilización de material médico, limpieza de superficies metálicas, elementos ópticos, placas de silicio, polímeros, limpieza de billetes (Kohli R, 2019)-.

Resultados y discusión

Entre las posibilidades de purificación de materiales diversos mediante procesos con CO₂, se ha prestado especial atención a la eliminación de compuestos tóxicos residuales de los tratamientos agrícolas o postcosecha (por ejemplo, plaguicidas, fungicidas, etc.), a la eliminación de trazas aromáticas y otros contaminantes químicos en pequeña proporción (por ejemplo, compuestos aromáticos policíclicos, haloanisoles, hidrocarburos, disolventes orgánicos, etc.).

Se han llevado a cabo ensayos en las **instalaciones de AINIA** para procesos con Fluidos Supercríticos, fruto de 25 años de actividad. Concretamente, se han empleado de la Planta Piloto de FSC los equipos PFS20 y XLD y la instalación industrial Altex (Figura 1). Sobre especificaciones, el PFS20 cuenta con 4 extractores de 5 litros cada uno y es capaz de trabajar con presiones de proceso de hasta 350 bar; el XLD, con 2 extractores de 20 litros de capacidad unitaria y capaz de soportar presiones de hasta 500 bar; y Altex, con varios extractores de 1000 l y operativa a presiones de hasta 350 bar.



Figura 1. Ejemplos de instalaciones FSC de AINIA. Equipo PFS20 en planta piloto de FSC (izq.) y Altex (der.)

En cada uno de los ensayos se ha realizado el seguimiento de los parámetros de proceso con CO₂ a presión, con especial atención a los indicadores asociados a la evaluación de los resultados para posteriormente identificar la influencia de las diferentes variables analizadas sobre el proceso de eliminación de sustancias indeseadas. Así, por ejemplo, en la figura 2a se muestran los elevados grados de eliminación de biocidas post-cosecha (superiores en ocasiones al 90-95%) en matrices poliméricas de envasado alimentario, que posibilitaría el tratamiento y recuperación de materiales contaminados. Asimismo, en la figura 2b se muestra la notable influencia de la presión, una de las variables principales en procesos con CO₂, en la eliminación de trazas de 2,4,6-tricloroanisol (TCA) como principal haloanisol asociado a notas olfativas indeseadas en vinos. Se puede constatar que la selección de condiciones adecuadas puede conducir a concentraciones en materiales de corcho por debajo del límite de detección, es decir, niveles de eliminación asimilables al 100%.

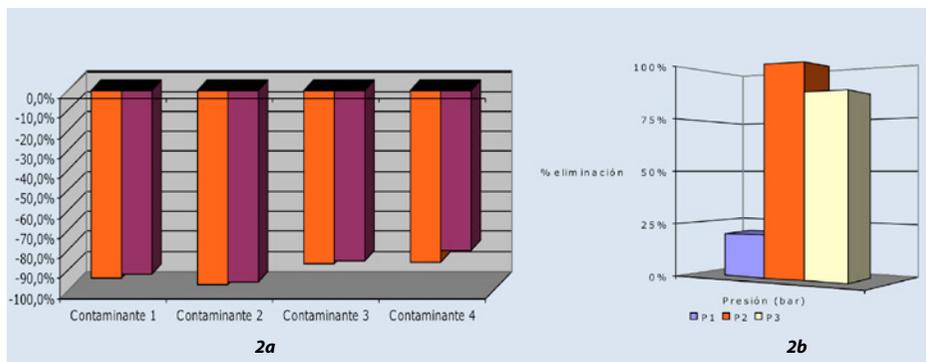


Figura 2. Resultados de tratamientos con CO₂ supercrítico para la eliminación de impurezas: a) trazas de agroquímicos biocidas en materiales poliméricos de uso alimentario; b) TCA en materiales para la industria del vino

Conclusiones

Los procesos con CO₂ a presión, especialmente en condiciones supercríticas, constituyen una alternativa sostenible, viable y escalable para la purificación y eliminación de trazas e impurezas indeseadas en materiales diversos, en los que AINIA sigue investigado con el soporte de IVACE a través del programa PROMECE.

Resulta clave una adecuada selección de las condiciones de proceso para cada aplicación de cara a promover la eficiencia del proceso y, por tanto, la viabilidad técnico-económica a escala industrial.

Referencias

- [1] AINIA, Estudio "Tendencias del Sabor". <https://www.ainia.es/noticias/prensa/mas-del-55-por-ciento-de-los-millennials-prefiere-el-sabor-dulce/> Consumolab, 2016.
- [2] Apostolou T., Pascual N., Marco M.P., Moschos A., Petropoulos A., Kaltsas G., Kintzios S., Extraction-less, rapid assay for the direct detection of 2,4,6-trichloroanisole (TCA) in cork samples, *Talanta*, 125, 2014, 336-340.
- [3] Viguera M., Prieto C., Casas J., Casas E., Cabañas A., Calvo L. The parameters that affect the supercritical extraction OF 2,4,6-trichloroanisole from cork, *The Journal of Supercritical Fluids*, 141, 2018, 137-142.
- [4] Knez Z., Marko E., Leitge M., Primo M., Knez M., Skerget M. Industrial applications of supercritical fluids: A review. *Energy* 77 (2014) 235-243.
- [5] Brunner G. Applications of Supercritical Fluids. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2010. 1:321-42.
- [6] Castro Issasi, C.S.; Sasaki, M.; Quitain, A. T.; Kida, T.; Taniyama, N. Removal of impurities from low-density polyethylene using supercritical carbon dioxide extraction, *The JoSCF*, 2019, 146, 23-29.
- [7] Kohli, R. Chapter 6 - Applications of Supercritical Carbon Dioxide for Removal of Surface Contaminants, Editor(s): Rajiv Kohli, K.L. Mittal, *Developments in Surface Contamination and Cleaning: Applications of Cleaning Techniques*, Elsevier, 2019, 209-249.

Valorización Electroquímica de CO₂: Desarrollo de Procesos Continuos para la Obtención de Formiato (TRL 3-4)

Manuel Álvarez-Guerra, Guillermo Díaz-Sainz, Marta Rumayor, Antonio Dominguez-Ramos, 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 Contratado 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 como el formiato.

Researcher ID: A-7734-2010. Código Orcid: 0000-0002-3546-584X

Introducción

La vía electroquímica aparece como una opción muy atractiva para la utilización de CO₂ [1,2]. Además de la interesante posibilidad de convertir el CO₂ en diferentes compuestos de interés (como CO, metanol, ácido fórmico, metano...) en condiciones de presión y temperatura ambiente, el desarrollo de procesos de valorización electroquímica de CO₂, acoplados a fuentes de energía renovables intermitentes, sería una excelente forma de usar excedentes de energía para reducir el CO₂ capturado y convertirlo en productos con valor añadido y/o combustibles.

Para lograr que el CO₂ se convierta mediante electrorreducción en productos viables industrialmente, deben considerarse varios requerimientos [3]: el sobrepotencial de reducción de CO₂ debe ser lo suficientemente bajo para ser eficiente energéticamente; la Eficiencia Faradaica (EF) hacia el producto deseado debe ser alta (lo que significa que un alto % de la energía eléctrica aportada se utilice en el producto deseado, y por tanto la selectividad del proceso sea alta); la velocidad de reducción de CO₂ y de formación de producto (medida como densidad de corriente, *j*) debe ser lo suficientemente alta como para que sea viable económicamente; y el reactor electroquímico debe poder escalarse para compararse a otros procesos industriales [3].

El ácido fórmico, o formiato dependiendo del pH, 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 y está atrayendo mucha atención como un candidato prometedor para usarse como combustible en pilas de combustible. En este trabajo se describen los principales resultados obtenidos por el grupo de

investigación DEPRO-Universidad de Cantabria en el desarrollo de procesos electroquímicos para la valorización del CO₂ en formiato en continuo a nivel de laboratorio, con los que se abren vías para explorar su escalado a planta piloto.

Resultados y discusión

La utilización de CO₂ por vía electroquímica es un proceso complejo en cuyo funcionamiento influyen múltiples variables, entre las que, por supuesto, se encuentra el material que se utilice en el cátodo como catalizador de la reacción electroquímica de reducción del CO₂. Pero no solo la naturaleza del material que se use como electrocatalizador, sino la configuración del electrodo y del reactor electroquímico en el que se lleve a cabo el proceso tienen también una gran influencia en su funcionamiento. Los trabajos en relación con el estudio de procesos electroquímicos en continuo para la conversión de CO₂ en formiato desarrollados en nuestro grupo de investigación son un ejemplo de ello (Figura 1).

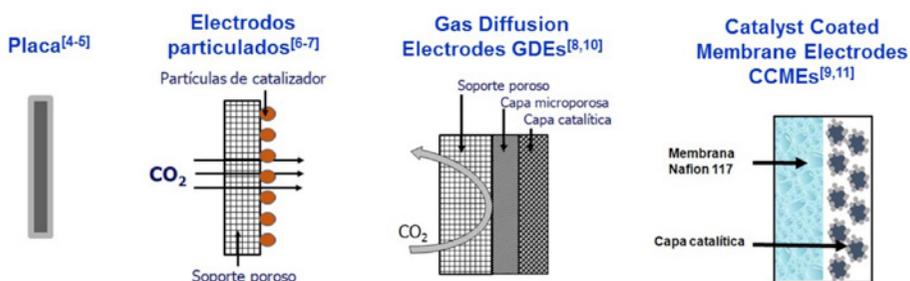


Figura 1. Esquema con electrodos de diferente naturaleza (Pb[4], Sn[5-9], Bi[10,11]) y diferente configuración estudiados por el grupo DEPRO-Universidad de Cantabria para la electro-reducción de CO₂ a formiato en continuo.

Los primeros estudios con electrodos de placa plana [4-5] mostraron que el Sn permitía obtener velocidades de producción de formiato un 25% más altas que las máximas velocidades obtenidas con Pb, junto con EFs cercanas al 70%. Sin embargo, como el rendimiento del proceso con placa plana de Sn era muy bajo, para incrementar la superficie específica y mejorar la transferencia de materia en el electrodo con el objetivo de mejorar el proceso, se estudió la utilización de Sn como material electrocatalítico en forma de partículas, empleando electrodos particulados. Electrodo con partículas comerciales de Sn de 150 μm [6] permitieron triplicar la velocidad de producción de formiato y concentraciones por encima de 1,3 g L^{-1} (un orden de magnitud mayor que con placas de Sn), con EF del 70% y a 40 mA cm^{-2} . Reduciendo el tamaño de partícula a 150 nm, fue posible mantener la EF en el 70% pero con una j de 90 mA cm^{-2} , aumentando así la velocidad de producción y concentración de formiato [7]. Pero mejoras aún mayores de los resultados se lograron mediante el desarrollo de electrodos de difusión de gas (GDE, figura 1) preparados con nanopartículas de Sn no comerciales de aprox. 10-15 nm [8]. Gracias a su configuración, que mejora el área de contacto entre las 3 fases G-L-S involucradas, los electrodos Sn-GDE permitieron alcanzar concentraciones de formiato de 2,5 g L^{-1} con 70% de EF operando a una j tan alta como 150 mA cm^{-2} .

Con el fin de mejorar la eficiencia energética y aumentar la concentración del producto obtenido se propuso una configuración novedosa denominada "electrodo de membrana recubierto de catalizador" (CCME, Figura 1), en la que las nanopartículas de catalizador se esprayen directamente sobre una membrana Nafion, que actúa como electrolito sólido. Esta configuración permite que la alimentación sea solo una mezcla de CO₂ y vapor de agua, eliminando el uso de catolito líquido. Utilizando CCMEs preparados con las mismas nanopartículas de Sn que se usaron en los GDEs y condiciones experimentales análogas, se alcanzaron mayores concentraciones de formiato (de hasta 19 g L^{-1}) con consumos de energía 50% más bajos con respecto a los Sn-GDEs [9].

Finalmente, los resultados obtenidos utilizando Bi como material electrocatalítico son muy prometedores, mejorando el rendimiento del sistema respecto al uso de Sn tanto en configuración GDE [10] como CCME [11]. Usando Bi-GDEs se logró trabajar a una j de hasta 300 mA cm^{-2} con EF del 70% [10], mientras que Bi-CCMEs han permitido combinar EF del 72% con concentraciones de formiato de 34 g L^{-1} [11].

Los estudios previos de Análisis de Ciclo de Vida (ACV) del grupo señalan que poder obtener un ácido fórmico/formiato de concentración lo suficientemente elevada (comercialmente 85% en peso) es fundamental para que la posterior etapa de destilación no sea muy demandante en términos de energía térmica. Dicho consumo en forma de vapor de agua podría hacer que la huella de carbono asociada fuese superior a la de producción convencional de ácido fórmico/formiato [12-13]. Así mismo, la vida útil de los electrodos debe ser lo suficientemente alta para que tampoco contribuya significativamente a las cargas ambientales asociadas [14]. Por esa razón, el empleo de la metodología ACV es fundamental para asegurar la competitividad ambiental de los productos que se obtengan a partir de electro-reducción de CO₂ con energía de tipo renovable.

Conclusiones

Pese a los importantes avances logrados, la conversión de CO₂ a ácido fórmico/formiato por vía electroquímica está aún lejos de su aplicación práctica, siendo necesario continuar con los esfuerzos de investigación para superar las limitaciones actuales de estos procesos y explorar su escalado. Tanto nuestros resultados como los reportados en la literatura apuntan a un gran potencial futuro de este tipo de procesos electroquímicos, pero son necesarias mejoras para combinar simultáneamente alta EF, altas velocidades de producción de formiato y bajos sobrepotenciales para asegurar su viabilidad comercial. Además, la concentración de producto obtenida en disoluciones acuosas no es aún lo suficientemente alta para su utilización comercial (85% en peso), lo que implicaría la necesidad de utilizar etapas posteriores de destilación, comprometiendo potencialmente la competitividad ambiental del producto obtenido.

Referencias

- [1] J. Qiao, Y. Liu, J. Zhang (Eds.), *Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide: Fundamentals and Technologies*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2016.
- [2] S. Nitopi, E. Bertheussen, S.B. Scott, X. Liu, A.K. Engstfeld, S. Horch, B. Seger, I.E. L. Stephens, K. Chan, C. Hahn, J.K. Nørskov, T.F. Jaramillo, I. Chorkendorff. *Chem. Rev.* 2019, 119, 7610–7672.
- [3] A. Irabien, M. Alvarez-Guerra, J. Albo, A. Dominguez-Ramos, en: C.A. Martínez-Huitle, M.A. Rodrigo, O. Scialdone (Eds.), *Electrochem. Water Wastewater Treat.* Elsevier, 2018, pp. 29–59.
- [4] M. Alvarez-Guerra, S. Quintanilla, A. Irabien. *Chem. Eng. J.*, 2012, 207-208, 278-284.
- [5] M. Alvarez-Guerra, A. Del Castillo, A. Irabien. *Chem. Eng. Res. Des.*, 2014, 92, 692–701.
- [6] A. Del Castillo, M. Alvarez-Guerra, A. Irabien. *AIChE J.*, 2014, 60, 3557-3564.
- [7] A. Del Castillo, M. Alvarez-Guerra, J. Solla-Gullón, A. Sáez, V. Montiel, A. Irabien, *Appl. Energ.*, 2015, 157, 165-173.
- [8] A. Del Castillo, M. Alvarez-Guerra, J. Solla-Gullón, A. Sáez, V. Montiel, A. Irabien, *J. CO₂ Util.*, 2017, 18, 222-228.
- [9] G. Díaz-Sainz, M. Alvarez-Guerra, J. Solla-Gullón, L. García-Cruz, V. Montiel, A. Irabien, *Catal Today*, en prensa.
- [10] G. Díaz-Sainz, M. Alvarez-Guerra, J. Solla-Gullón, L. García-Cruz, V. Montiel, A. Irabien *J. CO₂ Util.*, 2019, 34, 12-19.
- [11] G. Díaz-Sainz, M. Alvarez-Guerra, J. Solla-Gullón, L. García-Cruz, V. Montiel, A. Irabien, en prep.
- [12] A. Dominguez-Ramos, B. Singh, X. Zhang, E.G. Hertwich, A. Irabien, *J. Clean Prod.*, 2015, 104, 148-155.
- [13] M. Rumayor, A. Dominguez-Ramos, A. Irabien, *Appl. Sci.*, 2018, 8(6), art. 914.
- [14] M. Rumayor, A. Dominguez-Ramos, A. Irabien, *Sust. Prod. Consump.*, 2019, 18, 72-82.

eCOCO₂: Direct Electrocatalytic Conversion of CO₂ into Chemical Energy Carriers in a Co-ionic Membrane Reactor (TRL 5)

José Manuel Serra

Instituto de Tecnología Química (ITQ), Universitat Politècnica de València (UPV), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Av. Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain.

jmserra@itq.upv.es



Jose M. Serra es Profesor de Investigación del Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC). Realizó su tesis doctoral en el campo de catálisis en el ITQ y posteriormente trabajó en el Centro de Investigación de Jülich (Alemania) en el campo de pilas de combustible y CCUS. Lidera el grupo de investigación de conversión y almacenamiento de energía. Coordina los proyectos iCAREPLAST y eCOCO₂.

Introduction

eCOCO₂ is a collaborative project funded by EU H2020 Energy program focused on the conversion on capture CO₂ from process industry.

GHG emissions reduction policies to mitigate the alarming climate change can impact carbon-intensive industrial sectors, leading to loss of employment and competitiveness. Current multistage CCU technologies using renewable electricity to yield fuels suffer from low energy efficiency and require large CAPEX. eCOCO₂ combines smart molecular catalysis and process intensification to bring out a novel efficient, flexible and scalable CCU technology.

Expected Results and Discussion

The project aims to set up a CO₂ conversion process using renewable electricity and water steam to directly produce synthetic jet fuels with balanced hydrocarbon distribution (paraffin, olefins and aromatics) to meet the stringent specifications in aviation.

The CO₂ converter consists of a tailor-made multifunctional catalyst integrated in a co-ionic electrochemical cell that enables to in-situ realise electrolysis and water removal from hydrocarbon synthesis reaction. This intensified process can lead to breakthrough product yield and efficiency for chemical energy storage from electricity, specifically CO₂ per-pass conversion > 85%, energy efficiency > 85% and net specific demand < 6 MWh/t CO₂. In addition, the process is compact, modular –quickly scalable- and flexible, thus, process operation and economics can be adjusted to renewable energy fluctuations.

As a result, this technology will enable to store more energy per processed CO₂ molecule and therefore to reduce GHG emissions per jet fuel tone produced from electricity at a substantial higher level. eCOCO₂ aims to demonstrate the technology (TRL-5) by producing > 250 g of jet fuel per day in an existing modular

prototype rig that integrates 18 tubular intensified electrochemical reactors. Studies on societal perception and acceptance will be carried out across several European regions.

The consortium counts on academic partners with the highest world-wide excellence and exceptional industrial partners with three major actors in the most CO₂-emitting sectors.

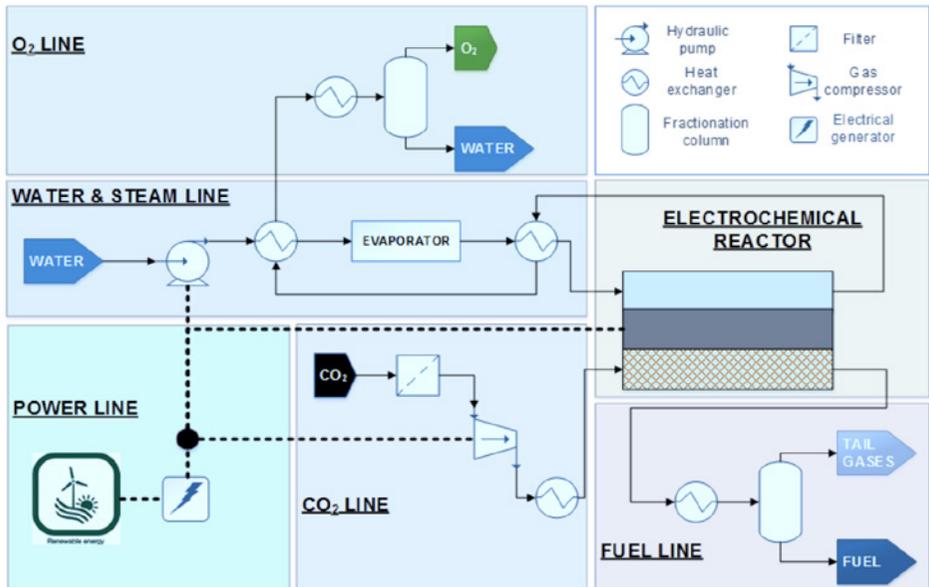


Figure 1. Diagram of the eCOCO₂ process at industrial scale. The full plant involves several processes.

References

- [1] Jarvis, S. M. et al. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 85, 46–68 (2018).
- [2] Koytsoumpa, E. I. et al. *J. Supercrit. Fluids* 132, 3–16 (2018).
- [3] Morejudo, S. H. et al. *Science* (80-). 353, 563–566 (2016).
- [4] Malerød-Fjeld, H. et al. *Nat. Energy* 2, 923–931 (2017).
- [5] Serra, J.M. *Nat. Energy* 4, 178-179 (2019).
- [6] eCOCO₂ Project <https://ecocoo.eu/>

Electrólisis PEM a Gran Escala para Aplicaciones Industriales (TRL 7-9)

Oscar Fernández Isla

Siemens S.A., Ronda de Europa 5, Tres Cantos, España.

oscar.fernandez_isla@siemens.com



Ingeniero Naval por la universidad Politécnica de Madrid, ha desarrollado su actividad laboral en diversas empresas como PYMAR (Pequeños y Medianos Astilleros Sociedad de Reconversión), Flender y Siemens.

Lo más relevante de los últimos 15 años, en distintas etapas, es que ha sido Jefe de producto de diversos negocios, tales como accionamientos mecánicos (reductores, motorreductores, reductores navales), accionamientos eléctricos (especialmente en atmósferas explosivas y sector del Oil & Gas), tracciones ferroviarias, generadores eléctricos eólicos y últimamente también de la gama de electrolizadores PEM de Siemens.

Introducción

La electrólisis del agua basada en la membrana de electrolitos poliméricos (PEM) para la producción de hidrógeno se considera de forma general como una tecnología clave para descarbonizar nuestro sistema de energía basado en fósiles. Debido a su comportamiento altamente dinámico, los sistemas de electrolizadores PEM cumplen con los requisitos para ser operados con electricidad basada en energía renovable, como la energía eólica o fotovoltaica. La producción de portadores de energía química como el hidrógeno permite la integración de energía renovable en procesos industriales y movilidad.

Siemens Hydrogen Solution ya ha instalado los primeros proyectos P2X en Alemania y ha lanzado su siguiente generación de sistema de electrólisis PEM llamado Silyzer 300. Al elegir un concepto altamente modular, Siemens AG ofrece plantas escalables de generación de hidrógeno de 10 a 100 MW basadas en tecnología PEM. Permite optimizar la utilización de estos sistemas mediante soluciones personalizadas que usan al máximo una superficie activa de celda de mayor tamaño.

Con respecto al sector petroquímico, ya tenemos instalada una electrólisis de hasta 5 MW en una refinería especializada en Hamburgo basada en nuestro Silyzer 200.

Junto con nuestro socio en H₂Future, un proyecto financiado por FCH JU, la primera planta de demostración del Silyzer 300 se encuentra actualmente en la planta siderúrgica de Voestalpine, en Linz. El hidrógeno producido por la electrólisis PEM reemplazará al hidrógeno convencional para reducir la emisión de CO₂ del proceso de producción de acero.

Resultados y discusión

Cada kg de H₂ producido mediante electrólisis PEM a través energía renovable, ahorra 10 kg de CO₂.

El Hidrógeno, al ser un vector energético, permite una mayor versatilidad en los procesos industriales y comerciales y abre un nuevo campo en el comercio de la energía, los combustibles y los productos químicos.

Conclusiones

La economía de escala permitirá el abaratamiento del H₂ verde hasta equiparlo al producido mediante procesos de reformado, por lo que será un elemento clave a nivel industrial (55 Mtn consumidas en 2016), también será un elemento clave en el almacenamiento energético a gran escala en una economía basada en energías renovables, así como un combustible apto para movilidad.

Todo ello hace del H₂ y la electrólisis PEM un factor clave para la descarbonización y el desarrollo nuevas oportunidades de negocio

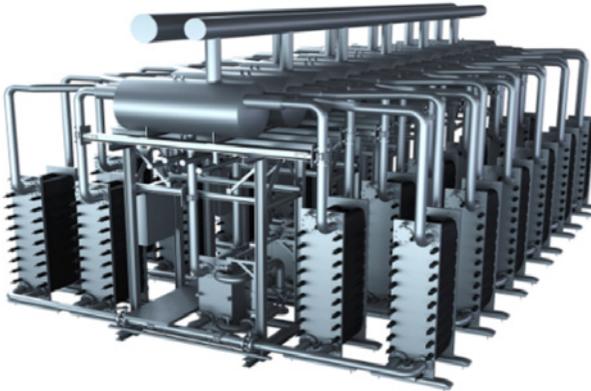


Figura 1. Última generación del electrolizador de Siemens, Silyzer 300, con la configuración preferida de 24 módulos.

Referencias

- https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_es
- http://www.linde-gas.at/internet.lg.lg.aut/de/images/1007_rechnen_sie_mit_wasserstoff_v110550_169419.pdf
- Freedonia; 2014 FCH GIA; Navigant; Hydrogen Council 2017; CertifHy
- <https://www.dvgw.de/medien/dvgw/leistungen/forschung/berichte/1510nitschke.pdf>
- <https://new.siemens.com/global/en/products/energy/renewable-energy/hydrogen-solutions.html>

Nuevas Estrategias para incrementar la Fijación de CO₂ en Bacterias Productoras de Bioplásticos (TRL 3-4)

Eduardo Díaz, Gonzalo Durante-Rodríguez, Natalia Hernández, Oliver Drzyzga, Auxiliadora Prieto

Dept. Biotecnología Microbiana y de Plantas, Centro Investigaciones Biológicas (CIB-CSIC),
c/ Ramiro Maeztu 9, 28040 Madrid, España.

ediaz@cib.csic.es



Doctor en Biología por la Univ. Complutense de Madrid (1991). Investigador post-doctoral en el National Center for Biotechnology-GBF (Braunschweig, Alemania) (1992-1995). Desde 1999, investigador del Centro de Investigaciones Biológicas (CIB) del CSIC, donde actualmente dirige el grupo de Microbiología Medioambiental. Autor de más de 100 publicaciones en revistas internacionales y 7 patentes sobre aspectos bioquímicos y genéticos de la biodegradación/bioconversión de compuestos contaminantes, y sus aplicaciones biotecnológicas. Ha dirigido 14 tesis doctorales, miembro del comité científico de numerosos congresos nacionales e internacionales, colaborador de la Agencia Estatal de Investigación, y socio fundador de la empresa biotecnológica Darwin Bioprospecting Excellence SL.

Como parte del proyecto europeo Engicoin (Engineered microbial factories for CO₂ exploitation in an integrated waste treatment platform) en el que estamos participando, uno de nuestros principales objetivos es desarrollar mediante biología sintética factorías microbianas más eficaces para la fijación del CO₂ presente en el biogás generado en procesos de fermentación anaeróbica de desechos orgánicos, utilizando H₂ y/o ácidos orgánicos volátiles producidos durante la fermentación como fuente de energía. En concreto, estamos investigando y mejorando la capacidad de algunos microorganismos, como es el caso de la bacteria *Cupriavidus necator* H16, para capturar y fijar CO₂ como fuente de carbono para el crecimiento y, principalmente, para la generación de productos de interés industrial. En este sentido, *C. necator* H16 se caracteriza por ser una bacteria modelo altamente especializada en la producción de polihidroxibutirato (PHB), un biopolímero plástico de gran relevancia e interés como posible sustituto de los plásticos no biodegradables derivados del petróleo y que causan numerosos problemas de contaminación medioambiental y de incremento de gases efecto invernadero tales como el CO₂.

La revalorización de los desechos orgánicos para la producción sostenible de plásticos biodegradables con la consiguiente reducción de emisiones de CO₂ es una estrategia que se enmarca dentro del concepto de economía circular. Nuestro grupo es miembro fundador de la Plataforma Temática SusPlast del CSIC que cuenta con la participación de 15 grupos de investigación procedentes de 8 institutos del CSIC de las áreas globales vida, materia y sociedad, distribuidos a lo largo del territorio nacional. Plantea un enfoque multidisciplinar para dar una respuesta innovadora a un gran reto de la sociedad actual generado por el uso masivo de los plásticos derivados del petróleo o polímeros sintéticos, producidos mediante procesos no sostenibles. SusPlast pretende contribuir a solucionar este reto mediante la integración de los recursos

científico-técnicos del CSIC en el desarrollo y producción de nuevos materiales plásticos, especialmente diseñados para su reciclaje óptimo mediante procedimientos mecánicos, químicos y biotecnológicos. También se van a abordar estrategias para la revalorización de los residuos plásticos en otros compuestos y materiales de alto valor añadido. SusPlast se ha iniciado dentro del entorno nacional del CSIC, y se ampliará a nivel internacional a partir de 2020, incluyendo a los principales actores clave (académicos e industriales) en la cadena de valor de los plásticos. Actualmente ya cuenta con la participación de 10 integrantes nacionales e internacionales del sector privado (grandes empresas, PYMES y centros tecnológicos).

En esta presentación se expondrán las nuevas estrategias utilizadas para incrementar la eficiencia de fijación de CO₂ en *C. necator*, y las líneas de trabajo actuales para la revalorización del CO₂ (y otros productos de la fermentación anaeróbica de residuos orgánicos) hacia la producción de bioplásticos.

Transforming CO₂ into Cyclic Carbonates using Lignocellulosic Waste as Catalyst: Experimental and Computational Approach (TRL 1)

**Anna M. Masdeu-Bultó¹, Mohamed S. El Ouahabi², Md B. Yeamin¹,
 Mar Reguero¹, Ali Aghmiz²**

¹ Department Physical and Inorganic Chemistry. University Rovira i Virgili. Marcel·lí Domingo, s/n, 43007 Tarragona, Spain.

² Département de Chimie, Faculté des Sciences, University Abdelmalek Essaadi, M'hannech II, B.P. 2121, 93030 Tétouan, Maroc.

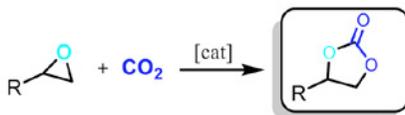
annamaria.masdeu@urv.cat



Anna M. Masdeu-Bultó, Titular Proffesor of Inorganic Chemistry at University Rovira i Virgili (Tarragona), focuses her research in developing catalysts for activation of small molecules, such as H₂, CO and CO₂ mainly using environmental low impact solvents. Recently, her team explores the potential of CO₂ as a solvent and as a C1 building block for the synthesis of organic carbonates.

Introduction

The world chemical industries are nowadays very much dependent on oil and gas, and there are concerns about their future availability. Valorization of carbon dioxide to high value chemicals and polymers is a fast emerging area [1,2]. Furthermore, the need of decreasing the greenhouse gas emissions in the atmosphere made the CO₂ transformation a promising research area. The main drawback is its thermodynamic stability and kinetic inertness. To overcome this problem the use of catalysts or highly reactive substrates is required. For example, epoxides react with CO₂ in the presence of a catalyst to form cyclic carbonates (Scheme 1) [3].



Scheme 1. Cycloaddition of CO₂ and epoxides

Cyclic carbonates are of a particular interest due to the wide range of applications of cyclic carbonates, e. g. as polar aprotic solvents, electrolytes in lithium-ion batteries, industrial lubricants, monomers for polymer synthesis and as useful intermediates for the preparation of a large variety of organic chemical products [3]. On the other hand, the cycloaddition of CO₂ to epoxides represents a greener and safer alternative to the conventional route of the synthesis of organic carbonates from diols and highly toxic phosgene [4].

Catalysts for CO₂ cycloaddition to epoxides include, among others, ammonium salts [5], metal organic complexes [6, 7] or hydrogen-bond donors [8]. Here we present the catalytic performance of some lignocellulosic biomass wastes in combination with nucleophiles in the conversion of CO₂ into cyclic carbonates. The mechanistic study with Density Functional Theory (DFT) provides a model for the catalytic process.

Results y discussion

Lignocellulosic wastes obtained from vegetal residues coming from olive bonds, corn, date seeds, grapes or wheat combined with tetrabutylammonium bromide (TBAB) are active catalysts for the cycloaddition of CO₂ to epoxides to obtain selectively organic cyclic carbonates in mild reaction conditions. Best conversions (72-86 %) were obtained in the cycloaddition of CO₂ to styrene oxide, propylene oxide and 1,2-epoxihexane using olive bonds/TBAB and corn leaf/TBAB catalytic systems at 95°C and 10 atm of CO₂ in 16h at low content of catalyst (6 % w/w) and TBAB (0.47 mol% respect the substrate). Supporting the nucleophile TBAB in silica gel, the catalytic system could be used twice before the conversion drop.

