

Libro de Resúmenes



4ª Edición



www.aportandovaloralco2.com

Libro de Resúmenes | 4ª Edición

Organizadores:

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

ISBN: XXX XXX XXX XXX

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, 2017 y 2019), los días 10 y 11 de mayo de 2023 tendrá lugar la cuarta edición de Aportando Valor al CO₂, organizado de manera conjunta por las Plataformas Tecnológicas y de Innovación Españolas del CO₂ (PTECCO2) y de Química Sostenible (SusChem-España).

Como novedad, este año, el Congreso contará con dos charlas dedicadas a la captura y los usos del CO₂, mostrando, en primer lugar, su función como pilares indispensables para la descarbonización para, a continuación, analizar su papel como servicio mediante la valorización del CO₂ capturado. 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 cuatro ámbitos de actuación:

1. Motivación Política y Estratégica
2. Aplicaciones Industriales del CO₂ Capturado
3. Procesos de Transformación del CO₂
4. Nuevos Productos a partir del CO₂

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 las sesiones de Pósters y se facilitará la realización de una visita a las instalaciones de TECNALIA Research & Innovation, anfitrión del Congreso.

Comité Científico - Organizador

Rosa Alonso, Secretaria Técnica de PTECCO2

Cristina González, Secretaria Técnica de SusChem-España

Victor A. de la Peña, Secretario General de PTECCO2. Jefe de la Unidad de Procesos Fotoactivados de Imdea Energía

Soraya Prieto, Líder del Grupo Usos del CO₂ de PTECCO2. Directora del área de Circularidad de TECNALIA Research & Innovation

M^a Dolores Blanco, Senior Scientist de Repsol

Anne Chloé Devic, Responsable de Innovación Abierta de SusChem-España

Sonia Guri, Lead Agricultural Engineer en Carburos Metálicos

Iniciativa promovida por el sector privado, los centros de investigación y las universidades españolas. Está parcialmente financiada por la Agencia Estatal de Investigación (Ministerio de Ciencia e Innovación), y aúna representantes de este organismo, así como del Ministerio de Industria, Comercio y Turismo (MINCOTUR), y del Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITERD).

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.

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.

Colaboradores:



Anfitrión:



Programa



10 Mayo

10:00

Bienvenida

Cristina González, Secretaria Técnica de SusChem-España

Victor de la Peña O'Shea, Secretario General de PTECO2

José Luis Elejalde Hernani, Director Unidad de Transición Energética, Climática y Urbana de TECNALIA Research & Innovation

Javier Aguirre, Director General de Calidad Ambiental y Economía Circular del Gobierno Vasco

10:30

LA CAPTURA Y USOS DEL CO₂. PILARES INDISPENSABLES PARA LA DESCARBONIZACIÓN

Modera: **Victor de la Peña O'Shea**, Secretario General de PTECO2

Vicente Cortés, Presidente de Inerco

11:15

Pausa Café-networking Pósters



11:45

APLICACIONES INDUSTRIALES DEL CO₂ CAPTURADO

Modera: **Olga Martín**, Directora General de Aclima

CCUS como elemento imprescindible para la descarbonización: ECCO2 como ejemplo del valor del CO₂

Mariano García, Director de Sostenibilidad de HOLCIM España

Potencial de la tecnología HECO by SBS como solución de fijación de CO₂ en minerales alcalinos para el sector cementero

Aitor Pablos, Business Development Manager de SBS

Raúl Crespo, Responsable de I+D+i de Cementos Rezola-Heidelberg Materials

DESKAR2030 Investigación y desarrollo de tecnologías innovadoras para la descarbonización de la cadena de valor de la Fundición y la Forja en 2030

Juan Riaza, R&D Project Manager de Global Factor

Retos para el Reciclado del CO₂ en la Industria

Esther Santos, Project Manager de APRIA Systems

Ángel Irabien, Catedrático de Ingeniería Química de la Universidad de Cantabria

Aplicaciones Industriales del CO₂ de origen renovable

Sonia Guri, Responsable de I+D de Carburos Metálicos

El valor de DAC para e-fuels

Micaela Taborga, Senior Researcher de Repsol

10 Mayo

13:45 Comida Networking - Pósters

15:15 **PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DEL CO₂**

Modera: **Rosa M. Alonso**, Secretaria Técnica de PTECO2

Convirtiendo CO₂ a metano sintético

Juan Ramón Morante, Director del IREC

Investigación y Desarrollo de Tecnologías Innovadoras y Competitivas de Captura y Valorización de CO₂ Industrial. Proyecto LOWCO₂

Soraya Prieto, Directora del área de Circularidad de Tecnalia Research & Innovation

Conversión de CO₂ a C₂₊ por vía electroquímica

María Victoria Martínez Huerta, Jefa de Grupo de Electrocatalisis para energía y medioambiente del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC)

From photocatalysis to the development of new photoreactors and electrochemical cells

Julio Lloret-Fillol, Jefe de Grupo Producción de combustibles solares y nuevas transformaciones catalíticas de sustratos orgánicos dirigidas por la luz del ICIQ, Profesor ICREA y CSO de Treellum Technologies, CSO de Jolt Solutions

CO₂ electrolysis technologies on their path to market

Pelayo García de Arquer, Jefe de Grupo de Mitigación de CO₂ acelerada por fotones del ICFO

Nuevos avances en la producción de combustibles solares

Víctor de la Peña O'Shea, Jefe de Unidad de Procesos Fotoactivados del Instituto IMDEA Energía

17:15 Pausa Café Networking - Póster

17:45 **Captura de Carbono como Servicio (CCUS as a Service)**
Valorización del CO₂ a Metanol

Modera: **Rosa M. Alonso**, Secretaria Técnica de PTECO2

Miguel Angel Hernando, Carbon Management Senior Manager de track Técnicas Reunidas

Tania Bautista Rubio, Energy Transition Technology Manager de track Técnicas Reunidas

11 Mayo

10:00

Bienvenida

Rosa M. Alonso, Secretaria Técnica de PTECO2

Cristina González, Secretaria Técnica de SusChem-España

10:05

NUEVOS PRODUCTOS A PARTIR DE CO₂

Moderadora: **Anne Chloé Devic**, Coordinadora de Innovación Abierta de SusChem-España

Clínker Solar: Una apuesta de CEMEX para la descarbonización enmarcada en su hoja de ruta, Futuro en Acción

Alfredo Carrato, Venture Architect de CEMEX Ventures

CATCO₂NVERS: Creating added-value chemicals from bio-industrial CO₂ emissions using integrated catalytic technologies

Dulce Muñoz, Investigadora Principal de Funditec

Demonstrating the whole value chain for CO₂ conversion into ultra-low carbon fuels

Jeremy Torregrosa, Coordinador HUB Descarbonización de Alba Emission Free Energy

Iran David Charry, Project Leader de Aramco Overseas Company

La nueva era de la industria textil: obtención de poliéster a partir de CO₂

Mónica Viciano, Investigadora Senior del departamento de Descarbonización de AIMPLAS

Hacia la circularidad en la industria química: CO₂ como materia prima

Álvaro Iglesias, Head of Supply Chain and Logistics de Covestro

Nuevos productos comerciales mediante la valorización de CO₂ con microalgas

Fidel Delgado, Co-CEO de Nealgae

12:00

Pausa Café Networking - Pósters



12:30

MESA REDONDA: MOTIVACIÓN POLÍTICA Y ESTRATÉGICA

Moderadora: **Pilar González Gotor**, Jefa del departamento de Promoción Institucional y Cooperación Territorial de CDTI

Aniceto Zaragoza, Director General de Oficemen

José Luis Elejalde Hernani, Director Unidad de Transición Energética, Climática y Urbana de TECNALIA Research & Innovation

Amalio Garrido, Vocal Asesor del Consejo RSE de Feique

14:00

Clausura

Pedro Mora Peris, Presidente de PTECO2

Cristina González, Secretaria Técnica de SusChem-España

14:05

Comida Networking - Pósters

15:00

VISITA A TECNALIA RESEARCH & INNOVATION

Índice de Ponencias

La Captura y Usos del CO₂. Pilares indispensables para la descarbonización	14
Prof. Vicente J. Cortés, INERCO	
Potencial de la tecnología HECO by SBS como solución de fijación de CO₂ en minerales alcalinos para el sector cementero	17
Aitor Pablos, SBS	
DESKAR30 Investigación y desarrollo de tecnologías innovadoras para la descarbonización de la cadena de valor de la Fundición y la Forja en 2030	19
Juan Riaza, Global Factor	
Validación de un prototipo de planta de reciclado de CO₂ en la industria textil (VALCO₂-T)	21
Esther Santos, APRIA System	
Ángel Irabien, Universidad de Cantabria	
El valor de DAC para e-fuels	23
Micaela Taborga Claure, REPSOL	
Convirtiendo CO₂ a metano sintético	24
J.R. Morante, IREC	
Investigación y Desarrollo de Tecnologías Innovadoras y Competitivas de Captura y Valorización de CO₂ Industrial. Proyecto LOWCO₂	26
Soraya Prieto-Fernández, TECNALIA Research & Innovation	
Conversión de CO₂ a C₂₊ por vía electroquímica	28
M ^a Victoria Martínez-Huerta, ICP-CSIC	
From photo- & electro-catalysis to the development of new photoreactors and electrochemical cells	30
Julio Lloret Fillol, ICIQ, Trellum Technologies	
CO₂ electrolysis technologies on their path to market	32
F. Pelayo García de Arquer, ICFO	
Nuevos avances en la producción de combustibles solares	33
Víctor A. de la Peña O'Shea, IMDEA Energía	
Captura de Carbono como Servicio (CCUS as a Service). Valorización del CO₂ a Metanol	35
Miguel Angel Hernando García, TECNICAS REUNIDAS - track	
Pablo de Hoyos Siero	
Clinker Solar – Una apuesta de Cemex para la descarbonización enmarcada en su hoja de ruta, Futuro en Acción	37
Alfredo Carrato, CEMEX Ventures	

CATCO2NVERS: Creating added-value chemicals from bio-industrial CO₂ emissions using integrated catalytic technologies	39
Dulce Muñoz, Funditec	
Planned E-Fuels Demonstration Plant: from renewable hydrogen and CO₂ to drop-in transport fuels	41
Jeremy A. Torregrosa Hetland, Alba Emission Free Energy Iran Charry Prada, Aramco Overseas Company	
La Nueva era de la Industria Textil: Obtención de Poliéster a partir de CO₂	44
Mónica Viciano, AIMPLAS	
Nuevos productos comerciales mediante la valorización de CO₂ con microalgas	46
Jesús Fidel Delgado Ramallo, Neoalgae	

Índice de Pósters

Fabricación mejorada de electrodos para la electroreducción de CO₂ a formiato aplicando un tratamiento superficial con plasma	50
José Antonio Abarca, Universidad de Cantabria	
Doped Hydroxyapatites as Photothermal Catalysts for Efficient CO₂ Conversion to Carbon Monoxide	52
Josep Àlbero, ITQ-UPV	
Bioconversión de CO₂ industrial en combustibles sintéticos	53
Alessandro Carmona, CIRCE	
Desarrollo de procesos para la utilización de CO₂ por vía electroquímica para la obtención de formiato con alta eficiencia	54
Guillermo Díaz-Sainz, Universidad de Cantabria	
Artificial PHOTOSynthesis to produce FUELS and chemicals: hybrid systems with microorganisms for improved light harvesting and CO₂ reduction. Proyecto PhotoZFuel	54
Estefanía Estalayo, TECNALIA Research & Innovation	
Acoplamiento de la valorización electroquímica de CO₂ a formiato con la oxidación de glicerol en modo continuo	58
Kevin Fernández Caso, Universidad de Cantabria	
Metanación biológica del CO₂. Proyecto Biometanogénesis	60
Laura García, CENER	
POLITE: Desarrollo de prototipos para POver-to-Liquid Technologies	62
Andrés A. García Blanco, IREC	
Power to Metanol basado en Electrosíntesis Microbiana (MES). Proyecto e-bioMeOH	64
Raquel Garde, CENER	
Modelado y simulación de un reactor catalítico de lecho fijo para la hidrogenación de CO₂ a Gas Natural Sintético (CH₄)	66
Elena Gómez Bravo, Universidad del País Vasco/EHU	
Mejora de la Huella de Carbono de adhesivos de poliuretano basados en CO₂	68
Carlota Hernández Fernández, INESCOF	
Foto-termocatálisis para la producción de combustibles solares a partir de CO₂: diseño de nuevos materiales y reactores	70
Mikel Imizcoz, Universidad de Navarra	
El proceso MICRO-BIO: una plataforma integral para capturar el CO₂ de aire de interiores y transformarlo en biocombustibles ... 72	72
Luis R. López, Universidad de Girona	
Planta de fijación de CO₂. Valorización de residuos en ecoáridos	74
Ainhoa Martín, Alba Emission Free Energy	
Formamidas a partir de CO₂: síntesis rápida y selectiva catalizada por polímeros iónicos hiperreticulados	76
Eva M Maya, ICMM-CSIC	
Ensayo de membranas compuestas polímero-cerámica para su uso en reactores de membrana	78
Miguel Menéndez, Universidad de Zaragoza	