Analysis of the total lignin and holocellulose content of the samples point to the fact that both components are cooperatively involved in the catalysis. The mechanistic studies with Density Functional Theory (DFT) qualitatively describes the contribution of individual lignocellulosic components to the total experimental % substrate conversion into cyclic carbonate. The energy barriers obtained point to that although both are active catalysts separately, the contribution of the lignin part to the total catalytic activity may be more important than the contribution of the cellulose. Thus, the energy barrier obtained for the cellulose model (11.89 Kcal/mol) is higher than the one obtained with the lignin model (Figure 1, 9.94 Kcal/mol).

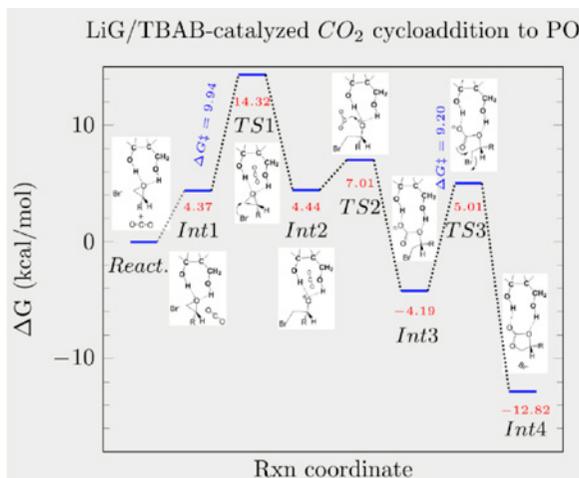


Figure 1. Potential energy surface profiles of the catalyzed cycloaddition of CO₂ to propylene oxide to form propylene carbonate in presence of lignin model/TBAB as catalyst.

Conclusions

Lignocellulosic wastes obtained from vegetal residues can enhance the catalytic activity of tetrabutyl ammonium salts in the synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and terminal epoxides.

References

- [1] R. Rajagupal, Sustainable Value Creation in the Fine and Speciality Chemicals Industry, John Wiley & Sons Ltd., 2014.
- [2] M. Alves, B. Grignard, R. Mareau, C. Jerome, T. Tassaing, and C. Detrembleur, *Catal. Sci. Technol.*, 2017, 7, 2651.
- [3] M. North, Synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides, in: S. L. Suib (Ed.), *New and Future Developments in Catalysis: Activation of CO₂*, Elsevier, London, 2013, pp 379-413.
- [4] J. W. Comerford, I. D. V. Ingram, M. North, X. Wu, *Green Chem.*, 2015, 17, 1966-1987.
- [5] V. Caló, A. Nacci, A. Monopoli, A. Fanizzi, *Org. Lett.* 2002, 4, 2561-2563.
- [6] J. Meléndez, M. North, R. Pasquale, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007, 3323-3326; A. Decortes, A. M. Castilla, A. W. Kleij, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 9822-9837.
- [7] L. Cuesta-Aluja, J. Castilla and A. M. Masdeu-Bultó, *Dalton Trans.*, 2016, 45, 14658; L. Cuesta-Aluja, A. Campos-Carrasco, J. Castilla, M. Reguero, A. M. Masdeu-Bultó, A. Aghmiz, *J. CO₂ Utilization* 2016, 14, 10; L. Cuesta-Aluja, M. Djoufak, A. Aghmiz, R. Rivas, L. Christ, A. M. Masdeu-Bultó, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 381 (2014) 161-170; S. Iksi, A. Aghmiz, R. Rivas, M. D. González, L. Cuesta-Aluja, J. Castilla, A. Orejón, F. El Guemmout, A. M. Masdeu-Bultó, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, 383-384, 143-152.
- [8] K. R. Roshan, A. C. Kathalikkattil, J. Tharun, D. W. Kim, Y. S. Won, D. W. Park; *Dalton Trans.*, 2014, 43, 2023; S. Sopena, G. Fiorani, C. Martín, A. W. Kleij; *ChemSusChem.*, 2015, 8, 3248; L. Martínez-Rodríguez, J. O. Garmilla, A. W. Kleij; *ChemSusChem.*, 2016, 9, 749; L. Ruiz, A. Aghmiz, A. M. Masdeu-Bultó, G. Lligadas, J. C. Ronda, M. Galià, *V. Cádiz, Polymer*, 124 (2017) 226-234.

Proyecto CO₂Fokus: Síntesis Directa de DME a partir de CO₂ (TRL 3)

Susana Pérez Gil, Soraya Prieto Fernández, Eduardo José García Suarez

Fundación TECNALIA Research & Innovation, c/ Leonardo Da Vinci 11, Miñano, España.

susana.perez@tecnalia.com



Susana Pérez Gil licenciada en Química y máster en Ingeniería de Procesos Químicos y Desarrollo Sostenible por la Universidad del País Vasco (UPV/EHU). Con 20 años de experiencia en el desarrollo de procesos para el tratamiento de gases y sólidos, actualmente trabaja en el estudio y aplicación de reactores para la intensificación de procesos y tecnologías Power-to-X.

Introducción

CO₂Fokus es un proyecto europeo (GA n° 838061) cuyo objetivo es la producción de dimetiléter (DME) a partir del uso directo de CO₂ mediante el desarrollo de dos procesos: electroquímico y termoquímico.

El DME no es una molécula ni tóxica ni carcinogénica y no es un gas de efecto invernadero, y sus propiedades químicas y físicas son similares al gas licuado del petróleo (GLP), por lo que los sistemas y normas para el almacenamiento y transporte del GLP se pueden utilizar de igual forma para el DME [1]. Por otro lado, la eficiencia térmica del DME es similar al combustible diésel tradicional, por lo que puede ser una alternativa real para su sustitución, requiriendo únicamente pequeñas modificaciones en los motores para su uso. Además, el DME tiene numerosas ventajas medioambientales, siendo la principal la menor emisión de partículas, NO_x, CO y SO_x [2], por lo que, en las últimas décadas, está recibiendo cada vez más atención como combustible alternativo y ecológico, y como potencial portador de hidrógeno para aplicaciones de pilas de combustible [3].

El DME es un importante producto químico intermedio para la producción de compuestos de uso generalizado, como el sulfato de dietilo, el acetato de metilo y las olefinas ligeras [4]. En la actualidad, el DME se utiliza principalmente como propelente de aerosol en recipientes spray, reemplazando a los compuestos clorofluorocarbonados (CFC).

La síntesis convencional de obtención del DME se lleva a cabo en dos etapas: en la primera se forma metanol a partir de gas de síntesis para, a continuación, deshidratar el metanol a DME. Estos procesos presentan un alto gasto energético, ya que requieren la utilización de altas temperaturas y presiones.

Resultados y discusión

Para mejorar el rendimiento del proceso de obtención de DME, el proyecto CO₂Fokus estudiará la hidrogenación directa de CO₂ mediante la síntesis:



Esta síntesis se va a llevar a cabo mediante dos procesos, uno electroquímico y otro termoquímico, así como una evaluación de la sostenibilidad medioambiental y técnico-económica de ambos. Entre los desarrollos a realizar en cada uno de los procesos se encuentran los siguientes:

- Proceso termoquímico:
 - Catalizadores específicos soportados en nanotubos de carbono
 - Reactor específico para la intensificación del proceso: reactor de micanales
 - Planta piloto para la producción termoquímica de DME
- Proceso electroquímico:
 - Electrolizador SOEC para la co- electrolisis de CO₂ y H₂O en DME
 - Utilización del electrolizador como celda de combustible para demostrar el uso del DME como fuente de H₂
 - Planta piloto para la producción electroquímica de DME

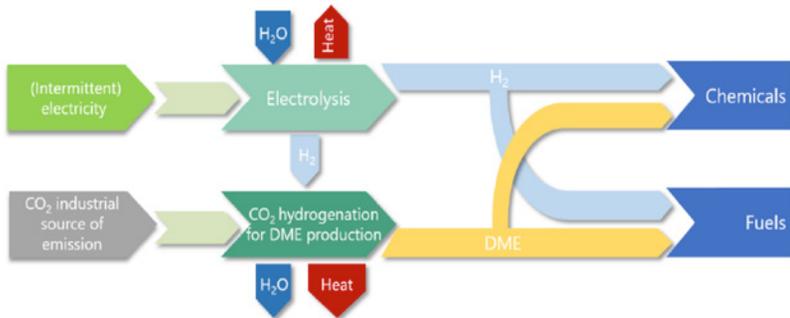


Figura 1. Diagrama de flujo del proyecto CO₂Fokus.

Con el desarrollo de estas tecnologías se pretende mejorar el rendimiento del proceso un 25% y reducir las emisiones de CO₂ un 20-30% en comparación con los procesos convencionales de producción de DME.

Conclusiones

El proyecto CO₂Fokus tiene como objetivo avanzar hacia el uso eficiente de CO₂ como materia prima y facilitar el desarrollo comercial de los sistemas de utilización de CO₂ para la producción directa de DME. Tanto los innovadores reactores de multicanal como el electrolizador SOEC utilizado, tienen el potencial de favorecer la producción limpia y eficiente de DME, lo que impactará positivamente en la sociedad y el medio ambiente.

Referencias

- [1] T. Ogawa, N. Inoue, T. Shikada, Y. Ohno, Direct Dimethyl Ether Synthesis, Journal Natural Gas Chemistry, 2003, 12, 219.
- [2] Z. Li, J. Martinez-Triguero, J. Yu, A. Corma, Journal of Catalysis, 2015, 329, 379.
- [3] C. Arcoumanis, C. Bae, R. Crookes, E. Kinoshita, The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review. Fuel, 2008, 87, 1014.
- [4] C. Cheng, H. Zhang, W. Ying, D. Fang, Korean Journal Chemical Engineering, 2011, 28, 1511.

Agradecimientos

El proyecto CO₂Fokus es un proyecto financiado por la Comisión Europea (GA n° 838061) dentro de la convocatoria H2020-LC-SC3-2018-NZE-CC: Conversion of captured CO₂ (RIA).

CO₂ como Materia Prima para Poliuretanos (TRL 4)

Elena Orgilés Calpena

INESCOP. Instituto Tecnológico del Calzado. c/ Alemania 102, 03600 Elda (Alicante) España.

eorgiles@inescop.es



Doctora en Ciencia de Materiales. Subdirectora de Materiales y Tecnologías de INESCOP, Instituto Tecnológico del Calzado, cuya especialización incluye síntesis de polímeros, adhesivos y materiales avanzados, nanotecnología, sostenibilidad y economía circular. Participa activamente en proyectos europeos y nacionales. Autora de más de 80 artículos científico-técnicos y contribuciones a congresos.

Introducción

Al dióxido de carbono se le conoce como uno de los causantes del efecto invernadero y del cambio climático; sin embargo, el CO₂ también puede ser una materia prima para usos industriales y sostenibles. En este sentido, INESCOP ha desarrollado una nueva generación de materiales basados en CO₂ como materia prima. Se trata de poliuretanos que representan una alternativa sostenible para su aplicación en la industria del calzado, con beneficios técnicos, económicos y medioambientales.



Resultados y discusión

Debido a su gran versatilidad, el poliuretano es uno de los polímeros más producidos y consumidos a escala mundial, totalmente dependiente de combustibles fósiles hasta hoy. Concretamente, en el sector calzado se utiliza como adhesivo, elastómero, recubrimiento, plantilla, etc. Los poliuretanos se obtienen mediante la reacción química de un poliol con un isocianato. En este sentido, se han obtenido con éxito adhesivos y elastómeros de poliuretano, ambos procedentes de CO₂, comparándose con los convencionales, procedentes de petróleo.

Una vez obtenidos los materiales a partir de CO₂ y tras la caracterización de sus propiedades adhesivas y mecánicas, los resultados muestran que cumplen satisfactoriamente con los requisitos de calidad exigidos para calzado. Además, esta nueva generación de materiales muestra propiedades mejoradas respecto a los que provienen de petróleo:

- Ventajas técnicas: Los poliuretanos obtenidos presentan una mayor resistencia a la hidrólisis, a la degradación por radiación ultravioleta, a la degradación en atmósfera oxidante y a disolventes respecto a los poliuretanos convencionales.
- Ventajas medioambientales: el uso de CO₂ como materia prima reduce la dependencia de los combustibles fósiles, disminuye el impacto medioambiental y reduce la huella de carbono, contribuyendo así al desarrollo sostenible.

Conclusiones

Se han obtenido con éxito adhesivos y elastómeros de poliuretano basados en CO₂ como materia prima y se caracterizaron con el fin de analizar su viabilidad para el sector del calzado, con resultados satisfactorios.

Referencias

- [1] L. F. Vega y col. "Usos del CO₂: un camino hacia la sostenibilidad". 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, Jr. Andreatta, A.I. Moncada. 2010.
- [3] III FORUM SCICC. Sustainable Chemistry Innovative and Competitive Companies. Tarragona. 28-29 Mayo 2014.
- [4] 3rd Conference on Carbon Dioxide as Feedstock for Chemistry and Polymers. Haus der Technik, Essen, Alemania. 2-3 Diciembre 2014.
- [5] Sustainable Polyurethanes Conference. Amsterdam, 7-8 mayo 2013.
- [6] Green Polymer Chemistry. International conference on manufacturing conventional plastics from sustainable sources. Cologne, Alemania 19-21 Marzo 2013.
- [7] "CO₂ as a polyol intermediate –the dream becomes a reality". PU Magazine, vol 10, nº4. Aug-Sep 2013.
- [8] E. Orgilés-Calpena, F Arán-Aís, A.M. Torró-Palau and C. Orgilés-Barceló. Novel polyurethane reactive hot-melt adhesives based on polycarbonate polyols derived from CO₂ for the footwear industry. Int J Adhesion Adhesives 70, 218–224 (2016).
- [9] E. Orgilés-Calpena, F Arán-Aís, A.M. Torró-Palau and C. Orgilés-Barceló, New adhesive technologies in the footwear industry, in Handbook of Adhesive Technology, Third Edition, A. Pizzi and K.L. Mittal (Eds.) pp. 603–618, CRC Press, Boca Raton, FL (2018).
- [10] 11th Carbon Dioxide Utilisation Summit. Manchester, 24-27 Septiembre 2018.

BIORECO2VER: Nuevas Rutas Biológicas para la Conversión de CO₂ en Químicos (TRL 3-5)

López-Abelairas, M., Cabeza Sánchez, A.

IDENER, Earle Ovington 24 - Nave 8, 41300 Sevilla, España.

maria.lopez@idener.es



María López realizó su tesis doctoral en la Universidad de Santiago de Compostela en el campo de la producción de combustibles, químicos y biopolímeros a partir de biomasa. Posteriormente, llevó a cabo su postdoctorado en IFP Energies Nouvelles (Lyon, Francia) donde trabajó en el modelado de los procesos de conversión de biomasa. Se unió a IDENER en 2015 como investigadora. Actualmente, es encargada del área de biotecnología. Desde su llegada a la empresa, ha participado en 7 proyectos europeos y ha coordinado uno de ellos. Es autora de 17 artículos en revistas indexadas y de una patente.

Introducción

Las emisiones de gases de efecto invernadero, como el CO₂, pueden causar una subida media de 4°C en la temperatura mundial en 2100. Estas emisiones suelen estar fuertemente ligadas a la producción de químicos y materiales a parte de recursos fósiles. Como no es posible la eliminación de la síntesis de químicos y materiales, las metas fijadas para la reducción del cambio climático fuerzan a la industria a la aplicación de rutas de síntesis neutrales de cara a las emisiones de CO₂. BIORECO2VER es un proyecto desarrollado en el marco del programa europeo H2020 con la finalidad de desarrollar nuevas rutas para la valorización de corrientes ricas en CO₂ en productos químicos, en este caso, lactato e isobuteno. 12 entidades de 9 países, incluyendo centros de investigación y empresas, trabajan conjuntamente en el proyecto, optimizando cada una de las etapas de desarrollo con el fin de obtener un proceso atractivo para su implementación en la escala industrial.

Resultados y discusión

En BIORECO2VER, corrientes gaseosas de dos industrias son utilizadas como entradas al proceso: la industria cementera y la industria petroquímica. Estas emisiones presentan distintos porcentajes de CO₂ y características, lo que supone retos específicos para su posterior procesado. En caso de ser necesario de acuerdo con las características de la corriente de entrada, se aplica una etapa de preconcentración de CO₂ mediante un novedoso proceso de captura utilizando una combinación de enzimas y solventes iónicos, como alternativa a los procesos convencionales con aminas. Una vez concentrado, el CO₂ se introduce en la etapa de conversión. Para dicha conversión, 3 diferentes cepas bacterianas han sido creadas. Las cepas han sido sometidas a procesos de ingeniería metabólica para la producción de lactato o isobuteno usando CO₂ como fuente de carbono. Las cepas desarrolladas son usadas dentro de un sistema bioelectroquímico (BES) o de un fermentador a alta presión, para la facilitar la transferencia de gas a la fase líquida. Una vez se produce la síntesis de los productos, estos son separados del medio a través de la aplicación de una serie de etapas de separación para alcanzar los requerimientos de pureza y concentración necesarios para su uso como fuente de nuevos químicos o materiales o para su aplicación. En la Figura 1, se muestra el esquema del proceso:

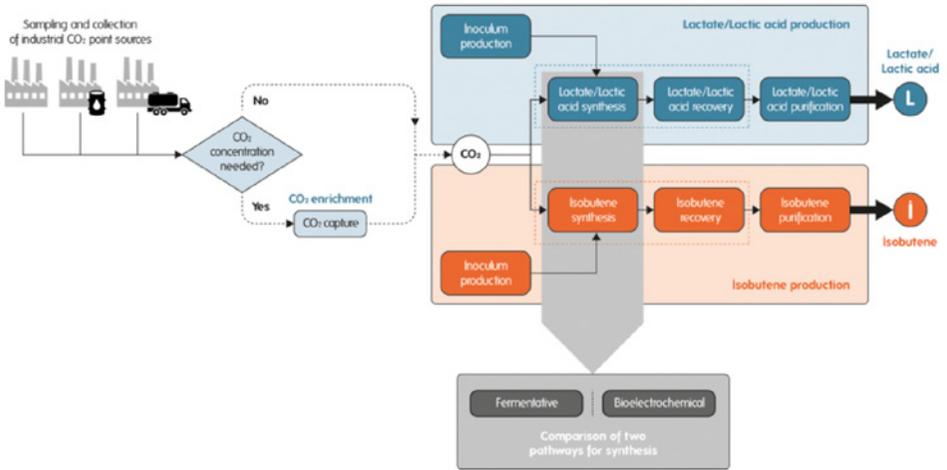


Figura 1. Esquema del proceso BIORECO2VER

Actualmente, el proyecto se encuentra finalizando su primera etapa de desarrollo, con el desarrollo y optimización del sistema de captura de CO₂ y con el desarrollo inicial de las cepas, previo a su optimización. El proceso de captura ha mostrado prestaciones similares a las mostradas por los procesos convencionales con aminas. Por otra parte, las cepas desarrolladas han mostrado la capacidad de producir los químicos objetivo. Un modelo inicial del proceso ha sido desarrollado con buenos resultados de cara a la simulación de los datos experimentales disponibles hasta el momento. Este modelo será perfeccionado con los nuevos datos disponibles y con las restricciones asociadas al escalado.

Conclusiones

Por el momento, el proyecto aún se encuentra en su fase inicial de desarrollo. Sin embargo, el proceso de captura desarrollado ha mostrado buenos resultados para la concentración de CO₂ con unas condiciones similares a las de los procesos de captura convencionales, pero con un menor impacto. El desarrollo de las cepas bacterianas continuará durante los próximos meses para el incremento de la síntesis de los productos.

Agradecimientos



This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No. 760431.

The sole responsibility for the content of this dissemination and. Communication activity lies with the authors. It does not necessarily reflect the opinion of the European Union (EU) Horizon 2020. The EU is not responsible for any use that may be made of the information contained therein.

A-LEAF: Un Proyecto Europeo de Fotosíntesis Artificial (TRL 2-4)

José Ramón Galán-Mascarós

Instituto Catalán de Investigación Química (ICIQ), Av. Països Catalans, 16, 43007 Tarragona, España.
ICREA, Av. Lluís Companys, 16, 08010 Barcelona, España.

jrgalan@iciq.es



JR Galán-Mascarós es doctor en Ciencias Químicas por la Universidad de Valencia. Tras una estancia postdoctoral en Texas A&M University (1999-2001), se reincorporó a la Universidad de Valencia como investigador Ramón y Cajal en 2002. Desde 2010 es profesor de investigación ICREA en el Instituto Catalán de Investigación Química (ICIQ) en Tarragona. Actualmente, es el coordinador del proyecto europeo H2020 A-LEAF (2017-2020), una de las mayores apuestas a nivel internacional por el desarrollo de combustibles solares.



a-leaf

Nuestro proyecto A-LEAF (www.a-leaf.eu), financiado por el programa FET (Future and Emerging Technologies) de la Unión Europea (H2020) tiene por objetivo el desarrollo de un dispositivo capaz de producir combustibles y/o compuestos químicos de valor añadido a partir de dióxido de carbono, agua, y la luz del sol, mediante un proceso sostenible y respetuoso con el medio ambiente. Para resolver con éxito este gran desafío, el proyecto A-LEAF reúne a un amplio consorcio multidisciplinar, contando con doce centros de investigación de ocho países europeos, y la participación de Covestro como colaborador industrial. Los grupos de investigación aportan soluciones en física de estado sólido para capturar la luz solar; ciencia de

superficies y catálisis para utilizar esta energía en la oxidación de agua, produciendo oxígeno, y extrayendo protones y electrones; electroquímica para utilizar estos equivalentes en la reducción de dióxido de carbono y su transformación en un compuesto químico útil con valor añadido; e ingeniería de sistemas para ensamblar todos estos componentes en un dispositivo viable, capaz de llevar a cabo todo el proceso minimizando costes. Este último punto es muy importante en nuestro proyecto, no sólo pretendemos resolver un problema científico, intentamos que nuestros resultados tengan interés tecnológico e industrial: por ello nos hemos impuesto una serie de limitaciones en el diseño y fabricación de nuestro dispositivo: utilizaremos exclusivamente materiales abundantes en la naturaleza, baratos y no críticos; y los procesaremos mediante métodos escalables y ampliamente aceptados por la industria manufacturera. Nuestra filosofía radica en este principio: sólo una estrategia científica que cuenta desde el inicio con las exigencias de un futuro desarrollo industrial puede tener una oportunidad de éxito en el mercado futuro de la energía, haciendo posible el impacto medioambiental y social que se desea para los nuevos vectores energéticos verdes.



Figura 1. Esquema del funcionamiento de una hoja artificial

En esta ponencia describiremos en detalle el estado actual y los últimos avances en fotosíntesis artificial, así como los desafíos que de momento impiden su desarrollo tecnológico y su aplicación industrial. También abordaremos la solución que propone A-LEAF, los principios de nuestra estrategia, el estado actual de nuestro proyecto, y las perspectivas de futuro que proponemos como soluciones viables.

Nuevos Desafíos en la Producción de Combustibles Solares por Fotosíntesis Artificial (TRL 1-5)

Víctor A. de la Peña O'Shea

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

victor.delapena@imdea.org



Víctor A. de la Peña es el Jefe de la Unidad de Procesos fotoactivados del Instituto IMDEA Energía donde se centra en desarrollo y caracterización, tanto teórica como experimental, de nuevos materiales multifuncionales aplicados en reacciones de interés energético como: la producción de combustibles sostenibles, almacenamiento de energía y fotosíntesis artificial. Se licenció CC. Químicas en la Universidad UAM donde obtuvo el grado en Química-Física. Realizó sus tesis doctoral, becado por la Fundación REPSOL en el ICP-CSIC.

Es co-autor de más de 95 publicaciones, 3 capítulos de libro, 3 patentes y más de 100 comunicaciones a congresos. Durante los últimos años ha participado activamente en 20 proyectos de investigación, entre los cuales destacan: una ERC-CoG, la CSA-FETFLAG H2020 "SUNRISE" y un Proyecto de la Fundación Ramón Areces. Es coordinador de la red Española de Combustibles solares (FOTOFUEL) y líder del grupo de Usos del CO₂ la PTECO2.

Introducción

Uno de los procesos de valorización de mayor interés desde el punto de vista del impacto medioambiental es el de la fotosíntesis artificial, que supone no sólo un camino para la reducción y reutilización de las emisiones de CO₂, sino también una forma de almacenamiento de la energía solar mediante la obtención de los llamados combustibles solares. Este proceso supone un reto tecnológico debido a su complejidad y a la estabilidad de la molécula de CO₂ [1].

En estos procesos, el fotocatalizador juega un papel fundamental ya que desempeña varias funciones clave, tales como la absorción de la luz y la generación de pares electrón-hueco, permitiendo la separación y la migración de las cargas generadas a los centros activos superficiales, donde tienen lugar las reacciones de activación y conversión. La fotorreducción de CO₂ es una reacción muy compleja que implica el acoplamiento de varios procesos multielectrónicos que tienen lugar en escalas de tiempo diferentes y dan lugar fundamentalmente a la formación de moléculas con diferente grado de reducción, que van desde el ácido fórmico hasta el metano en función de la naturaleza del fotocatalizador [2-3].

En este sentido, se han desarrollado diferentes alternativas que permiten incrementar la cantidad de luz aprovechada y controlar los procesos multielectrónicos que tienen lugar a continuación. Entre estas estrategias destacan: 1) el dopaje con elementos metálicos y no metálicos; 2) El uso de sensibilizadores; 3) El uso de estrategias de ingeniería de band-gap para tener un control de las bandas de conducción y valencia para

adecuarlas a la reacción deseada; 4) el uso de co-catalizadores de tipo óxido y/o metal; y más recientemente los materiales híbridos, como pueden ser 5) las heterouniones de semiconductores órgano-inorgánicas o 6) los polímeros de coordinación como los MOFs.

Resultados y discusión

El presente trabajo presenta la comparación de diferentes materiales híbridos, principalmente basados en la combinación de óxidos inorgánicos semiconductores (OIS) y polímeros conjugados porosos (PCP). Dichos polímeros fueron sintetizados a través de una reacción de acoplamiento de Sonogashira y posteriormente se combinaron con OIS usando diferentes en proporciones de 1 a 15 % en peso de PCP [4].

En primer lugar se evaluó la actividad y estabilidad de los materiales híbridos en la producción de H₂ en presencia de metanol como agente de sacrificio. Tanto el polímero, como el fotocatalizador híbrido muestran una mayor producción de H₂ que en el caso de TiO₂. Obteniéndose el mejor rendimiento en el caso del sistema IEP-1 @T-10 con producciones muy elevadas y una estabilidad superior a las 70h. La actividad de los fotocatalizadores híbridos es considerablemente mayor que la suma de los componentes individuales que confirman la existencia de un efecto sinérgico.

Los materiales híbridos también muestran una mejora dramática de la reactividad en la fotorreducción de CO₂, observándose una mejora en la producción de todos los productos. La variación de la proporción de polímero revela que, al igual que en la producción de H₂, también se obtiene un máximo de eficiencia con IEP-1 @T-10. Los materiales híbridos también muestran un gran cambio en la selectividad, mejorando la producción relativa de CH₄ en comparación con la de CO y promoviendo la selectividad a H₂.

Para comprender este comportamiento sinérgico del material híbrido, es necesario comprender los procesos de separación, transporte y transferencia de carga provocados por la acción de la luz durante la reacción. Por ello, es necesaria una caracterización profunda de los fotocatalizadores optoelectrónicos y operativos en diferentes escalas de tiempo. La estructura de la banda electrónica de polímero conductor y TiO₂ se determinó mediante la combinación de técnicas teóricas, electroquímicas, ópticas y de superficie. El diagrama de Mott-Schottky revela una conductividad de tipo p para IEP-1 mientras que TiO₂ es un tipo n. Las mediciones de absorción transitoria muestran cambios en la dinámica de transferencia de carga de TiO₂, polímeros y materiales híbridos. Los experimentos en presencia de donantes y aceptadores de electrones muestran también cambios asociados a los procesos de dinámica de cargas.

Conclusiones

Estos nuevos materiales híbridos actúan como fotocatalizadores en la producción de combustibles solares, tanto en producción de H₂ como en la fotorreducción de CO₂. En el caso del primer proceso los híbridos producen un aumento en la producción de hidrógeno, mientras que en la fotorreducción de CO₂ dan lugar a un aumento en el rendimiento de la reacción con un cambio en la selectividad a productos de mayor demanda electrónica con respecto al TiO₂. Todos los resultados indican que el polímero podría actuar como transportador de carga, originando una disminución en la recombinación electrón-hueco.

Referencias

- [1] de la Peña O'Shea V. A, Serrano D. P, Coronado J. M, "Current challenges of CO₂ photocatalytic reduction over semiconductors using sunlight", in From Molecules to Materials-Pathway to Artificial Photosynthesis, Ed. E. Rozhkova, K. Ariga (Eds), Springer, London (2015).S. Xie, Q. Zhang, G. Liu, Y. Wang, Chem. Commun. 52 (2015) 35-59.
- [2] Collado, L.; Reynal, A.; Fresno, F.; Barawi, M.; Escudero, C.; Perez-Dieste, V.; Coronado, J. M.; Serrano, D. P.; Durrant, J. R.; de la Peña O'Shea, V. A. Nat. Commun. 9 (2018) 4986.
- [3] Fresno, F.; Villar-García, I. J.; Collado, L.; Alfonso-González, E.; Reñones, P.; Barawi, M.; de la Peña O'Shea, V. A. J. Phys. Chem. Lett. 2018, 9, 7192-7204.
- [4] García, A.; García, C.; Reñones, P.; Fresno, F.; Liras, M.; de la Peña-O'Shea, V.A. Polímeros conjugados porosos, materiales que los comprenden, método de preparación y uso de los mismos. ES2684052A1.

Metanación fotocatalítica del CO₂ (TRL 4)

Hermenegildo García

Instituto Universitario de Tecnología Química (CSIC-UPV), Camino de Vera, s/n, 46022 Valencia, España.

hgarcia@qim.upv.es



Catedrático de Química Orgánica he venido trabajando en el campo de la catálisis heterogénea y Química Verde empleando zeolitas y materiales porosos. Una de las líneas de investigación ha ido encaminada al empleo de grafeno como (foto-/electro-)catalizadores reemplazando metales nobles o críticos, intentando determinar la naturaleza de los centros activos en grafeno que equivalen a los metales.

Introducción

Gran parte de las reacciones del CO₂ son desfavorables desde el punto de vista termodinámico. Entre las pocas reacciones exotérmicas del CO₂ la reacción con hidrógeno es la más importante pudiendo dar lugar a una serie de productos que incluyen CO, ácido fórmico y formiatos, metanol y metano entre otras. El origen del hidrógeno requerido en esta reacción puede ser el agua aprovechando el exceso de energía eléctrica o puede ser directamente el Sol mediante termólisis y fotocatalisis entre otros procesos.

Aunque la reacción de metanación se puede llevar a cabo catalíticamente, debido a factores cinéticos, el proceso requiere de temperaturas elevadas a fin de conseguir velocidades espaciales suficientes.

Una alternativa a la reacción térmica que ha sido recientemente descrita es la conversión fotocatalítica del CO₂ con hidrógeno. Este proceso se lleva a cabo a temperaturas inferiores a las que se requieren en la reacción catalítica, pudiéndose emplear directamente la luz solar para promover el proceso. El objetivo es desarrollar fotocatalizadores activos y estables y llevar a cabo la reacción fotocatalítica en continuo, demostrando que puede competir con el proceso térmico. Otro objetivo a más largo plazo es el control del producto de la reacción.

Resultados y discusión

La presentación describe una serie de materiales que actúan como fotocatalizadores en la reacción de metanación fotocatalítica del CO₂. Entre ellos, uno de los que ha demostrado más actividad es el constituido por nanopartículas de óxido cuproso sobre grafeno con defectos [1]. El proceso de preparación del material se indica en la Figura 1.

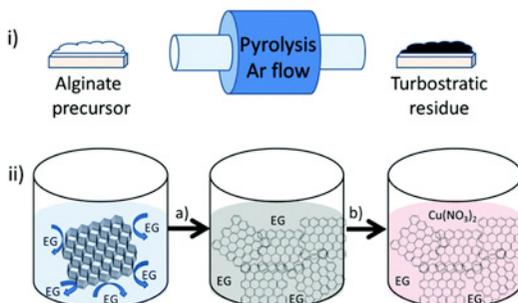


Figura 1. Preparación del fotocatalizador Cu₂O/G. (i) Pirolysis del alginato precursor y (ii) dispersión del residuo carbonoso en etilenglicol (EG) por tratamiento con ultrasonidos a 700 W durante 1 h (a) y adición posterior de Cu(NO₃)₂ (b) seguido de reducción a 120 °C durante 24 h.

Este material exhibe actividad fotocatalítica en la metanación de CO₂ con completa selectividad, aumentado la actividad con la temperatura de reacción en el rango entre 150 y 250 °C (Figura 2). Experimentos usando como sustrato ¹³C¹⁸O₂ marcado isotópicamente, midiendo los productos por espectrometría de masas muestra claramente que más del 88 % del metano formado corresponde a ¹³CH₄, junto con H₂¹⁸O marcada como producto, probando de esta manera el origen del CH₄. Iluminando con luz solar simulada se alcanzó una productividad superior a 1 mmol·g⁻¹·h⁻¹ a temperatura de 250 °C. A esta temperatura la reacción en la oscuridad no da lugar a la formación observable de ningún producto. La Figura 2 muestra el perfil temporal de evolución de CH₄.

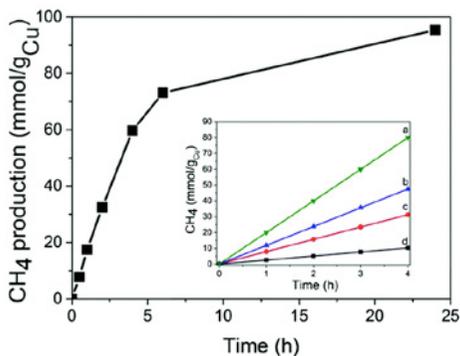


Figura 2. Perfil temporal de formación de CH₄ (mmol gCu⁻¹) a 250 °C. El recuadro insertado muestra la producción de CH₄ (mmol gCu⁻¹) a diferentes temperaturas por exposición a la luz de una lámpara de Xenon de 300 W (a: 250 °C, b: 225 °C, c: 200 °C y d: 150 °C). Condiciones de reacción: contenido de Cu de 0,56 mg, P_{H₂} = 1.05 bar, P_{CO₂} = 0.25 bar.

Estudios mecanísticos indican que la temperatura de reacción influye probablemente evitando la desactivación causada por el H₂O que se genera en la reacción. Además el proceso fotoquímico implica probablemente la generación de un estado de separación de cargas electrones y huecos en el semiconductor.

La presentación también compara la actividad del Cu₂O/grafeno con la de otros fotocatalizadores para la misma reacción.

Referencias

[1] Mateo, D.; Albero, J.; García, H., Photoassisted methanation using Cu₂O nanoparticles supported on graphene as a photocatalyst. Energy & Environmental Science 2017, 10 (11), 2392-24

Estudio de Alternativas Tecnológicas para Mejora de la Hidrogenación Catalítica de CO₂ a Vectores Energéticos (TRL 2-5)

Esperanza Ruiz, José María Sánchez

Unidad de Valorización Termoquímica Sostenible, CIEMAT, Avda. Complutense 40, 28040 Madrid, España.

esperanza.ruiz@ciemat.es



Esperanza Ruiz. Investigador Científico adscrito a la Unidad de Valorización Termoquímica Sostenible del CIEMAT. Durante sus más de 20 años de experiencia ha desarrollado materiales y procesos de tratamiento de gases y captura e hidrogenación de CO₂. Ha participado en más de 30 proyectos de I+D+i. Autora de más de 20 artículos en revistas y de más de 70 contribuciones a congresos.

Introducción

Uno de los principales retos para el avance de la hidrogenación de CO₂ a vectores energéticos combustibles (CH₄, CH₃OH, DME, etc.) es aumentar la eficiencia energética del proceso [1] y reducir los costes (CAPEX y OPEX) asociados al mismo. La tendencia es a maximizar el rendimiento al producto deseado con un aporte mínimo de energía.

En general, estas reacciones están favorecidas a alta presión (elevado consumo energético de compresión) y bajas temperaturas (exotérmicas) y son procesos lentos, lo que implica el uso de elevados tiempos de residencia en el reactor (gran volumen de reactor) o elevadas razones de reciclo de la alimentación (alto consumo energético de bombeo). Por otro lado, en la hidrogenación catalítica convencional de CO₂, el agua generada en la reacción inhibe la formación del hidrocarburo producto y puede desactivar el catalizador (desactivación hidro-térmica).

La hidrogenación catalítica de CO₂ mejorada por vía electroquímica se contempla como una tecnología innovadora para dar respuesta a estos retos. De hecho, la aplicación de pequeñas corrientes o potenciales eléctricos entre un catalizador metálico depositado en un electrolito sólido conductor de iones (K⁺, O₂, etc.), resulta en el movimiento de las especies iónicas promotoras hacia o desde la superficie del catalizador, dando lugar a una modificación de la quimisorción relativa entre reactivos, que permite aumentar la actividad catalítica, selectividad hacia el producto deseado y tolerancia a venenos del catalizador, así como ampliar el tiempo de vida del catalizador por regeneración electroquímica in situ [2-4]. Ciertas configuraciones de reactor de doble cámara (membrana conductora protónica) permitirían, además, combinar la producción de hidrógeno in-situ vía electrólisis de agua (u otra reacción productora de H⁺) e hidrogenación de CO₂ en la misma unidad, permitiendo el almacenamiento de energía renovable en forma de vectores energéticos.

En efecto, la integración de la electrólisis de H₂O y CO₂ (endotérmica y favorecida a altas temperaturas) y las reacciones de síntesis vía hidrogenación de CO₂ (exotérmicas y favorecidas a baja temperatura), en una

sola unidad puede potencialmente reducir la inversión (equipo compacto) y aumentar la eficiencia energética del sistema combinado (vía integración adecuada del calor). Esto implica desarrollar materiales capaces de operar a temperaturas intermedias compatibles con la síntesis de los diferentes vectores energéticos [5] o configuraciones que permitan la existencia de un gradiente de temperaturas en el reactor [6].

Existen otras alternativas innovadoras, tales como la utilización de catalizadores y reactores multifuncionales que combinan etapas de reacción in-situ, separación e intercambio de calor, que permitirían superar los problemas que afectan a los reactores catalíticos convencionales (lecho fijo), tales como las limitaciones a la transferencia de materia/calor y la elevada pérdida de carga.

Tanto los reactores catalíticos de membrana, como los reactores catalíticos mejorados por adsorción permiten aumentar la eficiencia y reducir el coste del proceso desplazando el equilibrio de la reacción mediante la eliminación de agua in-situ, incrementando la conversión por paso hasta en un 50 % en relación a los sistemas catalíticos convencionales. Esto permite aumentar la producción de combustible, reduciendo el consumo de reactivos y evitando emplear elevadas relaciones de reciclo de la alimentación, la operación del catalizador a menores presiones y temperaturas más altas, resultando en una disminución del tiempo de residencia y del tamaño del reactor, al tiempo que hace posible la prevención de la inhibición por agua y desactivación hidrotérmica del catalizador [7,8].

Otra alternativa en esta línea, es el empleo de materiales híbridos (adsorbente y catalizador) o bi-funcionales que permiten llevar a cabo la adsorción-reactiva cíclica para captura de CO₂ e hidrogenación del CO₂ capturado (exotérmica), acoplada con la etapa de desorción de CO₂ (endotérmica) utilizando hidrógeno renovable, en un reactor isotermo sencillo operando a presión atmosférica, mejorando de esta forma la eficiencia energética del proceso [9].

Resultados y discusión

Este trabajo resume estudios recientes sobre hidrogenación de CO₂ a vectores energéticos combustibles mejorada electroquímicamente en reactores de membrana de electrolito sólido conductor de iones, tanto de cámara sencilla, como de cámara doble. Estos estudios se han llevado a cabo a presión atmosférica y utilizando composiciones gaseosas representativas de corrientes concentradas a la salida de sistemas de captura de CO₂ y configuraciones de reacción fácilmente escalables, como una aproximación a la posible aplicación práctica de la tecnología.

Este trabajo presenta también estudios recientes de hidrogenación catalítica de CO₂ a combustibles (CH₃OH, DME, etc.) tanto convencional (como referencia), como mejorada por adsorción de agua, utilizando un catalizador de Cu sólo y en combinación con una zeolita adsorbente, respectivamente e hidrógeno renovable producido por un electrolizador PEM. Las condiciones de operación (presión, temperatura, relación catalizador/adsorbente, etc.) se variaron para maximizar el ratio de mejora del rendimiento al producto.

En la Figura 1 se muestran algunos ejemplos del grado de mejora en la productividad obtenida por hidrogenación catalítica de CO₂ mejorada tanto por vía electroquímica [Figura 1 (a)], como por separación de agua [Figura 1 (b)], en relación a la hidrogenación termo-catalítica convencional.

Conclusiones

Existen varias alternativas para mejorar el proceso de hidrogenación catalítica de CO₂ a vectores energéticos combustibles (CH₃OH, CH₄, DME, etc.), tales como la adsorción in-situ del agua generada en la reacción o la promoción electroquímica, si bien aún es necesaria investigación adicional para la mejora de la actividad, selectividad, estabilidad y escalabilidad de los materiales (catalizadores, adsorbentes, electrocatalizadores, etc.) y el diseño de reactores, así como para aumentar la eficiencia energética y disminuir el coste del proceso.

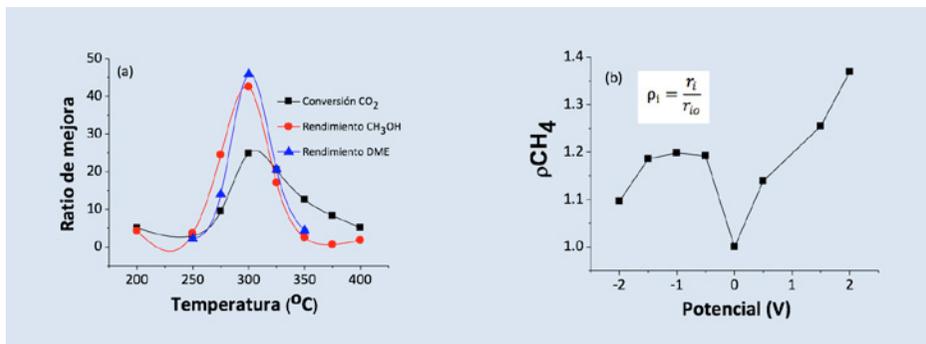


Figura 1. Hidrogenación catalítica de CO₂ a vectores energéticos. (a) Efecto de la separación in-situ de agua sobre el grado de mejora en la conversión de CO₂ y rendimientos a CH₃OH y a DME. (b) Grado de mejora en la velocidad de metanación de CO₂ obtenido por vía electroquímica en un reactor de membrana de electrolito sólido de cámara doble.

Referencias

- [1] D.T. Whipple, P.J. Kenis, J. Phys. Chem. Lett., 2010, 3451-3458.
- [2] D. Tsiplakides, S. Balomenou, Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly, 2008, 14, 97-105.
- [3] D. Tsiplakides and S. Balomenou, Catalysis Today, 2009, 146, 312-318.
- [4] A. Anastasijevic, Catalysis Today, 2009, 146, 308-311.
- [5] L. Zhang, S. Hu, X. Zhu, W. Yang, J Energy Chem, 2017, 26, 593-601.
- [6] K. Xie, Y. Zhang, G. Meng, J.T.S. Irvine, J Mater Chem, 2011, 21, 195-8.
- [7] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 3703-27.
- [8] I. Iliuta, M. C. Iliuta, F. Larachi, Chemical Engineering Science, 2011, 66(10), 2241-51.
- [9] M.S. Duyar, M.A. Arellano Treviño, R.J. Farrauto, Appl. Catal. B, 2015, 370-376.

Nanocatalizadores para la Producción Sostenible de Combustibles Sintéticos (TRL 3-6)

Teresa Andreu¹, Jordi Guilera¹, Martí Biset-Peiró¹, Andreina Alarcón^{1,2}, Joan R. Morante¹

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

² Escuela Superior Politécnica del Litoral, ESPOL, Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra, Campus Gustavo Galindo Km. 30.5 Vía Perimetral, P.O. Box 09-01-5863, Guayaquil, Ecuador.

tandreu@irec.cat



La Dra. Teresa Andreu es química y doctora en tecnología de materiales por la Universitat de Barcelona. Es investigadora de l'Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC) donde es jefa adjunta del grupo de almacenamiento de energía. Su línea de investigación se centra en el desarrollo de catalizadores para una economía circular del CO₂, incluyendo la hidrogenación catalítica (activación térmica o plasma) y la reducción fotoelectroquímica del agua o CO₂, para contribuir al desarrollo de tecnologías innovadoras que permitan el almacenamiento químico de los excedentes de energía renovable.

Introducción

La hidrogenación del CO₂ a metano (CH₄) genera un producto capaz de almacenar grandes cantidades de energía en forma química dando un valor añadido al CO₂. Concretamente la reacción de metanación puede ser utilizada en los sistemas "power to gas" (P2G) para almacenar los excedentes de energía eléctrica, proveniente de las fuentes de energía renovables, en forma de CH₄. Este gas natural sintético puede ser inyectado directamente en la red de gas natural. Actualmente se está implementando esta tecnología en plantas piloto en distintos puntos de Europa, empleando CO₂ capturado o biogás. En España, actualmente en el marco del proyecto COSIN [1] se ha instalado una planta piloto de metanación en una planta de tratamiento de aguas residuales municipales, y se han estudiado las sinergias con una planta de separación por membranas. El reactor de metanación ha requerido el desarrollo de catalizadores eficientes y tolerantes a impurezas. En paralelo, se ha evaluado la utilización de plasma para la conversión de CO₂ que está ganando interés en la comunidad científica debido a sus posibles ventajas respecto a la termocatálisis: activar la reacción a más bajas energías, conversiones más altas, tiempos rápidos de activación y estabilización y posible reactivación de los de catalizadores.

Resultados y discusión

En este trabajo, se ha diseñado un catalizador técnico basado en níquel como fase activa, un óxido metálico como promotor y microsferas de γ -Al₂O₃ como soporte catalítico (dp= 400–500 μ m). Los resultados indicaron que la incorporación de los promotores de óxido metálico era favorable en todos los casos estudiados. Los resultados de caracterización revelaron que la función del promotor es la de favorecer la interacción del CO₂ y el catalizador, así como cambiar la ruta de reacción a través de la formación de carbonatos/formiatos en la superficie del catalizador, corroborado por FTIR. Entre los promotores estudiados, los mejores resultados se

obtuvieron con La₂O₃ y CeO₂, presentando una mejor tolerancia a impurezas de H₂S. Una vez optimizado, el catalizador se ha implementado en condiciones relevantes en reactores estructurados de la planta del proyecto COSIN, para la metanación de biogás o CO₂ procedente de separación por membranas.

Por otro lado, se ha desarrollado un reactor de plasma-catálisis de tipo descarga de barrera dieléctrica (DBD), trabajando a presión atmosférica y sin ningún sistema adicional de calefacción. Este reactor alternativo, permite alcanzar conversiones de CO₂ similares a la activación térmica, pero a temperaturas mucho más bajas. Se ha estudiado que la formulación óptima del catalizador puede variar, siendo necesaria una cantidad inferior de CeO₂, gracias al CO producido por la disociación del CO₂ en las condiciones de reacción. No obstante, este proceso requiere un consumo eléctrico para la generación del plasma. En miras a desarrollar un proceso competitivo, se ha evaluado la eficiencia energética del proceso, con distintas configuraciones de reactor (Figura 1). Trabajando adiabáticamente se puede aprovechar el calor generado por el plasma y por la reacción de metanación (exotérmica). De esta manera, la sinergia entre la activación por plasma y mediante la temperatura facilita la reducción de la potencia aplicada, que junto con la optimización de los parámetros de operación han permitido alcanzar eficiencias >70%.

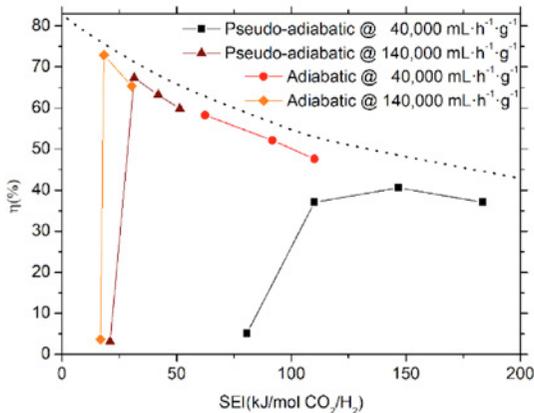


Figura 1. Eficiencia energética en función de las distintas configuraciones del reactor DBD plasma-catalítico. La línea punteada corresponde a una conversión de CO₂ del 100%.

Conclusiones

Se ha optimizado una formulación óptima de catalizadores Ni-CeO₂/γ-Al₂O₃ que muestran una actividad catalítica superior a bajas temperaturas, así como una significativa mejora de la estabilidad a altas temperaturas respecto catalizadores comerciales. La adición del promotor CeO₂ favoreció la tolerancia a las impurezas de H₂S, frecuentes en las corrientes de biogás. Empleando estos catalizadores, se ha demostrado la sinergia de combinar los dos métodos de activación, térmicamente y con la utilización del plasma. Los resultados muestran como la optimización del calor generado en el plasma puede aumentar la eficiencia del proceso, aspecto de gran importancia para la implementación de la metanación en sistemas P2G, donde es necesario disminuir los costes.

El proyecto COSIN (COMRD15-1-0037) ha sido financiado por ACCÍO y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) en el marco de la Comunidad de Energía RIS3CAT.

Referencias

[1] N. Basset; A.L. Romero; N. Arespacochaga; J. Guilera; T. Andreu; I. Mallo; M. Latorre. RETEMA - Especial Bioenergía. 209, pp. 36 - 41. 28/03/2018.

FREsMe: CCUS para la Descarbonización del Sector del Acero (TRL 6)

David Cuesta Pardo

i-deals, Camino Fuente de la Mora 1, 28050 Madrid, España.

david.cuesta.pardo@everis.com



Ingeniero Químico por la Universidad de Oviedo y MBA por el Instituto de Empresa. Gerente Senior en i-deals (Grupo everis) especializado en estrategia tecnológica en transición energética y nuevos modelos de negocio. Coordinador de dos de los proyectos más ambiciosos de utilización de CO₂ dentro del programa H2020: MefCO₂ y FreSMe.

Introducción

El sector de la siderurgia es responsable de un 7% de las emisiones de CO₂ a nivel global. La producción de acero primario tiene pocas alternativas para su descarbonización debido a que las mejoras de eficiencia de los procesos son limitadas y la sustitución de los reductores/combustibles de origen fósil por otros de origen renovable no es viable aún. En este contexto la captura de CO₂ es la principal alternativa para una descarbonización profunda del sector.

FReSMe (From Residual Steel gases to Methanol) propone aplicar la tecnología SEWGS (Sorbition Enhanced Water Gas Shift Reaction) para la captura de CO₂ en gases de alto horno que contienen cantidades apreciables de hidrógeno y combinarla con la síntesis de metanol a partir del CO₂ y H₂. El metanol producido se utilizará como combustible para transporte marítimo mientras que el exceso de CO₂ capturado es apto para su transporte y secuestro.

Resultados y discusión

Con unas emisiones medias de 1,8 tons CO₂/ton acero, la producción de acero es responsable del 7% de las emisiones globales de CO₂. A pesar de su importancia, existen pocas alternativas tecnológicas para descarbonizar el sector del acero. El proyecto ULCOS (Ultra Low CO₂ Steelmaking) propuso varios procesos para la producción de acero de bajas emisiones. Tres procesos utilizan agentes reductores de origen fósil combinados con captura de CO₂ (ULCOS-BF, HIsarna y ULCORED) mientras que los procesos ULCOWIN y ULCOLYSIS proponen la reducción de hierro con H₂ electrolítico y la electrólisis de mineral de hierro en disolución respectivamente. El proyecto HYBRIT profundiza en la utilización de hidrógeno limpio como agente reductor, pero no se espera su desarrollo comercial antes de 2035.

Teniendo en cuenta los largos ciclos de vida de las instalaciones y que la gran mayoría de los nuevos procesos obligaría a achatar las instalaciones actuales, la opción más viable para descarbonizar el sector es incorporar la captura de CO₂ a instalaciones ya existentes.

El proyecto FReSMe involucra a doce socios de seis países europeos, muchos de los cuales participaron en los proyectos MefCO₂ y STEPWISE. FReSMe toma como punto de partida los resultados de estos proyectos y

propone una solución integrada de captura y utilización que ataque las barreras de coste y factibilidad tecnológica que han impedido hasta ahora el despliegue de este tipo de tecnologías en el sector del acero.

El proyecto MefCO₂ ha involucrado a nueve socios de siete países europeos con el objetivo de demostrar la producción flexible de metanol (desarrollada por Carbon Recycling International) a partir de CO₂ capturado e hidrógeno producido mediante un electrolizador PEM. Con este fin, se ha construido una planta capaz de producir 1 ton/d de metanol a partir de 1,5 ton de CO₂. Además, se han desarrollado trabajos de optimización de catalizadores y procesos buscando mejorar la eficiencia y selectividad [1]. El piloto se ha realizado en la el centro de innovación para el carbón de la utility alemana RWE utilizando una planta de captura de CO₂ mediante absorción con aminas.

El proyecto STEPWISE ha involucrado a diez socios de cinco países europeos. El objetivo principal es demostrar la tecnología SEWGS de captura de CO₂ mediante adsorción aplicada en gases de alto horno que contienen CO₂, CO y H₂ y que ha sido desarrollada por TNO. Se espera que la tecnología SEWGS reduzca el consumo de energía del proceso de un 65% y de los costes de captura del 25% respecto a la tecnología de absorción mediante aminas [2]. Se ha construido una planta piloto en Luleå (Suecia) que captura CO₂ en gases de alto horno de una acería adyacente de la compañía SSAB y produce una corriente de H₂ que se valoriza para producir electricidad.

FReSMe aprovecha las ventajas de la tecnología SEWGS realizando la captura de CO₂, la eliminación de gases ácidos (H₂S y COS) y la reacción WGS en un único reactor. Las hidrotalcitas usadas como adsorbentes catalizan la reacción WGS de modo que el CO reacciona con vapor de agua para producir H₂ a la vez que se captura el CO₂ generado desplazando la reacción hacia los productos.

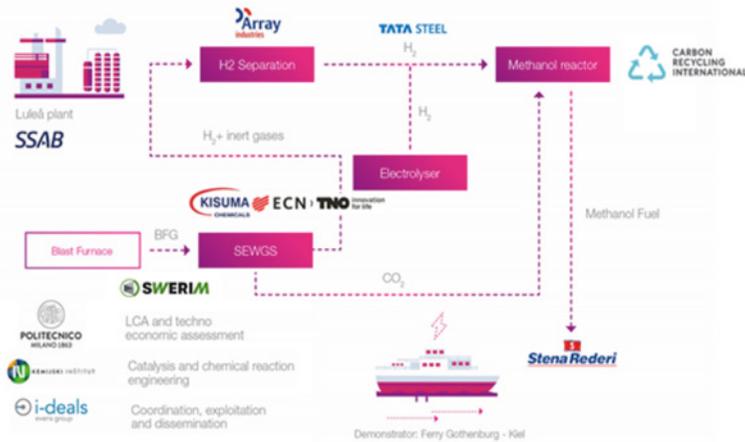


Figura 1. Esquema del proceso FReSMe

El proceso SEWGS permite realizar la separación de CO₂ y H₂ a alta temperatura y presión (250-500°C y 10-50 bar) lo que contribuye a minimizar los costes energéticos en el proceso de síntesis de metanol aguas abajo. En el proyecto FReSMe se utilizará una única columna de adsorción, pero el proceso SEWGS puede operarse en continuo de manera análoga a un proceso PSA con múltiples columnas. La regeneración del adsorbente se realiza mediante la inyección de vapor de agua.

El CO₂ y el H₂ separados previamente, son introducidos en un reactor desarrollado por la compañía islandesa Carbon Recycling International para el proyecto MefCO₂ donde se produce la síntesis de metanol en unas condiciones de presión y temperatura similares a las del proceso convencional (200-250°C y 80 bar) a partir de gas de síntesis. El metanol crudo obtenido contiene 50% en peso de agua y debe ser destilado posteriormente.

La planta piloto de FReSMe operará durante tres meses en tres campañas de pruebas utilizándose un máximo de 50 kg/h de gas de alto horno. Se probarán distintas tasas de reutilización de CO₂ pudiendo suplementarse el H₂ del gas de alto horno con H₂ producido en un electrolizador alcalino. Asimismo, se analizará la integración de otros gases generados durante el proceso integrado de producción de acero y que contienen CO₂, CO y H₂ tales como el gas de coquería o gases de hornos de oxígeno básico.

El metanol producido se utilizará como combustible en el ferry Stena Germanica. La utilización de metanol consigue reducir las emisiones de SO_x un 99%, 60% las de NO_x, 25% las de CO₂ y un 95% las de partículas respecto al fuel oil marino y permiten cumplir con los requisitos de áreas SECA (Sulfur Emission Control Areas) sin recurrir a scrubbers y solo con modificaciones menores en los motores. La utilización de metanol con baja huella de CO₂ permitiría además reducir las emisiones en el transporte marino contribuyendo al cumplimiento de la directiva REDII.

La comercialización del metanol producido permite generar ingresos que compensen parcialmente los sobrecostes de los sistemas de captura. Hasta el momento la utilización de CO₂ se limitaba a productos de alto valor añadido como polímeros, pero con un bajo impacto en cuanto a reutilización de emisiones. Por contra, la demanda global de metanol alcanzó los 75 millones de toneladas en 2017 y se espera llegue a los 100 millones de toneladas en 2021 según IHS Markit.

La principal barrera para el despliegue de la tecnología de producción de metanol a partir de CO₂ son sus costes de producción que se estiman en un 30-40% de sobrecoste respecto al metanol de origen fósil. La creación de incentivos para el uso de metanol como combustible con una baja huella de CO₂, la disponibilidad de energía renovable a bajo precio junto con mejoras en los costes y eficiencias de electrolizadores mejorarán la competitividad del metanol producido utilizando las tecnologías demostradas en los proyectos FReSMe y en MefCO₂.

Conclusiones

La industria del acero no dispone de alternativas tecnológicas para una descarbonización profunda en el medio/largo plazo. El concepto desarrollado durante el proyecto FReSMe tiene como objetivo principal crear un caso de uso más favorable para la captura, utilización y secuestro de CO₂ (CCUS) además de poder implementarse en las plantas existentes.

La utilización de la tecnología de captura SEWGS permite reducir significativamente los costes de captura de CO₂ en gases de alto horno además de producir una corriente de hidrógeno que será valorizada para la producción de metanol junto con parte del CO₂ capturado. De este modo se proporciona una alternativa de mayor valor añadido que la producción de electricidad con bajas eficiencias a partir de los gases combustibles generados durante la producción de acero.

Referencias

[1] Huš, M., DasireddyNejaStrah, V., Štefančič, n.s., Likozar, B., Mechanism, kinetics and thermodynamics of CO₂ hydrogenation to methanol on Cu/ZnAl₂O₄ spinel-type heterogeneous catalysts, Applied Catalysis B: Environmental. Volume 207, 15 June 2017, Pages 267-278

[2] Gazzani, M., Romano, M.C., Manzolini, G., CO₂ capture in integrated steel works by commercial-ready technologies and SEWGS process, Int. J. of Greenhouse Gas Control, 2015, 41, 249-267

Repsol como Protagonista en una Transición Energética Responsable y Sostenible (TRL 4-7)

Mónica García-Ruiz

Repsol, Dirección de Tecnología y Corporate Venturing - Dirección de Proyectos Downstream - Materiales Avanzados. c/Agustín de Betancourt s/n, 28935 Móstoles, Madrid, España.

mgarciarui@repsol.com



Ha desarrollado su actividad profesional en Repsol durante casi 20 años durante los cuales ha liderado y coordinado diversos proyectos (soporte tecnológico a las plantas de producción de polioles, desarrollo de proceso y producto de nuevos polímeros como polioles para espuma de poliuretano, nuevos polímeros a partir de CO₂).

Actualmente es Technical Advisor en Tecnologías de bajas emisiones y CCU en la Dirección de Proyectos de Downstream de la Dirección de Tecnología y Corporate Venturing de Repsol. Asimismo, es Líder del Grupo de Trabajo de CO₂ como materia prima de Suschem-España, miembro del Consejo Rector de PTECO₂ y miembro del Network of Experts CO₂ utilisation de CEFIC.

Introducción

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

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

Resultados y discusión

Repsol cree firmemente que se puede dar respuesta de forma responsable y sostenible a la creciente demanda de energía, por eso se han definido cinco líneas de acción que integramos en nuestra estrategia:

- Eficiencia energética
- Precio interno del carbono
- Papel clave del gas natural
- Negocios de bajas emisiones
- Captura, almacenamiento y uso del CO₂ (CCUS)

Exploramos el papel que podrán jugar nuevas vías tecnológicas de “cero emisiones” o incluso de emisiones negativas, como los llamados “e-fuels”, el “hidrógeno verde”, así como los sumideros naturales de carbono.

Para avanzar en esta línea hemos desarrollado un indicador de intensidad de carbono con el que medimos las emisiones de CO₂ por cada unidad de energía que ponemos al servicio de la sociedad (t CO₂/GJ), que nos permite plantear objetivos de reducción, apoyar la toma de decisiones estratégicas y de inversión y realizar un seguimiento de su evolución.

Nuestro compromiso de reducción del indicador de intensidad de carbono se materializa en un objetivo a corto plazo y una ambición a largo plazo, que toman como base de referencia el año 2016:

- Ambición de llegar a un 40% de reducción en 2040, en consonancia con el Acuerdo de París, haciendo evolucionar nuestra compañía al ritmo de la transición energética que el mundo necesite.
- Objetivo de reducir un 3% el indicador de intensidad de carbono en 2020.

De este modo, en 2018 hemos definido un nuevo plan de reducción de emisiones de GEI de la compañía para 2018-2025 con el objetivo de conseguir una reducción de 3 Mt CO₂e al final del periodo respecto de 2017 que se suman a los 4,9 Mt CO₂e reducidas entre 2006 y 2018.

La Captura, Almacenamiento y Uso del Carbono (CCUS, por sus siglas en inglés) jugará un papel importante para la consecución del objetivo de limitar el incremento de la temperatura media del planeta a 2°C en 2050. Esta tecnología es capaz de reducir sustancialmente las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) de los combustibles fósiles, especialmente en sectores como el eléctrico y el industrial.

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

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

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

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

Conclusiones

La reducción efectiva de emisiones de GEI solo será posible mediante la combinación de diferentes medidas y tecnologías, desde desarrollo de procesos más eficientes de menor consumo energético que eviten la generación de GEI, hasta la implementación de tecnologías de captura, almacenamiento y uso del CO₂. Una vez desarrollado a nivel industrial y listo para competir comercialmente con otras tecnologías, el valor aportado sería enorme:

- El binomio gas - CCUS es aliado de las energías renovables en el sistema eléctrico, actuando como reserva de la intermitencia de éstas con mínimas emisiones.
- El despliegue de la tecnología CCUS es necesario para alcanzar la ambición manifestada en el Acuerdo de París, que persigue conseguir emisiones netas cero en la segunda mitad de este siglo o incluso emisiones netas negativas en escenarios de mitigación inferiores a 2°C.
- El CCUS es también necesario para reducir emisiones en sectores industriales como los del acero, cemento, aluminio, sector químico, etc., en los que actualmente no existe alternativa para su descarbonización.
- El CO₂ capturado puede utilizarse como materia prima en un amplio abanico de oportunidades, que van desde la formulación de polímeros a la obtención de combustibles, su uso como material de construcción o la fabricación del cemento.

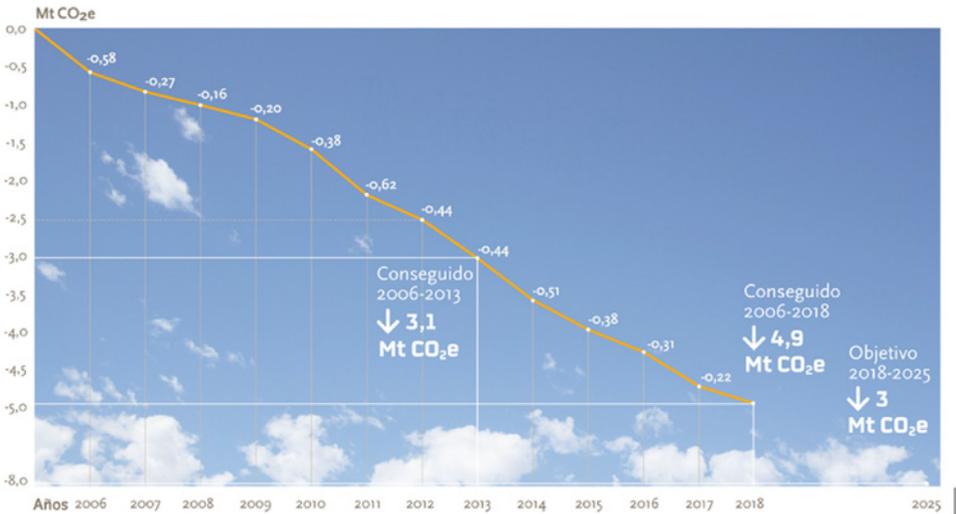


Figura 1. Reducción de emisiones de CO₂ equivalente en Repsol.



The background features a complex, abstract design of overlapping, semi-transparent geometric shapes and lines. The colors transition from light blues and purples at the top to vibrant reds and oranges in the middle, and back to light blues and purples at the bottom. The overall effect is a sense of depth and movement, with the shapes creating a layered, almost 3D appearance.

Posters

Captura de CO₂ desde Gases de Combustión de Biomasa para Enriquecimiento en Cultivos llevados a cabo en Invernaderos (TRL 5)

Reinoso Moreno, J. V.¹, Pinna Hernández, G.², Sánchez Molina, J. A.³, López Hernández, J. C.⁴, Acién Fernández F. G.¹

¹Grupo de Biotecnología de Microalgas Marinas, Dpto. Ingeniería Química, Universidad de Almería, Ctra. de Sacramento s/n, 04120 La Cañada de San Urbano, Almería, España.

²Centro Investigación de Energía Solar (CIESOL), Centro de la Universidad de Almería- CIEMAT, Ctra. de Sacramento s/n, 04120 La Cañada de San Urbano, Almería, España.