Comparación del efecto de utilizar la permeación teórica o experimental en la simulación del rendimiento de un reactor de membrana	80
Miguel Menéndez, Universidad de Zaragoza	
Desarrollo y caracterización de fotoánodos para la conversión fotoelectroquímica de CO₂ en fase gas hacia ácido fórmico	82
Iván Merino, Universidad de Cantabria	
Synthesis and Characterization of CuO/Cu₂O Nanorod Array (Photo)Electrodes for CO₂ Reduction	84
Tahereh Mokary Yazdely, EURECAT	
El proyecto SEMPRE-BIO: Producción de biometano a través de soluciones tecnológicas económicas y efectivas	86
Mabel Mora, Universidad de Vic	
Conversión de CO₂ en productos químicos de alto valor añadido impulsada por catalizadores heterogéneos basados en políminas	88
Dulce Muñoz, Funditec	
From CO₂ to methane: Scaling up microbial electromethanogenesis	90
Alberto Mur Gorgas, Universidad de León	
Nuevas estrategias para preparación de carbonatos cíclicos a presión atmosférica: Empleo de catalizadores homogéneos de titanio	92
Marta Navarro, Universidad de Alcalá de Henares	
Materiales de Doble Función: Estrategia para la integración de la captura e hidrogenación de CO₂ a CH₄ en una etapa	93
Jon Ander Onrubia, Universidad del País Vasco/EHU	
Carbonatos cíclicos a partir de CO₂ y aceites vegetales como precursores de poliuretanos libres de isocianatos	95
Pablo Ortiz, TECNALIA Research & Innovation	
Producción de hidrocarburos en el rango de la gasolina a partir de la hidrogenación de CO₂	96
Onintze Parra, Universidad del País Vasco/EHU	
Estudio del efecto del azufre en la tecnología Power to Methane para la descarbonización de la industria siderúrgica	98
Begoña Peña, Universidad de Zaragoza	
Evaluación de la integración de la tecnología 'Power to Gas' en la industria siderúrgica	100
Jorge Perpiñan, Universidad de Zaragoza	
Síntesis directa de olefinas a partir de CO/CO₂: desde la síntesis de catalizadores hasta el modelado cinético	102
Ander Portillo, Universidad del País Vasco/EHU	
Condiciones ambientales para la copolimerización de CO₂/epóxidos. Avances en complejos de titanio (III)	104
Ignacio Sancho, Universidad de Alcalá de Henares	
Policarbonatos renovables y biodegradables a partir de CO₂ y biomasa	105
Sergio Santos, TECNALIA Research & Innovation	
ECOMATES Marie Skłodowska-Curie Doctoral Network. "Electrochemical Conversion of CO₂ into added value products via highly selective bimetallic materials and innovative process design"	106
Esther Santos, APRIA Systems	
Catalizadores para la reacción de RWGS a baja temperatura acoplada a reactores electrocatalíticos de membrana	106
Elena Vicente Cayuela, UPV-ITQ	

Ponencias



La Captura y Usos del CO₂. Pilares indispensables para la descarbonización

Prof. Vicente J. Cortés | mguzman@inercor.com

Inercor Corporación. Thomas A. Edison 2, 41092 Sevilla, España



El Profesor Vicente J. Cortés es Presidente cofundador de INERCO, Catedrático de Ingeniería Química de la Escuela de Ingenieros de Sevilla, en activo hasta 2013, con 40 años de experiencia docente e investigadora en procesos de conversión energética y descarbonización. Autor de 38 publicaciones, inventor de 7 patentes, 1er Premio Babcock a la Innovación Tecnológica y 1er Premio ENDESA Novare para I+D en energía. Cortés fue Director del Programa de Captura de CO₂ de CIUDEN (2007-2012), responsable del equipo que construyó y operó durante cuatro años la mayor planta de desarrollo tecnológico del mundo de captura de CO₂ por oxicomustión. Es experto independiente de la Dirección General de Energía de la Comisión Europea, Miembro del Consejo Asesor de la Zero Emissions Platform, Vicepresidente de la Plataforma Tecnológica Española del CO₂ y ex miembro del Comité Ejecutivo del Programa de Gases de Efecto Invernadero de la IEA.

Introducción

Sin captura, almacenamiento y usos del CO₂ (CCUS en lo que sigue, CCS para almacenamiento geológico y CCU para uso) no resulta posible alcanzar el objetivo de la Comisión Europea de cero emisiones netas en 2050. Según distintos escenarios, en 2050 será preciso capturar entre 330 y 550 MT/a de CO₂ para ello, de los que unos 200 Mt/a se deberían usar como materia prima para procesos de conversión de diversa índole, bien sea su origen emisiones industriales fósiles, de origen biogénico y eventualmente del aire atmosférico.

Resultados y discusión

Según el origen del CO₂ (fósil-biogénico/atmosférico) y la duración del “almacenamiento” (temporal-permanente) se identifican cuatro vías de contribución de la CCUS a la descarbonización. Figura 1. Esta comunicación se centra en el empleo de CO₂ fósil (y en menos medida biogénico/atmosférico) para productos de vida corta, específicamente RFNBOS. La captura de CO₂ proporciona una fuente de carbono esencial para una economía “descarbonizada” (sería más preciso indicar desfosilizada), en el que las materias primas para la industria química, petroquímica y de combustibles, a saber

gas natural, LPG, naftas y otros derivados petrolíferos son sustituidas por electricidad, agua, CO₂, biogas y aceites vegetales. Figura 2. De ello resulta una nueva “carboquímica” en la que idealmente los 20 productos químicos con mayores cifras de producción y consumo pueden obtenerse por esta vía.

Dada la importancia de los RFNBOS, combustibles líquidos y gaseosos de origen no biológico, se realiza un análisis de varios aspectos relevantes de la Metodología de Cálculo publicada como Acto Delegado (AD) por la Comisión el pasado febrero, que como alternativa si se recoge en el Reglamento de la Taxonomía. Destaca que en el AD la emisión de CO₂ indirecta asociada al empleo de energía eléctrica renovable puede tomarse como cero bajo determinadas condiciones, lo que no es posible en un ACV. Ello se podría traducir en que un proyecto pueda cumplir AD pero no ser taxonómico, si se solicita para acceder a financiación sostenible un ACV.

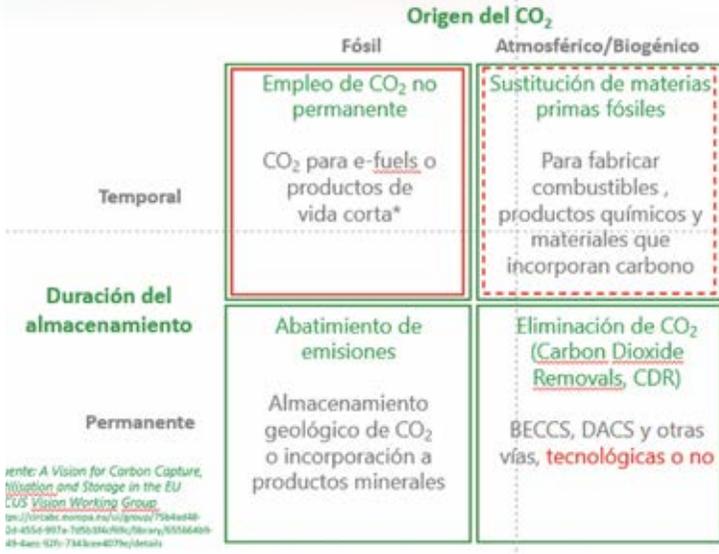


Figura 1. CCUS y descarbonización

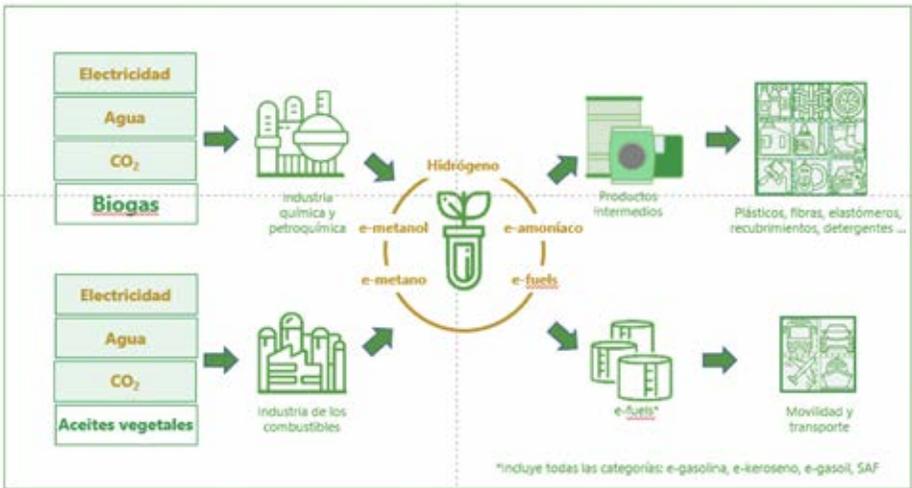


Figura 2. De materias primas a productos, mañana

Conclusiones

Las necesidades tecnológicas de la CCU son distintas de la CCS, y descansan más en las capacidades propias de los sectores industriales que las aborden, al no necesitar de terceros que provean almacenamiento. El transporte puede ser un freno en la medida en la que los centros de producción y empleo de CO₂ estén distantes, por lo que es esperable que las primeras iniciativas se den en clusters de productores/consumidores de CO₂.

El cálculo ex ante de la huella de carbono de un RFNBO con las diferentes alternativas para los insumos y procedencia de electricidad debería realizarse en el ámbito de una FEL1, para alimentar la FEL2. El cumplimiento del 70% de reducción sobre el comparador fósil es imprescindible para que los productos puedan contabilizar para las obligaciones de reducción de emisiones de los sectores.

A día de hoy, los costes de los productos obtenidos por combinación de H₂ renovable y CO₂ capturado no son competitivos, sin olvidar que numerosos procesos están aún en TRL bajos como para su aplicación comercial. En la medida en la que la reforma del mecanismo ETS entre en vigor y ello se traduzca en mayor precio del derecho de emisión, el margen de no-competitividad con las vías tradicionales se reducirá. Pero dependerá de en que medida el mecanismo de ajuste de carbono en frontera (CBAM) sea efectivo, si consigue superar la oposición de varios actores internacionales principales.

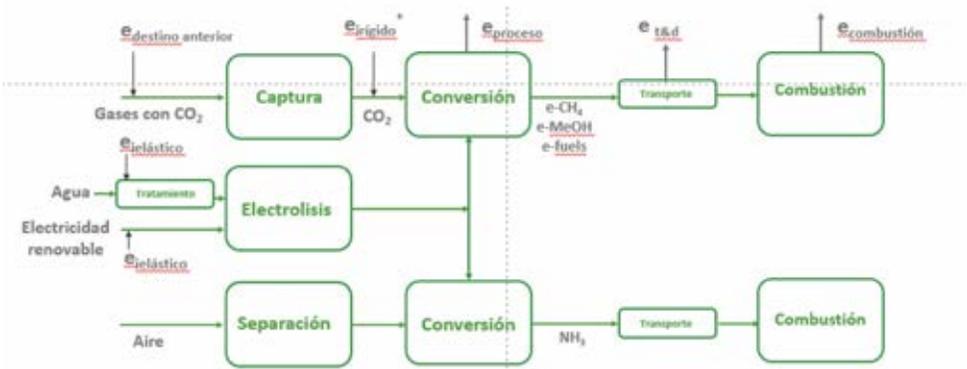


Figura 3. Términos para el cálculo de la emisión de CO₂ de un RFNBO, según AD

Referencias

- [1] A Vision for Carbon Capture, Utilisation and Storage in the EU. CCUS Vision Working Group. <https://circabc.europa.eu/ui/group/75b4ad48-262d-455d-997a-7d5b1f4cf69c/library/655664b9-2e49-4aec-92fc-7343cee4079e/details>
- [2] Kätelhön, A. *et al.*, Climate change mitigation potential of carbon capture and utilization in the chemical industry. Proceedings of the National Academy of Sciences. Jun 2019, 116 (23) 11187-11194
- [3] von der Assen *et al.*, Selecting CO₂ Sources for CO₂ Utilization by Environmental-Merit-Order Curves. Environ. Sci. Technol. 2016, 50, 1093 -1101

Potencial de la tecnología HECO by SBS como solución de fijación de CO₂ en minerales alcalinos para el sector cementero (TRL 4)

Aitor Pablos¹ | aitorpablos@sbsprocess.com

Raúl Crespo² | r.crespo@fym.es

Asier Oleaga³ | asier.oleaga@tecnalia.com

¹SBS, Zitek Mintegia, UPV/EHU, Leioa (Bizkaia)

²Cementos REZOLA

³Tecnalia



Aitor Pablos es ingeniero químico, Doctorado en Ingeniería de Procesos Químicos y Desarrollo Sostenible y cursando actualmente MBA de directivos. Cuenta con 10 años de experiencia en I+D tecnológico. Primer premio HANDIRA JO a la mejor tesis industrializable. Actualmente lleva tres años como Desarrollador de negocio de SBS en los que ha desarrollado la tecnología HECO®.

Introducción

Las tecnologías de Carbonatación Acelerada aplicadas a residuos alcalinos como el árido reciclado fino de hormigón (ARHF) y las escorias blancas de horno de cuchara de acería (escorias LF), han sido bastante estudiadas hasta la fecha. Se ha demostrado que estos materiales pueden constituir una forma efectiva de captura del CO₂ industrial, y, al mismo tiempo, pueden ser mejorados en sus propiedades físico-químicas y mecánicas mediante la reducción de fases que inducen a expansividad, CaO y MgO libres, Ca(OH)₂, y promover un incremento en sus propiedades puzolánicas, lo que resulta beneficioso para aumentar las prestaciones mecánicas y durabilidad de los productos base cemento de baja huella elaborados con los residuos carbonatados mencionados [1], [2]. La **Tecnología HECO®** ([High Efficiency Contact, by SBS](#)), es una tecnología de contacto gas/sólido de muy alta eficiencia que logra condiciones optimizadas para la transferencia de masa y energía. Su diseño es simple (Figura 1), y a diferencia de otras tecnologías análogas como el lecho fluidizado no cuenta con dispositivos móviles ni placa distribuidora, permite el tratamiento de materiales complejos, inhibe aglomeraciones y ha sido validado en procesos térmicos como pirólisis, gasificación y secado de sólidos a escala de planta piloto. El uso de un nuevo tipo de carbonatador basado en Tecnología HECO® permite maximizar la reacción de carbonatación directa gas/sólido con un menor coste energético y un mayor rendimiento y compacidad. La

viabilidad técnico-económica a escala industrial de esta tecnología aplicada a una futura producción de nuevos materiales de baja huella sustitutos al cemento (SCM), a partir de ARHF y escoria blanca carbonatada, está siendo estudiada actualmente en el proyecto NEUSBED que está totalmente alineado con la estrategia de descarbonización y promoción de la circularidad de cementos REZOLA.