³Grupo de Automática, Robótica y Mecatrónica, Dpto. Ingeniería Informática, Universidad de Almería, Ctra. de Sacramento s/n, 04120 La Cañada de San Urbano, Almería, España.

⁴Fundación Cajamar- Estación Experimental de Las Palmerillas, Paraje de Las Palmerillas, 29, 04710 Santa María del Águila, Almería, España.

facien@ual.es

Introducción

El enriquecimiento carbónico es una de las distintas técnicas empleadas para incrementar la productividad de cultivos bajo plástico. En un trabajo previo se estudió la viabilidad del empleo de residuos vegetales de invernadero como combustible sólido en aplicaciones de calefacción [1]. Por otra parte, se propuso una alternativa consistente en un sistema de captura de parte del CO₂ presente en los gases de combustión y su empleo para enriquecimiento carbónico en invernaderos [2]. Dicho sistema permite retener el CO₂, separándolo de otras especies químicas como CO, NO_x y SO₂ que pueden resultar tóxicas para los cultivos. Este sistema de captura y enriquecimiento se basa en el empleo de un lecho de carbón activo, un material capaz de retener selectivamente el CO₂, regulando la presión y temperatura de operación. En este trabajo se llevaron a cabo ensayos de corta duración.

La correcta operación del sistema requiere la definición de estrategias óptimas de control, tanto de temperatura máxima como de aporte de CO₂, para las que pueden darse situaciones en las que estas pueden estar en conflicto. Así, para aportar CO₂ se han de mantener las ventanas del invernadero cerradas, lo que repercute en un aumento de temperatura que puede resultar excesivo. Para optimizar la operación se llevaron a cabo ensayos de larga duración con objeto de averiguar durante cuánto tiempo es posible llevar a cabo inyección de CO₂ de manera regular sin interferir con las necesidades de refrigeración de un cultivo. Estos ensayos se llevaron a cabo con un cultivo de tomate, en un invernadero con una extensión de 925 m². Se empleó un tanque de carbón activo con 700 kg, con una capacidad de retención de 34,8± 10,1 kg de CO₂.

Resultados y discusión

Contabilizando el tiempo en el que se observaron valores adecuados de temperatura e intensidad de radiación incidente, para los que resulta interesante aportar CO₂, se obtuvo un valor medio de 8,4±0,9 h, durante los días en que se llevó a cabo el registro de datos (mes de enero). No obstante, por otra parte, hacia las horas centrales del día se debe proceder a abrir la ventilación del invernadero para regular la temperatura en el interior del

mismo, lo cual hace que el tiempo durante el cual es factible llevar a cabo la inyección de CO₂ se vea reducido. En la figura 1 se exponen estos tiempos totales, los valores estuvieron comprendidos entre 2-4 h al día, con concentraciones promedio de 558±132 ppm, y valores máximos de 686± 124 ppm. A la vista de la variabilidad observada entre distintos días, se puede argumentar que el comportamiento depende fuertemente de las condiciones climáticas externas. No obstante, fue posible llevar a cabo la inyección de CO₂ durante la mayor parte de los días por un tiempo relativamente prolongado. Los valores experimentales de tiempo durante el cual se pudo inyectar CO₂ se muestran en la figura 2.

Conclusiones

El sistema ensayado permitió incrementar la concentración de CO₂ dentro del invernadero respecto a la atmosférica, la mayoría de los días durante el ensayo llevado a cabo en un intervalo de tiempo relativamente extenso (un mes). No obstante, sería interesante testar estrategias de control de temperatura con mayor histeresis entorno a una consigna, esto permitiría poder mantener la ventilación cerrada durante mayor tiempo. De forma adicional, cabría considerar emplear estrategias de refrigeración alternativas (uso de climatizadores o acumuladores térmicos).

Agradecimientos

Este trabajo formó parte del proyecto de investigación RMN- 6141 (Optimización del procesado de residuos vegetales de invernadero para calefacción y enriquecimiento carbónico en cultivos bajo plástico) de la Consejería de Economía, Innovación, Ciencia y Empleo de la Junta de Andalucía; el proyecto DPI2017-85007-R perteneciente al plan nacional de proyectos R+D+i del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades y fondos ERDF.

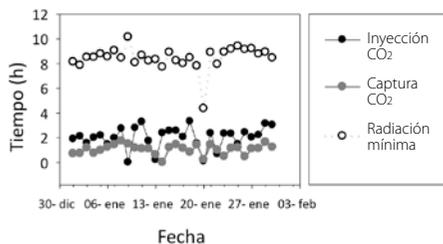


Figura 1. Tiempos de inyección y captura de CO₂ durante los cuales se pudo hacer el ensayo a lo largo de cada día.

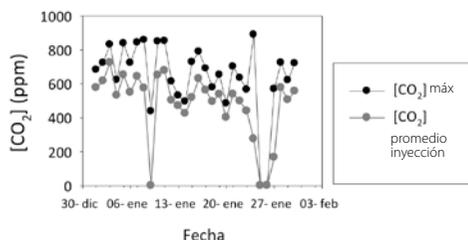


Figura 2. [CO₂] máxima y promedio durante los intervalos de tiempo en los que se mantuvo la inyección durante el ensayo.

Referencias

- [1] J. V. Reinoso Moreno et al., "Optimal processing of greenhouse crop residues to use as energy and CO₂ sources," *Ind. Crops Prod.*, vol. 137, pp. 662–671, Oct. 2019.
- [2] J. V. Reinoso Moreno, J. A. Sánchez Molina, M. D. Fernández Fernández, J. C. López Hernández, and F. G. Ación Fernández, "Modelado del comportamiento de un sistema de aporte de CO₂ en invernaderos, recuperado a partir de gases de combustión de biomasa," in *Modelado del comportamiento de un sistema de aporte de CO₂ en invernaderos, recuperado a partir de gases de combustión de biomasa*, 2018.

Grupo de Trabajo Inter-plataformas del CO₂ (GTI CO₂), una Nueva Alianza para Luchar contra el Cambio Climático

Rosa M^A Alonso López, Cristina González Alonso, Andrés Pascual Vidal, Belén García Fernández, Eduardo Cotillas Provencio, Francisco García Labiano, Mónica García Ruiz, Paloma Pérez Pacheco, Sagrari Miguel Montalvá, Víctor A. de la Peña O'Shea

Grupo de Trabajo Inter-plataformas del CO₂ (GTI CO₂), España.

secretaria@pteco2.es ; secretariatecnica@suschem-es.org

Introducción

El Grupo de Trabajo Inter-plataformas del CO₂ (en adelante GTI CO₂) se constituye en febrero de 2019 como un foro de encuentro y trabajo de las plataformas tecnológicas y de innovación españolas que han identificado la valorización del dióxido de carbono (CO₂) como punto de sinergia, incluida su captura, utilización y transformación, así como una necesaria minimización de la huella de carbono en los procesos.



Figura 1. Logo del Grupo de Trabajo Inter-plataformas del CO₂ (GTI CO₂).

Cuatro son sus objetivos fundamentales:

1. **Identificación de oportunidades y barreras** que permitan avanzar en la implementación de las tecnologías de valorización del CO₂, por medio tanto de su uso directo como de su transformación, posibilitando la creación y desarrollo de un tejido industrial en nuestro país.
2. Promoción y participación en **proyectos de I+D+i** nacionales e internacionales para el desarrollo de la valorización del CO₂, incluyendo la captura, usos y transformación del CO₂.
3. **Difusión** de las tecnologías de valorización del dióxido de carbono.
4. **Promover una colaboración activa y óptima** entre la comunidad científica, tecnológica e industrial, tanto en nuestro país como a nivel internacional, y la Administración.

Coordinado por la Plataforma Tecnológica Española del CO₂ (PTECO₂), su Comité de Dirección (CODIR) está conformado actualmente por las plataformas tecnológicas y de innovación españolas de Hidrógeno y Pilas de Combustible (PTE-HPC), Envases y Embalajes (PACKNET), Agroalimentación (Food4Life-Spain), Biomasa para la Bioeconomía (BIOPLAT) y Química Sostenible (SusChem-España). Dada la relevancia de esta temática se espera la incorporación de nuevos miembros en los próximos meses:



Figura 2. CODIR del Grupo de Trabajo Inter-plataformas del CO₂ (GTI CO₂).

Resultados y discusión

Como primer paso desde su puesta en marcha, el GTI CO₂ ha definido sus líneas estratégicas que guiarán sus futuras actuaciones:

1. La captura del CO₂ en fuentes emisoras, mediante tecnologías de primera y segunda generación, para las tres etapas existentes (producción de gas de síntesis; conversión de CO a CO₂; y separación de CO₂ e H₂), empleando como combustible primario tanto recursos de tipo fósil (gas natural, carbón, etc.), pero especialmente de tipo renovable (biomasa y residuos, biogás, etc.), logrando en este último caso alcanzar "emisiones negativas de CO₂".
2. La purificación del CO₂ que permita obtener un gas apto para su empleo para distintas aplicaciones (p. ej. Industria alimentaria o petroquímica) y/o su transformación.
3. El análisis de ciclo de vida y registro de huella de carbono de productos y servicios.
4. Impulsar la valorización del CO₂ mediante la difusión y promoción de posibles proyectos, incluyendo los diferentes usos de este gas y su transformación en productos de alto valor añadido como son los productos químicos (incl. entre otros productos de química fina y polímeros) y la producción de nuevos combustibles.

Conclusiones

Impulsado por seis plataformas tecnológicas y de innovación españolas, el GTI CO₂ surge como una oportunidad estratégica para nuestro país, ya que cuenta con todo el conocimiento y la experiencia que sus actuales y futuros miembros aportan en relación a la cadena del CO₂, desde su captura, purificación, pasando por su análisis de ciclo de vida y su uso final o transformación en productos de alto valor añadido. Sin duda, la meta de este Grupo es que, mediante el impulso de actuaciones como la promoción de proyectos I+D+i, se cree en España un tejido industrial fuerte alrededor del CO₂, a la vez que se lucha por aportar soluciones frente al cambio climático.

Polímeros Conjugados Porosos para la Producción de Combustibles Solares en Celdas Fotoelectroquímicas (TRL 3)

Mariam Barawi, Elena Alfonso, Diego García, Carmen G. Lopez-Calixto, Marta Liras, Víctor A. de la Peña O'Shea

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

mariam.barawi@imdea.org

Introducción

El actual panorama energético presenta multitud de problemas que resolver, tanto ambientales como económicos. El desarrollo de las fuentes de energía renovables abre una puerta hacia un futuro más sostenible y equitativo, pero presenta aún diversos inconvenientes relacionados principalmente con la necesidad del almacenamiento de las mismas. La captura y revalorización del CO₂ a través de su conversión en combustibles o productos de valor añadido, se plantea como una atractiva posibilidad. Una de las opciones más interesantes y sostenibles consiste en el uso de la luz como fuente de energía para activar y transformar este CO₂ (fotosíntesis artificial) [1,2].

Los sistemas fotoelectrocatalíticos presentan varias ventajas comparados con la fotocatalisis clásica como lo son la posibilidad modificar las propiedades electrónicas de los materiales por medio del uso de un potencial externo, además del estudio en profundidad de los procesos asociados a la fotocatalisis como la absorción de luz y transferencia de carga a través del material. Además, en el caso de la reducción de CO₂, la aplicación de diferentes voltajes permite controlar la selectividad de las reacciones redox implicadas.

A lo largo de los últimos años se han estudiado multitud de materiales como fotocatalizadores para su uso en celdas fotoelectroquímicas, siendo el óxido de titanio TiO₂ el primero y más extendido de ellos. Sin embargo, a pesar de sus ventajas como una alta actividad catalítica, fotoestabilidad y bajo coste, presenta una limitada absorción del espectro solar (solo la parte ultravioleta) y una alta recombinación de la carga, lo cual dificulta la mejora en los rendimientos de las reacciones de conversión de energía. Por todo ello, es necesario mejorar sus propiedades opto-electrónicas cuando se utiliza como fotoelectrodo. En este sentido, existen diferentes estrategias como la modificación de la estructura de bandas por ingeniería de band-gap, el uso de sensibilizadores y la preparación de fotoelectrodos híbridos [3].

En el trabajo que aquí se presenta se han desarrollado polímeros conjugados porosos en configuración de lámina delgada a través de reacciones de electro-polimerización, condición sine qua non para su uso en esta aplicación. Esto supone un reto, ya que generalmente los métodos de preparación de estos materiales resultan en partículas de gran tamaño las cuales no son dispersables en ningún medio y por lo tanto no pueden dar lugar a láminas de calidad, homogéneas y de espesor controlado. Estos materiales son muy atractivos para esta aplicación ya que ofrecen una mayor absorción de luz y una altísima conductividad y transferencia de carga debido a su estructura química.

Resultados y discusión

Los monómeros que se han seleccionado para la formación de los polímeros cuentan en su estructura con unidades polimerizables tipo Carbazol y Tiofeno, los más apropiados para esta técnica. Hay que señalar que para que el resultado de la electropolimerización de lugar a una red tridimensional porosa, los monómeros tienen que contar con al menos tres unidades polimerizables en su estructura molecular. En la electropolimerización, los monómeros son oxidados elec-

troquímicamente formando especies reactivas radicalicas que experimentan reacciones de acoplamiento al electrodo de trabajo, formando redes poliméricas adheridas a este. El espesor de estas películas delgadas se controla repitiendo varios ciclos de oxidación y reducción variando desde los nanómetros a varios micrómetros. En este trabajo se han utilizado los monómeros 1,3,5- tri(thiofen)benzeno (TTB) y 1,2,4,5-tetra(thiofen)benzeno (TTB2) (figura 1). El concepto clave de polimerización es que cada subunidad de tiofeno, contiene una sola posición reactiva. Hemos diseñado monómeros con múltiples unidades de tiofeno, en la que esta alineación multibrazo hace posible la formación de estructuras π . Demostramos esta estrategia usando las dos estructuras: TTB y TTB2. La electropolimerización fue realizada por medio de la voltametría cíclica (CV). A simple vista, después de simplemente un ciclo, se puede apreciar un ligero color marrón que va intensificándose con el tiempo de polimerización. La formación de los polímeros ha sido confirmada a través de espectroscopia IR y XPS. Además, se han medido los espesores con un microscopio AFM.

Una vez obtenidas las láminas delgadas de TTB y TTB2 se ha procedido a las medidas de las propiedades ópticas, electrónicas y fotoelectroquímicas de los mismos. La energía de banda prohibida de los mismos determina la habilidad de los mismos de absorber el rango visible del espectro solar, así como las posiciones relativas del HOMO y LUMO sugiere la habilidad de estos materiales para ser utilizados como fotoelectrodos en reacción de conversión de energía solar a combustibles. Además, en celda fotoelectroquímica se han observado en ambos fotopotenciales que varían desde 0.2V hasta 0.8V en función del espesor de los mismos. Por otra parte, se han realizado voltametrías lineales para estudiar las fotocorrientes a diferentes potenciales. Se han observado fotocorrientes del orden de 0.5mA en un amplio rango de potencial.

Conclusiones

Se han obtenido láminas delgadas de gran calidad de polímeros conjugados porosos, que además presentan una adecuada fotoactividad absorbiendo la parte visible del espectro solar. Además, presentan una buena conductividad y no presentan alta recombinación de la carga, obteniéndose altos valores de fotopotencial y fotocorrientes a un amplio rango de potenciales. Para trabajos futuros, se prevé depositarlos sobre láminas de TiO₂ con el objetivo de mejorar sus propiedades de absorción de luz y de transporte de la carga y utilizar estos fotoelectrodos híbridos en reacciones fotoelectroquímicas de conversión de energía.

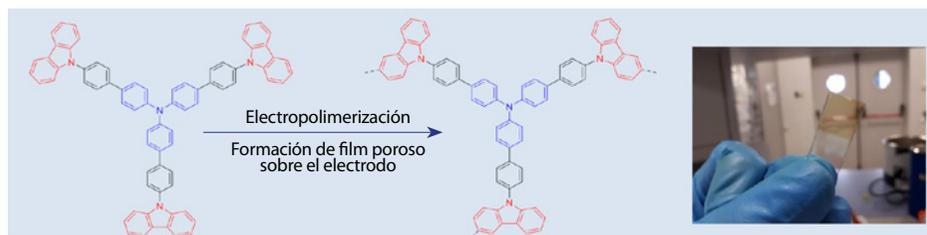


Figura 1. Monómero 1,2,4,5-tetra(thiofen)benzeno (TTB2) utilizado para realizar la electropolimerización y lámina delgada obtenida.

Referencias

- [1] Tan, Y.; Nookuea, W.; Li, H.; Thorin, E.; Yan, J. Property Impacts on Carbon Capture and Storage (CCS) Processes: A Review. *Energy Convers. Manag.* 2016, 118, 204–222.
- [2] Xie, S.; Zhang, Q.; Liu, G.; Wang, Y. Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Reduction of CO₂ Using Heterogeneous Catalysts with Controlled Nanostructures. *Chem. Commun.* 2015, 52, 35–59.
- [3] Marta Liras, Mariam Barawi, Victor A. de la Peña O'Shea. Hybrid materials based on conjugated polymer and inorganic semiconductors as photocatalyst: from environmental to energy applications. *Chem. Soc. Rev.* Just Accepted.

Metanación mediante Plasma-Catálisis: Sinergia entre Activación por Plasma y Térmica (TRL 2-3)

M. Biset-Peiró¹, R. Mey², J. Guilera¹, T. Andreu^{1,2}

¹ Área de Materiales Avanzados para la Energía, Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC), Jardins de les Dones de Negre 1, 08930, Sant Adrià de Besòs, España.

² Escuela de Ingeniería de Barcelona Este (EEBE), Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), Campus Diagonal Besòs, Avda. Eduard Maristany 16, 08019 Barcelona, España.

mbiset@irec.cat

Introducción

La hidrogenación del dióxido de carbono (CO₂) a metano (CH₄) mediante la reacción de Sabatier genera un producto de gran interés para el almacenamiento de los excedentes de energía. En concreto, permite almacenar los excesos de electricidad procedente de las fuentes de energía renovables (eólica y solar) en forma de gas natural sintético (GNS). En los últimos años, la utilización de plasma para la conversión de CO₂ ha generado un gran interés como método alternativo a los procesos termo-catalíticos convencionales [1]. Estas tecnologías son capaces de activar la reacción gracias a la producción de distintas especies reactivas (iones, radicales y moléculas más cortas), reduciendo drásticamente la temperatura de activación en comparación con los procesos termo-catalíticos. De este modo, se pueden evitar las reacciones secundarias y la formación de puntos calientes (*hot-spots*). Otras posibles ventajas son la reducción de los tiempos de activación y la reactivación de los catalizadores.

En este trabajo se estudió la metanación de CO₂ mediante plasma-catálisis en condiciones adiabáticas (reactor aislado y sin ningún sistema calefactor), comparando con las condiciones pseudo-adiabáticas (sin aislar y sin calefactor) con la finalidad de mejorar la eficiencia energética del proceso. Se ha analizado el efecto de la activación por efecto de las descargas eléctricas y mediante temperatura, así como evaluado el uso del control del flujo como método para controlar efectivamente la temperatura en condiciones adiabáticas.

Resultados y discusión

Los experimentos se realizaron en un reactor de plasma de tipo descarga de barrera dieléctrica (DBD). Se utilizó un catalizador de Ni-Ce optimizado en trabajos anteriores para trabajar con plasma [2]. En la figura 1.A se puede observar la temperatura alcanzada en las distintas configuraciones. Los resultados utilizando solamente CO₂ (sin H₂) permitieron determinar el efecto que tiene el calor producido solo por el plasma. Solo mediante la generación del plasma, la temperatura alcanzó valores entre 100 y 150°C en condiciones pseudo-adiabáticas. Al utilizar la mezcla de CO₂/H₂, la temperatura aumentó 30°C adicionales debido al calor generado por la reacción. A pesar de trabajar en condiciones pseudo-adiabáticas, las dos fuentes de calor no son suficientes para alcanzar temperaturas donde el catalizador es activo térmicamente. La utilización del plasma, generando distintas especies, es esencial para activar la reacción en esas condiciones. Una vez el reactor fue aislado térmicamente, trabajando en condiciones adiabáticas, se observó un aumento considerable de la temperatura, entre los 200 y los 350°C. Además, la potencia requerida para activar la reacción disminuye comparando con el reactor pseudo-adiabático, disminuyendo desde los 20W hasta los 8W (fig. 1.B). Este desplazamiento hacia

bajas potencias es consecuencia del aumento de la temperatura, evidenciando que la activación se produce mediante el plasma y el calor generado.

En vista de estos resultados, se analizó el uso de distintos flujos como un método adicional para controlar la temperatura del reactor. En condiciones pseudo-adiabáticas, se aumentó el flujo desde los 200 mL/min hasta los 1000 mL/min dando como resultado un incremento en la temperatura desde los 150°C hasta los 250°C. El calor generado por la reacción tomó importancia cuando se utilizaron flujos elevados. Finalmente, se optimizó la velocidad espacial empleada con la configuración adiabática. En esas condiciones la eficiencia aumento desde el 40% para la configuración inicial hasta el 70% para la configuración adiabática optimizado el flujo de entrada (fig. 1C).

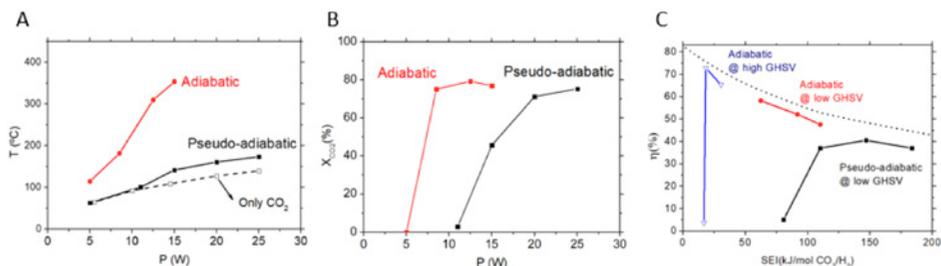


Figura 1. (A) Temperatura vs potencia (B) Conversión vs potencia (C) Eficiencia energética vs SEI (Specific Input Energy)

Conclusiones

En condiciones pseudo-adiabáticas, la reacción de metanación se realiza a temperaturas relativamente bajas (150°C) respecto a la reacción termocatalítica. En condiciones adiabáticas, la temperatura del reactor aumenta hasta los 200-350°C, disminuyendo la potencia requerida y aumentando considerablemente la eficiencia energética del proceso. Además, se observó que el calor generado por la reacción puede ser controlado mediante el flujo de CO₂/H₂. Así se puede optimizar las condiciones hasta alcanzar eficiencias del 70%. De esta forma y mediante el uso de condiciones adiabáticas, los costes energéticos pueden ser reducidos considerablemente.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Generalitat de Catalunya por la financiación del trabajo a través del Programa CERCA y M2E (2017SGR1246), así como al proyecto CoSin (COMRD15-1-0037), financiado por ACCIÓ y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) en el marco de la Comunidad de Energía RIS3CAT.

Referencias

- [1] R. Snoeckx, A. Bogaerts, Chem. Soc. Rev., 2017, 46, 5805–5863.
- [2] M. Biset-Peiró, J. Guilera, T. Zhang, J. Arbiol, T. Andreu, Appl. Catal. A Gen., 2018, 239, 168–177.

New Adhesives based on High Molecular Weight CO₂-Polymers (TRL 4)

María Dolores Blanco González

Repsol Technology Lab, Paseo de Extremadura, km. 18, 28935 Móstoles, Madrid, España.

dblancog@repsol.com

Introduction

The present invention is directed to a polyether carbonate polyol with a nominal functionality of 3 or more, having an equivalent molecular weight between 20,000 and 500,000 Da, and content of between 0.5wt% and 35wt% of CO₂ based on the total weight of the polyether carbonate polyol. The polyether carbonate polyol of the invention has adhesive and impact modifying properties.

Results and discussion

Contrary to the general trends in the prior art, the inventors have prepared new, highly branched, high molecular weight PoPCs which show very interesting and surprising properties. The PoPCs of the invention have good impact properties and can be used in mixtures with SBS or MBS copolymers, the most frequently used impact modifiers, fail to provide adequate results. Additionally, the use of the PoPCs of the invention improves the carbon footprint with respect to other impact modifiers, as it incorporates carbon dioxide in its structure. Even further, the PoPCs of the invention also display good adhesiveness *per se* and are thus useful as an adhesive. It has been even more surprising that said adhesive properties are maintained at low temperatures. The results show that the PoPCs of the invention have significant tack at least at temperatures as low as -20°C.

Conclusions

The invention is directed to a branched PoPC having a nominal functionality of at least 3 and an equivalent molecular weight of 20,000 to 500,000 Dalton and a content of between 0.5wt% and 35wt% of CO₂, based on the total weight of the polyether carbonate polyol.

The invention comprises a process for the synthesis of the polyether carbonate polyol, comprising the reaction in the presence of a solvent between one or more polymeric polyol initiator comprising at least 3 H-activated functional groups and one or more alkylene oxides in the presence of carbon dioxide and a DMC catalyst.

The invention comprises these applications: the use of the polyether carbonate polyol of the invention as an impact modifier in a polymer blend; an adhesive composition, preferably a PSA composition, comprising the polyether carbonate polyol of the invention; the use of the polyether carbonate polyol of the invention as adhesive, preferably as adhesive at low temperatures and the use of the polyether carbonate polyol of the invention as self-healing material [1].

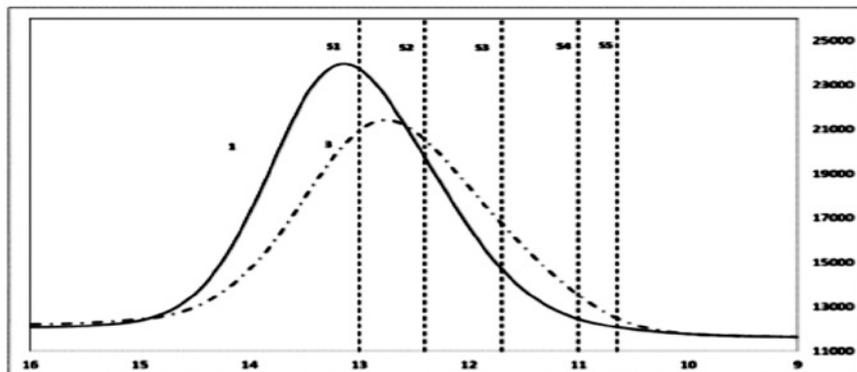


Figure 1. Graph showing the molecular weight distribution of the samples. The x-axis provides the retention time (RT) in minutes. The y-axis shows the n-refraction index. Vertical lines mark the different molecular weight standards used: S1 (50,000 g/mol), S2 (100,000 g/mol), S3 (200,000 g/mol), S4 (400,000 g/mol) and S5 (600,000 g/mol).

References

[1] New high molecular weight polymers from waste raw materials - Ep3328915(B1); Wo2018073313(A1) Galdámez Peña José Román; Blanco González María Dolores; Segura Fernández Sonia; Marín Perales Laura; Ruiz Orta Carolina; Real Guerrero Ana Isabel; García Ruiz Mónica.

Desarrollo y estudio de un reactor bioelectroquímico para la conversión de CO₂ a CH₄ (TRL 5-6)

Pau Bosch-Jiménez, Daniele Molognoni, Eduard Borràs, Monica Della Pirriera

LEITAT Technological Center, C/ Innovació 2, 08225 Terrassa, España.

pbosch@leitat.org

Introducción

El cambio climático, influido por las elevadas concentraciones de CO₂ atmosférico, está obligando al mundo de la investigación a centrarse en el desarrollo de sistemas energéticos con bajas emisiones de CO₂, y también en la búsqueda de estrategias de captura, conversión y utilización del CO₂ (CCU). Además, la Comisión Europea está comprometida a reducir las emisiones de CO₂ en un 80% [1]. En este marco existen diferentes tecnologías CCU: (i) uso directo sin transformación (en alimentos o industria, etc.); (ii) mineralización (síntesis de carbonatos, para el sector de la construcción); y (iii) producción de combustibles y productos químicos (para energía, transporte, sector químico) [2]. El último uso descrito es el que tiene un mayor potencial para dar valor al CO₂. Actualmente, existen dos tecnologías principales para la conversión de CO₂ en combustible: (i) conversión química; y (ii) conversión biológica. Estas tecnologías ya tienen plantas piloto en funcionamiento [3] [4]. Aparte de representar una solución tipo CCU, también son una solución para el almacenamiento de excedentes de energía provenientes de plantas de energía renovables (RES), enfoque power-to-gas/fuel (P2G/F). El uso de CO₂ como materia prima cierra el ciclo de CO₂, además la estrategia P2G permite la convergencia de los sistemas de gas y electricidad existentes en un sistema híbrido de energía. Aunque la conversión química y biológica son tecnologías maduras, presentan algunas limitaciones. La principal hace referencia a los altos requisitos energéticos, limitando la eficiencia al 40-75%. Esto es debido a que es un proceso con dos etapas, una de producción de H₂ y la segunda de conversión de CO₂. Además, otro factor limitante, para la conversión química sobre todo, es el uso de catalizadores y elevadas temperatura y presión. En el presente estudio se presenta una tecnología novedosa para la conversión de CO₂ a CH₄ como una alternativa energéticamente eficiente con el enfoque CCU, que permite la producción de CH₄ y, simultáneamente, el almacenamiento de energía RES. La tecnología basada en sistemas bioelectroquímicos (BES) para la producción de CH₄ ha sido estudiada desde el año 2009 [5], y se basa en la combinación de un sistema electroquímico con microorganismos electroactivos para catalizar la reducción de CO₂ a CH₄, mediante input de electricidad. El sistema BES contiene dos electrodos inoculados con microorganismos. En el ánodo, se produce una reacción de oxidación, por ejemplo, la oxidación de la materia orgánica contenida en el agua residual produciendo una generación de electrones y protones. En el cátodo se produce una reacción de reducción del CO₂ a CH₄ (Figura 1). Esta tecnología puede ser altamente eficiente (>90%) debido al uso de microorganismos como catalizador, en una sola etapa y a su operación en condiciones atmosféricas de presión y temperatura [6].

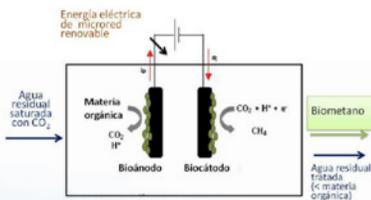


Figura 1. Esquema del sistema BES para la conversión de CO₂ a biometano.

El reto actual es desarrollar una tecnología CCU aplicable que tenga una eficiencia elevada, que tenga un coste competitivo y finalmente, que los requerimientos de volumen y superficie de la tecnología sean factibles por el volumen de CO₂ a convertir.

Resultados y discusión

Dentro de los diferentes diseños de reactores BES para producción de CH₄, en este estudio se ha utilizado una arquitectura de reactor que permite su fácil escalado. Cada celda BES está compuesta por una cámara que contiene dos bio-electrodos, ánodo y cátodo (Figura 1), que están en contacto con agua residual saturada en CO₂. El prototipo BES desarrollado consta de 45 celdas (par ánodo-cátodo) y tiene un volumen de 32 L. El prototipo se ha operado en continuo con agua residual (procedente de una depuradora de aguas residuales) saturada con CO₂. El sistema se ha operado con las celdas conectadas en paralelo a 0,7 V y a una temperatura de 32°C. El tiempo de retención hidráulico óptimo es de 1 día (caudal 1,3 L/h), de manera que permite un compromiso entre maximizar la demanda de corriente, producción de CH₄ y eliminación de materia orgánica. Durante esta operación la producción de CH₄ ha sido 4-8 L CH₄/m²/d (0,10-0,23 m³CH₄/m³/d), la calidad del gas ha sido cerca de los estándares de biometano (85-94 % de CH₄ v/v). El sistema tiene una conversión de CO₂ limitada, menor al 10%, esto es debido al uso de aguas residuales que contiene materia orgánica y su oxidación anódica produce exactamente la misma cantidad molar de CO₂ que puede convertirse a CH₄ en el cátodo. En términos energéticos, el prototipo requiere 2,1 kWh/m³CH₄, siendo la eficiencia energética superior a 100%, gracias a que parte del CH₄ es producido por vía digestión anaerobia. La demanda energética es de 0,7 W/m² (20 W/m³). Estos requerimientos energéticos son bajos, comparados con otras tecnologías de almacenamiento energético. Esto es positivo para obtener una alta eficiencia energética de proceso, pero, por otro lado, provoca que sea necesario un gran de volumen y superficie de electrodos para poder usar la tecnología como P2G.

Conclusiones

Se ha desarrollado un reactor BES para CCU y almacenamiento de electricidad. La tecnología produce una cantidad y calidad de CH₄ elevada a partir del tratamiento de aguas residuales saturadas con CO₂. Además, la eficiencia energética del proceso es superior al 100%. La tecnología todavía presenta limitaciones: una baja eficiencia de conversión de CO₂ debido a la arquitectura de reactor BES utilizada y una capacidad de almacenar energía eléctrica limitada por la baja demanda de densidad de corriente. En conclusión, la tecnología BES es potencialmente aplicable para CCU y P2G, pero para su implementación a gran escala la tecnología requiere optimización en eficiencia de conversión de CO₂ a CH₄ y demanda de corriente eléctrica. Estas limitaciones pueden ser superadas mediante la optimización de la arquitectura y materiales usados en el reactor como así también en el modo de operación.

Referencias

- [1] <https://ec.europa.eu/energy/en/topics/energy-strategy-and-energy-union/2050-energy-strategy>
- [2] <https://www.vtt.fi/sites/BioCO2/en>
- [3] Otten, R. The first industrial PtG plant - Audi e-gas as driver for the energy turnaround. In CEDEC Gas Day 2014, Verona; Verona (Italy), 2014
- [4] Heidrich, T.; Heller, T. BioPower2Gas in Germany - Development, simulation and evaluation of optimal performance-adjustable biogas technologies. IEA Bioenergy 2018
- [5] Cheng, Shaoan, et al. "Direct biological conversion of electrical current into methane by electromethanogenesis." *Environmental science & technology* 43.10 (2009): 3953-3958
- [6] Rodríguez-Alegre, Rubén, et al. "Integration of Membrane Contactors and Bioelectrochemical Systems for CO₂ Conversion to CH₄." *Energies* 12.3 (2019): 361

Utilización de CO₂ Supercrítico en la Síntesis de Catalizadores Avanzados para la Reducción Fotocatalítica de CO₂ (TRL 2-3)

R. Camarillo, V. Rodríguez, C. Jiménez, F. Martínez, I. Asencio, J. Rincón

Departamento de Ingeniería Química, Facultad Ciencias Ambientales y Bioquímica, Universidad de Castilla-La Mancha, Avda. Carlos III s/n, 45071 Toledo, España.

rafael.camarillo@uclm.es

Introducción

Aunque son muchas las medidas tomadas para la mitigación de las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera, éstas han continuado en aumento desde 1970. El 78% del incremento de estas emisiones corresponden al CO₂ procedente de combustibles fósiles e industria [1]. Por ello, resulta obvio que es necesario la reducción del CO₂ emitido para la disminución de los presentes y futuros problemas climáticos asociados con él. Para la eliminación de estos efectos, muchas de las recomendaciones a seguir están basadas en el uso de energías renovables, en conseguir una mayor eficiencia energética, y en la captura, almacenamiento y reciclaje de CO₂. Además de todas ellas, existe otra vertiente que sería la utilización del CO₂ en nuevos procesos industriales.

Concretamente, el objetivo de este trabajo es doble: unir el reciclaje del CO₂ y la aplicación del CO₂ como medio de síntesis de materiales. Para llevarlo a cabo, se sintetizaron catalizadores que se emplearon posteriormente en la reducción del CO₂ mediante luz solar (simulada) y vapor de agua. Dichos catalizadores fueron sintetizados en presencia de fluidos supercríticos, específicamente CO₂ supercrítico, aportando así una utilidad extra al CO₂. Un fluido supercrítico se define como aquella sustancia cuya presión y temperatura están por encima de su punto crítico. Esto los dota de unas propiedades especiales, comportándose como un híbrido entre un líquido y gas, es decir, difunden como un gas y disuelven como un líquido. Dos de las ventajas de las síntesis en medio supercrítico de los catalizadores en comparación con las síntesis tradicionales es que no utilizan disolventes convencionales, lo que lo hace un proceso más respetuoso con el medio ambiente, y que los materiales obtenidos exhiben unas propiedades fotocatalíticas especiales.

El fotocatalizador más utilizado hasta la fecha ha sido el dióxido de titanio (TiO₂), pero tiene como principal inconveniente que su nivel de absorbanza es muy bajo en el rango de longitud de onda del visible, por lo que sería conveniente aumentarla si queremos que dichos fotocatalizadores sean efectivos con luz solar. Si el TiO₂ es soportado sobre material carbonoso como nanotubos de carbono (CNT) u óxido de grafeno reducido (rGO) se espera que la absorbanza de los catalizadores se incremente en las longitudes de onda del visible, además de mejorarse otras características como el aumento del área superficial y la disminución de la recombinación de los pares electrón-hueco [2]. Asimismo, en anteriores trabajos se comprobó que, si el TiO₂ es dopado con partículas metálicas como el cobre, la actividad fotocatalítica, la absorbanza y cristalinidad mejoraban [3].

Resultados y discusión

Una vez sintetizados los catalizadores CNT-TiO₂ y rGO-TiO₂, estos se sometieron a diferentes pruebas de caracterización como DRX, DRS, TEM, BET, ICP-AES, etc. Por último, se utilizaron en experimentos de fotorreducción de CO₂. Estos resultados fueron comparados con el catalizador P25 (Degussa), un catalizador comercial de TiO₂ que suele utilizarse como referencia.

El P25 presenta una mezcla de fases cristalinas de anatasa y rutilo (75% y 25%, respectivamente). Sin embargo, los catalizadores sintetizados en medio supercrítico tan solo presentaban la fase anatasa, la cual está relacionada con una mejor actividad fotocatalítica.

La absorbancia en longitudes de onda del visible aumentó hasta 18 veces cuando las partículas de TiO₂ fueron soportadas en CNT y rGO. Se comprobó que conforme mayor era la proporción del material carbonoso, mayor era la absorbancia. En ambos casos se observó que cuando los catalizadores son dopados metálicamente esta absorbancia se mantenía o disminuía ligeramente, lo que se atribuye a que el mayor efecto sobre la absorbancia viene dado por el material carbonoso.

Las energías de banda prohibida calculadas en el caso de los catalizadores de CNT fueron en todos los casos iguales o menores a la de P25, siendo inferiores conforme la proporción de CNT y la de carga metálica aumentaban, teniendo más influencia la proporción de CNT. Para los catalizadores de rGO, las energías no siempre fueron menores que la de P25, pero también presentaron tendencia a disminuir conforme la carga metálica aumentaba y cuando eran calcinados en atmósfera de N₂ en vez de O₂.

Los experimentos de fotorreducción del CO₂ dieron como principales productos CO y CH₄, siendo mayoritario el CO. Las proporciones de material carbonoso: TiO₂ con mejores tasas globales de producción fueron CNT-TiO₂ (1:1) y rGO-TiO₂ (1,8:1), con producciones 4 y 1,5 veces mayores que el P25. En el caso de los catalizadores dopados metálicamente, parece que los mejores resultados se obtuvieron cuando el metal estaba presente al 1%. Sin embargo, los diferentes dopajes metálicos no mejoraron en gran medida a los catalizadores no dopados, lo que hace pensar que el mayor efecto fotocatalítico viene dado por el TiO₂ y el material carbonoso (sobre todo en el caso de los CNT).

Conclusiones

Es posible sintetizar fotocatalizadores avanzados basados en TiO₂ en medio CO₂ supercrítico. En estos catalizadores la fase cristalina anatasa fue la que prevaleció, a diferencia del P25, que presenta una mezcla de anatasa y rutilo. Por otro lado, la absorbancia en el rango del visible aumentó cuando el TiO₂ fue soportado en material carbonoso, de modo que estos catalizadores compuestos fueron capaces de reducir el CO₂ con luz solar simulada, siendo el principal producto de reducción el CO, y el CH₄ en menor medida.

Referencias

- [1] Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático, 2008. Cambio climático 2014. Mitigación del cambio climático. Resumen para responsables de políticas. Contribución del grupo de trabajo III al Quinto Informe de Evaluación del IPCC. Recuperado: https://archive.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/wg3/WG3AR5_SPM_brochure_es.pdf
- [2] J. Yu, J. Jin, B. Cheng, M. Jaroniec, J. Mater. Chem. A, 2014, 2, 3407-3416.
- [3] R. Camarillo, S. Tostón, F. Martínez, C. Jiménez, J. Rincón, J. Chem. Technol. Biotechnol, 2018, 93, 1237-1248.

CO₂-Cryospraying Technology to convert extracts from bioindustrial waste into high value micronized products (TRL 2-3)

Jesús Caramés Bueno¹, Hana Danan¹, Pierandrea Esposito¹, Alfonso Botto²

¹ SITEC PharmaBio, Baldiri Reixac 4-8, Barcelona, Spain

² Exenia Srl, Via C.Borra 35, Pinerolo, (TO), Italia

h.danan@sitec-pharmabio.com

Introduction

The recovery of bioindustrial waste obtained from processing crops, plants or marine sources, and the extraction and valorization of biomaterials from such residuals, can have a major impact on sustainability of renewable but limited natural resources. Bioindustrial waste valorization still suffers from lack of standardized methods for extraction and separation of valuable components, and from the necessity to process biomatrices with large volumes of organic solvents, which themselves represent a serious waste management issue. Consequently, the introduction of innovative, industrially viable and solvent-free technologies, capable to transform biowaste into value-added products, can contribute to drastically reduce the amount of residuals discarded, while creating markets for important nutrients or biologically active molecules.

For example, residuals from crustaceans processing industry represent 50% of the whole biomaterial, and are the main source of chitosan, a polysaccharide used in pharmaceutical and cosmetic industry. However, only 35% of the carapax components (chitin) is being used for chitosan production, while the rest (>60%) is discarded or used in low value feed applications [1]. Such waste contains valuable biomolecules (carotenoids, anti-oxidants, Ω 3-PUFAs) which could be instead recovered and valorized.

Similarly, 150 million tons of tomato are produced each year for fresh consumption, and 40 million are processed into products (peeled tomato, paste, etc.) [2]. Both fresh and processed tomato have high nutritional value, since they contain micronutrients like carotenoids, vitamins, folates, and polyphenols. However, tomato processing generates about 5-7% w/w of waste fractions (peels and pomace), especially rich in important biomolecules such as lycopene [3], a potent natural antioxidant with potential for nutra- and pharmaceutical applications [4].

In this perspective, the implementation of CO₂-based processing technologies to obtain purified extracts and semifinished or finished products for nutraceutical, cosmetic or pharmaceutical markets, can represent a big step forward in the valorization of such biowaste. The objective of this study is to evaluate how an innovative cryospraying technology, based on dense CO₂ expansion (Variosol®), can be used to convert liquid or pasty natural fractions, previously obtained by supercritical CO₂ extraction, into micronized powders with favorable physico-chemical and biopharmaceutical properties. Results on the impact of key formulation and process parameters on microparticles formation and on size and morphology will be presented.

Results and Discussion

Variosol® cryospraying technology is based on the capability of rapidly expanding liquid-dense CO₂ to adsorb heat (Joule-Thomson effect) while generating a pressure gradient, thus simultaneously inducing rapid cooling, controlled solidification and atomization of fluid materials during spraying. Liquid products are sprayed through a

nozzle, under controlled pressure and temperature, into a spraying tower, to obtain microparticles of the desired size. (Figure 1a). The technology can be applied to transform biomolecules-rich, liquid or pasty extracts into micronized, solid powders (Figure 1b): the combination with lipidic structuring excipients and dissolution enhancers, and the selection of adequate cryoprocessing conditions (pressure, temperatures, mass flow) allows to obtain dry, flowable, micronized powders with high content in natural extracts (up to 70 % w/w).

Notably, microspheres as dry powders could be produced irrespectively of the amount of water initially contained in the natural extract: within certain limits, the process can remove water from the product during low T₀, CO₂-expansion spraying [5]. For instance, turmeric SCF extracts, containing more than 30% w/w of water, can be sprayed into solid microspheres, with < 1% residual moisture, and a loading of 65% w/w of curcuminoids-rich extract. Similar results were also obtained from tomato peel fluid extracts, rich in lycopene antioxidant, loaded at >50% w/w. Pasty lipidic extracts obtained from crustacean processing waste, with a high concentration of carotenoids and of fatty acids (85% w/w; of which 65% are most valuable PUFAs Ω-3 EPA and DHA), were also successfully sprayed into solid microparticles.

Microspheres contain amphiphilic excipients combinations, selected to facilitate solubilization or emulsification of highly lipophilic carotenoids and PUFAs, and to improve their absorption from the GI tract. Microspheres products generally present matrix-type morphology (observed by optical microscopy and SEM), an average particles size between 20 μm and 100 μm, with quite narrow distributions, and good flowability properties. The resulting dry powders are being characterized for specific biomolecules content (assay) and bioactivity.

Conclusions

The establishment of an integrated, industrial line, wholly based on use of CO₂ technologies for the extraction, separation and formulation of biomolecules from natural sources, can represent a big step forward in the valorization of bioindustrial waste, facilitating the recovery of biomolecules and eliminating the need for organic solvents, with a favourable impact on environmental and economical sustainability. As an integral part of the CO₂-based value chain, Variosol® cryospraying technology can be applied to convert extracts from bioindustrial residuals into formulated, micronized dry products, with high concentration of biomolecules or natural extracts, for possible applications in pharmaceutical, nutraceutical and cosmetics industry.

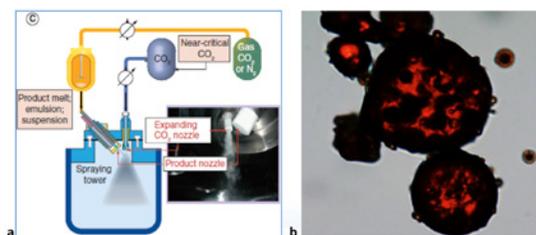


Figure 1

- a) Scheme of Variosol CO₂-cryospraying process.
b) Microscopic image (200x) of 70%-loaded spheres.

References

- [1] H.L. Lauzon, Primex personal communication to Authors, 2016
- [2] V.Bugatti, P.Brachi, G.Viscusi, G.Gorrasi, *Frontiers in Materials*, 2019, (6), Article 34, 1-10
- [3] R.Driouch, O.Bousseimi ; A.Cherif, *Mediterranean Journal of Chemistry*, 2016, (6) 686-691
- [4] E.Story,R.Kopec,S.J.Schwartz,G.K.Harris,2010, 1. *Annu rev. Food Sci. Tech.* doi:10.1146 / annurev. food. 102308.
- [5] L. Galli, H.Danan, P.Esposito, F.Pattarino, L.Segale (2009) Process for dewatering of product powders and pharmaceutical compositions produced according to this process. *Eur. Pat.* EP 2298286 B1.

Proyecto ArtifUEL: Fotosíntesis Artificial para la Producción de Combustibles Solares (TRL 1-3)

Laura Collado¹, Javier Marugán¹, Víctor A. de la Peña O'Shea²

¹ Departamento de Tecnología Química y Ambiental -ES CET-, Universidad Rey Juan Carlos, c/Tu-
lipán s/n, 28933 Móstoles, Madrid, España.

² Unidad de Procesos Fotoactivados, Instituto IMDEA Energía, Avda. Ramón de la Sagra 3,
28935 Móstoles, Madrid, España.

laura.collado@urjc.es

Introducción

La búsqueda de alternativas de suministro energético sostenibles, competitivas y seguras es uno de los grandes retos a los que se enfrenta la investigación en el campo de la energía. Las previsiones de crecimiento demográfico para los próximos años estiman un incremento de un 30% de la demanda energética mundial, con el aumento asociado de emisiones de CO₂ (de 32.5 Gt año⁻¹ en 2017 a 35.7 Gt año⁻¹ en 2040) [1]. En este contexto, el proceso de **fotosíntesis artificial** ha ganado gran interés científico como ruta de valorización de CO₂ en combustibles y químicos de alto contenido energético. Este proceso se basa en la conversión fotocatalítica de moléculas presentes en la atmósfera (agua, CO₂ y N₂) en compuestos reducidos (hidrógeno, hidrocarburos, compuestos oxigenados y amoníaco) por medio de reacciones multielectrónicas inducidas por la luz, preferiblemente proveniente de la radiación solar [2,3].

Línea de investigación

El proyecto ArtifUEL se enmarca dentro del programa Got Energy Talent (GET), financiado en el marco del H2020-MSCA-COFUND programme (Grant Agreement number 754382). Este trabajo se centra en el estudio del proceso de fotosíntesis artificial desde una perspectiva multidisciplinar con estudios a escala de laboratorio y escalado a semi-planta piloto.

La fotosíntesis artificial es un proceso complejo en el que las reacciones fotocatalíticas deben acoplarse con procesos ópticos y de transferencia de carga en diferentes escalas temporales (fs-s). Para ello se han diseñado fotocatalizadores activos en un amplio rango de absorción de luz, una estructura de bandas adecuada y un elevado número de sitios activos para la separación y transporte de cargas fotogeneradas. En concreto, en ArtifUEL se plantea desarrollar materiales multifuncionales basados en estructuras macroscópicas de tipo polimérico o cerámico preparadas mediante impresión 3D. Estas estructuras se funcionalizarán con semiconductores (p.ej. TiO₂, NaTaNbO₃, etc.) con morfología y propiedades texturales/optoelectrónicas optimizadas, las cuales se estudiarán mediante el análisis de la composición química (ICP-OES y análisis elemental), área superficial y distribución de volumen y tamaño de poro (isotermas de adsorción/desorción de N₂), estabilidad térmica (TGA/DTA), estructura cristalina (DRX), morfología de las partículas (SEM, TEM), absorción óptica y estados de oxidación (DRS UV-vis), y química superficial (RMN). Además, se estudiarán estructuras comerciales de tipo zirconia con fines comparativos.

Los fotocatalizadores seleccionados para el proceso de fotosíntesis artificial se emplearán en la producción de H₂ (*water splitting*), reducción de CO₂ a combustibles y químicos (CH₄, CO, CH₃OH, etc.), y en la reducción

de N₂ para producir amoníaco. En los dos últimos casos, se empleará agua como agente donador de electrones o bien el H₂ producido durante la reacción de water splitting. Además, con el objetivo de no emplear recursos de consumo, el H₂ se tratará de producir vía water splitting empleando el efluente de una planta de tratamiento de aguas residuales (Centro de Apoyo Tecnológico, URJC). Estas reacciones se llevarán a cabo a escala de laboratorio para seleccionar los materiales más prometedores, con los cuales se escalará el proceso a semi-planta piloto empleando un reactor solar de tipo CPC. Para que el escalado del proceso se realice con éxito se llevarán a cabo estudios de modelado cinético del fotorreactor mediante dinámica computacional de fluidos (CFD). Estos cálculos determinarán la distribución de radiación en el reactor, las velocidades de reacción y la transferencia de calor y masa.

Finalmente, con el objetivo de profundizar en el proceso de fotosíntesis artificial, se realizarán estudios de espectroscopia in-situ para evaluar de forma simultánea los cambios en las propiedades optoelectrónicas de los materiales y su actividad fotocatalítica. Para ello se realizarán experimentos in-situ de reducción de CO₂/N₂ que combinarán de forma simultánea pulsos de luz (UV o visible), estudios de espectroscopia operando y evaluación de la actividad catalítica. Estos estudios permitirán la identificación de fases activas o especies superficiales detectables sólo en condiciones de reacción, y cuya identificación es clave para entender el mecanismo de reacción y diseñar fotocatalizadores más eficientes. Las medidas espectroscópicas planteadas en ArtifiUEL incluyen: técnicas ópticas con resolución temporal (TAS, PL) y espectroscopias vibracionales (DRIFTS, DRS UV/vis, Raman, NAP-XPS). Estos estudios se completarán con técnicas de caracterización in-situ empleando radiación sincrotrón (XRD, EXAFS, XANES) y cálculos teóricos (DFT) que proporcionarán una caracterización estructural completa y la identificación de interacciones a nivel atómico entre los sitios activos y los reactivos/productos.

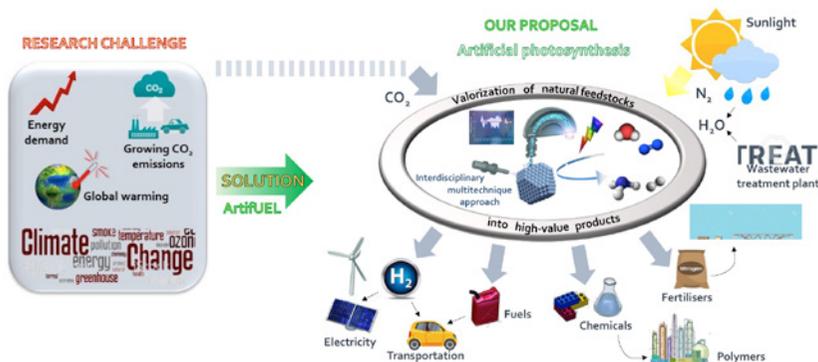


Figura 1. Propuesta científica en ArtifiUEL.

El estudio multidisciplinar planteado en ArtifiUEL pretende profundizar en el conocimiento y desarrollo del proceso de fotosíntesis artificial, abordando uno de los principales cuellos de botella como es el escalado de los materiales y de la tecnología. Los resultados derivados del proyecto se espera que contribuyan a mejorar el conocimiento del proceso y su futuro desarrollo industrial.

Referencias

- [1] World Energy Outlook 2017 (International Energy Agency, 2017).
- [2] Seh Z.W., Kibsgaard J., Dickens C.F., Chorkendorff I., Nørskov J.K., Jaramillo T.F., Science, 2017, (80-) 355.
- [3] Collado L., Reynal A., Fresno F., Barawi M., Escudero C., Perez-Dieste V., Coronado J.M., Serrano D.P., Durrant J.R., de la Peña O'Shea V.A., Nature Communications, 2018, 9:4986.

Producción de Gas de Síntesis en Procesos Cíclicos de Reformado de CH₄ y Disociación de CO₂ empleando Ni soportado en Ferritas (TRL 4)

Daniel Sastre¹, David P. Serrano¹, Patricia Pizarro^{1,2}, Juan M. Coronado³

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

² Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología (ESCET), Universidad Rey Juan Carlos, c/ Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Madrid, España.

³ Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC), c/ Marie Curie, 2, 28049 Madrid, España.

jm.coronado@csic.es

Introducción

Los ciclos termoquímicos redox representan una vía interesante para incorporar la energía solar térmica a la producción de combustibles. En estos ciclos, un óxido metálico redox (MO_x) es utilizado como portador de oxígeno en las etapas de reducción y oxidación. Dentro de este concepto general recientemente ha cobrado interés la tecnología de reformado de CH₄ acoplada a la disociación de CO₂ y/o H₂O, que implica las reacciones siguientes:



En la etapa de reducción, el CH₄ reacciona con el oxígeno liberado del óxido redox (MO_{x-δ}), produciendo gas de síntesis, H₂ y CO. En la etapa siguiente, el agente oxidante CO₂ o H₂O se disocia para producir CO o H₂, respectivamente, al mismo tiempo que el sólido se re-oxida a MO_x. Algunas perovskitas de metales de transición, con estequiometría ABO₃, por sus características redox y su elevada estabilidad son muy adecuadas para este proceso. En concreto, las perovskitas con composición La_{1-x}Sr_xFeO₃ (LSF) ofrecen un elevado rendimiento en el proceso considerado [1]. Con el fin de mejorar aún más la productividad a gas de síntesis, la adición de Ni como fase activa para el reformado se presenta como una estrategia potencialmente atractiva [2]. Con el objetivo de comprobar la validez de este planteamiento, en este trabajo se ha estudiado la actividad de muestras de Ni (0.5-2% en mol) impregnadas en la perovskita La_{0.9}Sr_{0.1}FeO₃, que ha demostrado en trabajos previos sus óptimas propiedades redox.

Resultados y discusión

La caracterización de las muestras por DRX revela la obtención de la fase pura de perovskita sin ninguna contribución de NiO ó Ni, mientras que el análisis por TGA demuestra la capacidad redox del óxido se mantiene después de la incorporación del metal. Durante los ciclos termoquímicos con reformado de metano, se obtuvieron altas producciones de H₂ y CO, como se muestra en la Figura 1.

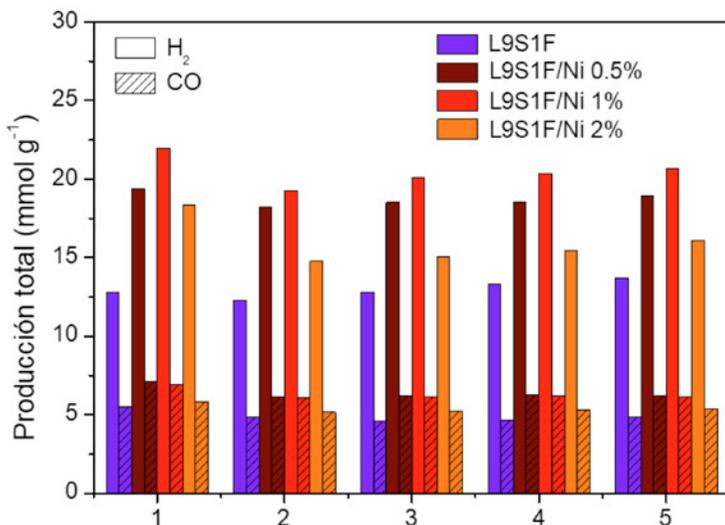


Figura 1. Producción de H₂ y CO sobre Ni/La_{0.9}Sr_{0.1}FeO₃ en ciclos sucesivos en las etapas de reformado de CH₄.

La incorporación de Ni mejora la productividad de gas de síntesis para los tres contenidos ensayados, aunque los mejores resultados se alcanzan para la muestra con 1% en peso de Ni. Tras el primer ciclo, cuyo rendimiento es ligeramente superior, la producción de CO e H₂ se mantiene constante para todas las muestras, confirmando la estabilidad del sistema. Por otra parte, la relación H₂/CO varía con el tiempo, siendo aproximadamente de 2 durante los 10-12 primeros minutos y aumentando hasta 7 al final de la etapa. Esto es debido a que la reacción de descomposición de metano a H₂ y C se ve favorecida cuando se alcanza el mayor grado de reducción del sólido. Asimismo, las etapas de oxidación también incrementan la producción de CO debido a dos rutas de reacción: la reoxidación de la perovskita con el oxígeno procedente de la disociación de CO₂ y la reacción de Boudouard con el carbono depositado en la etapa previa. Finalmente, la caracterización de las muestras tras reacción indica que no hay segregación de fases y el sólido mantiene su estructura inicial.

Conclusiones

Los ciclos termoquímicos con reformado de metano y disociación de CO₂ utilizando la ferrita LSF producen altas cantidades de gas de síntesis. La impregnación con Ni mejora el rendimiento, aunque también la complejidad del proceso, ya que también promueve la descomposición de metano, generando altas cantidades de C depositado. Posteriormente, en la etapa de oxidación posterior con CO₂ también produce altas cantidades de CO debido a la contribución de la reacción de Boudouard.

Referencias

- [1] D. Sastre, D. P. Serrano, P. Pizarro, J. M. Coronado, J. CO₂ Utilization, 2019, 31,16-26.
- [2] C. Dueso, M. Ortiz, A. Abad, F. García-Labiano, L.F. de Diego, P. Gayán, Chem. Eng. J. (2012) 188, 142-154.

FOTOFUEL: Red de Excelencia para Abordar los Nuevos Desafíos en la Producción de Combustibles Solares (TRL 5)

V. A. de la Peña O'Shea¹, F. Fresno¹, J. L. G. Fierro², C. Gimbert-Suriñach³, H. García⁴, J. J. Vilatela⁵, M. A. García-Áranda⁶, F. Illas⁷, S. Giménez⁸, S. Malato⁹, T. Andreu¹⁰

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

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

³ Institut Català d'Investigació Química, Avda. Països 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 Síncrotrón 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 Instituto de Investigación en Energía de Cataluña (IREC), Jardins de les Dones de Negre 1, 08930 Sant Adrià del Besòs Barcelona, España.

victor.delapenya@imdea.org

Introducción

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

Actividades

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

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

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

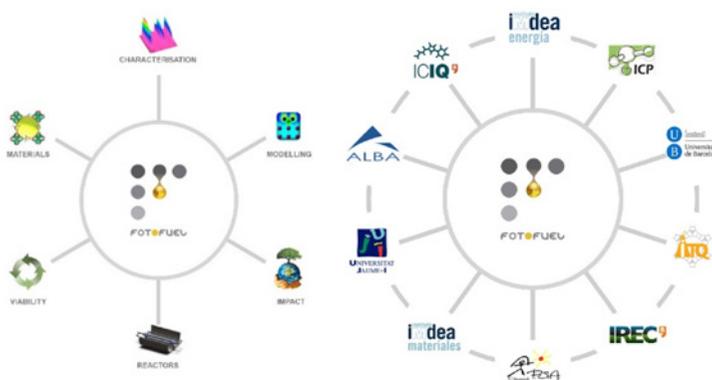


Figura 1. Resumen gráfico de las actividades de la Red de Excelencia FOTOFUEL

Agradecimientos

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

Diseño y construcción de un sistema de fotorreducción de CO₂ en continuo utilizando tecnología LED (TRL 3-4)

Esther Santos, Axel Arruti, Ricardo Morán, Pedro Gómez

APRIA Systems S.L., Parque Empresarial de Morero, Parcela 2-12, Nave 1-5, 39611 Guarnizo, Cantabria, España.

esther.santos@apriasystems.es

Introducción

Con el objetivo de incrementar su know-how en el campo de la reducción de CO₂, la empresa de base tecnológica APRIA Systems, en colaboración con el Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria, y en el marco de la ayuda Torres Quevedo (PTQ14-07108), ha diseñado y construido un sistema de fotorreducción de CO₂ en continuo, a escala laboratorio, incorporando como elemento más innovador una celda con tecnología led UV que permite el empleo de membranas fotosensibles. El know-how adquirido con esta instalación permitirá a APRIA Systems continuar trabajando en la mejora del TRL de esta tecnología, así como disponer de una referencia adicional en su catálogo de productos electroquímicos y de membranas.

Resultados y discusión

El elemento clave del sistema es la celda (ver figura 1) de diseño propio que permite la conversión fotocatalítica de CO₂ con membranas fotosensibles utilizando tecnología LED. El sistema incluye instrumentación para el control de flujo y presión.



Figura 1. Sistema de fotorreducción de CO₂ con tecnología LED.

La celda fotoquímica está compuesta por dos leds de alta eficiencia montados sobre un disipador de aluminio que dispone de un sistema de ventilación forzada automatizado para el control de la temperatura. Los leds montados en la celda pueden emitir luz, tanto en la longitud de onda UV, como en la visible, pudiendo regular su intensidad desde el cuadro de control. La celda va instalada en una caja envolvente aislada del medio. La instalación incluye los elementos hidráulicos necesarios para la operativa del sistema, incluyendo una bomba peristáltica, regulador de caudal y tanques de operación, así como un armario eléctrico y de maniobra donde se ubican las protecciones de los equipos y los elementos de maniobra tales como pulsadores, interruptores, pantallas de visualización de instrumentos, etc. El conjunto de la planta diseñada ha sido instalado en un bastidor de aluminio anodizado, siendo el montaje compacto en la medida de lo posible.

Se ha estudiado [1-2] la conversión fotocatalítica de CO₂ a metanol en fase líquida y en continuo utilizando el equipo desarrollado, evaluándose las diferentes condiciones de operación: caudal, carga catalítica e irradiancia, para maximizar la producción de metanol. El equipo ofrece ventajas en términos de control de flujo, relación área volumen y transferencia de materia, mejorando respecto otros diseños disponibles en el mercado.

Conclusiones

APRIA Systems ha desarrollado un sistema de fotorreducción de CO₂ en continuo, con tecnología led, que permite el empleo de membranas fotosensibles. Este hecho tiene un impacto notable para APRIA Systems desde el punto de vista de la innovación y también económico, ya que permite ampliar el know-how y el rango de productos y soluciones tecnológicas ofrecidas por la entidad a sus clientes.

En colaboración con la UC, el sistema ha sido empleado en la investigación de la fotorreducción de CO₂ a metanol en fase líquida, con resultados prometedores.

La entidad se encuentra en la actualidad ejecutando varios proyectos europeos de I+D+i en la temática de tecnologías para el tratamiento de corrientes gaseosas (hidrógeno, gases fluorados, etc.) y con un posicionamiento para la inversión creciente en materia de I+D+i para la valorización de CO₂.

Referencias

[1] Guati C., 2018, Conversión fotoquímica de CO₂ a metanol en continuo en un sistema basado en un microreactor optofluídico. TFG Universidad de Cantabria.

[2] Castro S., Albo J., Irabien A., Photoelectrochemical Reactors for CO₂ Utilization, 2018, ACS Sustainable Chemistry & Engineering 6 (12), 15877-15894.

Reducción de CO₂ sobre Perovskitas de Niobio y Tántalo modificadas con Plata (TRL 3)

**F. Fresno¹, Sandra Galdón¹, Elena Alfonso¹, Mariam Barawi¹,
Cristián Huek-Iriart², Carlos Eseudero³, Víctor A. de la Peña O'Shea¹**

¹ Unidad de Procesos Fotoactivados, Instituto IMDEA Energía, Móstoles (Madrid), España.

² Escuela de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de San Martín, Argentina.