Plan experimental. Se han llevado a cabo seis ensayos de carbonatación acelerada mediante Tecnología HECO® sobre una escoria blanca de acería (LF) proveniente de una acería del País Vasco, y una pasta de cemento (CEM I 52,5R) elaborada por Cementos REZOLA (FYM), considerando al cemento maduro como fracción de mayor interés del ARHF, que fue madurada durante 28 días. Las muestras fueron molidas posteriormente a finura similar a la de un cemento en molino de bolas de la cementera, y su granulometría fue controlada por difractómetro láser. Se adecuaron 100kg por cada tipo de material para su carbonatado, empleándose 18 kg/batch. El flujo de gas consistió en CO₂ (100 %) comercial almacenado a presión en botella, si bien podría adaptarse a trabajar con flue-gas de chimenea. Se aplicaron tres protocolos de carbonatación (P) diferentes sobre ambos tipos de materiales con objeto de conocer el efecto de la variable humedad (h) en los sólidos y en el aire (atomizada): P1 (sólido 10 %h, CO₂ 0 %h); P2: (sólido 0 %h, CO₂ 80 %h); P3: (sólido 10 %h, CO₂ 80 %h). El resto de las variables se mantuvieron fijas: 20°C,

1 bar, CO₂ (100%), tiempo de residencia 1,5 h. La temperatura y de la humedad del aire del reactor fueron monitorizadas en continuo mediante sensores acoplados. El CO₂ fue precalentado a 20°C para evitar su congelamiento. Se tomaron submuestras a t=0h, 15 min, 30 min, 45 min, 1h y 1,5h, y su análisis mineralógico por TECNALIA.

Resultados y discusión

La reacción de carbonatación, altamente exotérmica, inició muy rápidamente en todos los protocolos, más aún en los protocolos con sólido húmedo (P1, P3), donde por ejemplo en P1 se llegaron a alcanzar hasta los 97°C (+77°C) y 92°C (+72°C), a los 15 min de reacción para la escoria y pasta de cemento respectivamente, y

a los 80°C en 2min en la escoria blanca. En contraposición, P2 (sólido 0 %h), donde no se rebasaron los 65°C, denotando una falta de humedad suficiente para completar la reacción. Como resultado se generaron áridos claros subredondeados de hasta 20 mm de diámetro, duros a la rotura a compresión manual, en el que se observaron (MEB) varias capas de pasivación en anillos. Los ensayos de calcimetría (CaCO₃ %) y Termogravimetría (TGA/DSC/DSG) sobre submuestras tomadas a diferentes tiempos de la carbonatación, corroboraron la que las reacciones con sólido humedecido generaron una mayor producción de nuevo carbonato (30-35 %), y una captura de al menos 130 g de CO₂ eq/kg. Los análisis por DRX además, mostraron la rápida y total conversión de CaO libre y Ca(OH)₂ y parcialmente de fases C2S en nuevo CaCO₃.



Figura 1. Concepto HECO® aplicado a la Carbonatación Acelerada (CCA) de residuos alcalinos

Conclusiones

La Tecnología HECO® evidencia tener una elevada eficacia de carbonatación de materiales y residuos alcalinos (pasta de cemento endurecida, escoria blanca LF, etc.). Los retos para esta tecnología se centran en su viabilidad técnico-económica para un proceso en continuo de generación de SCMs en una fábrica integral de cemento como las de REZOLA, en calibrar su potencial de generación de nuevos materiales de baja huella, y en la integración de herramientas digitales (sensórica avanzada), para optimizar el proceso.

Referencias

- [1] Pan, S. Y., Chang, E. E., & Chiang, P. C. (2012). "CO₂ capture by accelerated carbonation of alkaline wastes: a review on its principles and applications". *Aerosol and Air Quality Research*, 12(5), 770-791
- [2] Skocek, J., Zajac, M., & Ben Haha, M. (2020). "Carbon Capture and Utilization by mineralization of cement pastes derived from recycled concrete". *Scientific Reports*, 10(1), 1-12.
- [3] Proyecto NEUSBED (Cementos REZOLA, SBS, TECNALIA).

DESKAR30 Investigación y desarrollo de tecnologías innovadoras para la descarbonización de la cadena de valor de la Fundición y la Forja en 2030 (TRL 2-4)

Juan Riaza | jriaza@globalfactor.com

Asier Sopelana, Alfonso Mitrotti, Ana Moreno, Guillermo Lozano, Irene Cuerno, Itxaso Gómez, Izaro Gómez, Lidia Giménez

Factor Ideas Integral Services, S.L., Colón de Larreátegui, 26, Bilbao, España



Juan Riaza es doctor en ingeniería energética y experto en procesos de captura de CO₂. Juan es responsable del departamento de I+D en Global Factor. En el marco de los proyectos de investigación supervisa las actividades relacionadas con tecnologías energéticas. Tiene experiencia en liderar propuestas de investigación, evaluación y seguimiento de las tendencias tecnológicas y nuevas tecnologías emergentes en el ámbito de la energía y captura de CO₂, tema en el cual tiene 17 publicaciones en revistas científicas y 10 años de trabajo como investigador en España y Reino Unido.

Introducción

El proyecto DESKAR2030 tiene como objetivo investigar y desarrollar nuevas soluciones tecnológicas que impulsen la descarbonización de la cadena de valor de los sectores de fundición y forja de Euskadi. Estos sectores necesitan incorporar soluciones tecnológicas que, por un lado, mejoren la eficiencia energética de sus procesos productivos y fomenten la circularidad de los materiales con los que trabajan y que, por otro lado, sirvan para mantener o incrementar la posición competitiva de estos dos sectores tan relevantes dentro del tejido industrial vasco, y cuya posición en la cadena de valor de la fabricación de componentes para sectores como automoción, naval o energía hace que se complementen con fabricantes de materia prima, acerías y fabricantes de bienes de equipo, entre otros.

Como parte del proyecto se abordarán:

1) Sustitución de carbones de origen fósil

En Europa, la contribución que el uso de biochar podría tener en la descarbonización del sector acerista es bien conocida. Algunas publicaciones recientes (Echterhof *et al.* 2021 [1]) han puesto de manifiesto que el empleo de biomateriales parece estar listo para su implementación, aunque dichos estudios remarcan también que es necesario llevar a cabo investigaciones adicionales como las que se plantean en este proyecto. Además de la biomasa, se han analizado otras fuentes como posible materia prima en la producción de bio-

carbón, como pueden ser los polímeros o el caucho. En la práctica, la aplicación industrial de este tipo de materiales no se ha implementado aún debido a una serie de barreras económicas y ambientales, a las que se unen barreras de tipo técnico.

2) Sistemas de inyección de carbón

Dentro del proyecto DESKAR2030 se investigará el empleo de nuevos materiales sustitutos de carbono con homogeneidad y reducción comprobada de la huella de carbono. Relativa al sistema de inyección se investigará el empleo de nuevos sistemas para la inyección de carbón que aumenten la velocidad de inyección mejorando la eficiencia. Por otro lado, se trabajará en el ecodiseño del acero desde el punto de vista de la composición del mix de chatarra y otros factores, buscando minimizar los procesos de recarburación en el afino. Finalmente, se hará un análisis de desperdicios de gas de diferentes elementos, de cara a implementar soluciones de recuperación que den lugar a una reducción del 5% en el consumo de gas, con una reducción de emisiones de 500 t de CO₂/año.

3) Aleaciones de aluminio

Se prevé abordar específicamente el desarrollo de nuevas aleaciones recicladas, más sostenibles con el medio ambiente. En este contexto, por una parte se estudiará la influencia sobre la aleación AlSi7Mg de los elementos de

aleación mayoritarios y minoritarios que aparecen en la fabricación de las aleaciones con un 100% de chatarras, estudiando la posible reducción de los consumos energéticos empleados en el tratamiento térmico de las piezas obtenidas, de una aleación AlSiMgZn que pueda ser fabricada por baja presión y que no requiera de tratamiento térmico posterior y de una aleación de la serie 6xxx 100% reciclada para su aplicación en forja. Además, se incorporan en este proyecto las herramientas de simulación virtual y la sensorica, y analítica de datos para la caracterización de las aleaciones como líneas de apoyo en el desarrollo.

4) Tecnologías de fundición y aleaciones secundarias

En el proyecto DESKAR2030 se abordará la tecnología de fundición en baja presión. En general para baja presión se emplea el tratamiento térmico T64 (6h a 540°C, enfriado en agua caliente y tratamiento de 6 horas entre 155 -170°C en función de la resistencia objetivo) por ser un tratamiento adecuada para piezas de carácter estructural y ser uno de los aporta altos valores de resistencia mecánica, límite elástico y alargamiento. De acuerdo con el estudio de patentes realizado y el estado del arte, se puede mencionar que, a día de hoy, no se han desarrollado aún aleaciones de segunda fusión que permitan cumplir los objetivos marcados. Este desafío se aborda dentro del alcance del proyecto.

5) Tecnologías de Forja de aluminio

Se estudiará el diseño de los procesos de forja considerando las propiedades de las aleaciones recicladas y su influencia en los parámetros de proceso (temperatura de forja, temperatura de utilajes, velocidad de deformación, tratamiento térmico etc.). En este sentido también se abordará el análisis de la influencia del material reciclado en las propiedades mecánicas y en la microestructura del componente forjado final. Por otra parte, optimizar la materia prima necesaria para forjar un componente reduciendo la rebaba y por tanto la chatarra, contribuye directamente a reducir el impacto medioambiental en la industria de la forja, por lo que este aspecto también se va a considerar dentro del proyecto. En el proyecto se abordará también la recuperación de calor de calor de los hornos de inducción como estrategia de impacto en la huella medioambiental.

6) Huella de carbono

Actualmente, no existen herramientas específicas que nos permitan calcular la huella de carbono del sector de la forja y fundición. Teniendo en cuenta su alto impacto en cuanto al

calentamiento global se refiere, DESKAR2030 pretende diseñar y desarrollar una herramienta específica para calcular la huella de carbono de las tecnologías innovadoras identificadas por los socios del proyecto para poder compararlas con tecnologías tradicionales.

Resultados y discusión

Actualmente el proyecto se encuentra en un estadio inicial, estando prevista su finalización en diciembre de 2024.

En los primeros meses del proyecto se ha podido identificar los requisitos y especificaciones, tanto de la herramienta de cálculo de la huella de carbono, como de los productos y procesos a desarrollar a lo largo del transcurso del proyecto.

También, enfocados a la obtención de materiales más sostenibles, se han comenzado a desarrollar las nuevas aleaciones de aluminio y se han fabricado muestras de estas para su evaluación mecánica y microestructural. Asimismo, se han realizado pruebas en la planta de Fagor Ederlan utilizando material con hasta un 50% de chatarra, lo cual ha generado buenos resultados en cuanto a las propiedades mecánicas. En las actividades relacionadas con la fabricación de acero, Sidoror ha comenzado la selección de materiales alternativos al uso de antracita en acería y la modificación de los inyectores y de la tapa de secado de cuchara.

Con respecto al desarrollo de procesos de fundición y forja más eficientes, se ha iniciado la tarea designada para el desarrollo de procesos de fabricación para el uso de aleaciones de aluminio reciclado, y comenzado a definir las dimensiones de la pieza de aluminio reciclado a forjar por parte de CIE Legazpi. Por su parte, Alcorta Forging ha seleccionado los 3 casos de estudio del calentamiento por inducción de los tacos de forja y recopilado la información relativa a las bobinas de las respectivas líneas de calentamiento. Además, se ha comenzado a estudiar la influencia de la composición química en las propiedades termo-físicas de las aleaciones de forja seleccionadas.

Por último, orientados al diseño y creación de la herramienta de cálculo de la huella de carbono de los productos y procesos que son objeto de desarrollo dentro del proyecto, se han diseñado y enviado a las empresas los cuestionarios de recogida de datos de Inventario de Ciclo de Vida (ICV) y se ha diseñado y desarrollado, en formato EXCEL, la herramienta de cálculo de descarbonización.

Referencias

- [1] Echterhof, T. Review on the Use of Alternative Carbon Sources in EAF Steelmaking. *Metals* 2021, 11, 222

Validación de un prototipo de planta de reciclado de CO₂ en la industria textil (VALCO₂-T) (TRL 5)

Esther Santos¹ | esther.santos@apriasystems.es
 Ángel Irabien² | angel.irabien@unican.es

¹APRIA Systems SL, Parque Empresarial de Morero P2-12, Nave 1-5, El Astillero, Cantabria, España
²SOSPROCAN-Depro, Universidad de Cantabria, Avda. Los Castros s/n 39005 Santander, España



Esther Santos, Project Manager en APRIA Systems SL y Profesora Asociada en la Universidad de Cantabria (UC). Doctora en Ingeniería Química y de Procesos (UC, 2014) con 10 años de experiencia en la gestión de proyectos de I+D+i relacionados con la sostenibilidad ambiental. Su actividad de investigación se centra en la captura y valorización de CO₂ y la producción y aplicaciones de hidrógeno.



Ángel Irabien, Catedrático, responsable del Grupo de Investigación Desarrollo de Procesos Químicos y Control de Contaminantes, Depro (UC). Doctor en Química (UPV-EHU) ha publicado más de 250 artículos (Q1), dos patentes y coordinado más de 20 proyectos de I+D+i. Su trabajo de investigación se centra en la captura y utilización de CO₂, gestión de residuos y economía circular y sostenibilidad.