³ Sincrotrón ALBA, Carrer de la Llum, 2-26, 08290 Cerdanyola del Vallès (Barcelona), España.

fernando.fresno@imdea.org

Introducción

La reducción fotocatalítica del CO₂ es una estrategia prometedora para obtener combustibles a partir de este gas y energía solar. Sin embargo, los rendimientos cuánticos y las eficiencias alcanzadas son aún bajos [1]. El papel central del proceso lo representa el fotocatalizador, generalmente un semiconductor de banda ancha, capaz de generar pares electrón-hueco reactivos bajo irradiación con luz de la longitud de onda adecuada. Un tipo interesante de materiales en este sentido es el formado por óxidos ternarios con estructura de tipo perovskita, y en particular los niobatos y tantalatos de metales alcalinos, que poseen una banda de conducción con energía lo suficientemente alta para transferir electrones a la molécula de CO₂ y, al mismo tiempo, una banda de valencia suficientemente baja en energía como para oxidar la molécula de agua. Además, la estructura tipo perovskita ha demostrado en los últimos años ser particularmente interesante para la descomposición fotocatalítica del agua y la producción de hidrógeno a partir de disoluciones acuosas de agentes de sacrificio [2]. Recientemente se han obtenido resultados prometedores con NaNbO₃, NaTaO₃, y soluciones sólidas de éstos, en experimentos de producción de hidrógeno utilizando metanol como dador de electrones [3]. Aunque en menor medida, algunos trabajos han comunicado también el uso de este tipo de estructuras para la reducción fotocatalítica de CO₂ [4, 5]. En este trabajo se comparan las actividades de estas dos perovskitas y de composición intermedia, obtenidas todas ellas mediante síntesis hidrotermal, para la reducción fotocatalítica de CO₂ bajo luz UV, junto con una extensa caracterización físico-química. Finalmente, se ha estudiado el efecto de las nanopartículas de plata como co-catalizadores sobre estas estructuras y su actividad fotocatalítica.

Resultados y discusión

En todos los casos, se ha obtenido una buena correlación entre las composiciones calculadas y las experimentales. Las fases cristalinas, refinadas mediante el método de Rietveld, están dominadas por una distorsión ortorrómbica de la estructura perovskita. Las áreas BET son más elevadas que en los mismos materiales obtenidos por el método cerámico [3, 5], en consonancia con el menor tamaño cristalino calculado a partir de los difractogramas de rayos X. Las propiedades opto-electrónicas concuerdan con lo esperado, con los band gap de las composiciones extremas en consonancia con publicaciones previas [2-5] y el catalizador bimetalico con un valor intermedio, según se puede esperar de la solución sólida observada por difracción de rayos X.

Los experimentos de fotorreducción de CO₂ revelan que la actividad (representada en la figura 1A como "CO₂ convertido"), aumenta con el contenido en Nb. Por tanto, se deduce que la conversión está gobernada por la fracción de luz absorbida, que se puede asumir como inversamente proporcional al valor de *band gap*, más que por la capacidad reductora, relacionada con la energía de la banda de conducción, que disminuye al aumentar

la proporción de este metal. Sin embargo, la presencia de Ta parece conducir la selectividad del proceso hacia la formación de metanol. Durante la reducción de CO₂, medidas in situ de XPS a alta presión (figura 1B) revelan una reducción reversible de Nb(V) a Nb(IV) tanto en NaNbO₃ como en NaNb_{0.5}Ta_{0.5}O₃, cosa que no ocurre con el Ta en las muestras que lo contienen.

Siendo el NaNbO₃ el catalizador con mayor conversión de CO₂, se seleccionó para estudiar la influencia de las nanopartículas de plata como co-catalizadores. La deposición de estas nanopartículas no dio lugar a ningún cambio estructural, de *band gap* o de área superficial en el soporte, aunque sí afecta a sus propiedades de absorción de luz, dependiendo de la cantidad depositada. Así, con la menor carga de plata ensayada, se observa una banda discreta en el espectro UV-VIS que puede relacionarse con fenómenos de resonancia plasmónica superficial. La presencia de plata, como se observa en la figura 1A, modifica la selectividad de la reacción de manera que el metanol se convierte en el producto principal a expensas del CO. Este cambio hacia productos de mayor demanda electrónica se ha descrito también en muestras de TiO₂ y se ha relacionado con la actuación de los centros metálicos como atrapadores de electrones, facilitando la reducción de los intermedios adsorbidos [6]. De hecho, los espectros de fluorescencia revelan una recombinación electrón-hueco más lenta en las muestras modificadas con plata. El cambio de la selectividad, sin embargo, ocurre a expensas de una menor conversión.

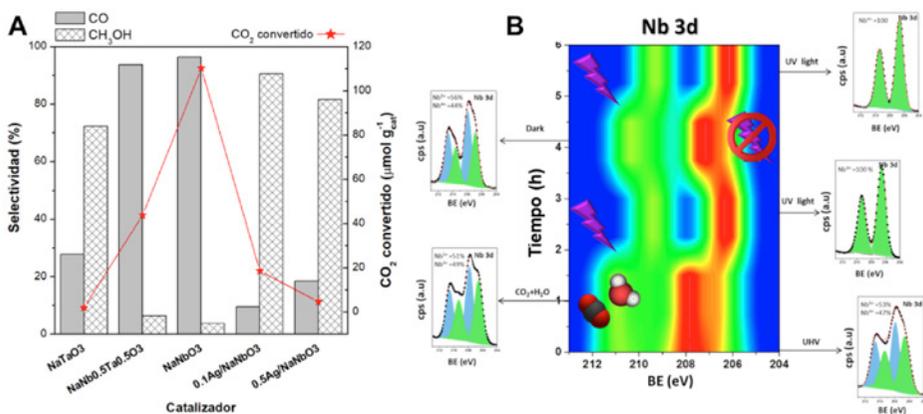


Figura 1. A: CO₂ convertido y selectividad hacia los dos principales productos de fotoreducción de CO₂ tras 18 h de irradiación UV. **B:** Conversión reversible Nb(IV)-Nb(V) en NaNbO₃ revelada por APXPS in situ durante la fotoreducción de CO₂.

Referencias

- [1] X. Chang, T. Wang, J. Gong, Energy Environ. Sci., 2016, 9, 2177.
- [2] F. E. Osterloh, Chem. Mater. 2008, 20, 35.
- [3] P. Jana, V. A. de la Peña O'Shea, C. Mata Montero, P. Pizarro, J. M. Coronado, F. Fresno, D. P. Serrano, Int. J. Hydrogen Energy, 2016, 41, 19921.
- [4] M. Li, P. Li, K. Chang, T. Wang, L. Liu, Q. Kang, S. Ouyang, J. Ye, Chem. Commun., 2015, 51, 7645.
- [5] F. Fresno, P. Jana, P. Reñones, J. Coronado, D. P. Serrano, V. A. de la Peña O'Shea, Photochem. Photobiol. Sci., 2017, 16, 17.
- [6] M. Tasbihi, F. Fresno, U. Simon, I. J. Villar-García, V. Pérez-Dieste, C. Escudero, V. A. de la Peña O'Shea, Appl. Catal. B: Environ., 2018, 239, 68.

Formulación Óptima de Catalizador y Escalado para su uso en Microrreactores de Metanación de CO₂ (TRL 5-7)

Jordi Guilera, Andreina Alarcón, Jordi H. Badia, Teresa Andreu

Área de Materiales Avanzados para la Energía, Institut Recerca en Energia de Catalunya (IREC), Jardins de le Dones de Negre, 1, 08930 Sant Adrià de Besòs, Barcelona, España.

jguilera@irec.cat

Introducción

La valorización de CO₂ a gas metano es una alternativa tecnológica que permite i) el almacenamiento químico de energías renovables eólica y fotovoltaica, ii) la reducción de las emisiones de CO₂ mediante su captura y conversión, iii) la reducción de importaciones de gas natural de origen fósil y iv) la descarbonización de la red de gas natural conjuntamente con el biometano. Actualmente hay un gran número de plantas piloto de metanación en funcionamiento en Europa con lo que ya se cuenta con una gran experiencia tecnológica. Así pues, una de las claves de su futura implementación industrial, dependerá en gran medida de su viabilidad económica. Dentro del contexto español, "Renovagas" [1] en Jerez de la Frontera y "Cosin" en Sabadell son hoy en día las experiencias más importantes en metanación.

En ambos proyectos se han utilizado reactores avanzados que tienen una capacidad de tratamiento de CO₂ por unidad de volumen mucho mayor que los convencionales. Siguiendo la misma dirección, la fabricación de catalizadores debe adaptarse a estos nuevos requerimientos. Los materiales más usados para la formulación de catalizadores están basados en níquel o rutenio y soportados en alúmina. Así mismo, la combinación de níquel como agente activo y óxido de cerio como promotor ha mostrado interesantes resultados [2]. En este trabajo, la formulación de un sistema catalítico ternario (níquel, óxido de cerio y alúmina) se ha optimizado de manera conjunta, lo que supone una novedad, para proponer una formulación más activa que los catalizadores comerciales. Además, la formulación optimizada a nivel de laboratorio ha sido escalada para su ensayo en planta piloto (37 kW). Actualmente, se están realizando trabajos en el escalado para cantidades superiores.

Resultados y discusión

La composición de catalizador óptima se encontró para unos porcentajes máxicos de 26,1 de Ni, 20,8 de CeO₂ y 53,1 de alúmina. La alúmina tiene la función de ofrecer área superficial (131 m²·g⁻¹). Por su parte, el níquel es el elemento activo de la reacción y su alto valor de área metálica (5 m²·g⁻¹) es una propiedad clave en la optimización simultánea. Finalmente, el óxido de cerio favorece la reducción del catalizador (79%) y mejora la interacción de las moléculas de CO₂ con el catalizador (0,29 mmol CO₂·g_{cat}⁻¹, -65 kJ·molCO₂⁻¹). En la formulación optimizada, la carga de óxido de cerio se encuentra a medio camino entre la que se correspondería con su uso, clásico, como promotor o como innecesario soporte. Por lo que respecta a la estabilidad, el catalizador sintetizado se ha mostrado activo durante más de 140 horas de reacción en continuo. Además, presenta una mayor tolerancia a las típicas impurezas del biogás, en forma de H₂S (1 ppm), debido a la formación favorable de Ce₂O₂S.

Posteriormente, la formulación óptima fue ensayada en un microrreactor avanzado de metanación [4]. Como se puede observar en la Figura 1, el reactor se comporta de forma no-isotérmica. Con ello, se favorece tanto

la conversión en la primera parte del mismo como el equilibrio químico de la reacción de Sabatier debido a la reducción progresiva de la temperatura. En las condiciones ensayadas, de $48,000 \text{ mLCO}_2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{gcat}^{-1}$, el catalizador desarrollado en este proyecto presenta una mayor actividad en la parte inicial del reactor, lo cual se observa mediante un mayor incremento de temperatura. Esta mayor actividad inicial permite que a medida que los gases avancen en la longitud del reactor, la temperatura decrezca más, debido a que queda una menor cantidad de gas para reaccionar. Como resultado final, se observó que la conversión de CO₂ fue del 87% con el catalizador optimizado, respecto al 83% observado para el comercial.

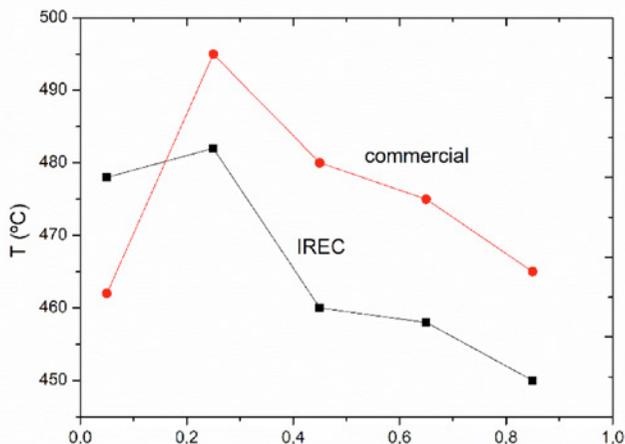


Figura 1. Evolución de la temperatura en el micro-reactor. $P=5 \text{ bar-g}$, $GHSV=48,000 \text{ mLCO}_2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{gcat}^{-1}$

Actualmente, la preparación de catalizador ya ha sido escalada a 125 g y se está trabajando en su implementación en la planta piloto del proyecto Cosin, que permite trabajar o bien con CO₂ de la unidad de mejora de biogás mediante membranas o bien directamente con biogás limpio. Después de su validación, se seguirá optimizando el proceso de fabricación para su uso en plantas piloto de mayor capacidad.

Conclusiones

En este trabajo se presenta un catalizador con un contenido óptimo de níquel, óxido de cerio y alúmina (26, 21 y 53 % másico, respectivamente). Este catalizador se ha mostrado estable (140 horas de operación) y más activo que un catalizador comercial de referencia en un micro-reactor. Debido a esta mayor actividad, la conversión y la temperatura en el tramo inicial del reactor son mayores, lo que a su vez ha permitido un decrecimiento paulatino de la temperatura a lo largo del mismo que favorece el equilibrio químico. Actualmente se está implementando en planta piloto y se está trabajando en su escalado para plantas de mayor capacidad.

Referencias

- [1] Susana Pérez, Jorge Aragón, Iñigo Peciña, Eduardo Garcia-Suárez, Topics in Catalysis, 2019.
- [2] Wangxin Nie, Xiuqing Zou, Xingfu Shang, Xueguang Wang, Weizhong Ding, Xionggang Lu, Fuel, 2019, 202, 135-143.

Tecnologías “Power-to-SNG” por Hidrogenación de CO₂ y Biogás (TRL 2)

F. Gutiérrez, L.M. Rodríguez, M. Legrand

Escuela Técnica Superior de Ingeniería y Diseño Industrial (ETSIDI), Universidad Politécnica de Madrid (UPM), Rda. Valencia 3, 28013 Madrid, España.

fernando.gutierrez@upm.es

Introducción

La tecnología Power-to-SNG consta de 2 pasos básicos: electrólisis del agua e hidrogenación de CO₂, centrándose naturalmente en la temática de “uso y valorización del CO₂ para vectores energéticos”; la energía primaria suele ser excedentes de fuentes renovables, mientras el H₂ electrolítico y el CO₂ de distintas procedencias se transforman en metano que puede inyectarse en la red de gas natural. Este estudio se refiere al proceso de metanación con el objetivo de reducir la complejidad y tamaño de los reactores para lograr la producción y calidad de SNG necesarias; el metano se produce por la reacción de Sabatier [1] que puede considerarse única si las condiciones operativas son adecuadas: i.e., proporción estequiométrica de los reactivos, temperaturas de 200-500°C, presión de 10 atm y catalizador de Ru/Al₂O₃ [1-3]; por su parte, el protocolo PD-01 sobre inyección de gas procedente de fuentes no convencionales fija una riqueza mínima del 90% CH₄ en el sistema gasista español [4].



El proceso se simula con un modelo de flujo de pistón y una cinética pseudo-homogénea [2], junto a los balances de materia-energía en los reactores, el condensador y los cambiadores de calor (Fig. 1). La reacción requiere un control térmico apropiado -por su exotermicidad- que resulta en un elevado potencial de aumento de temperatura (sobre todo con alto contenido de CO₂); un modo de control efectivo es usar al menos dos lechos adiabáticos y recircular una parte del efluente frío del reactor; por su parte, la eliminación del co-producto de la reacción permite reducir el flujo del proceso, a la vez de favorecer el equilibrio y la velocidad de reacción (por el efecto cinético inhibitorio del agua).

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{k}{1 + aF_{\text{H}_2\text{O}}} \left\{ [P_{\text{CO}_2}]^m [P_{\text{H}_2}]^{4n} - \frac{[P_{\text{CH}_4}]^p [P_{\text{H}_2\text{O}}]^{2n}}{(K_{\text{eq}}(T))^{2n}} \right\} \quad (2)$$

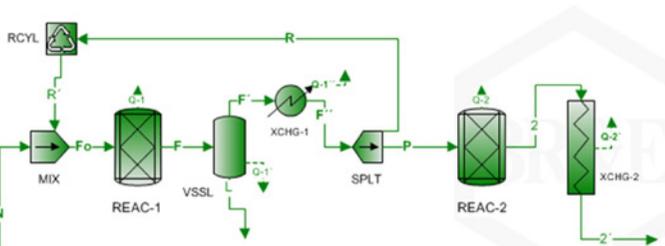


Figura 1. Metanación con dos reactores adiabáticos, condensador inter-etapas y recirculación.

Resultados y discusión

Los resultados son relevantes para condiciones de proceso adecuadas en aplicaciones power-to-gas. La Fig. 2a muestra las líneas de operación y de velocidad para CO₂ puro y proceso adiabático, donde puede lograrse el rendimiento necesario (97,8%) en 2 reactores con $R/F' = 0,86$ (muy elevada) y un tamaño de reacción de 90,8 tonc/kmolSNG s⁻¹. El uso de biogás rico en metano (Fig. 2b) tiene unos requisitos de rendimiento (95,7%) y de operación más favorables: e.g. $R/F' = 0,50$ en un lecho único refrigerado donde la línea 9 puede ser óptima con un tamaño de 32,1 tonc/kmolSNG s⁻¹, un diámetro de tubo (7,4 cm), flujo y temperaturas del agua razonables (200 kg/s, 21-95°C); los reactivos entran a 250°C sin sobrepasar los 500°C ni acercarse al régimen isotérmico (más sensible y desfavorable).

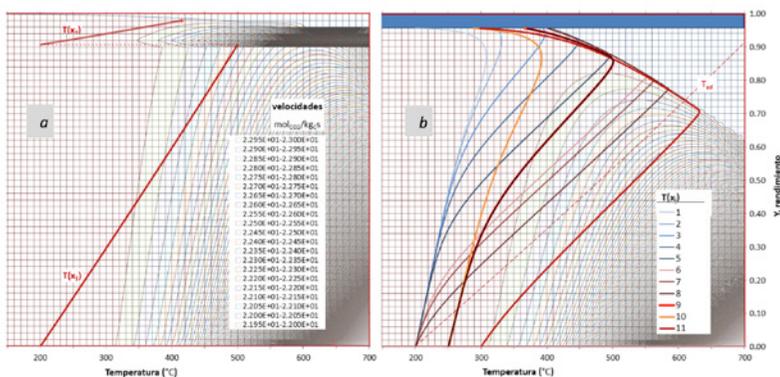


Figura 2. Procesos: (a) CO₂ puro y lechos adiabáticos; (b) biogás 50%CO₂-50%CH₄ y reactor refrigerado.

El coste del proceso Power-to-SNG (incl. los electrolizadores, metanizador y otros a 2000 €/kWe, con una utilización del 50% durante 20 años) se estima en 0,18 €/Nm³, que representa el valor añadido del SNG sin el precio de la electricidad ni CO₂; por lo que el margen es escaso, pero hay opciones de mejora en un tipo de tecnología casi imprescindible para integrar fracciones crecientes de energías variables que precisan de almacenamiento estacional a gran escala (i.e., H₂ y CH₄).

Conclusiones

La tecnología Power-to-SNG es un concepto innovador que permite unificar los sistemas eléctrico y gasista gracias al uso de CO₂. Para optimizar el proceso de metanación pueden utilizarse dos lechos adiabáticos con recirculación o un reactor único refrigerado, donde el uso de fuentes (de CO₂) ricas en metano (como el biogás) es favorable en términos operativos y capacidad; estas fuentes de CO₂ tienen la ventaja adicional de evitar la penalización asociada a la captura de carbono (CC).

Referencias

- [1] Gutiérrez-Martín F, Rodríguez-Antón L.M., Int. J. of Hydrogen Energy, 2016, 41, 19290-19303.
- [2] Gutiérrez-Martín F, Rodríguez-Antón L.M., Int. J. of Hydrogen Energy, 2019, 44, 12544-12553.
- [3] Falbo L, Martinelli M, Visconti C.G., Lietti L, Bassano C., Deiana P, Appl. Catal B: Environmental, 2018, 225, 354-63.
- [4] Resolución 14557 de la Dirección General de Política Energética y Minas, BOE nº256, 2018.

Conversión *in situ* del CO₂ Capturado con Materiales Multifuncionales (TRL 2-3)

Marta Maroño¹, José Antonio Gordo², Esperanza Ruiz¹, José María Sánchez¹

¹Unidad de valorización termoquímica sostenible, Centro de investigaciones energéticas, medioambientales y tecnológicas (Ciemat). Av. de la Complutense 40, 28040 Madrid, España.

²Universidad Politécnica de Madrid, España.

marta.marono@ciemat.es

Introducción

El evidente cambio climático que estamos experimentando hace de la reducción de emisiones de CO₂ a la atmósfera una necesidad imperiosa que requiere el desarrollo e implantación de múltiples tecnologías tanto de captura de CO₂, algunas de ellas disponibles a escala industrial, como más recientemente, de utilización del CO₂ capturado para producir nuevos combustibles alternativos y productos de valor añadido.

La hidrogenación del CO₂ capturado es una de las vías actualmente más exploradas, en la cual el desarrollo de catalizadores activos, selectivos y resistentes a contaminantes es uno de los mayores retos. La mayoría de los materiales desarrollados persiguen la optimización de la conversión y la selectividad, parámetros que dependen en gran medida no solamente de la fase catalíticamente activa sino también del soporte empleado [1].

En un contexto de reducción de emisiones, la producción de metano, metanol, dimetiléter, etc., a partir de CO₂ requiere por tanto primero una etapa de captura y luego otra de hidrogenación. Una de las tecnologías más avanzadas para la captura de CO₂ es el uso de adsorbentes, que retienen el CO₂ y luego lo liberan durante la etapa de regeneración. En este trabajo se continúan estudios previos del grupo de investigación [2] planteando el desarrollo de nuevos materiales multifuncionales que permitan la captura de CO₂ y su transformación *in situ* en nuevos productos de valor añadido. Esta aproximación tiene dos ventajas: (1) reducir costes al intensificar el proceso y (2) si el H₂ necesario para la hidrogenación procede de fuentes renovables entonces estaríamos hablando de conversión sostenible de CO₂ a productos de valor añadido.

Resultados y discusión

En este trabajo se presentan resultados preliminares del comportamiento de varios materiales multifuncionales para su utilización en la captura de CO₂ y su potencial hidrogenación *in situ* a hidrocarburos ligeros y productos de valor añadido.

Se han empleado para la preparación de los materiales soportes de diferente naturaleza, incluyendo alúmina e hidrotalcitas con diferente ratio M⁺²/M⁺³ dopadas con cationes básicos para aumentar su capacidad de captura de CO₂. Como fases catalíticamente activas para la hidrogenación de CO₂ se emplean Cu, Zn, Ru, entre otros. La Tabla 1 resume las principales características de los materiales preparados en este trabajo.

El procedimiento empleado para la preparación de los materiales incluye las siguientes etapas: calcinación previa de los soportes, impregnación de los precursores, secado y calcinado final en condiciones específicas para cada tipo de material. Las muestras se han empastillado a tamaño <0,5 mm. La Figura 1 muestra una fotografía de algunos de los materiales preparados en los que se observa un cambio de color en función de la cantidad de precursor añadido.

Los materiales preparados se están estudiando usando mezclas de gases con 5% CO₂ /N₂. El procedimiento empleado consiste en alimentar la corriente de CO₂ hasta obtener la curva de ruptura y una vez saturado el adsorbente se hace pasar una corriente de H₂ para convertir todo el CO₂ capturado y transformarlo en hidrocarburos ligeros. Los primeros resultados indican que el soporte tiene gran influencia en la capacidad de captura y conversión y selectividad a productos por lo que se continúa su estudio.

Tabla 1: Composición y características básicas de los materiales estudiados en este trabajo.

Soporte(*)	Área BET (m ² /g)	%Cu	%Zn	%Ru	% K ₂ CO ₃	% Na ₂ CO ₃
Al ₂ O ₃	211.15	20	5			
Al ₂ O ₃ -Na ₂ CO ₃				5		10
Al ₂ O ₃ -Na ₂ CO ₃		20	5			10
HT63	199.73	10-20	5			
HT61-K ₂ CO ₃	39	20	5		20	
HT30-K ₂ CO ₃	77	20	5		17	

(*) Calcinados 4 horas a 500°C



Figura 1. Catalizadores de Cu-Zn-HT preparados por impregnación húmeda incipiente.
De izquierda a derecha: HT63; HT6310Cu5Zn; HT6320Cu5Zn.

Referencias

- [1] M. Liu, Y. Yi, L. Wang, H. Guo, A. Bogaerts, Hydrogenation of carbon dioxide to value-added chemicals by heterogeneous catalysis and Plasma catalysis, Catalysts 2019, 9, 275; doi: 10.3390/catal9030275.
- [2] M. Maroño, Y. Torreiro, L. Montenegro, J. M. Sánchez, Lab-scale tests of different materials for the selection of suitable sorbents for CO₂ capture with H₂ production in IGCC processes, Fuel, 116 (2014) 861-870.

Obtención de Dimetil Adipato mediante Catálisis Heterogénea a partir de Dimetil Carbonato (CO₂) y Ciclopentanona (Biomasa) (TRL 3)

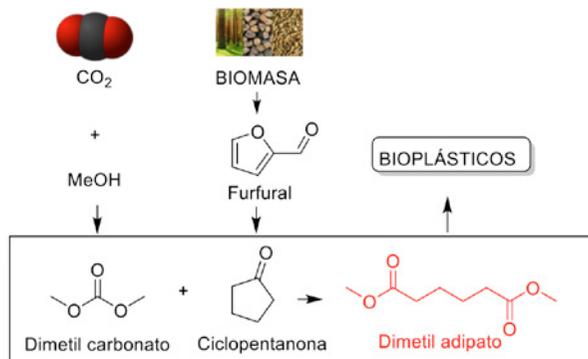
Irene Martínez Salazar, Manuel López Granados, Rafael Mariscal

Grupo de Energía y Química Sostenible (EQS), Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC)
c/ Marie Curie 2, 28049 Madrid, España.

i.salazar@csic.es ; r.mariscal@icp.csic.es

Introducción

La enorme dependencia y uso de los residuos fósiles como fuente de energía y de carbono presenta serios inconvenientes (precio, agotamiento de recursos y emisiones de contaminantes), por tanto, se hace necesario encontrar alternativas renovables y verdes para sustituirlos. La captura y utilización de CO₂, uno de los gases responsables de efecto invernadero y calentamiento global, suscita gran interés. Entre sus aplicaciones, una de las más relevantes es la síntesis de carbonatos, y entre ellos destaca el dimetil carbonato (DMC), formado a partir de CO₂ y metanol [1]. Este reactivo supone una alternativa verde para metilaciones y carbonilaciones, sustituyendo al dimetil sulfato y al fosgeno, que son compuestos que presentan problemas medioambientales. Por otro lado, la biomasa, compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina, se presenta como una fuente de carbono alternativa y renovable [2]. Debido a la gran abundancia de carbohidratos sus transformaciones a productos químicos de alto valor añadido han sido ampliamente estudiadas. Un producto comercial derivado de la biomasa es el furfural, que puede ser transformado mediante una reducción catalítica selectiva a ciclopentanona (CP). Finalmente, el dimetil adipato (DAP) es la forma estable del ácido adípico (AA) un monómero de alto valor añadido que se utiliza principalmente para la producción de bioplástico. El enfoque de este trabajo se representa en el esquema 1 y en el recuadro se muestra la reacción catalítica estudiada.



Esquema 1. Enfoque del trabajo. Reacción catalítica estudiada

Resultados y discusión

La reacción objeto de estudio ($\text{DMC} + \text{CP} \rightarrow \text{DAP}$) es una condensación que requiere de un catalizador de carácter básico para llevarla a cabo [3,4]. Como se puede observar ambos reactivos se incluyen integralmente en el producto de reacción y por tanto su principal desafío es alcanzar una elevada selectividad y rendimiento a DAP. El principal problema para alcanzar este propósito es que el DMC tiene una elevada capacidad de llevar a cabo tanto metilaciones como carbonilaciones, es por ello que vemos productos como la 2-metil ciclopentanona (MCP) y el dimetil 2-metiladipato (DMAP). Además, la ciclopentanona (CP) puede presentar la reacción de condensación consigo misma [3].

La reacción se lleva a cabo en un reactor Parr que se introduce en un baño de silicona a 250°C durante 4 h. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se saca el reactor del baño y se enfría, entonces el catalizador sólido se filtra y los productos de reacción se analizan por cromatografía de gases. De este modo, se han estudiado más de 20 catalizadores básicos (hidróxidos, carbonatos, metóxidos y óxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos). De estos estudios preliminares los que han dado mejores resultados son los recogidos en la Tabla 1.

Tabla 1: Resultados

Entrada	Catalizador	X _{CP} (%)	Y _{DAP} (%)	Y _{MCP} (%)	Y _{DMAP} (%)	Bal. C (% mol)
1	Ca(OMe) ₂	96	8	1	12	24
2	NaOH	73	12	3	12	54
3	MgO	88	22	1	4	39

Por ahora, las bases que nos han conducido a las mejores conversiones de ciclopentanona han sido el metóxido de calcio (96%), el óxido de magnesio (88%), y el hidróxido sódico (73%). Sin embargo, los mayores rendimientos de dimetil adipato los proporciona el óxido de magnesio con un 22%. Sorprendentemente, el metóxido de calcio presenta una mayor selectividad hacia el dimetil 2-metil adipato que hacia el deseado dimetil adipato. Con objeto de alcanzar un rendimiento a DAP satisfactorio se están optimizando las condiciones de operación y también el efecto de la temperatura de calcinación y sal precursora para el MgO, todo ello abre un amplio abanico de posibilidades de mejora su comportamiento catalítico.

Conclusiones

Se han identificado catalizadores sólidos básicos activos y selectivos para obtener dimetil adipato (DAP) a partir del dimetil carbonato (DMC) y la ciclopentanona (CP). El MgO ha presentado el mejor comportamiento en las condiciones estudiadas alcanzando un rendimiento a DAP del 22%.

Referencias

- [1] A. H. Tamboli, A. A. Chaugule, H. Kim, Chemical Engineering Journal, 2017, 323, 530-544.
- [2] Gallezot, P. Chem. Soc. Rev., 2012, 41, 1538-1558.
- [3] W. DuDu, C. Zhi, J. Zhenbin, S. Li, Science China Chemistry, 2012, 55, 380-385.
- [4] G-S. Zhang, M-M. Zhu, Q. Zhang, Y-M. Liu, H-Y. He, Y. Cao, Green Chem., 2016, 18, 2155-2164.

Fabricación de Carbonato Cálcico Precipitado a partir de CO₂ y otros Subproductos Industriales (TRL 3-4)

Albert Martínez-Torrents¹, Paola Baldivieso Freitas², Sandra Meca¹, Anna Casals Terré², Frederic Clarens¹

¹EURECAT, Centre Tecnològic de Catalunya, Plaza de la Ciencia 2, 08243 Manresa, Barcelona, España.

²CELSA Barcelona, Carrer de la Ferralla 12, Pol. Ind. San Vicente, 08755 Castellbisbal, Barcelona, España.

albert.martinez@eurecat.org

Introducción

Por razones de competitividad y de política ambiental, promovidas especialmente por la unión europea, la economía circular es cada vez una parte más importante de la industria, minimizando al máximo el vertido de residuos y maximizando la reutilización como subproducto para obtener un beneficio económico y ambiental. En este estudio se pretende desarrollar un proceso productivo de carbonato cálcico precipitado (PCC) a partir de un subproducto de la industria del acero que contiene un gran porcentaje de calcio y de una corriente de dióxido de carbono que es otro subproducto generado por la misma acería. Se ha escogido el PCC porque es un producto de valor elevado. El PCC se diferencia del carbonato de calcio natural en el hecho de que se sintetiza de forma controlada, pudiendo modificar su morfología y su tamaño de partícula. Además, contiene menos impurezas que el natural resultando en un producto más blanco y más brillante. Se utiliza en aplicaciones que necesitan carbonato cálcico de elevada calidad, en la industria farmacéutica, del papel, de pinturas y cosmética entre otras [1]. EL proceso de fabricación de PCC habitual se puede resumir en los procesos siguientes [1,2]:

- Calcinación: $\rightleftharpoons \text{CaCO}_3 (s) = \text{CaO}(s) + \text{CO}_2$
- Hidratación: $\rightleftharpoons \text{CaO} (s) + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 (s)$
- Carbonatación: $\rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2 (s) + \text{CO}_2 (g) = \text{CaCO}_3 (s) + \text{H}_2\text{O} (g)$

En este caso de estudio el subproducto rico en calcio es utilizado en un proceso de recuperación de metales, del que se obtienen diferentes corrientes valorizables, una de las cuales es una corriente acuosa que contiene el calcio en disolución. De esta forma solo hace falta aplicar la reacción de carbonatación, añadiendo CO₂ a la corriente de calcio disuelto, para precipitar el carbonato cálcico.

Este proceso mejora el sistema convencional de fabricación de PCC ya que utiliza un subproducto como fuente de materia prima, se asegura una corriente de calcio en solución libre de impurezas y evita el consumo energético de la etapa de calcinación de la caliza y su consiguiente generación de CO₂. Es por lo tanto un proceso con menor impacto ambiental y mejores perspectivas económicas.

Resultados y discusión

En la figura siguiente se puede ver el esquema de producción de PCC a partir de subproductos, utilizando solo reactivos para controlar el pH.

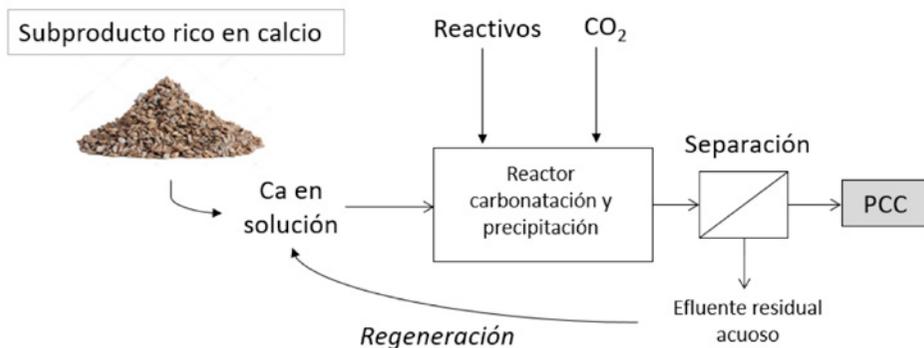


Figura 1. Proceso productivo del PCC a partir de subproductos industriales.