Introducción

La industria del biogás, la textil, la del acero, la del cemento, etc., fabrican numerosos productos que reportan una considerable Huella de Carbono (CF), de modo que los procesos de descarbonización y desfosilización tienen que ser considerados para estos productos en los escenarios europeos 2030 y 2050 de acuerdo con el nuevo Pacto Verde Europeo. La captura de carbono es el primer paso para poder beneficiar el carbono contenido en el CO₂, donde las tecnologías basadas en membranas están disponibles para demostrar su captura en los sectores industriales de difícil descarbonización. Las fuentes de energía renovable son, en general, intermitentes (solar, eólica, etc.) con las consecuentes dificultades para ser acopladas a los procesos de Electrólisis/ Electrocatalíticos (EC), Fotocatalíticos (PC) o Fotoelectrocatalíticos (PEC) que pueden justificar una huella de carbono favorable.

Las tecnologías de captura de CO₂ basadas en membranas y los procesos electrocatalíticos pueden ser una alternativa eficiente para poner en marcha plantas de reciclado de CO₂, lo que ha sido demostrado a nivel de laboratorio en la UC (200 ml/min), capaces de reducir emisiones industriales usando energía solar y produciendo productos comerciales derivados de la nueva fuente de carbono [1,2].

El proyecto VALCO₂-T (Figura 1) valida en el marco de un partenariado público-privado entre la Universidad de Cantabria, APRIA Systems y el sector industrial textil (Textil Santanderina) una ruta electrocatalítica, basada en suministro fotovoltaico, en la que la electro-reducción del CO₂ y la oxidación de residuos conduzca a productos derivados capaces de reducir la huella de carbono de los procesos actuales.

Resultados y discusión

El proyecto VALCO₂-T desarrolla un escalado del prototipo de electrolizador de laboratorio (0,2 l/min) en una planta de reciclado de CO₂ para su validación en una planta textil Textil Santanderina, Cabezón de la Sal, Cantabria) a una escala de 2 l/min y 20 l/min con el fin de estimar los parámetros clave que permitan establecer la viabilidad técnico-económica y ambiental de un proceso autosostenible de reciclado de CO₂, que pueda, en su caso, extenderse a otras actividades industriales de difícil descarbonización (Figura 2). Un análisis técnico-económico y ambiental de los resultados de la escala de laboratorio ha sido previamente publicado [3], demostrando que hay una "ventana técnica" donde las Plantas de Reciclado Electroquímico de CO₂ cumplen los requisitos de viabilidad económica, ambiental y

social que pueden resultar una alternativa sostenible para la mitigación del cambio climático de actividades industriales.

Los Indicadores Clave de Rendimiento (KPI) se muestran en la Tabla 1. Estos se centran fundamentalmente en la eficiencia de la conversión de CO₂ en su demanda energética renovable en la aplicabilidad del producto obtenido (ácido fórmico), en el diseño para el proceso de un gemelo digital y en la evaluación tecno-económica y ambiental mediante análisis de ciclo de vida.

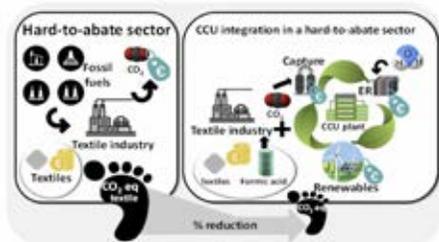


Figura 1. Enfoque proyecto VALCO2-T

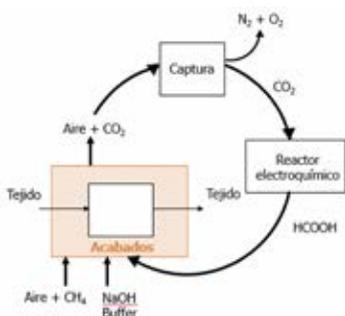


Figura 2. Diagrama del proceso a implementar un sistema CCU

Conclusiones

VALCO2-T desarrolla una tecnología innovadora para contribuir a la descarbonización industrial del sector textil a través de la conversión electroquímica del dióxido de carbono utilizando un enfoque de economía circular y ciclo de vida para acelerar el impulso de la I+D+i española hacia la neutralidad climática en 2050. El proyecto reúne la experiencia en investigación de un grupo líder en la temática como es la Universidad de Cantabria, una industria de referencia en el sector textil, Textil Santanderina, y una PYME tecnológica innovadora proveedora de la tecnología, APRIA Systems SL, para abordar un proyecto multidisciplinar sobre nuevas rutas físico-químicas para la valorización de CO₂ en productos químicos de elevado valor añadido (ácido fórmico) para utilizarse en la industria textil con un enfoque de economía circular.

Parámetros relevantes para la valorización de la corriente de salida mediante la transformación del CO₂ en ácido fórmico:

- > **Concentración de CO₂** (viabilidad de conseguir una concentración del 70 % vol.)
 - Proceso de separación mediante contactores de membrana para la absorción con líquidos iónicos
- > **Requerimiento energética** del electrolizador (viabilidad de aportar electricidad 100 % renovable)
 - Proceso de electroreducción de CO₂ con electrodos de Bi
- > **Requisitos del producto ácido fórmico** (viabilidad para establecer las condiciones de acidez de baños de acabados, neutralizar pH de aguas residuales, etc.)
 - Comparación con las soluciones también empleadas actualmente
- > **Evaluación de posibles riesgos** de la instalación del sistema en la planta de IS

Tabla 1. Indicadores KPI del proceso

Agradecimientos

*Este proyecto cuenta con la participación de Juan Marcos Sanz-Casado, Toni Coll, Silvia Migoya, Cristina Alonso Romano (Textil Santanderina); Esther Santos, Axel Arruti (Apria Systems); Angel Irabien, Aitor Marcos, Ivan Merino, Guillermo Diaz Sainz (Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular-UC); Ramon Agüero, Luis Francisco Diez Fernandez (Ingeniería Telemática-UC) y se lleva a cabo gracias a la Ayuda de Líneas Estratégicas PLEC2022-009398 financiada por MCIN/AEI/1013039/501100011033 y por Unión Europea Next Generation EU/PRTR.

Referencias

- [1] Díaz-Sainz, G., M. Alvarez-Guerra, B. Ávila-Bolívar, J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Irabien. Improving trade-offs in the figures of merit of gas-phase single-pass continuous CO₂ electrocatalytic reduction to formate. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405, 126965.
- [2] Casado-Coterillo, C.; Fernández-Barquín, F.; Irabien, A. Effect of humidity on CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ separation using novel robust mixed matrix composite hollow fiber membranes: Experimental and model evaluation. *Membranes*, 10 (2020) 6-20.
- [3] Rumayor, M.; Domínguez-Ramos, A.; Pérez, P.; Irabien, A. A Techno-Economic Evaluation Approach to the Electrochemical Reduction of CO₂ for Formic Acid Manufacture. *Journal of CO₂ Utilization* 2019, 34, 490-499.

El valor de DAC para e-fuels (TRL 3-4)

Micaela Taborga Claire | micaela.taborga@repsol.com
Alfonso García de las Heras, Jordi Pedrola

Repsol Techlab, c/ Asturias, (28935) Móstoles, Madrid, España.



Micaela Taborga es Licenciada en Ingeniería de Proyectos por la Universidad de Arizona (2011) y Doctora y M.S. en Ingeniería Química por el Georgia Institute of Technology (2016) actualmente científica Sr en Repsol Techlab donde desempeña las funciones de líder de desarrollo de tecnología DAC como habilitador para cumplir el objetivo net zero para 2050 incluyendo la implementación de una demostración de la tecnología DAC en el Hub de Combustibles Sintéticos de Bilbao. Anteriormente, entre 2016-2021, Micaela trabajó en ExxonMobil Research and Engineering, como asesora para la estrategia y presupuesto I+D del departamento de Tecnología de Procesos, Líder de Proyecto para el programa I+D a partir del acuerdo de desarrollo conjunto a la start up Global Thermostat, Desarrollo de catalizadores para la síntesis de Fischer Tropsch synthesis y combustibles con una huella de carbono neutral.

Introducción

La Comisión Europea pone foco en el origen del CO₂ a ser utilizado para para producir RFNBO, en el borrador del acto delegado de la RED II, limitando el uso de carbono procedente de combustibles no sostenibles a partir de 2040. La disposición de fuentes de carbono elegibles para RFNBO podría significar una restricción para implementar su producción a partir de esta fecha. Las fuentes elegibles a partir del 2040 se limitarían a carbón de origen biogénico o CO₂ capturado directo de la atmosfera (DAC).

Resultados y discusión

El uso de DAC como fuente de CO₂ para la producción de e-fuels posibilitaría una reducción de emisiones GHG de ~90% respecto al equivalente combustible de origen fósil. La tecnología DAC es agnóstica a la ubicación, maximizando su potencial cuando es co-localizado en regiones con alta disponibilidad de energía eléctrica renovable, requiriendo mínima infraestructura de transporte del CO₂. Repsol Techlab está trabajando en el desarrollo de la tecnología y su integración para la producción de e-fuels apalancado en el programa de Tecnologías de Emisiones Negativas (NET) de Repsol Brasil, donde se está implementando el desarrollo de una línea I+D de DAC con una unidad experimental de DAC de 300 toneladas de CO₂ por año y un estudio de factibilidad de 5.000 toneladas de CO₂ por año.

Conclusiones

Aunque en el corto y medio plazo, debido a los actuales costes de captura de DAC, el modelo de negocio es más favorable con la rutas biogénicas que con un planteamiento DAC, en casos que haya limitación de la disponibilidad de carbono biogénico o de infraestructura de transporte, se tiene previsto que DAC pueda tomar un rol importante como fuente de carbono sostenible para la producción de combustibles sintéticos, especialmente si hay una ruta para abaratar el costo de captura del CO₂ hacia el objetivo de 100 € la tonelada del CO₂.

Convirtiendo CO₂ a metano sintético (TRL 3)

J.R. Morante^{1,2} | jrmorante@irec.cat

J. Guilera^{1,2}, I. Gil¹, E. Martín¹, S. Murcia-López¹, N. Carretero¹

¹Institut de Recerca en Energia de Catalunya, IREC. Jardins de les Dones de Negre 1. Sant Adrià del Besòs. Barcelona 08930

²Universitat de Barcelona, Martí i Franquès, 1. Barcelona 08028. España



El profesor J.R. Morante es, desde 1985, catedrático de la Facultad de Física de la Universidad de Barcelona. Desde 2009, es director del área de materiales avanzados para la energía del Instituto de Investigaciones Energéticas de Cataluña, IREC, y, desde finales de 2015, es director de este instituto público de investigación. Sus actividades se centran en la introducción de energías renovables y el impacto ambiental de la energía. Asimismo, desarrolla sus investigaciones orientadas a la transición energética con el despliegue de nuevos vectores energéticos y la descarbonización de los diferentes sectores.

Introducción

Entre los desafíos de la transición energética se pueden destacar cómo evitar las emisiones de CO₂ para mitigar el cambio climático, cómo incrementar la producción de energías renovables y obtener el almacenamiento de energía y cómo hacer uso de las actuales infraestructuras evitando incrementar las inversiones necesarias para conseguir la sostenibilidad. En este escenario, las tecnologías de transferir energías a gases renovables conocidas como "Power to Gas, P2G" constituyen una eficaz y sostenible opción cuando su despliegue se basa en la captura y uso de CO₂ especialmente cuando este proviene de origen biogénico y es factible tener certificados de origen para el metano sintético producido. En este caso, por una parte, se da una utilización al CO₂ y con la metanación, a diferencia del uso del hidrógeno como gas renovable almacenando la energía eléctrica renovable, se puede utilizar, al cien por cien, las infraestructuras de transporte y distribución de gas metano existentes al mismo tiempo que se evitan modificaciones y gastos en los sistemas del usuario final requiriendo la producción intensiva de calor al mantenerse los mismos factores lambda para optimizar la combustión.

Con estas premisas, la metanación del CO₂ capturado constituye, si la fuente del carbono es biogénica, una vía para la descarbonización especialmente de los sectores industriales, de servicio, en parte transporte, y, en cualquier caso, contribuye a mitigar las emisiones de CO₂ a la vez que su despliegue es de aplicación inmediata al no precisar de infraestructuras de transporte y distribución. Así, hoy en día,

la metanación en las tecnologías "Power to Gas" es un hito de referencia para la descarbonización.

Resultados y discusión

La reacción de metanación es bien conocida, aunque hay diversos puntos críticos alrededor de los diseños de los reactores necesitados. En los desarrollos implementados, suponiendo ya una adecuada purificación del CO₂ capturado o alternativamente de un flujo depurado de biogás, se han acometido diversos hitos para el sistema de metanación: i) obtener un contenido en metano por encima del 95% para garantizar suficiente calidad en el flujo de salida permitiendo su inyección en la red, ii) garantizar la disipación térmica del calor generado, iii) optimizar el diseño racional del catalizador basado en un sistema de níquel-óxido de cerio (Figura 1), iv) así como su apropiada implementación como catalizador técnico ajustado al diseño del reactor v) así como a su producción industrial para disminuir costes, incrementar la operatividad y aumentar la vida media, aspectos que redundan en la competitividad del sistema de metanación.

Teniendo presente, el incremento de la importancia y contribución en la cesta energética de la bioenergía, y valorando el interés en utilizar todos los carbonos de origen biogénico, el sistema fue preparado para metanizar la producción de biogás obtenido por digestión anaeróbica de los fangos de una EDAR (estación depuradora de

aguas residuales) figura 2 en base a dos opciones. Por una parte, la directa conversión del biogás depurado o, por otra parte, la conversión del flujo de CO₂ procedente del sistema de "upgrading" del biogás. En ambos casos, el hidrogeno fue aportado por un electrolizador alcalino y el sistema utilizó un doble reactor para asegurar una conversión superior al 99%. Los datos obtenidos, han permitido desarrollar diversos estudios técnico-económicos que permiten modelizar diversos escenarios de costes en la producción del m³ de gas metano sintético en función de los parámetros de obtención del CO₂ así como de la energía renovable consumida.