A partir del subproducto rico en calcio se obtiene una corriente de Ca en solución, que alimenta al reactor de carbonatación y precipitación. En el reactor se añaden reactivos para controlar el pH, y CO₂ (g) controlando el caudal de gas y la medida de burbuja ya que estos pueden afectar el tamaño de partícula y la morfología del PCC. Después el sólido se separará por filtración recuperando por un lado la fase acuosa que se puede regenerar para ser usada en otros procesos y por otro lado el producto final.

A nivel de laboratorio, se optimizará el proceso de precipitación del PCC, variando las condiciones de pH, caudal de gas de entrada y tamaño de burbuja, y se caracterizará el PCC obtenido por ICP-MS, TIC y SEM EDX para determinar su pureza, tamaño y morfología. Estos experimentos se llevarán a cabo usando CO₂ comercial.

En paralelo, se estudiará la viabilidad de usar las distintas corrientes de CO₂ generadas por la acería. Se seleccionarán las corrientes con mayor potencial y se analizará su composición por GC-MS (cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas), para determinar si contiene impurezas y por lo tanto si sería necesario una etapa de pretratamiento de la corriente de CO₂.

Conclusiones

Este nuevo proceso permitirá fabricar PCC de manera más económica sin depender de fuentes de carbonato cálcico natural y además será positivo para el medio ambiente al reutilizar subproductos de la industria, reducir el consumo energético y las emisiones de CO₂, además de aprovechar el CO₂ generado, fomentando la economía circular.

Referencias

- [1] European Commission, 2007. Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Solids and Others industry.
- [2] Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4th ed. Wiley-Interscience.

Microbial Electrosynthesis: Oportunidades y Retos para la Transformación Sostenible del CO₂ (TRL 3-4)

Raúl Mateos¹, Guillermo Pelaz¹, George Papaharalabos¹, Adrián Escapa^{1,2}, Antonio Morán¹

¹Grupo de Ingeniería Química, Ambiental y Bioprocesos, Instituto de Recursos Naturales (IRENA), Universidad de León, Av. de Portugal 41, 24009 León, España.

²Departamento de Ingeniería Eléctrica y Automática, Escuela de Ingenierías Industrial, Informática y Aeroespacial, Universidad de León, Campus de Vegazana s/n, 24071 León, España.

rmatg@unileon.es

Introducción

La valorización del dióxido de carbono para la generación de diferentes productos químicos y combustibles es una forma muy interesante de abordar este problema de emisiones. La versatilidad de las tecnologías bioelectroquímicas hace posible su empleo para la captura y utilización del dióxido de carbono. Existen determinados microorganismos, como las bacterias acetogénicas o las arqueas metanogénicas, que poseen la capacidad natural de asimilar electrones de una superficie sólida para llevar a cabo la reducción bioelectroquímica de CO₂, dando como resultado compuestos químicos de mayor valor y actuando como un catalizador de muy bajo coste en el proceso. La electrosíntesis microbiana (MES por sus siglas en inglés) es una tecnología de reciente aparición, y a pesar de encontrarse en sus primeras fases de desarrollo, muestra un gran potencial evidenciado por los enormes progresos llevados a cabo en los últimos tiempos. Además la tecnología MES cumple con los criterios de tecnología sostenible por, entre otros motivos, utilizar un catalizador barato, operar en condiciones próximas a las ambientales y utilizar un contaminante como es el CO₂ como materia prima [1]. Esta tecnología se ha empleado principalmente para la producción de compuestos orgánicos líquidos como pueden ser los ácidos grasos volátiles, así como para la producción de gases combustibles como el metano, o en enriquecimiento de corrientes como el biogás [2]. Este trabajo se enfoca en las oportunidades y los retos que ofrece la tecnología para la generación de sus principales productos.

Resultados y discusión

Producción de ácido acético: El arranque del sistema es uno de los factores que dificulta el afianzamiento de esta tecnología. En este sentido se ha estudiado el impacto de las estrategias de inicio de un biocátodo en términos de cuáles son las comunidades microbianas que se forman en el biofilm. Utilizando un potencial de arranque oxidante se produjo un rápido desarrollo de biopelículas electroactivas, aunque la composición final de la biopelícula fue altamente dependiente del inóculo utilizado. Utilizando un inóculo que contenía una mayor diversidad microbiológica que los usualmente utilizados, creció una biopelícula especializada final en el electrodo, que también proporcionó una alta producción de acetato. Sin embargo, cuando se utilizó el inóculo de menor riqueza de especies, se encontró el desarrollo de una biopelícula no especializada que generaba una menor producción de ácido acético (Figura 1). Es importante destacar que de forma general una mayor especialización de la biopelícula conduce a una mejora en la generación de acetato, probablemente debido a una menor influencia de las vías metabólicas secundarias indeseables [3].

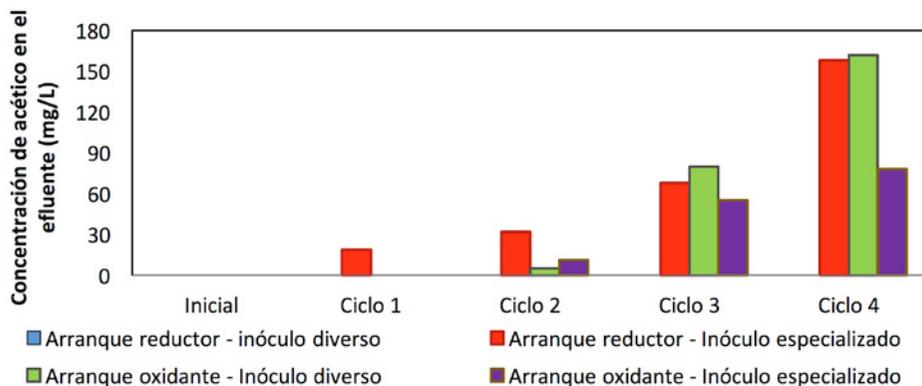


Figura 1. Concentración de ácido acético medio en el efluente de biocátodos en función del modo de arranque en los primeros 4 ciclos. El ciclo inicial corresponde a la inoculación, que no presenta ácido acético añadido.

Electrometanogénesis: Un uso potencialmente interesante para la electro-metanogénesis es la mejora de biogás que en muchas ocasiones requiere algún tipo de refinamiento para mejorar su valor energético, ser inyectado en la red de gas natural o ser utilizado como combustible de automoción. Este CO₂ se transforma en más metano, incrementando directamente el contenido en combustible y eliminando las emisiones de CO₂. Este proceso consiste en utilizar un sistema bioelectroquímico como post-tratamiento de la digestión anaerobia. Estudios recientes han tenido éxito en este planteamiento para mantener el contenido de CO₂ consistentemente por debajo del 10%, manteniendo eficiencias por encima del 80%. En los experimentos llevados a cabo en nuestros laboratorios inicialmente se producía un porcentaje elevado de hidrógeno, pero con el tiempo el gas se enriquece en metano.

Conclusiones

La tecnología MES para la valorización del CO₂ ofrece la oportunidad de generar un amplio abanico de productos químicos encabezados hasta el momento por los ácidos grasos volátiles y el metano. Esta tecnología encaja en el marco de las biorrefinerías, el concepto power-to-gas así como los procesos de biogás *upgrading*, contribuyendo al cambio global de una economía basada en el petróleo a una economía moderna basada en la electricidad. Sin embargo, esta tecnología no ha abandonado aún el laboratorio y todavía presenta retos que deben ser sobrepasados de cara a su aplicación comercial. Son estos inconvenientes los que abren un buen número de oportunidades a la investigación e innovación para convertir la tecnología MES en una alternativa competitiva de producción renovable y sostenible.

Referencias

- [1] Desloover J, Arends JBABA, Hennebel T, et al. Operational and technical considerations for microbial electrosynthesis. *Biochemical Society Transactions* 2012; 40: 1233 LP – 1238.
- [2] Mateos R, Escapa A, Vanbroekhoven K, et al. Microbial Electrochemical Technologies for CO₂ and Its Derived Products Valorization. *Microbial Electrochemical Technology* 2019; 777–796.
- [3] Mateos R, Sotres A, Alonso RM, et al. Impact of the start-up process on the microbial communities in biocathodes for electrosynthesis. *Bioelectrochemistry* 2018; 121: 27–37.

Conversión de CO₂ en Carbonatos Cíclicos mediante Catálisis Heterogénea con Polímeros Orgánicos (TRL 1)

Eva M^a Maya, Marta Iglesias

Grupo de Materiales funcionales y supramoleculares, Departamento de Nuevas Arquitecturas en Química de Materiales, Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC), c/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, 28049 Madrid, España.

eva.maya@csic.es

Introducción

La cicloadición de CO₂ a epóxidos es una reacción de gran interés ya que revaloriza el CO₂ convirtiéndolo en productos de alto valor añadido como por ejemplo en carbonatos cíclicos, compuestos ampliamente utilizados como intermedios sintéticos orgánicos, como disolventes para eliminación de residuos y grasas o como precursores de polímeros [1]. La utilización de catalizadores heterogéneos para esta transformación es preferible al uso de catalizadores homogéneos, debido a la fácil separación de los productos de la reacción, posibilidad de reciclado y alta estabilidad química. Entre ellos, las redes metal-orgánicas (MOFs), los líquidos iónicos soportados en polímeros (PILs), los polímeros altamente entrecruzados (HCPs) y los polímeros orgánicos porosos (POPs) están siendo los materiales más prometedores [2]. En nuestro grupo se está investigando en materiales pertenecientes a esta dos últimas familias, HCPs y POPs, concretamente en poliazometinos entrecruzados y polifenileno porosos, para catalizar esta reacción, sin utilizar disolvente y a presión de CO₂ y temperatura moderada (3-7 bar, 100°C); condiciones más favorables con el medio ambiente que la mayoría de los trabajos publicados.

Resultados y discusión

Los poliazometinos (PAMs) también conocidos como poliiminas o polímeros base de Schiff son estructuras altamente conjugadas que disponen de gran cantidad de sitios coordinantes de metales a través de los enlaces imínicos (C=N). En nuestro caso, hemos preparado estos derivados mediante activación por microondas obteniendo materiales entrecruzados muy robustos e insolubles. Además, hemos incorporado anillos de piridina para estabilizar el metal (**PAM-PyM**, Figura 1) los cuales han resultado ser excelentes catalizadores heterogéneos en la cicloadición de CO₂ a epóxidos, ya que utilizando cantidades muy bajas de catalizador (0.01 mol%) se han conseguido rendimientos superiores al 99% y TONs muy elevados, entre 7354 y 7425 [3]. La posibilidad de utilizar monómeros iónicos, nos ha permitido también obtener una serie de poliazometinos iónicos (**PAM-PyMe(X)**, Figura 1), libres de metal, de entre los cuales el que presentaba anión cloruro resultó ser muy eficiente en la transformación de epiclorhidrina en el carbonato cíclico correspondiente. Para esta familia se emplearon cantidades de catalizador de 0.5 mol%, alcanzándose valores de TON superiores a 200 [4].

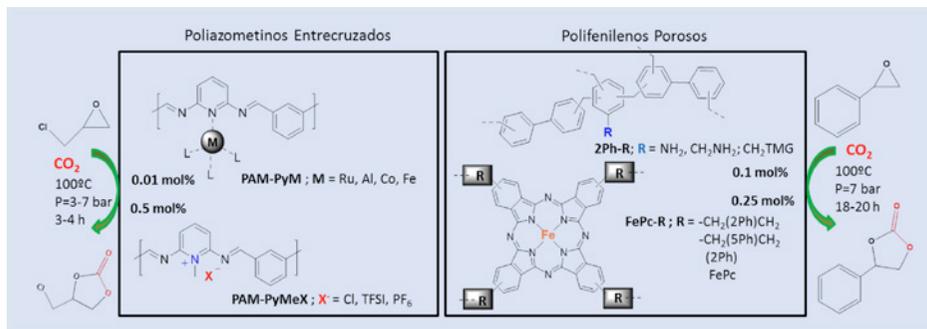


Figura 1. Estructuras de polímeros orgánicos (poliazometinos y polifenilenos) que catalizan de manera eficiente la conversión de CO₂ en carbonatos cíclicos.

Los polifenilenos porosos, también conocidos como polímeros tejidos, son una clase de redes poliméricas que han surgido recientemente formadas por anillos aromáticos unidos por enlaces de metileno procedentes del disolvente o de un agente de entrecruzamiento utilizado en su preparación [5]. En nuestro grupo de investigación hemos preparado los primeros polifenilenos porosos post-funcionalizados basados en bifenilo (**2Ph-R**, Figura 1), con grupos amino ($R=NH_2$, CH_2NH_2) y grupos tetrametilguanidina ($R=CH_2TMG$), siendo estos últimos los más efectivos en la formación de los carbonatos cíclicos mencionados. Con cantidades de catalizador 0.1 mol% se lograron conversiones completas y rendimientos del 99% alcanzándose valores de TON próximos a 1000 [6]. Recientemente hemos preparado también los primeros polifenilenos porosos a partir de monómeros metalados de tipo ftalocianina de hierro que también han resultado ser muy eficientes en la mencionada reacción con cantidades de catalizador bajas, 0.25 mol% alcanzando valores de TON de 450 [7].

Conclusiones

Los polímeros orgánicos son candidatos muy versátiles para preparar nuevos catalizadores heterogéneos y convertir CO₂ en carbonato cíclicos. Para hacer esta conversión más eficaz, hemos preparado nuevos poliazometinos entrecruzados con anillos de piridina para anclar metales de manera más eficiente o bien sales de piridinio para obtener poliazometinos iónicos; Los polifenilenos porosos se han funcionalizado con grupos tetrametilguanidina o incorporando monómeros metalados como ftalocianinas de hierro. La cicloadición de CO₂ a epóxidos se ha llevado a cabo en todos los casos utilizando condiciones muy suaves, sin disolvente P(CO₂) 3-7 bar, 100°C y cantidades muy pequeñas de catalizador, entre 0.001 y 0,5 mol%, dependiendo del polímero utilizado.

Referencias

- [1] A. G. Shaikh, S. Sivaram, Chem. Rev. 96, 1996, 951-976.
- [2] V. B. Saptal, B. M. Bhanage, Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry 3, 2017, 1-10.
- [3] M. A. Brivary, M. Gomez, M. Iglesias, E. M. Maya, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 26, 2018, 1946-1952.
- [4] E. M. Maya, E. Verde-Sesto, D. Mantione, M. Iglesias, D. Mecerreyes, European Polymer Journal, 110, 2019, 107-113.
- [5] L. Tan, B. Tan, Chem. Soc. Rev. 46, 2017, 3322-3356.
- [6] E. M. Maya, E. Rangel-Rangel, U. Díaz, M. Iglesias, J. CO₂ Util., 25, 2018, 170-179.
- [7] A. Valverde-González, M. Iglesias, E. M. Maya, manuscrito en preparación.

Intensificación de Procesos en la Transformación de CO₂ a Hidrocarburos vía Metanol (TRL 2)

Miguel Menéndez, Javier Herguido, Jaime Soler, Javier Lasobras, Diego Zapater, Andrés Sanz, Raquel Raso

Instituto Universitario de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) - Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018 Zaragoza, España.

miguel.menendez@unizar.es

Introducción

La hidrogenación de CO₂ a combustibles o hidrocarburos podría proporcionar una vía para aprovechamiento de CO₂, utilizando hidrógeno proveniente de energías renovables. Se presenta el estado actual de un proyecto en el que se aplican tecnologías de intensificación de procesos en las dos etapas de esta vía: a) un reactor de membrana en la hidrogenación de CO₂ a metanol, y b) un reactor de lecho fluidizado de dos zonas para la transformación de metanol a hidrocarburos.

Resultados y discusión

Un reactor de membrana permite retirar alguno de los productos de una reacción, proporcionando en el caso de reacciones reversibles una mayor velocidad e incluso permitiendo alcanzar conversiones mayores que las correspondientes al equilibrio termodinámico en un reactor convencional (Principio de Le Chatelier). Se ha propuesto el uso de un reactor de membrana de zeolita para la síntesis de metanol [1].

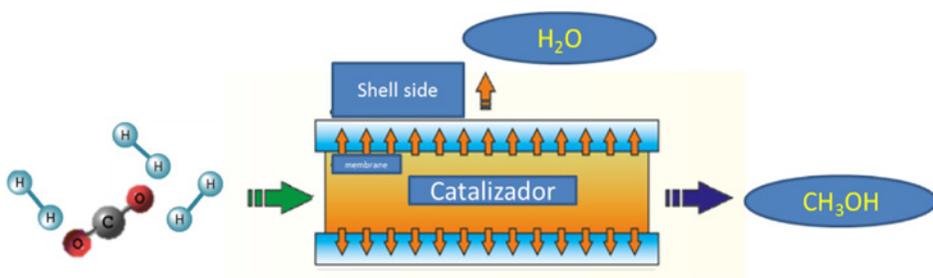


Figura 1. Esquema de un reactor de membrana para la síntesis de metanol

Se han ensayado diversas membranas de zeolita, preparadas en la Universidad de Yamaguchi. Estas incluyen zeolita A, mordenita y ZSM-5. También se ha ensayado una membrana comercial de zeolita T, producida por Mitsui Engineering. Los resultados con mezclas de gases (CO₂, H₂O, H₂) a la temperatura de reacción muestran que las membranas de zeolita A son las que proporcionan la mayor permeoselectividad. Por ejemplo, la selectividad H₂O/H₂ se mantiene por encima de 20 hasta unos 240°C, aunque a temperaturas superiores disminuye a valores que no harían viable el uso del reactor de membrana.

Se ha utilizado un catalizador CuO/ZnO/Al₂O₃ producido según procedimientos descritos en la bibliografía, en un sistema que combina el reactor convencional con un reactor de membrana de zeolita. Se observa que la membrana de zeolita proporciona una permeación de agua mucho mayor que la de hidrógeno u otros gases, obteniéndose un aumento de la conversión y del rendimiento a metanol. No obstante, se observa también un aumento en la reacción inversa de *water-gas-shift*, lo que conlleva un consumo de hidrógeno en la producción de CO, lo que resulta menos deseable.

Por otra parte, se ha estudiado el aprovechamiento de metanol para la producción de hidrocarburos. Se han utilizado dos tipos de catalizadores: HZSM-5 y SAPO. En ambos casos se han aglomerado mediante el uso de una arcilla y alúmina para obtener un material adecuado para su uso en un reactor de lecho fluidizado. Se ha estudiado el comportamiento del reactor tanto en un reactor convencional de lecho fluidizado como en un reactor de lecho fluidizado de dos zonas. Este dispositivo resulta adecuado para procesos en los que se produce la desactivación del catalizador, al realizar en una de las zonas la reacción deseada y en la otra la regeneración por gasificación o combustión del coque [2-3]. Con ZSM-5 los productos obtenidos son principalmente gasolinas con un alto índice de octano, y la desactivación es lenta, apenas apreciable por un ligero cambio en la distribución de productos. Por el contrario con SAPO los productos mayoritarios son olefinas y se observa una rápida desactivación en pocos minutos. En este último caso, la utilización de un reactor de lecho fluidizado de dos zonas permite aumentar significativamente el tiempo de uso del catalizador antes de que la conversión y el rendimiento a olefinas decrezcan.

Conclusiones

Los resultados obtenidos hasta ahora muestran que las membranas de zeolita permiten retirar agua del medio de reacción y aumentar con ello el rendimiento a metanol en la hidrogenación de CO₂, alcanzando incluso rendimientos por encima del límite correspondiente al equilibrio termodinámico en un reactor convencional. Sin embargo, los resultados actuales son todavía preliminares y se necesita mejorar tanto los elementos (catalizador y membrana) como la conjunción de los mismos.

La transformación de metanol a gasolina en reactor de lecho fluidizado se realiza con una desactivación lenta. Por ello no es necesaria la regeneración in-situ, aunque el uso de un reactor de lecho fluidizado de dos zonas proporciona una mejora en estabilidad. La transformación de metanol a olefinas (MTO) en reactor de lecho fluidizado de dos zonas por el contrario, presenta una desactivación mucho más rápida, por lo que es imprescindible la regeneración en continuo. El reactor de lecho fluidizado de dos zonas presenta resultados prometedores en MTO, al retrasar el efecto de la desactivación por formación de coque.

Referencias

- [1] M. Menéndez, E. Piera, J. Corona, J. Santamaría, Zeolite membrane reactor to obtain methanol and other alcohols from syn gas, Spanish patent application: ES 2 164 544 B1 (2003).
- [2] J. Lasobras, J.A. Medrano, J. Soler, J. Herguido, M. Menéndez, A. Jimenez, M. Da Silva, M.J. Franco, I. Barrio, J. Lázaro. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 15 (2017).
- [3] J. Herguido, M. Menéndez, Current Opinion in Chemical Engineering. 17 (2017) 15-21.

Creando Productos (BIO) de Alto Valor a partir de CO₂ y Residuos Naturales (TRL 3)

Dulce Muñoz Subtil, Raquel Fernández, Jose Ignacio Amor, Jose Ignacio Lozano

FUNDITEC, C/ Faraday 7, Edificio CLAUD, Campus Cantoblanco, 28049 Madrid, España.

dmunoz@funditec.es

Introducción

Capturar y reutilizar el dióxido de carbono (CO₂) se presenta como una herramienta para luchar contra el cambio climático. En determinados procesos industriales se puede utilizar como materia prima siendo un interesante componente de síntesis (C1) por ser accesible, barato y no tóxico [1,2]. Además, el CO₂ puede ser utilizado por algas y microalgas no solo como "alimento" durante su cultivo, sino también indirectamente, pues la biomasa obtenida puede ser convertida y revalorizada en diferentes productos de alto valor como adhesivos, recubrimientos y espumas, reduciendo aún más el impacto económico y ambiental del proceso químico.

Las algas son ricas en lípidos [3] los cuales pueden ser transformados químicamente para su uso como monómeros en la síntesis de biopolímeros del tipo poliéster, poliuretano, etc.

Los poliuretanos son uno de los materiales más utilizados en construcción desde hace décadas. Sin embargo, la principal desventaja que presentan es la toxicidad del isocianato empleado en su fabricación. El uso de ciclo-carbonatos en su síntesis, se presenta como una solución y alternativa sostenible.

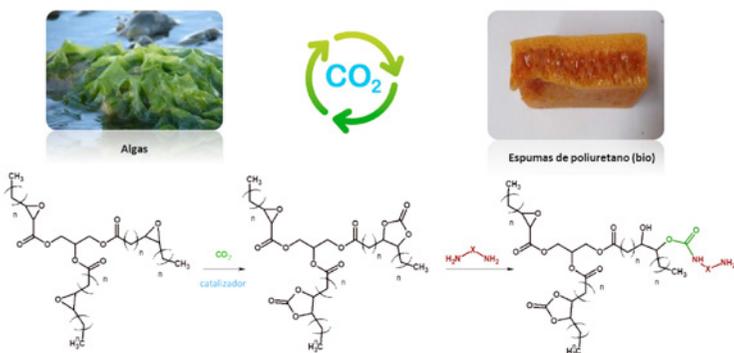


Figura 1. Conversión de la fracción lipídica de algas en productos de valor (biopoliuretanos).

El objetivo del trabajo que aquí se presenta es demostrar el potencial del CO₂ como materia prima en procesos de síntesis orgánica (CO₂ a polímeros) y en concreto en la valorización de residuos provenientes de biomasa de alga mediante la conversión del extracto lipídico conteniendo ácidos grasos insaturados en resinas de poliuretano (bio) a través de métodos de química sostenible, que incluyen la síntesis de carbonatos cíclicos (CCs) y su posterior transformación en híbridos de poliuretano sin isocianato (H-NIPUs).

Resultados y discusión

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis y caracterización de resinas de poliuretano a partir del extracto lipídico de alga (*Nannochloropsis*) para el desarrollo de nuevos productos sostenibles. Previa a la modificación química del extracto de algas, se llevó a cabo una valoración para determinar el grado de insaturación presente en la mezcla de ácidos grasos de partida. En un primer paso de síntesis se llevó a cabo la epoxidación con H₂O₂ de los dobles enlaces con un alto rendimiento (>85%) y posteriormente en un segundo paso tuvo lugar la cicloadición del CO₂ para dar lugar a la formación de los carbonatos cíclicos (CCs). Inicialmente este paso de reacción se realizó sin presencia de catalizador y a presión atmosférica. En etapas posteriores se optimizó esta transformación mediante el uso de catalizadores orgánicos que aceleran este paso de síntesis.

La obtención de monómeros con más de una unidad de CC en su cadena permite su potencial uso en la preparación de híbridos de poliuretano sin isocianato (H-NIPUs) mediante reacción con una diamina. En este estudio se usaron distintas aminas del tipo: etilendiamina, terc-butilamina, dietilamina y Cardolite NC-540 (diamina de origen natural). Los distintos componentes de la reacción se mezclaron manualmente y dejaron reposar a vacío durante 30 min antes de colocar la mezcla en un molde de Teflón para su curado a 100°C durante 12h. Los polímeros obtenidos presentaron una T_g=30-45°C.

Tabla 1. Composición y condiciones de curado de las películas obtenidas a partir de H-NIPUs sintetizados

	Película A	Película B
Composición de la fracción lipídica	100% aceite de linaza	50/50% aceite de alga/ aceite de linaza
Carbonato: diamina	10:4	10:4
Diamina	Cardolite NC-540	Cardolite NC-540
Condiciones de curado	100°C 12h	100°C 12h

Las películas obtenidas a partir de aceite de linaza 100% (A) y mezcla 50:50 de aceite de alga y linaza (B) presentaron además de buena estabilidad un acabado similar tras el curado, lo que indica que la combinación de Cardolite y aceites modificados de alga es una buena alternativa para la obtención de bio H-NIPUs sin necesidad de usar catalizador.

Actualmente estamos llevando a cabo un estudio para mejorar las condiciones de esta reacción mediante el uso de catalizadores heterogéneos variando condiciones de presión y temperatura.

Conclusiones

Se ha conseguido uso de CO₂ como materia prima (CO₂ a polímeros) en la síntesis de H-NIPUs a partir del aprovechamiento de residuos como el aceite de alga. Esta es una alternativa prometedora para la obtención de productos 100% bio y de alto valor como adhesivos, recubrimientos y espumas.

Referencias

- [1] A. I. Cooper, J. Mater. Chem. 2000, 10 (2), 207 – 234.
- [2] M. Peters, B. Köhler, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, P. Markewitz, T. E. Müller, ChemSusChem 2011, 4 (9), 1216 – 1240.
- [3] F. Guihéneuf, M Schmid, DB Stengel, Methods Mol Biol. 2015; 1308, 173-90.

Los autores agradecen al programa Horizonte 2020 de la Unión Europea la financiación recibida (689785-SALT-GAE-H2020-WATER-2014-2015).

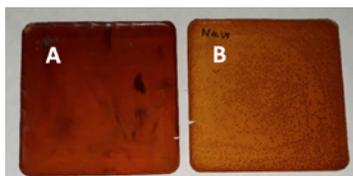


Figura 2: Películas de H-NIPU 100% bio.

Calcium Looping como uso Directo del CO₂ para el Almacenamiento de Energía Solar (TRL 3)

Sara Pascual, Manuel Bailera, Pilar Lisbona, Luis I. Díez, Luis M. Romeo

Departamento de Ingeniería Mecánica, Escuela de Ingeniería y Arquitectura, Universidad de Zaragoza (Campus Río Ebro), c/ María de Luna 3, 50018 Zaragoza, España.

saraps@unizar.es; mbailera@unizar.es

Introducción

La tecnología de ciclo de calcio (CaL), basada en la reacción reversible $\text{CaO} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CaCO}_3$, viene siendo utilizada tradicionalmente en la industria como sistema de captura de CO₂ [1]. No obstante, también es posible su uso como sistema de almacenamiento de energía, al ser la calcinación endotérmica y la carbonatación exotérmica [2]. En este trabajo se presenta el concepto de integración del ciclo de calcio en una central solar de concentración (CSP) con el objetivo de reducir la intermitencia en la producción eléctrica.

Para el caso de estudio, se asume una central termosolar de torre central situada en la misma localización que la planta comercial PS10 de Sevilla (España), con una superficie de campo solar de 500.000 m², una eficiencia óptica del 64,7% y una eficiencia térmica del 92,8% [3]. Los datos de irradiancia están tomados de la herramienta PVGIS [4]. Con este campo solar, la máxima potencia que podría llegar al interior del receptor solar serían 311 MW, mientras que la potencia media durante las horas de sol a lo largo del año es 167 MW, por lo que se establece una potencia nominal para la torre solar de 200 MW (Q_{RECEPTOR}).

Resultados y discusión

El caudal másico de CaCO₃ que puede calcinarse a 930°C en la torre de 200 MW asciende a 57,66 kg/s. El 10% de los productos de la calcinación son almacenados para ser utilizados en los periodos en los que no exista radiación solar, mientras que el resto es llevado al carbonatador para su uso directo (Figura 1). El CaO es almacenado a 200°C, mientras que el CO₂ es refrigerado hasta los 100°C y almacenado a presión. La fracción no almacenada de CaO y CO₂ pasa directamente al carbonatador junto con un 50% de los productos almacenados tras la calcinación. La carbonatación se produce a 650°C con una eficiencia de captura de CO₂ de aproximadamente el 90%, considerando una conversión residual del CaO del 7,5% [5]. A la salida del carbonatador se obtiene una mezcla de sólidos de CaO y CaCO₃, considerando que el 10% se almacena a 200°C y el resto se recicla directamente de nuevo al calcinador junto con el 50% del CaO y CaCO₃ almacenados. Por otro lado, el CO₂ que no es capturado en el carbonatador se dirige al almacenamiento de CO₂, para posteriormente ser reciclado al carbonatador. De esta forma se mantiene la continuidad del proceso calcinación-carbonatación, a la vez que se almacena energía con el fin de utilizarla en periodos de demanda con ausencia de energía solar.

Paralelamente a este trabajo, los autores participan en el proyecto SOCRATCES (Nº 727348) del Programa Horizonte 2020 de la Unión Europea, liderado por la Universidad de Sevilla. Se trata de un proyecto de demostración de la tecnología de ciclo de calcio como método de almacenamiento de energía, a escala 10 kW térmicos en el calcinador. La Universidad de Zaragoza se ha encargado de realizar simulaciones de proceso tanto para el calcinador como para el carbonatador, con especial atención en la transferencia de calor. Ambos reactores se han simulado como reactores de flujo arrastrado en una dimensión.

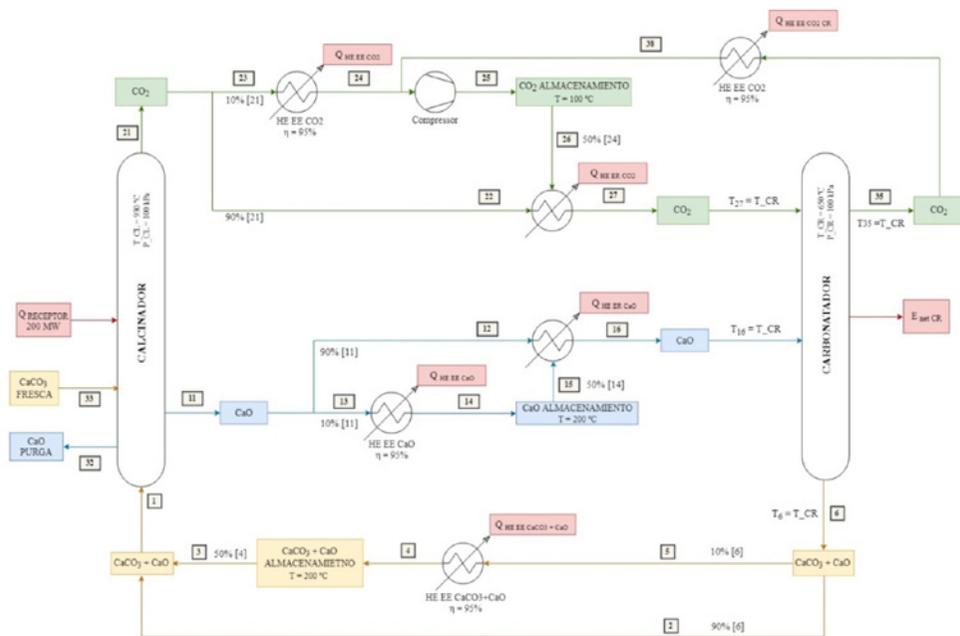


Figura 1. Esquema conceptual de la integración CSP-CaL.

Conclusiones

La tecnología CaL analizada en el presente trabajo utiliza el CO_2 , así como los sólidos CaO y CaCO_3 , para el almacenamiento de energía, sin emisiones al ambiente. Con las hipótesis descritas anteriormente y considerando una potencia de calcinador 200 MW para un ciclo carbonatación – calcinación con almacenamiento intermedio de energía, es posible almacenar $0,75 \text{ tCO}_2$, haciendo circular por el sistema $6,09 \text{ tCO}_2$.