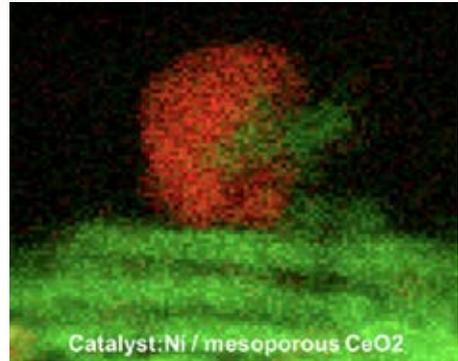


Figura 1. Imagen del catalizador base utilizado para el proceso de metanación



Figura 2. Imagen de la planta piloto de metanación implementada en una estación depuradora de aguas residuales

Conclusiones

La producción de metano sintético a partir de la captura de CO₂ ha sido mostrada, probándose su viabilidad para utilizar el CO₂ como activo, así como su contribución a la descarbonización debido a su origen biogénico. La conversión ha sido verificada en una EDAR, no obstante, los datos obtenidos aseguran la extensión de las aplicaciones de estos procedimientos a otras fuentes de residuos orgánicos o a de emisiones de CO₂.

Investigación y Desarrollo de Tecnologías Innovadoras y Competitivas de Captura y Valorización de CO₂ Industrial. Proyecto LOWCO₂ (TRL 5)

Soraya Prieto-Fernandez | soraya.prieto@tecnalia.com

Susana Perez-Gil, Miren Etxeberria-Benavides, Asier Oleaga

TECNALIA, Basque Research and Technology Alliance (BRTA), Parque Tecnológico de Álava, Leonardo da Vinci 11, 01510 Vitoria-Gasteiz, Spain



Doctora en Química (2009) por la Universidad del País Vasco (España). Máster en PRL (Seguridad, Higiene, Ergonomía y Psicología) (2009). Certificado PMP (Project manager professional) (2020). Directora del Área de Circularidad en Fundación TECNALIA Research & Innovation. Posee amplia experiencia en la valorización de residuos, tratamiento de aguas, usos de materias primas alternativas para la síntesis de nuevos productos, captura y usos de CO₂ y limpieza de gases. Ha participado y coordinado en varios proyectos de investigación regional, nacional y europea relacionados con las temáticas anteriores. Es coordinadora del grupo de usos de CO₂ de la plataforma tecnológica española del CO₂ (PTECO₂), coordinadora del grupo de bio-productos de la plataforma tecnológica española de la biomasa (BIOPLAT), y de la Bio-based Industries Consortium Europea (BIC) y autora y coautora de varias publicaciones, patentes y comunicaciones a congresos nacionales e internacionales.

Introducción

El Proyecto LOWCO₂ ha sido el primer proyecto que ha abordado la captura y valorización de CO₂ para usos industriales en Euskadi. Su objetivo principal es la Investigación y desarrollo de tecnologías innovadoras y competitivas de captura y valorización de CO₂ industrial.

LOWCO₂ es un proyecto de I+D donde han participado 11 entidades que apuestan por la innovación sostenible (eco-innovación) como clave para mejorar su competitividad. El consorcio está liderado por LOINTEK, y cuenta con la participación de referentes industriales como CALCINOR, CALERA DE ALZO, CEMENTOS LEMONA, PETRONOR, PREFABRICADOS ETXEBERRIA, SADER, TAMOIN y ZABALGARBI, además del centro tecnológico TECNALIA, la Escuela de Ingeniería de Bilbao (UPV-EHU), Aclima, Basque Environment Clúster y la colaboración de la consultora BANTEC.

Con un presupuesto de más de 4,9M€ y una duración de 4 años, LOWCO₂ ha recibido el respaldo del Programa HAZITEK 2019 del Gobierno Vasco, recibiendo la mejor calificación de todos los proyectos presentados de carácter estratégico.

Resultados y discusión

En el proyecto LOWCO₂ se han desarrollado y validado tecnologías innovadoras de captura y valorización de CO₂, con un doble objetivo, disponer de nuevos equipos y procesos que permiten reducir las emisiones de CO₂, y propiciar la generación de nuevas cadenas de valor basadas en el aprovechamiento del CO₂ capturado.

Se han contemplado varios ámbitos de innovación estratégicos: i) nuevos materiales y procesos para la captura del CO₂; ii) producción de metano y metanol a partir de CO₂ mediante el empleo de reactores miliestructurados con sistemas catalíticos de alto rendimiento, y iii) tecnologías para la carbonatación de residuos (incorporación del CO₂ en materiales residuales) que permiten mejorar sus prestaciones como materia prima para la fabricación de materiales de construcción.

Los procesos de captura de CO₂ en estudio se han centrados en el empleo de materiales que han sido aplicados en tecnologías de adsorción por oscilación de presión (PSA-Pressure Swing Adsorption) y membranas con el objetivo de reducir los costes de operación actuales.

En el caso de la producción de metano, se han desarrollado catalizadores y tecnología que permitirán generar un gas valorizable energéticamente en el mismo emplazamiento de las emisiones de CO₂, mejorando así la eficiencia energética de las industrias, e incluso habilitando la posibilidad de vender este gas natural sintético aprovechando la actual infraestructura gasista. Asimismo, se han desarrollado catalizadores y el proceso para la obtención de metanol a partir de CO₂.

Otra de las vías de valorización del CO₂ ha sido su incorporación a residuos alcalinos (escorias de plantas de valorización energética, escorias de acería, cenizas volantes de incineración, residuos de construcción y demolición RCDs), que actualmente se generan en gran cantidad en Euskadi. Mediante la carbonatación se han mejorado sus propiedades y se facilita su valorización como materia prima secundaria para el sector de la construcción, generando productos de menor huella de carbono, con una posición más competitiva en el mercado.

Conclusiones

Se han conseguido desarrollar y prototipar tecnologías de captura basadas en membranas poliméricas y zeolitas y tecnología de producción de metano basado en reactores miliestructurados. Asimismo, se ha prototipado la tecnología de carbonatación de cenizas volantes de incineración para su empleo con éxito en la fabricación de cementos y prefabricados de hormigón.



Figura 1. Prototipo tecnología captura y transformación en metano



Figura 2. Prototipo tecnología carbonatación

Conversión de CO₂ a C₂₊ por vía electroquímica (TRL 3)

M^a Victoria Martínez-Huerta | mmartinez@icp.csic.es

David Ríos Ruiz, Jesús Cebollada, Pablo Arévalo-Cid

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



La Dra. María Victoria Martínez Huerta es Científica Titular del Instituto de Catálisis y Petroquímica desde 2010, y líder del Grupo Electrocatálisis para Energía y Medioambiente desde 2018. Es coautora de 94 publicaciones SCI (índice h=37), y coinventora de dos patentes españolas y dos Secretos Industriales. Ha participado activamente en el desarrollo de 41 proyectos de investigación y dirigido cinco tesis doctorales. Su labor investigadora se centra, principalmente, en la preparación, caracterización fisicoquímica y estudio de propiedades electroquímicas de catalizadores con aplicaciones energéticas y medioambientales que fomenten el proceso de descarbonización del sistema energético. En concreto, trabaja en el desarrollo de nuevos materiales electrocatalíticos como componentes de las pilas de combustible de membrana polimérica y electrolizadores de H₂O y CO₂. Trasversalmente, trabaja en el diseño de nuevas estrategias sintéticas, de bajo coste y respetuosas con el medio ambiente para la producción de nuevos catalizadores avanzados, favoreciendo el uso de residuos industriales como materiales de partida.

Introducción

Llegar a un Escenario de Cero Emisiones Netas (NZE), para que en 2050 las emisiones de CO₂ del sector energético mundial sean cero, se hace cada vez más complicado, por lo que cualquier tecnología que reduzca las emisiones representaría un avance significativo [1]. Simultáneamente, existe una demanda creciente de compuestos multicarbono (C₂⁺) que sirven como combustibles o precursores de muchos compuestos de importancia industrial. Entre las distintas estrategias que se contemplan, la reducción electroquímica de CO₂ (CO₂RR) representa una alternativa muy prometedora para la producción de hidrocarburos y compuestos oxigenados a bajas temperaturas de operación y presión ambiental utilizando energías renovables como fuentes de energía. El principal problema radica en que el proceso de CO₂RR es una reacción compleja con bajas selectividades en la que se obtiene una serie de productos con un potencial de electrodo muy próximo entre sí [2]. Actualmente, electrolizadores para la conversión de CO₂ a CO o ácido fórmico/formiato (vía 2 e⁻) son los más desarrollados a escala de laboratorio. Los parámetros de rendimiento de estos sistemas (densidad de corriente, eficiencia faradaica, voltaje de la celda, rendimiento pro-

ducto y vida útil) han alcanzado niveles de entrada en el mercado y están listos para alcanzar el nivel de MW en aplicaciones industriales [3]. Sin embargo, es necesario proseguir con el desarrollo de electrolizadores/catalizadores con el fin de reducir aún más el CO₂ y que estos procesos sean comercialmente viables. La producción de productos oxigenados e hidrocarburos multicarbono (C₂) como el etileno y el etanol, es altamente deseable debido a su mayor densidad energética y a su mayor aplicabilidad. Dichos productos son también de gran importancia desde el punto de vista de la investigación fundamental, ya que implican la formación del enlace C-C, un reto clave en la catálisis heterogénea.

Resultados y discusión

En general, se considera que el cobre es el único metal capaz de producir hidrocarburos y oxigenados en cantidades significativas, aunque sigue adoleciendo de un elevado sobrepotencial, una baja selectividad a C₂₊ y una reacción de evolución del hidrógeno concurrente [4]. El mecanismo de reacción vía > 2e⁻ es altamente complejo

y envuelve numerosas transferencias protón-electrón e intermedios de reacción. Para acceder a los productos como etileno y etanol de forma más eficiente, se han desarrollado varios catalizadores de Cu nanoestructurados mediante la ingeniería de centros de baja coordinación y defectos, el ajuste del estado de oxidación, la adición de un metal secundario, la modificación del tamaño y la morfología de las nanoestructuras o el uso de un soporte de carbono dopado [5]. En los últimos años, se ha visto como la combinación del Cu con estructuras avanzadas de carbono dopadas con heteroátomos, principalmente nitrógeno, puede modificar la estructura electrónica superficial del catalizador facilitando la creación de centros más activos y selectivos en la CO₂RR [6].

Desde el grupo de Electrocatalisis para la Energía y Medioambiente se está trabajando en el desarrollo de

nuevos electrocatalizadores basados en cobre y nanoestructuras de carbono co-dopadas con heteroátomos que favorezcan la obtención de productos multicarbono (C₂₊). La determinación de la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores se realiza en base a una configuración avanzada del sistema electroquímico que permite identificar y cuantificar los productos durante la reacción en tiempo real [7].

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la Comunidad de Madrid, a través del proyecto Sinérgico Y2020/EMT-641, y el MCIN mediante el Plan de recuperación, Transformación y Resiliencia (Unión Europea) TED2021-129694B-C22.

Referencias

- [1] International Energy Agency (IEA) World Energy Outlook 2022, <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2022/executive-summary>. (2022).
- [2] D.T. Whipple, P.J.A. Kenis, Prospects of CO₂ utilization via direct heterogeneous electrochemical reduction, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 3451–3458.
- [3] A.K. Buckley, S. Ma, Z. Huo, T.Z. Gao, K.P. Kuhl, Nanomaterials for carbon dioxide conversion at industrial scale, *Nat. Nanotechnol.* 17 (2022) 811–813.
- [4] 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, Progress and Perspectives of Electrochemical CO₂ Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte, *Chem. Rev.* 119 (2019) 7610–7672.
- [5] Z. Ni, H. Liang, Z. Yi, R. Guo, C. Liu, Y. Liu, H. Sun, X. Liu, Research progress of electrochemical CO₂ reduction for copper-based catalysts to multicarbon products, *Coord. Chem. Rev.* 441 (2021) 213983.
- [6] J. Gao, H. Wang, K. Feng, C. Xiang, H. Wang, H. Qi, Y. Liu, H. Tian, J. Zhong, Z. Kang, Cu atomic clusters on N-doped porous carbon with tunable oxidation state for the highly-selective electroreduction of CO₂, *Mater. Adv.* 1 (2020) 2286–2292.
- [7] *Secreto Industrial* 163432Z/2023

From photo- & electro-catalysis to the development of new photoreactors and electrochemical cells (TRL 1-9)

Julio Lloret Fillol | jlloret@iciq.es

Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ), The Barcelona Institute of Science and Technology, Tarragona 43007, Spain.
Catalan Institution for Research and Advanced Studies (ICREA), Barcelona 08010, Spain.



Julio Lloret-Fillol inició su formación en la Universidad de Valencia, donde obtuvo su Licenciatura en Ciencias Químicas en 2001 y su doctorado en 2006, enfocándose en catálisis y química organometálica. Continuó su formación con una beca postdoctoral Marie Curie en la Universidad de Heidelberg. Regresó a España en 2010, gracias al programa Ramón y Cajal, iniciando su carrera independiente en la Universitat de Girona, investigando la oxidación del agua con complejos moleculares de hierro. En 2014, se convirtió en Líder de Grupo de Investigación Joven en el Institut de Química Computacional i Catàlisi (UdG) y, desde finales de ese año, también lidera un grupo en el Institut Català d'Investigació Química (ICIQ).

En 2015, fue nombrado profesor ICREA y obtuvo una beca del European Research Council Consolidator Grant (ERC-CoG) para investigar la reducción fotocatalítica y fotosíntesis artificial. Lloret-Fillol ha publicado más de 105 artículos en revistas de alto impacto y ha sido invitado a más de 80 conferencias. Además, ha contribuido a la transferencia tecnológica con 8 patentes y la creación de 3 spin-offs: [Gioxcat](#), [Trellum technologies](#) y [JOLT TECHNOLOGIES](#). Los resultados de su investigación han sido reconocidos en varios premios, como Thieme Chemistry Journals Award, Young Academy of Europe, Young Researcher Award 2015, Young Researcher Award 2014 of the Organometallic Group of the RSEQ.

Introducción

El desarrollo de métodos de producción sostenibles resulta esencial para garantizar la sostenibilidad a largo plazo de nuestra sociedad [1]. En este sentido, los procesos electroquímicos pueden ser impulsados por fuentes de energía renovable (luz solar, viento, etc.) para transformar moléculas abundantes (agua, CO₂, etc.) en combustibles sintéticos y productos químicos [2]. Una fuente de inspiración para adquirir nuevos conocimientos y ayudar a desarrollar esta tecnología es la fotosíntesis natural [3]. Al imitar y mejorar sus partes funcionales, se pueden idear versiones artificiales más eficientes, llamadas fotosíntesis artificial (AP) [4]. Sin embargo, un sistema completo de fotosíntesis artificial (AP) es muy complejo. Por lo tanto, se divide en partes, donde cada una de las cuales representa un problema químico y tecnológico en sí mismo.

Aunque estamos en una etapa temprana, la AP es uno de los enfoques más atractivos para lograr la sostenibilidad en nuestra sociedad, utilizando idealmente elementos abundantes en la Tierra, energía solar, CO₂ y agua para producir combustibles y productos químicos más ecológicos y económicos. Una aproximación para implementarla es mediante el desarrollo de "photoelectrochemical devices" (PEC). Frecuentemente, un PEC integra íntimamente

un sistema de transformación de la energía solar en eléctrica junto a la celda electroquímica, donde se separan las reacciones de oxidación y reducción mediante una membrana. Entre los procesos electroquímicos y fotoquímicos más interesantes para integrar en PECs se encuentran i) la oxidación del agua a O₂ [5] que puede considerarse como la fuente más conveniente de equivalentes de reducción; que se pueden utilizar para ii) la reducción del agua a H₂ [6] ó iii) la reducción de CO₂ a CO, ácido fórmico, metanol o metano [7]. Entre los cuellos de botella para desarrollar esta tecnología se encuentra el desarrollo de catalizadores estables y selectivos para la reducción de CO₂ (CO₂RR) y la oxidación del agua a O₂. De conseguirlo estaremos más cerca de obtener procesos industriales sostenibles y económicamente viables para producir combustibles sintéticos neutros en CO₂.

Los catalizadores heterogéneos son actualmente los más prometedores para su aplicación, mientras que los homogéneos son los más convenientes para aprender los mecanismos. Sin embargo, la baja productividad, los altos costos, la falta de actividad, estabilidad y/o selectividad de los catalizadores conocidos están obstaculizando su desarrollo industrial [8]. Por tanto, se necesita un esfuerzo intenso para cumplir con los requisitos industriales en la búsqueda de materiales catalizadores, así como en las interfaces, electrodos y arquitecturas de dispositivos para lograr la máxima eficiencia a

costos razonables. Para superar estos desafíos, los investigadores están explorando nuevas rutas en el diseño y la síntesis de catalizadores, utilizando enfoques teóricos y experimentales para identificar y optimizar materiales con propiedades mejoradas. Además, se están estudiando nuevos conceptos en ingeniería de dispositivos y diseño de sistemas para mejorar la integración de los catalizadores en dispositivos AP prácticos y escalables.

Resultados y discusión

La comprensión de los mecanismos de reacción de la oxidación del agua (OA), reducción del agua a H₂, CO₂ a CO y HCO₂H, así como la reducción de compuestos orgánicos nos ha ayudado a diseñar catalizadores más eficientes [8-13]. También hemos desarrollado soluciones de hardware y software, no disponibles en el mercado, como fotorreactores paralelos, que ha nos ha permitido avanzar en la investigación.

Desde el punto de vista de la aplicabilidad, hay que destacar el método que hemos desarrollado de crecimiento de catalizador sobre superficies conductoras como níquel metálico o "Carbon-GDLs". Este método nos permite acceder a una gran variedad de catalizadores tanto para la oxidación electrocatalítica del agua en oxígeno como para la reducción electroquímica de CO₂ a combustibles [13]. La fabricación de electrodos funcionalizados con catalizadores mediante este método, tiene las siguientes ventajas. La fabricación es muy rápida y escalable a nivel industrial. Los electrodos son muy eficientes y resistentes, superando, en

el caso de la oxidación del agua, a los electrodos comerciales.

El descubrimiento de nuevos catalizadores es un proceso laborioso y costoso que requiere décadas y millones de euros. Adoptar laboratorios autónomos, digitalización e inteligencia artificial puede reducir tiempo y costos significativamente. La automatización del laboratorio ofrece ventajas como precisión, reducción de errores y prevención de contaminación. A pesar de los costos y limitaciones actuales, la accesibilidad y el bajo costo de componentes electrónicos facilitan el desarrollo de la automatización. Es necesario desarrollar herramientas "high throughput Screening" (HTS) de bajo costo para estudios electrocatalíticos, y aunque ya se han logrado avances en esta dirección, aún no se ha desarrollado un sistema viable de "high throughput Screening" electrocatalítico para CO₂RR que cumpla con todos los criterios necesarios. El desarrollo de estas herramientas puede tener un gran impacto en el campo.

Conclusiones

La combinación de comprensión de los mecanismos de reacción junto con el desarrollo de equipamiento y técnicas de cribado de alto rendimiento es una aproximación muy prometedora para desarrollar catalizadores más estables, eficientes y activos y así aliviar uno de los problemas de la conversión del CO₂ a combustibles utilizando energías renovables.

Referencias

- [1] www.un.org/sustainabledevelopment/
- [2] (a) JM Thomas *et al.*, *Phil Trans R Soc A* 2016, 374: 20150226; (b) WA Smith *et al.*, *Joule* 2019, 3, 1822.
- [3] (a) W. Lubitz *et al.*, *Photosynth Res.* 2019, 142, 105; (b) RE Blankenship *et al.*, *Science* 2011, 332, 805.
- [4] (a) D. Nocera *Acc. Chem. Res.* 2017, 50, 616; (b) K. E. Dalle *et al.*, *Chem Rev.* 2019, 119, 2752.
- [5] J. Rongé *et al.*, *Chem Soc Rev* 2014, 43, 7963.
- [6] V S Thoi *et al.*, *Chem Soc Rev* 2013, 42, 2388.
- [7] (a) AM Appel *et al.*, *Chem Rev* 2013, 113, 6621; (b) W. Ai *et al.*, *Chem Rev* 2019, 119, 287.
- [8] F. Franco, *et al.*, *Chem Soc Rev.* 2020, 49, 6884.
- [9] (a) A Call *et al.*, *Chem Eur J.* 2014, 20, 6171; (b) A Call *et al.*, *ACS Catal.* 2019, 9, 5837; (c) R. Mas-Balleste *et al.*, *Chem Eur J.* 2018, 24, 3305; (d) A Call *et al.*, *Chem. Sci.* 2018, 9, 2609; (e) A. Call *et al.*, *Chem. Sci.* 2017, 8, 4739; (f) A. Call *et al.*, *Chem Comm.*, 2018, 54, 9643;
- [10] (a) C. Casadevall *et al.*, *Chem. Eur. J.* 2016, 22, 20111; (b) C. Casadevall *et al.*, *Nat. Chem.* 2021, 13, 800; (c) N. Levin *et al.*, *ChemElectroChem* 2021, e202101271.
- [11] (a) M. Claros *et al.*, *Angew. Chem. Int Ed* 2019, 58, 1869; (b) J. Aragon *et al.*, *Angew. Chem. Int Ed* 2022, 61, e202114365.
- [12] (a) F. Franco *et al.*, *Angew. Chem. Int Ed*, 2018, 57, 4603; (b) S. Fernandez *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2020, 142, 120; (c) G. Dubed *et al.*, *ACS Catal.* 2021, 9, 5837.
- [13] (a) A. Bucci, J. Lloret-Fillol International Patent application PCT/EP2021/059779; (b) Bucci, *A. et al.*, *J. Mat. Chem. A* 2021, 9, 12700; (c) Reshma R. Rao *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2022, 144, 7622.

CO₂ electrolysis technologies on their path to market

F. Pelayo García de Arquer | pelayo.garciadearquer@icfo.eu

Grupo de Mitigación de CO₂ acelerada por fotones. Institut de Ciències Fotòniques (ICFO), Av. Carl Friedrich Gauss, 3, Parque Mediterráneo de la Tecnología. 08860 Castelldefels (Barcelona), España



Pelayo García de Arquer is a new Professor and group leader at ICFO, Barcelona. His research spans the use of nanostructured materials for energy applications such as more efficient optoelectronic devices, thin-film photovoltaics, and energy storage using electrochemistry. His work has resulted in more than 120 peer reviewed publications, more than 27,000 lifetime citations and eight patents. At least 61 of these papers have been cited 61 times. Currently, his research group focuses on developing scalable and sustainable technologies for CO₂ capture and electrolysis, water oxidation, and the electrosynthesis of complex added-value chemicals.

Electrolysis technologies such as water splitting, CO₂ electroreduction, and other emerging reactions, present sustainable alternatives to power large industries such as transport (fuels), manufacturing (chemical feedstock) and agriculture (fertilizers). The viability of these technologies hinges upon achieving sufficient performance in metrics such as product selectivity, productivity (or current density), energy efficiency, and stability, at scale. I will present recent advances and prospects of CO₂ electroreduction

from the catalyst to the system levels. I will show how the manipulation of catalyst environment can improve selectivity and productivity towards key multicarbon chemicals such as ethylene, ethanol, and propanol. I will present emerging strategies to address CO₂ reactant loss – a major limitation result of rapid carbonate formation in alkaline environments. To conclude, I will provide an overview of the most pressing sustainability issues in the scale up and path to market of CO₂ electrolysis technologies.

Nuevos avances en la producción de combustibles solares (TRL 1-5)

Víctor A. de la Peña O'Shea | victor.delapena@imdea.org

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



Víctor A. de la Peña es Jefe de la Unidad de Procesos fotoactivados en IMDEA Energía. Su investigación se centra en desarrollo de materiales y procesos de producción y almacenamiento de energía. Licenciado en CC. Químicas (UAM). Realizó su tesis doctoral en el Instituto de catálisis y petroquímica (ICP-CSIC) becado por la Fundación REPSOL.

Coautor de más de 150 publicaciones, 6 capítulos de libro, 4 patentes y más de 180 comunicaciones a congresos. Ha participado en 25 proyectos, entre los cuales destacan como investigador principal: ERC-CoG 2 ERC-PoC, FET-Proact (HySOLCHEM), Líneas estratégicas, Transición ecológica y Digital, Fundación Ramón Areces, entre otros. Además, participa en 2 CSA-FETFLAGH2O2O "SUNRISE" y "SUNER-C". Es presidente del grupo especializado de Energía y sostenibilidad del RSEQ, coordinador de la red Española de Combustibles solares (FOTOFUEL) y secretario general de la PTECO2.

Introducción

La producción de combustibles y productos químicos de valor añadido utilizando luz sola, conocido como Fotosíntesis artificial, es uno de los procesos de valorización de mayor interés desde el punto de vista del impacto medioambiental. La razón principal es 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.

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 que abordan desde los femtosegundos a los segundos [1]. Por lo tanto, en estos procesos, el fotocatalizador juega un papel fundamental ya que desempeña varias funciones clave, tales como la absorción de la luz y 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 [1,2]. Así, se han desarrollado diferentes alternativas entre las que destacan: 1) Dopaje con elementos metálicos y no metálicos; 2) Uso de sensibilizadores; 3) desarrollo de estrategias de ingeniería de band-gap; 4) el uso de co-catalizadores; y más recientemente los materia-

les híbridos, como 5) las heterouniones de semiconductores órgano-inorgánicas o 6) los polímeros de coordinación como los MOFs o los COFs [3].

El presente trabajo muestra resultados usando fotocatalizadores híbridos multifuncionales para la producción de combustibles solares por fotorreducción de CO₂.

Resultados y discusión

Se han sintetizado diferentes materiales híbridos, 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.

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 (Figura 1).

Con el fin de comprender este comportamiento se realizó una caracterización mediante la combinación de técnicas teóricas, electroquímicas, ópticas y de superficie. El diagrama de Mott-Schotky 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 observándose un incremento de los tiempo de vida que favorece la formación de productos de alta demanda electrónica.

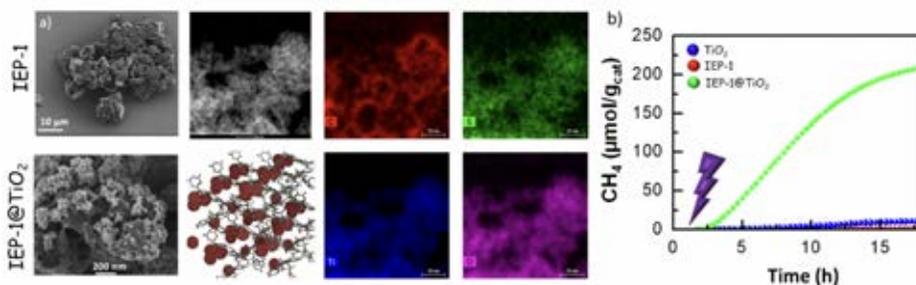


Figura 1. Imágenes SEM de los polímeros y los catalizadores híbridos; b) Producción acumulada de metano en la fotorreducción de CO₂

Referencias

- [1] 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-Gonzalez, E.; Reñones, P.; Barawi, M.; de la Peña O'Shea, V. A. J. Phys. Chem. Lett. 2018, 9, 7192
- [4] García, A.; García, C.; Reñones, P.; Fresno, F.; Liras, M.; de la Peña-O'Shea, V.A. ES2684052A1.

Captura de Carbono como Servicio (CCUS as a Service). Valorización del CO₂ a Metanol (TRL 8-9)

Miguel Angel Hernando García | mahernando@tecnicasreunidas.es
Pablo de Hoyos Siero

TECNICAS REUNIDAS - track. Avda Burgos 89, Madrid, España

Introducción

Técnicas Reunidas está desarrollando un servicio de Captura de Carbono que cubre toda la cadena de valor del CO₂, desde su captura en la fuente hasta el secuestro y/o valorización del CO₂ capturado.