Referencias

- [1] J. Blamey, E. J. Anthony, J. Wang, and P. S. Fennell, "The calcium looping cycle for large-scale CO_2 capture," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 36, no. 2, pp. 260–279, 2010.
- [2] M. Astolfi, E. De Lena, and M. C. Romano, "Improved flexibility and economics of Calcium Looping power plants by thermochemical energy storage," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 83, no. October 2018, pp. 140–155, 2019.
- [3] F. Rinaldi, M. Binotti, A. Giostri, and G. Manzolini, "Comparison of linear and point focus collectors in solar power plants," *Energy Procedia*, vol. 49, pp. 1491–1500, 2013.
- [4] European Commission, "PVGIS - Photovoltaic geographical information system," 2019. [Online]. Available: http://re.jrc.ec.europa.eu/pvg_tools/en/tools.html#PVP. [Accessed: 31-May-2019].
- [5] G. S. Grasa and J. C. Abanades, " CO_2 Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 26, pp. 8846–8851, 2006.

Gestión Económica del Enriquecimiento Carbónico de un Invernadero de Tomate con diferentes Fuentes de CO₂ (TRL 3)

F. Rodríguez¹, J. Ramos-Teodoro¹, M. Berenguel¹, P. Lorenzo²

¹CIESOL-ceiA3, Departamento de Informática, Universidad de Almería, Ctra. Sacramento s/n, 04120, La Cañada de San Urbano, Almería, España.

²CIESOL-ceiA3, Área de Producción Agraria, IFAPA, La Mojonera, 04745 Almería, España.

ffrodrig@ual.es

Introducción

Una de las técnicas empleadas en agricultura para aumentar la producción es el enriquecimiento con CO₂ por estar involucrado en la reacción de fotosíntesis. Debido a que la concentración de este gas en la atmósfera suele situarse en torno a 400 ppm y a que existen numerosas evidencias que avalan su incremento por encima de 600 ppm [1], es habitual el empleo de sistemas para la inyección de CO₂. El presente estudio, trata una propuesta de gestión económica del enriquecimiento cuando se dispone de diferentes fuentes. Por una parte, se dispone de un sistema basado en la combustión de biomasa para calefacción nocturna y almacenamiento de CO₂. Los gases de la combustión expelidos son comprimidos en un tanque de carbón activo regulado mediante válvulas para mantener confinado el CO₂, enviarlo al invernadero o expulsarlo a la atmósfera. El coste que se deriva de estas operaciones sería el asociado al consumo eléctrico (PVPC, que depende del mercado eléctrico) del motor del compresor de ($P_E=2,8$ kW) junto con el de la biomasa, pélets con un contenido de carbono del 45% ($\eta_{CO_2-BM}=1,76$), y coste según datos comerciales ($c_{BM}=0,255$ €/kg). Por otra parte, se dispone de una instalación de CO₂ líquido ($c_{CO_2}=0,230$ €/kg) para uso industrial. Los ensayos se han realizado en un invernadero tipo parral de 877 m² con cultivo de tomate, ubicado en la Estación Experimental de la Fundación Cajamar «Las Palmerillas», en El Ejido (Almería) [2]. Como premisas, se considera que el aporte térmico de la caldera satisface en todo momento las necesidades del invernadero, que la ventilación del invernadero funciona permanentemente, que se dispone de recursos ilimitados y que se conoce el caudal de CO₂ requerido. Para calcularlo a partir de las necesidades según el modelo de cultivo del tomate [3] y de las condiciones atmosféricas (figura 1), así como para el precio voluntario al pequeño consumidor (PVPC), se han empleado datos de la campaña de primavera de 2018, concretamente un día nublado de marzo y un día claro de junio.

Resultados y discusión

En términos matemáticos, el problema de gestión puede enunciarse, como se indica a en las ecuaciones 1 a 3. La ecuación 1 representa la función de coste del problema de optimización,

$$\min \sum_{k=1}^{24} c_{CO_2} \cdot G_i(k) + c_{BM} \cdot B_i(k) + PVPC \cdot P_E \cdot \delta_E(k) \quad (1)$$

donde G_i es el flujo de CO₂ líquido empleado, B_i el de la biomasa, P_E la potencia eléctrica y δ_E representa el estado de funcionamiento del compresor, estando sujeto a las siguientes restricciones,

$$G_i(k) + \eta_{CO_2-BM} \cdot B_i(k) + Q_{CO_2}^-(k) - Q_{CO_2}^+(k) = G_o(k) + M_{CO_2}(k) \quad (2)$$

$$S_{CO_2}(k+1) = S_{CO_2}(k) - Q_{CO_2}^-(k) + Q_{CO_2}^+(k) \quad (3)$$

que representan el balance de materia entre la demanda de CO₂ (G_o), el producido a partir de la biomasa ($\eta_{CO_2-BM} \cdot B$) o adquirido en el mercado (G_i), el vertido a la atmósfera (M_{CO_2}) y el introducido ($Q^+_{CO_2}$) o extraído ($Q^-_{CO_2}$) del tanque de almacenamiento, en el caso de la ecuación 2; y el balance de materia mediante el que se define el estado del tanque o la cantidad de CO₂ almacenada (S_{CO_2}), en el caso de la ecuación 3. Adicionalmente se introducen restricciones para los límites de operación de cada dispositivo, y para relacionar $\delta\epsilon$ con las operaciones de carga y suministro directo al invernadero, aunque por cuestiones de espacio no se han incluido en este documento.

Los resultados (figura 1) muestran que solo ante demandas del día claro resulta rentable emplear la caldera de biomasa para producir CO₂ debido a que la caldera requiere un aporte mínimo de 15 kg/h en el flujo de biomasa. Si el CO₂ producido en el intervalo de una hora es demasiado para cubrir la demanda total del día haciendo uso del equipo de almacenamiento, resulta más rentable adquirirlo.

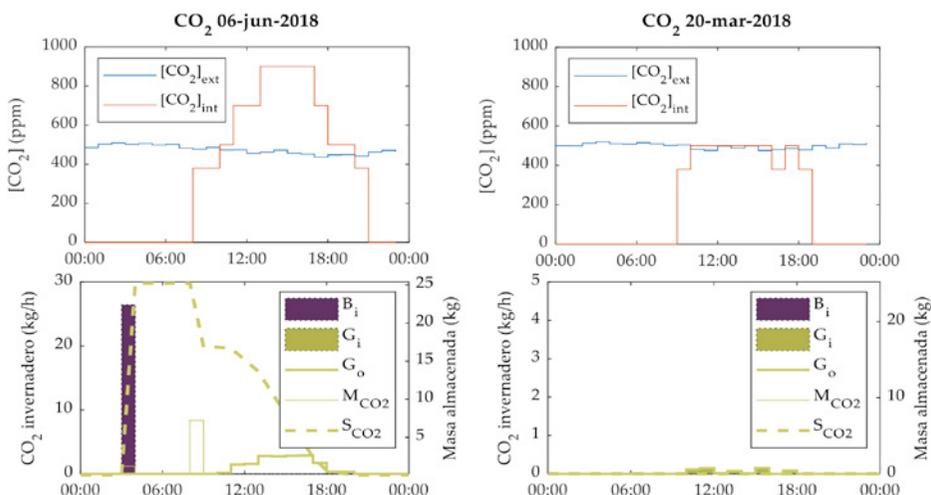


Figura 1. Necesidades y disponibilidad (arriba) y reparto de CO₂ (abajo) en el día nublado (izq.) y en el día claro (der.)

Conclusiones

Mediante la metodología propuesta es posible determinar el momento más propicio para que opere la caldera de biomasa basándose en instalaciones cuyo acuerdo con la compañía suministradora de electricidad se base en la aplicación del PVPC. Dicho precio puede estimarse a partir de la publicación de precios en el mercado diario eléctrico, cuestión que será abordada en trabajos futuros.

Agradecimientos: este trabajo ha sido financiado con el Proyecto I+D+i del Plan Nacional DPI2017-85007-R del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades y Fondos FEDER

Referencias

- [1] E. A. Ainsworth y S. P. Long, *New Phytologist*, 2004, vol. 165, n.o 2, pp. 351-372.
- [2] J. A. Sánchez-Molina, J. V. Reinoso, F. G. Acíen, F. Rodríguez, y J. C. López, *Biomass and Bioenergy*, 2014, vol. 67, pp. 60-71.
- [3] F. Rodríguez, M. Berenguel, J. L. Guzmán, y A. Ramírez-Arias, *Modeling and Control of Greenhouse Crop Growth*. 2015.

Utilización del CO₂ en Sistemas *Power-to-Gas* para la Generación Renovable de Gas Natural Sintético (TRL 3-4)

Luis M. Romeo, Manuel Bailera, Begoña Peña, Pilar Lisbona

Escuela de Ingeniería y Arquitectura, Universidad de Zaragoza (Campus Río Ebro). c/ María de Luna 3, 50018 Zaragoza, España.

luismi@unizar.es

Introducción

Los grandes retos del escenario energético futuro pasan por una fuerte reducción de emisiones asociadas a la generación y uso de energía, principalmente CO₂ debido a su contribución esencial al cambio climático. Para lograrlo resulta imprescindible la utilización masiva de energías renovables y el desarrollo de sistemas de almacenamiento masivo de energía. A su vez, la reducción a gran escala de emisiones de CO₂ también pasa por la implantación de sistemas de captura y almacenamiento/utilización de CO₂.

Un nuevo concepto de almacenamiento híbrido de energía y CO₂ sería la solución: la generación de metano renovable mediante la tecnología Power to Gas (PtG). Esta técnica permite almacenar, en forma de metano, el excedente de energía eléctrica de un sistema no regulable de generación, y consumir CO₂ procedente de un foco de emisión contaminante. De esta forma se aprovechan los excedentes de energía eléctrica en la red para producir CH₄ que se puede almacenar y utilizar de una forma sencilla y respetuosa con el medioambiente (neutra en CO₂) [1].

En este trabajo se detalla la instalación experimental de un proyecto que pretende el desarrollo de una propuesta de tecnología híbrida para el almacenamiento de energía renovable con captura de CO₂ mediante oxidación para la producción de gas natural sintético y que utiliza las emisiones de CO₂ [2-3]. Se basaría en la integración de un metanizador con un electrolizador, que operaría con excedente de energía eléctrica renovable para producir H₂ y O₂, y con un sistema de oxidación de biomasa, que emplea el O₂, para generación de energía térmica. Los gases de combustión, formados por CO₂ y H₂O, reaccionan con el H₂ del electrolizador para generar CH₄ sintético renovable neutro en emisiones de CH₄ que es el objeto principal del proyecto y de las pruebas experimentales.

Resultados y discusión

El proyecto propuesto se centra en el diseño, la construcción y la realización de pruebas de un metanizador a escala de laboratorio (equivalente a un electrolizador de 10 kW) ya que es el elemento principal de este tipo de instalaciones. Más concretamente, se pretende caracterizar experimentalmente la producción de CH₄ con H₂ y CO₂ bajo diferentes condiciones de operación, evaluar rendimientos energéticos y calidad del gas producido, evaluar la influencia de las impurezas en la alimentación, simular el proceso y analizar sus aplicaciones industriales en distintos sectores: residencial, industrial y automovilístico/transportes.

El diseño está basado en un reactor multi-tubo compuesto de 5 tubos refrigerados por aire, cada tubo consume el equivalente a 1 kW de hidrógeno. El volumen total de los tubos es de 1423 cm³. El gas de alimentación se mezcla en una instalación controlable conectada a las botellas de H₂ y CO₂. Antes de entrar al reactor se requie-

re una resistencia de calentamiento de 3500 W para llevar al gas a temperaturas sobre 350°C y una refrigeración de entre 300 y 900 W para evacuar el calor de la reacción exotérmica. Según diversos escenarios de operación la cantidad de metano en gases de salida variará entre 1 y 63% (húmedo) (incluyendo presiones de hasta 5 bar, aunque el reactor diseñado trabajará a 1 bar). Con una condensación de agua y un segundo reactor similar al primero se lograrían unas conversiones entre el 21 y 98% (gases húmedos), con un valor en las condiciones de diseño del 72% (húmedo). Una vez analizado, el gas se lleva a un quemador de gas.

Se están realizando pruebas experimentales para validar el modelo desarrollado en ASPEN, que incluye las cinéticas de reacción y los balances de masa y energía, para poder escalar la instalación a mayores tamaños y dar el paso a la unión con placa fotovoltaica, electrolizador y caldera oxicomustión y lograr el concepto completo de Oxy-PtG.

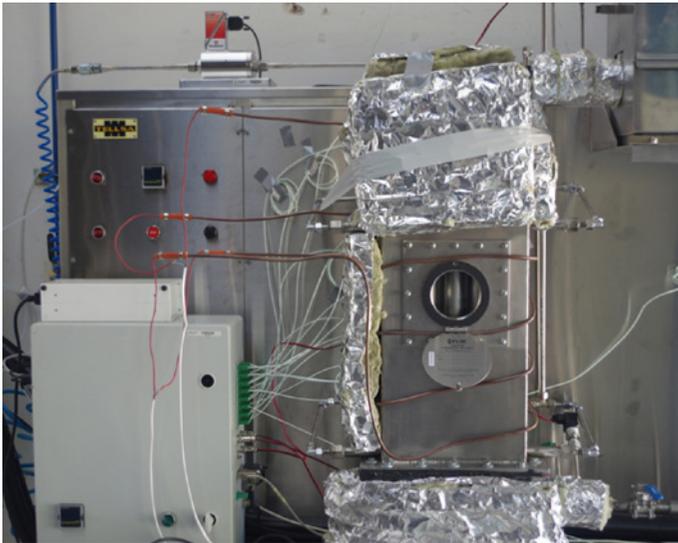


Figura 1. Instalación experimental de metanización de H₂ con CO₂.

Referencias

- [1] Bailera M, Lisbona P, Romeo LM. 2015. Power to gas-oxyfuel boiler hybrid systems. International Journal of Hydrogen Energy. 40, 10168 - 10175.
- [2] Bailera M, Lisbona P, Romeo LM, Espatolero S. 2016. Power to Gas-biomass oxycombustion hybrid system: Energy integration and potential applications. Applied Energy. 167, 221-229.
- [3] Bailera M, Hanak DP, Lisbona P, Romeo LM. 2018. Techno-economic feasibility of power to gas-oxy-fuel boiler hybrid system under uncertainty. International Journal of Hydrogen Energy, 44, 19, 9505-9516.

Circular Packaging by Design Using CO₂-Polymers (TRL 4)

Sonia Segura

Repsol Technology Lab, Paseo de Extremadura, km. 18, 28935 Móstoles, Madrid, España.

sseguraf@repsol.com

Introduction

Polypropylene Carbonate (PPC), obtained by copolymerization of propylene oxide and CO₂, is considered an attractive material because of its environmentally friendly nature: CO₂ content ranging from 36-43% wt., biodegradability, transparency and good gas barrier properties, but it exhibits poor mechanical properties and lacks sufficient thermal stability. It is brittle and readily decomposes at moderate temperature, limiting the applications in which it can be useful.

Results and discussion

The present invention solves the above problems by providing improved blends of PPCs with medium chain length polyhydroxyalkanoates (mcl-PHAs), having low crystallinity (below 20% determined by DSC). Previous blends reported with short chain length PHAs (scl-PHAs: e.g. 3-PHB or 3-PHBV), which are highly crystalline, resulted in brittle and not transparent products.

When using mcl-PHAs, the blend with PPC keeps transparency while improving its thermal and mechanical properties as impact resistance [1].

Additionally, the incorporation of the mcl-PHA to these blends, greatly improves the biodegradability behavior of PPC, which is very slow by itself.

These new blends open the door to a new family of compostable and transparent polymer blends having adhesive properties that can be adjusted by controlling the load of the mcl-PHA, and can thus be useful in different applications. For example, lower loads of low crystallinity PHA (e.g. less than 20% wt.) provide transparent blends having low or no adhesiveness, useful for preparing films and paper coating for packaging applications. Higher loads provide highly adhesive products and can be used for hot melt application, keeping transparency even at loads of 30-40% wt. of the mcl-PHA.

Adhesive properties of these blends could also be modulated by mixing PPCs of different molecular weight distribution and/or different ether linkages content [2].

Conclusions

Blends achieved in the present work resulted in compostable and transparent compositions based on PPC polymers with improved mechanical and thermal properties widening their range of applications and providing circular solutions by design for packaging films and hot melt adhesives.

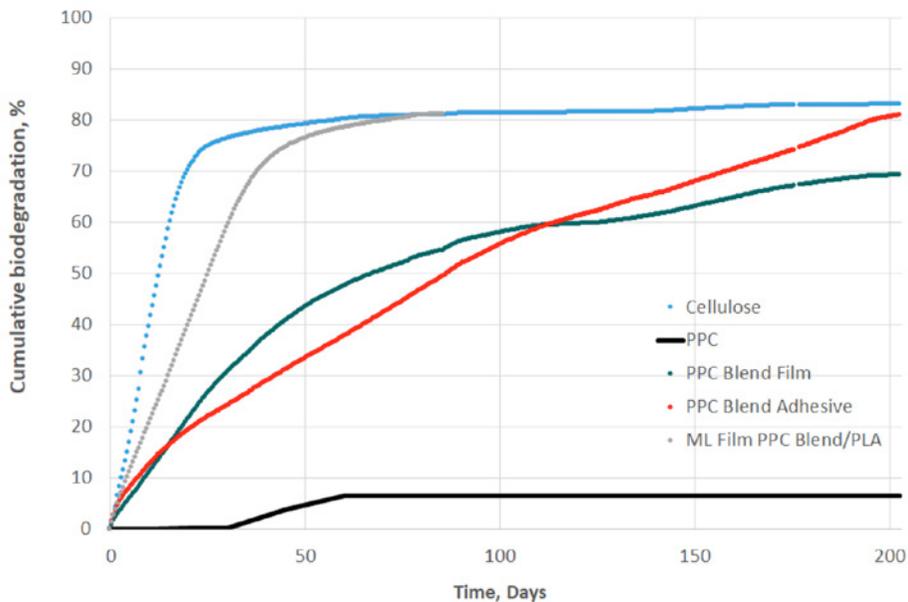


Figure 1: Improved biodegradation of proposed PPC blends vs unmodified PPC (referred to cellulose: tests according to UNE-EN 13432:2001).

References

- [1] Polyalkylencarbonate and polyhydroxyalkanoate blends - EP3283572(a1); WO2016166292 (a1) Marín Perales Laura; Segura Fernández Sonia; García Ruiz Mónica (+3).
- [2] Adhesive formulations with improved thermal and bonding properties - EP3455318 (a1); WO201719445 (A1) Segura Fernández Sonia, Marín Perales Laura, Ruiz Orta, Carolina (+4).

Chemical Fixation of CO₂ by Using Carbon Material-Immobilized N-Heterocyclic Carbene Catalysts (TRL 4)

Myriam V. Souleymanou¹, Anna M. Masdeu-Bultó¹, Cyril Godard¹, Carmen Claver²

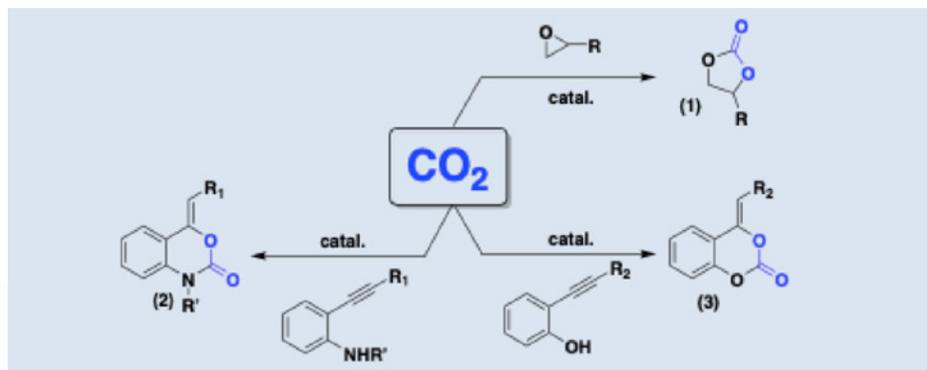
¹ Department of Physical and Inorganic Chemistry, University Rovira i Virgili, Carrer de Marcel·lí Domingo, 2, 43007 Tarragona, Spain.

² Chemistry Technology Center of Catalonia, Carrer de Marcel·lí Domingo, 2, 43007 Tarragona, Spain.

myriam.souleymanou@urv.cat

Abstract

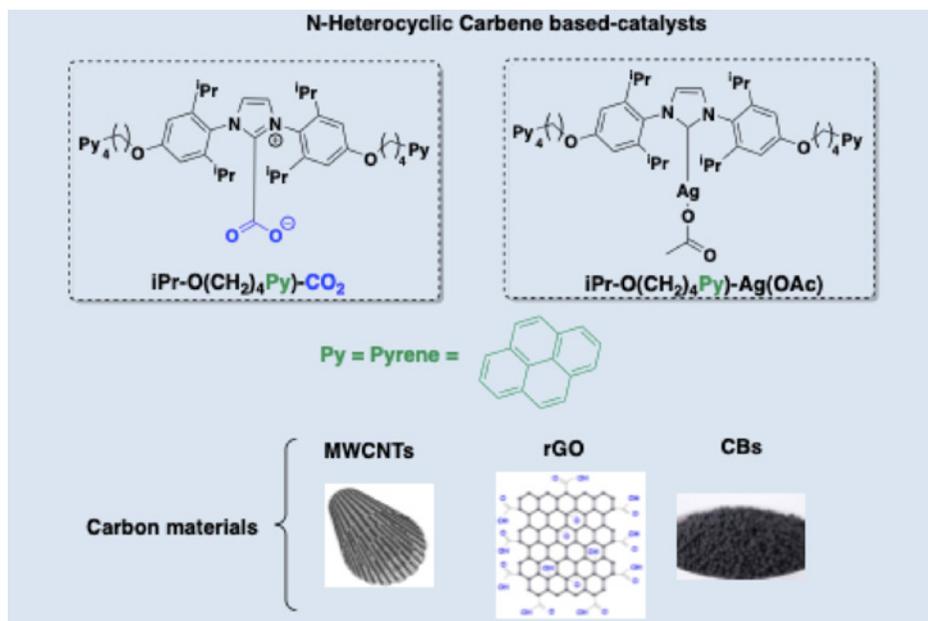
Today's chemical production as well as academic organic synthesis relies mainly on the consumption of fossil fuels as carbon source. However, in view of the disastrous consequences of CO₂ production through their combustion, an active goal is to take this carbon-trapped in a waste product and re-use it to build useful chemicals [1]. In line of this, the catalytic syntheses of cyclic carbonates (**1**), benzoxazine-2-one (**2**) and benzodioxine-2-one (**3**) are significant examples (Scheme 1.). Cyclic carbonates are valuable and thought-provoking products that can be found in a broad range of applications due to their outstanding solvency and reactivity, their low toxicity, biodegradability and high boiling point [1]. On the other hand, Benzoxazine-2-one and benzodioxine-2-one derivatives are important heterocyclic structures in pharmaceutical science. However, their synthesis methods were limited to the use of toxic reagents such as phosgene or carbon monoxide [2]. Such a use of CO₂ as renewable one-carbon (C1) building block in organic synthesis could contribute to a more sustainable use of resources.



Scheme 1. Transformation of CO₂ into cyclic carbonates (1), benzoxazine-2-one (2) and benzodioxine-2-one (3).

In this contribution, a methodology based on the use of non-covalently immobilized N-Heterocyclic Carbene based-catalysts is discussed [3].

Once proved that non-covalent interactions mainly based on π - π stacking could allow efficient immobilization of both pyrene-tagged imidazolium carboxylate and pyrene-tagged NHC-based silver catalyst onto carbon materials (carbon nanotubes, carbon beads, reduced graphene oxide), their activity in the cycloaddition of CO₂ to various substrates were tested. The analysis of the hybrid materials before and after being used in the catalytic reactions revealed no significant leaching of the homogeneous catalysts immobilized onto reduced graphene oxide (rGO) and carbon beads (CBs) vs multiwalled carbon nanotubes (MCNTs). Therefore, the recyclability offered by the π -stacking abilities of pyrene-functionalized systems were evaluated. It sheds light onto the reduced graphene oxide hybrid materials which could be reused without any significant decrease in activity, affording high yields of products.



Scheme 2. Pyrene-tagged N-Heterocyclic Carbene based-catalysts immobilized onto carbon materials (MWCNTs, rGO, CBs).

References

- [1] T. Sakakura, K. Kohno, "The Synthesis of Organic Carbonates from Carbon Dioxide" Chem. Commun., 2009, 1312-1330. H. Klein, T. Marquis, "Cyclic Organic Carbonates serve as Solvents and Reactive diluents" Hustman Corporation.
- [2] T. Ishida, S. Kikuchi, T. Tsubo, and T. Yamada Org. Lett., Vol. 15, No. 4, 2013, 848-851.
- [3] E. Peris Chem. Commun., 2016, 52, 5777-5787; A. Corma, H. Garcia, Adv. Synt. Catal. 2006, 348, 1391-1412; P. Morn, G. H. Hutchings, Chem. Soc. Rev. 2004, 33, 108-122; V. Georgakilas, V. Tzitzios, D. Gourmis, D. Petredis, Chem. Mater. 2005, 17, 1613.

GRAMOFON: Nuevo Proceso para la Captura eficiente de CO₂ mediante Adsorbentes Innovadores basados en Aerogeles de Grafeno Modificado y Materiales MOF (TRL 3-5)

Mónica Viciano¹, Adolfo Benedito¹, Christian Serre², Amaya Ortega³, Beatriz Alonso³, Jose Casabán⁴, Enrique Giménez⁵

¹ Departamento de Síntesis, AIMPLAS, Carrer de Gustave Eiffel, 4, 46980 Paterna, Valencia, España.

² Institut des Matériaux poreux de Paris ENS-ES. (CNRS), 24 Rue Lhomond, 75005 París, Francia.

³ GRAPHENE, Mikeletegi Pasealekua, 83, 20009 San Sebastián, España.

⁴ MOF Technologies Ltd, 18A Newforge Lane, Belfast BT9 5PX, Reino Unido.

⁵ Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.

mviciano@aimplas.es

Introducción

El calentamiento global resultante de la emisión de gases de efecto invernadero ha recibido una gran atención con la acción internacional de gobiernos e industrias, incluyendo varios programas de colaboración, como el SET Plan, y más recientemente, el International Climate Change celebrado en 2015 en París. Las hojas de ruta clave de la Comisión Europea para 2030 y 2050 han identificado la **Captura y Almacenamiento de Carbono (CCS)** como una **tecnología central de bajas emisiones de carbono para alcanzar los objetivos de reducción de emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GHG) de la UE para 2050**, aunque aún queda mucho por hacer en términos de introducir CCS en futuros marcos políticos.

Entre los gases de efecto invernadero, **el CO₂ contribuye más del 60% al calentamiento global** debido a sus altos niveles de emisión procedentes de diversas fuentes. En complemento con la búsqueda continua de fuentes de energía que no emitan CO₂, como la eólica, solar o hidroeléctrica, y geotérmica, la tecnología CCS es una estrategia clave, ya que ofrece la oportunidad de satisfacer la creciente demanda de energía de combustibles fósiles a corto y medio plazo, mientras se reducen las emisiones de gases de efecto invernadero asociadas.

El proceso de captura de CO₂ representa típicamente alrededor del 70% del coste total de la cadena de CCS, y, por lo tanto, las nuevas tecnologías de adsorción que pueden ofrecer varias ventajas sobre la adsorción convencional, como la alta flexibilidad de operación y los bajos costes de mantenimiento, están ganando soporte en la actualidad [1]. **Una de las tecnologías más prometedoras para la captura de CO₂ se basa en el proceso de adsorción que utiliza sorbentes sólidos**, y la ventaja más importante es la reducción de la penalización de energía durante la captura y regeneración del material en comparación con la adsorción de líquidos.

Los objetivos clave de este proyecto son los siguientes:

- (i) Desarrollar y crear un prototipo de un nuevo proceso de separación en seco de energía y coste competitivo para la captura de CO₂ posterior a la combustión basada en innovadores sólidos porosos híbridos: "Metal Organic Framework" (MOF) y Óxido de Grafeno (GO).
- (ii) Optimizar el proceso de desorción de CO₂ mediante la Desorción por Oscilación de Microondas (MSD), que superará la eficiencia de los procedimientos de calentamiento convencionales.

Resultados y discusión

Se realizó un trabajo de caracterización completo, utilizando técnicas morfológicas como la espectroscopía Raman, SEM, WAXS, BET, porosidad y las isotermas de adsorción/desorción de CO₂. En este aspecto, los resultados más prometedores están relacionados con la mejora de la capacidad de adsorción y selectividad del CO₂, agregando óxidos de grafeno a los sorbentes de CO₂ clásicos, grupos de aminas y materiales de MOF dedicados. El efecto de los materiales GO como promotores de microondas abre también una ventana para desarrollar nuevas tecnologías de calefacción para procesos TSD (Desorción por Oscilación de la Temperatura) con un impacto energético mínimo.

Como resultado principal, el proyecto ha desarrollado diferentes materiales compuestos para diferentes propósitos, dependiendo de las aplicaciones finales [2]. Los materiales aminas/GO son muy estables desde el punto de vista químico y térmico, y muestran un alto comportamiento de susceptor de microondas, pero valores de adsorción moderados. Los materiales MOF/GO muestran valores altos de adsorción de CO₂ combinados con una alta estabilidad química y térmica, sensibilidad limitada al agua, buen comportamiento susceptor de microondas y fácil producción industrial.

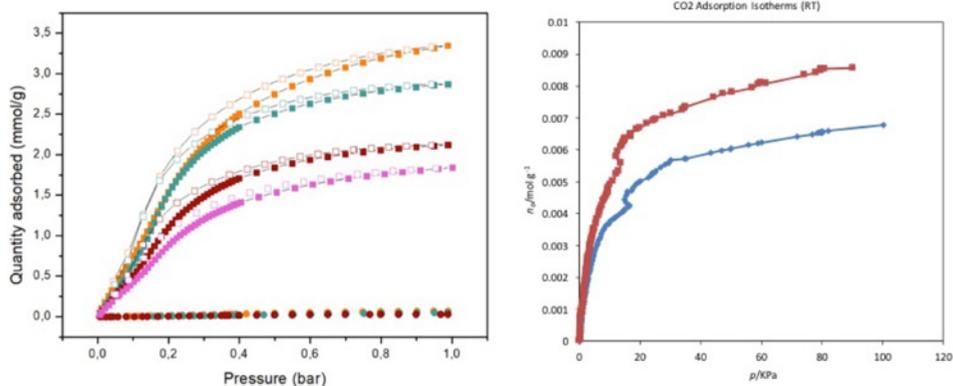


Figura 1. Isotermas de adsorción de CO₂ para distintas muestras de MOFs.

Conclusiones

Se han desarrollado materiales prometedores basados en compuestos GO y MOF. Estos materiales compuestos adsorbentes muestran muy buenos valores de adsorción, gran selectividad CO₂/N₂, así como altos valores de permitividad, lo que significa un alto comportamiento del susceptor de microondas para propósitos de TSD (etapa crítica para la captura de CO₂ desde el punto de vista energético).

Referencias

- [1] Tsooufis T., Katsaros, F. et all. Chem. Eur. J. 20, 1 – 10 (2014).
- [2] De Silva, K.K.H., Huang, H.H., Joshi R.K., Yoshimura M. Carbon 119, 597-606 (2017).

SUNRISE: Solar Energy for a Circular Economy

Laura López-Suárez¹, Antoni Llobet¹, Fernando Fresno², Víctor A. de la Peña O'Shea², Huub de Groot³

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

² IMDEA Energy, Avda. Ramón de la Sagra 3, 28935 Móstoles (Madrid) Spain.

³ Leiden University, Rapenburg 70, 2311 EZ, Leiden, The Netherlands (project coordinator)

llopez@iciq.es

Introduction

SUNRISE [1] is a one year CSA (Coordination and Support Action) aiming to set the basis of a future large scale research and innovation project in the energy area for the production of sustainable fuels and chemicals.

Results and discussion

SUNRISE is one of the candidates for a future European large-scale research initiative. We propose a sustainable alternative to the fossil-based, energy-intensive production of fuels and base chemicals. The needed energy will be provided by sunlight, the raw materials will be molecules abundantly available in the atmosphere, such as carbon dioxide, oxygen and nitrogen. Our proposal for a coordination and support action (CSA) has been successfully selected by the European Commission at stage one and two of the FETFLAG-01-2018 call. The CSA project started on May 2019, funded with €1M for preparing the full SUNRISE initiative addressing the S&T challenge of converting solar energy into fuels and commodity chemicals with high solar energy to product yield.

Conclusions

The main objectives of the CSA are to: (i) Develop the Scientific and Technological (S&T) roadmap of the large research initiative; (ii) Build the community for carrying out the large scale research initiative roadmap including scientific, industrial and general public stakeholders; and (iii) Establish an effective governance scheme. This contribution will provide details about the project's vision and mission, its partners and supporters and will serve as gathering point for those interested in reinforcing the SUNRISE community.

References

[1] www.sunriseaction.eu

Organizan:



Colaboran:



Apoyan:



GRUPO DE TRABAJO
INTERPLATAFORMAS