Resultados y discusión

Con el objetivo de atender las necesidades de las industrias con altas emisiones de CO₂, Técnicas Reunidas presenta un nuevo servicio con el propósito de facilitar su descarbonización.

track, la propuesta que Técnicas Reunidas está desarrollando para aprovechar aún más las oportunidades que surgen en la transición energética y en la descarbonización de la economía, propone encargarse de la captura de CO₂ directamente desde la fuente de emisión, diseñando, construyendo y operando la planta de captura de CO₂ (mediante la tecnología que resulte más eficiente en función de la cantidad de CO₂ a capturar, la concentración de CO₂ en la fuente, los contaminantes de la corriente de humos, disponibilidad energética, etc). En este mismo servicio *track* se encargaría también del resto de la cadena de valor proporcionando el transporte y almacenamiento del CO₂ capturado o, si fuera económicamente viable, su transformación y valorización.

Es aquí donde entra el concepto de *clusterización*: se abre la posibilidad de colaboración entre empresas ubicadas en una misma zona y para las que de modo individual no sea rentable realizar la captura de sus emisiones de CO₂, *track* propone aglutinar las corrientes de humos de estas instalaciones vecinas, capturando, comprimiendo, licuando y preparando para su transporte o uso en una única instalación todas esas corrientes provenientes de diferentes procesos productivos del área, aprovechando las ventajas de la economía de escala.

Adicionalmente, y con vistas a lograr una mayor circularidad de la solución, se plantea la posibilidad de valorizar el CO₂ capturado en metanol, siendo este un producto que

tiene un valor y un mercado potencial de gran interés. Esto definiría el CO₂ como un vector energético valorizándolo enormemente. *track* trabaja ya en diferentes proyectos de producción de H₂ verde en los que se podría dar servicio a los integrantes del cluster para reducir aún más si cabe la huella de carbono de su proceso productivo; o generar el proyecto de H₂ dedicado al área de interés por la capacidad de generación de CO₂.

Conclusiones

track está aportando su amplia experiencia tecnológica y de gestión de proyectos al mundo de la captura de CO₂ desarrollando la Captura de CO₂ como un servicio completo para las industrias generadoras de CO₂. Generando todos los pasos de la cadena de valor, desde la financiación y estructuración del proyecto, captura, transporte y almacenamiento o valorización del CO₂; bien en instalaciones individuales, bien desarrollando Clusters en áreas industriales.

Su experiencia en el desarrollo del H₂ verde hace que la valorización del CO₂ transformándolo a productos como el Metanol, forme parte del valor añadido del servicio de Técnicas Reunidas a la industria.

CCUS como Servicio

¿Cómo lo estamos construyendo?

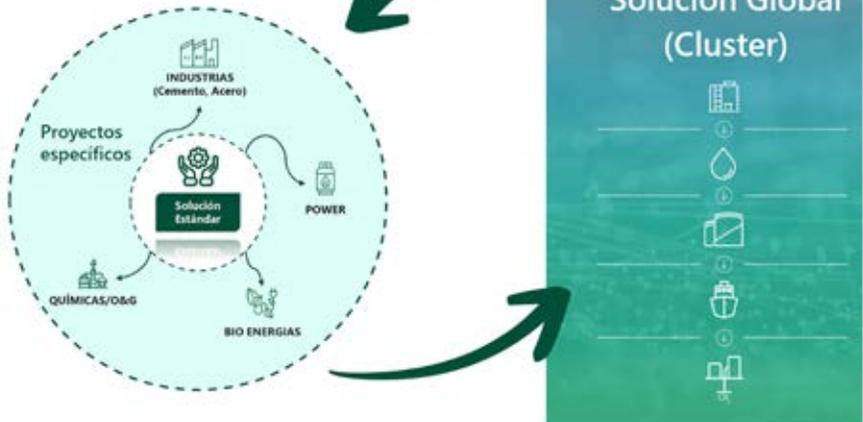


Figura 1. Desarrollo de CCUS como Servicio

Clinker Solar – Una apuesta de Cemex para la descarbonización enmarcada en su hoja de ruta, Futuro en Acción (TRL 5-6)

Alfredo Carrato | cemexventures@cemex.com

Cemex Innovation Holding AG. General Guisan Strasse 6, Zug 6300, Suiza.

Cemex Ventures, C/Hernández de tejada nº1. 28027 Madrid, España.

Synhelion, SA., Via Cantonale 19, 6900 Lugano, Switzerland



Alfredo Carrato es arquitecto y doctorando por la Universidad Politécnica de Madrid, y actualmente coordina las iniciativas de descarbonización dentro de la plataforma de innovación abierta y unidad de capital riesgo corporativo de Cemex (Cemex Ventures). Desde su incorporación en 2019, ha formado parte de acuerdos de colaboración e inversión en campos como la valorización de CO₂, energías limpias o economía circular.

Introducción

El hormigón es el segundo material más utilizado en el mundo, detrás del agua. Y esto no es fruto de una casualidad. Sus excelentes e inigualables prestaciones: resiliencia, durabilidad, reciclabilidad, eficiencia energética etc. son clave para el desarrollo de hospitales, viviendas, puertos, infraestructuras de transporte y de distribución de agua, entre otras.

El clinker, producto intermedio de la fabricación del cemento y el hormigón, se produce mezclando arcilla, caliza y otros materiales en un horno rotatorio a temperaturas cercanas a 1.500°C. Los combustibles fósiles se utilizan típicamente para calentar el horno y son responsables de aproximadamente el 40% de las emisiones directas de CO₂ del proceso. Así pues, reemplazar completamente los combustibles fósiles con energía solar es un cambio fundamental en los esfuerzos de la industria para lograr la neutralidad de carbono en 2050.

Este hito se ha conseguido gracias a la colaboración de CEMEX con Synhelion, empresa pionera en combustibles solares sostenibles. Ambas compañías han producido exitosamente el primer clinker solar del mundo, dando así un paso significativo para el desarrollo de plantas de cemento totalmente impulsadas por energía solar. Esta colaboración materializa los esfuerzos que Cemex Ventures realiza como plataforma de innovación abierta al acercar las soluciones más prometedoras de la industria a Cemex. De esta manera, se llevan a cabo colaboraciones y asociaciones estratégicas con nuevos modelos de negocio para ofrecer respuestas sostenibles, innovadoras y que aportan un valor diferencial a la industria.

Resultados y discusión

Los equipos de Investigación y Desarrollo de CEMEX y Synhelion desarrollaron, en 2022, una unidad piloto para producir clinker a partir de radiación solar concentrada, conectando el proceso de producción de clinker con el receptor solar de Synhelion. El piloto se instaló en la Torre Solar de Muy Alta Concentración de IMDEA Energía, ubicada en España. El receptor solar de Synhelion genera temperaturas récord que superan los 1.500°C. El receptor solar calienta un fluido de transferencia de calor gaseoso y, por lo tanto, proporciona el calor necesario para el proceso de producción de clinker.

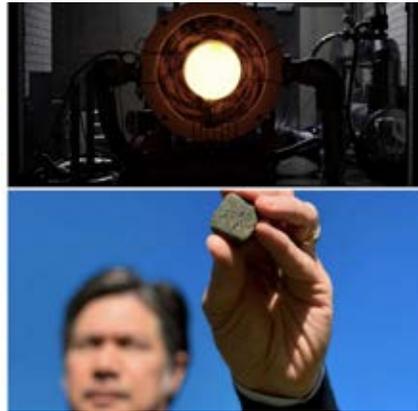
El piloto es la primera calcinación exitosa y, lo que es más importante, la primera clinkerización exitosa jamás lograda utilizando únicamente energía solar. El clinker se utilizó para producir cemento y luego se procesó para producir hormigón. En la próxima fase del proyecto conjunto, ambas compañías buscarán producir clinker solar en mayores cantidades, mientras tanto, trabajan en un piloto a escala industrial en una planta de cemento. Además del logro de producción de clinker a partir de radiación solar, Cemex Ventures sumaba el logro de acercar la innovación a la operación. El Capital de Riesgo de Cemex vela por la perfecta conexión entre Synhelion y los diferentes equipos vinculados en obtener resultados del piloto. Finalmente conseguían alinear una gran corporación con una startup que, a priori, producía valor diferencial en otros sectores y que, tras esta asociación, marcaba un antes y un después al conseguir prescindir de combustibles fósiles en los hornos rotatorios.

Conclusiones

El proyecto, contribuirá de manera muy relevante a la hoja de ruta de descarbonización de Cemex, Futuro en Acción, cuyo objetivo es alcanzar la neutralidad climática en 2050. La iniciativa, investigará y desarrollará métodos para reducir las emisiones de CO₂, reducir las temperaturas necesarias para la producción de Clinker, incrementando la eficiencia de la producción de clinker a través de la utilización de energía solar.

La adopción exitosa de esta tecnología en la fabricación de cemento no solo permitirá el reemplazo del 100% de los combustibles fósiles, sino que también implicará un proceso de captura de carbono más eficiente y con menor coste en comparación con las tecnologías actuales.

Synheliion no es la única solución que aparece en la hoja de ruta de Cemex Ventures. La búsqueda de nuevos modelos de negocio a escala global es una apuesta ambiciosa que sitúa el foco en diferentes categorías: Captura, utilización y almacenamiento de Carbono; Hidrógeno; Economía Circular desde el enfoque de reutilización de materiales de construcción, excavación y demolición, así como desde el de usos finales de diferentes flujos de desecho; Finalmente, el calor aplicado a procesos industriales a través de recursos naturales renovables, categoría en la que se encontraría Synheliion.



Reseñas de las entidades participantes

CEMEX es una compañía global de materiales para la construcción dedicada a edificar un mejor futuro a través de productos y soluciones sostenibles. CEMEX tiene el compromiso de alcanzar una neutralidad de carbono mediante la innovación constante y un liderazgo dentro de la industria en investigación y desarrollo. Los proyectos de desarrollo y aplicación de tecnología de materiales de construcción de CEMEX forman parte de la red global de colaboración en I+D, encabezada por CEMEX Research Center, con sede en Suiza. www.cemex.es

Creada en 2017, CEMEX Ventures se centra en ayudar a resolver los principales desafíos y áreas de oportunidad que tiene el ecosiste-

ma de la construcción a través de soluciones sostenibles. CEMEX Ventures ha creado una plataforma abierta y de colaboración para liderar la revolución de la industria de la construcción implicando a startups, emprendedores, universidades y otros actores relevantes para abordar los desafíos más difíciles de la industria y moldear el ecosistema de valor del mañana. Para más información sobre Cemex Ventures, por favor visite www.cemexventures.com

Synheliion es pionera mundial en el campo de los combustibles solares sostenibles. La tecnología única de Synheliion convierte el calor solar concentrado en el calor de proceso más caliente existente en el mercado, lo que hace posible su aplicación en una cantidad sin precedentes de procesos industriales, como la producción de combustibles y la fabricación de cemento sin calor solar. www.synheliion.com

CATCO₂NVERS: Creating added-value chemicals from bio-industrial CO₂ emissions using integrated catalytic technologies (TRL 3-4)

Dulce Muñoz | dmunoz@funditec.es

Oscar Ramirez

Fundación Tecnológica Advantx (FUNDITEC), C/Farady, 7. Edificio CLAUD, Campus Cantoblanco, Madrid 28049, Spain.



Dulce Muñoz es Investigadora Principal en el departamento de Materiales Avanzados del centro tecnológico FUNDITEC (Madrid). Realizó su tesis doctoral en el campo de la síntesis de moléculas orgánicas en la Universidad de Bristol (Reino Unido) y posteriormente trabajó como post-doc en el Imperial College of Science (Reino Unido) y en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del CSIC en el desarrollo de nuevas poliamidas y poliiminas con aplicaciones en procesos de separación de gases y purificación de agua. Tiene más de 13 años de experiencia profesional como responsable de proyectos. Actualmente lidera las líneas de investigación dentro del área de Economía Circular de FUNDITEC. Coordina el proyecto CATCONVERS y es responsable de otros proyectos en FUNDITEC como COSMOS, FRACTION, NEMMO y NEWSKIN.

Introduction

Carbon dioxide (CO₂) can be considered an ideal renewable feedstock in the development of sustainable processes for production of useful chemicals, since it is a waste product of many industrial processes, it is thus inexpensive and widely available[1].

CATCO₂NVERS is a collaborative project funded by EU H₂O₂ program focused on the conversion of CO₂ to chemicals. The core purpose of CATCO₂NVERS is to reduce greenhouse gas emissions (GHG) from the bio-based industry by developing five innovative and integrated technologies based on three catalytic processes (electrochemical, enzymatic, and thermochemical)[2].

The project aim is to transform waste-CO₂ from two bio-based industries into five added-value chemicals: glyoxylic acid, lactic acid, furan dicarboxylic methyl ester, cyclic carbonated fatty acid methyl esters, and bio-methanol, with application in the chemical, cosmetics, and plastic industries.

The choice of targeted chemicals is based on the following considerations: generation of high economic value from the CO₂ consumed (kgCO₂/kg product), consuming significant amounts of CO₂ with low request energy and providing molecules with high impact in the selected chemical, cosmetics and bioplastic sectors generating high market value[3].

CATCO₂NVERS will meet important principles of green che-

mistry (atom economy, use of renewable feedstocks, reduce derivatives and use of catalysts instead of stoichiometric reagents).

Expected Results and Discussion

CATCO₂NVERS project proposes five technologies to be applied for the conversion and/or use of emitted CO₂:

TEC1: CO₂ to glyoxylic acid (electrocatalysis) through oxalic acid intermediate using heterogeneous catalysts, mainly metallic and metal oxide nanoparticles free of toxic materials. Paired electrolysis (oxalic acid reduction and ethylene glycol oxidation to glyoxylic acid).

TEC2: CO₂ to lactic acid (biocatalysis). The process is based on an efficient, low energy demanding multi-enzymatic cascade reaction system comprising selected enzymes working in synergy.

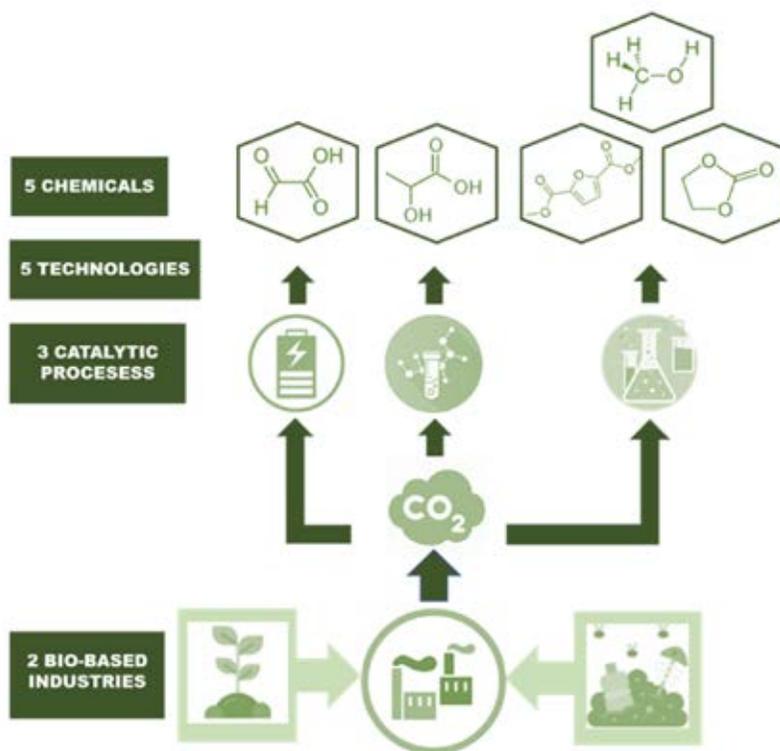
TEC3: CO₂ to FDME (thermocatalysis) using porous heterogeneous catalysts that contain active sites such as ionic groups, metal catalytic sites (such as Co, Fe or Cu), and basic catalytic sites (such as Cs or K). Preferably, two of these active sites are expected to be in the same porous network. FDME will be produced from furfural and CO₂, through an ester-type intermediate, in a one-pot two steps process.

TEC4: CO₂ to CCFAMEs (thermocatalysis) using heterogeneous catalysts based on metal complexes of N-rich porous organic polymers such as poly(azomethine-pyridine)s (PAM-Py) networks as new materials for the CO₂ oxidative carbonylation of FAMEs in multi-cyclic carbonates.

TEC5: CO₂ to bio-methanol (thermocatalysis). The technology is based on the development of a new multimetallic

catalyst over aluminum micro fibrous network structure/hydratalcite adsorbent without noble metals at low pressure to increase the conversion rate of CO₂ to MeOH.

CATCO2NVERS is funded under the European Union's Horizon 2020 research and innovation program under grant agreement No 101000580.



References

- [1] Pan, S.-Y.; Chiang, P.-C.; Pan, W.; Kim, H. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 48, 471–534, 2018.
- [2] <https://catco2nvers.eu/>
- [3] <https://communities.acs.org/community/science/sustainability/green-chemistry-nexus-blog/blog/2017/03/16/top-value-added-chemicals-the-biobased-economy-12-years-later>.

Planned E-Fuels Demonstration Plant: from renewable hydrogen and CO₂ to drop-in transport fuels (TRL 6-8)

Jeremy A. Torregrosa Hetland¹ | Jeremy.torregrosa@repsol.com

Alfonso Garcia de las Heras² | alfonso.garcia.her@repsol.com

Iran Charry Prada³ | iran.charryprada.1@aramcooverseas.com

¹ ALBA Emission Free Energy by Petronor, Muskiz

² TECHLAB Repsol, Madrid

³ AOC B.V., Paris



Jeremy Antonio Torregrosa Hetland, Project Leader at Alba for e-fuels projects. Chemical Engineer; Master in Refining, Gas and Marketing; Master in Health and Safety; Master in Maintenance Management. Jeremy has over 20 years' experience at different Refinery positions: Process Engineer, Head of different Operational Departments, etc. Role in the project: Project Leader at ALBA and overall project coordinator.

Iran-David Charry-Prada, Project Leader for the Middle Distillate E-fuels at Aramco. PhD in Energy and Process Engineering.

Introduction

The project aims to build and operate a highly innovative advanced e-fuels demonstration plant in Biscay (Basque Country, Spain). ALBA (as part of Petronor/Repsol) is working towards incorporating a joint venture with Aramco Overseas Company (AOC BV) - *subject to customary closing conditions, including receipt of regulatory approval* - for the set up and operation of this plant. Currently, legal regulatory framework related to antitrust filings are ongoing in order to obtain clearances required to proceed to next steps.

The project consists of a demo-scale plant producing synthetic fuels (RFNBO) in the Bilbao Port area (Spain) through Reverse water gas shift (RWGS) and Fischer-Tropsch (FT) pathway. The project aims to demonstrate and optimize the entire value chain of producing drop-in RFNBO using captured CO₂ and renewable hydrogen (produced from renewable energy in a 10 MW electrolyzer), as unique raw materials. CO₂ would be obtained from Petronor's refinery nearby, and the plant's nominal capacity will be of 50 barrels-per-day of middle distillates (e-diesel, e-jet and e-naphtha). The plant is planned to start operation in June 2025 for 8-years, allowing to tackle technical risks linked to the production of e-fuels, as an intermediate step before scaling up the technology to a commercial scale. The products manufactured at the Demonstration Plant would be used for fleet and engine testing and for advocacy purposes with market stakeholders (e.g. aviation and marine sector entities, fleet operators, and regulators).

A feasibility study is additionally planned to be performed in order to assess the potential integration of Direct Air Capture (DAC) with e-fuels production, considering the upcoming regulation [1], still to be approved, on eligible CO₂ source for Renewable Fuel of Non-biological Origin (RFNBO) production.

Results and Discussion

Main goal and specific objectives of the plant

The main objective of this planned demo plant is to demonstrate the technological and economic feasibility of synthetic fuel production at a completely functional demonstration-scale plant by piloting production processes that guarantee the optimal operation of the plant.- The planned demo asset will provide insights in the cost structure and identify opportunities for potential scale- development of cost-competitive finished products (e-fuels and e-lubricants) at a commercial scale, suitable for the target use and real applications.

Innovation	To build and operate the first demo-scale plant to produce 50 barrels-per-day of synthetic middle distillates (e-Jet, e-diesel, and e-naphtha) during 8 years of operation. The plant will be based on the integration of several breakthrough decarbonization technologies, such as Reverse Water-Gas Shift (RWGS) process and optimized low-temperature Fischer-Tropsch (FT) reactor, integrated in a flexible production system.
GHG emissions	To demonstrate a significant reduction in GHG emissions with a carbon avoidance close to 100% during the operation of the demo plant.
Technical maturity	To bring closer to the market highly innovative e-fuels production technologies, increasing their readiness from TRL5-6 to TRL7-8 . This would ensure cost-effective e-fuels production in the subsequent commercial size deployment.

Project location and site

The planned e-fuels demonstration plant will be located in the **Bilbao Port area** in Biscay (North of Spain), within the **“Basque Hydrogen Corridor”** [2] (BH₂C), as part of regional industrial strategy for low-carbon industries. The plant will be connected to Petronor refinery.



Figure 1. Biscay, Petronor refinery location and selected area for the planned e-fuels demo plant

Technology

Most advanced routes for producing CO₂-based RFNBOs using renewable hydrogen are methanol route or Fischer Tropsch (FT) route. The FT process produces simultaneously several synthetic hydrocarbons such as e-diesel, e-jet and even e-gasoline – if designed for such purpose. Each of these could be used as a finished product (fuel), a blend stock, or a feedstock for the petrochemical industry. The production of e-fuels based on hydrogen and CO₂ require multiple technologies, as depicted below:

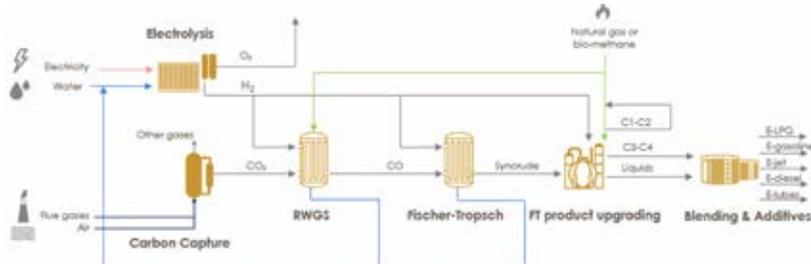
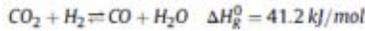


Figure 2. Typical e-fuels production scheme based on Fischer-Tropsch pathway

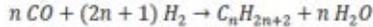
This scheme allows the **production of advanced (RFNBO) fuels and other hydrocarbon-based products (naphtha)**. These alternative fuels can substitute existing, fossil-based gasolines, diesel, and kerosene completely either as drop-in fuel or within blends with fossil and/or biofuels. As a result of using green hydrogen as raw material and maximizing the use of renewable electrical energy the carbon footprint of finished fuels is nearly zero. The synthetic fuels produced through FT pathway are fully compatible with the existing infrastructure, storage, distribution and existing fleet, which allows to leverage on the existing assets without significant investments required for changing any piece of the mobility. Additionally, the ramp-up of such technologies can be more steep than the alternatives, which would allow to start decarbonizing the transport sector right away. This is even more true for those hard-to-electrify sectors such as heavy-duty or aviation and maritime transport.

For the planned Bilbao demonstration asset, three distinct technology blocs are defined:

RWGS (Reverse Water-Gas Shift) process. This section obtains synthesis gas (syngas) with a required H₂/CO ratio for the next process, the FT section. The syngas is obtained from the reaction between CO₂ sourced from either refinery or directly captured from the air, and the H₂ produced by the electrolyser.



Fischer-Tropsch (FT) reactor. The synthesis gas (CO and H₂) generated in RWGS, is transformed in the FT section, in a stream of wide range of hydrocarbons – syncrude - following this generic reaction:



Upgrading process: The scope of Upgrading section (hydrocracking/hydrotreatment) is to convert the high molecular weight hydrocarbon produced in Fischer-Tropsch section into hydrocarbons of lower molecular weight and compliant with regulated fuel properties, or used as intermediates products (wax, naphtha, etc).

In addition, the demo scope includes a logistic hub d as a truck cargo bay for e-fuels offtake. The infrastructure for SAF production has been designed according to EI/JIG 1530.

Conclusions

For the planned e-fuels (RFNBO) demonstration plant to be developed in the context of this project, the partners have assessed several alternatives, and selected the production of RFNBOs through RWGS and FT route, based on the following value proposals:

- **Wide variety of products** can be obtained through the FT route, similarly to conventional refineries. This means that several transport sectors can be decarbonized using low-carbon products obtained. E-gases, e-gasoline, e-diesel, e-jet or synthetic heavy fuel oil, covering virtually all means of transportation, can be used as a drop-in fuels, providing a viable and an immediate option to decarbonize sectors which appear to be hard to electrify.
- **Drop-in fuel:** the products obtained are chemically similar to conventional fuels. This can significantly contribute to decarbonize the transport sector without the need to change the existing infrastructure (storage, distribution, refueling, vehicle fleet). This is especially remarkable in the case of aviation where quotas to incorporate Sustainable Aviation Fuel (SAF) and RFNBOs are in place from 2025 (currently 2030 for RFNBOs) through REDIII or ReFuelEU aviation (Fit for 55 targets) [3]. Specifically, regarding e-jet, the SPK produced in the selected route is one of the few alternatives already approved by ASTM in the ASTM D7566 (Annex I) SPK standard.
- **Potential unlimited raw material and independency strategy:** For producing RFNBOs through the route selected, only renewable hydrogen and CO₂ (potentially captured from air) are needed, therefore removing the dependence on raw material availabilities, often sourced outside the EU.
- **Flexibility:** This route produces very high-quality products allowing to blend them with other blendstock (fossil or bio) and still be compliant with market fuel specifications. This is particularly interesting for syncrude, heavy fuel oil, e-jet or e-diesel.
- **Energy vector:** the products obtained through this route can be considered high-energy density, stable energy vectors which could transform the excess of intermittent electrical energy into a high energy-dense liquid form that can be transported and stored for long periods, taking advantages from current infrastructures.

References

- [1] Commission Delegated Regulation EU of 10.2.2023, supplementing Directive (EU) 2018/2011 by establishing a Union methodology setting out detailed rules for the production of renewable liquid and gaseous transport fuels of non-biological origin.
- [2] BH2C website: <https://www.bh2c.org/en>
- [3] Initial Appraisal of a European Commission Impact Assessment. BRIEFING. Fit for 55' legislative package: ReFuel EU Aviation.

La Nueva era de la Industria Textil: Obtención de Poliéster a partir de CO₂ (TRL 5-7)

Mónica Viciano | mviciano@aimplas.es

AIMPLAS. Parque tecnológico de Valencia, C/ Gustave Eiffel, 4, Paterna (Valencia), España.



Mónica Viciano es Licenciada en Ciencias Químicas y Doctora en Química en el campo de la Catálisis Homogénea por la Universidad Jaume I (Castellón). Durante sus más de 20 años de experiencia profesional, ha trabajado en el estudio de procesos catalíticos y diseño de catalizadores, focalizando su experiencia en los últimos 11 años en proyectos industriales relacionados con la valorización de CO₂. En 2019, se incorporó a AIMPLAS y actualmente forma parte del Departamento de Descarbonización donde trabaja en el estudio de sistemas de captura de CO₂, así como en la investigación de procesos catalíticos para transformación de CO₂ a productos de alto valor añadido.

Introducción

Threading-CO₂ es un proyecto de colaboración financiado por el programa de investigación e innovación Horizonte Europa de la Unión Europea, incluido en la convocatoria *HORIZON-CL4-2022-TWIN-TRANSITION-01-T1: Valorisation of CO/CO₂ streams into added-value products of market interest (Processes-4Planet Partnership)*. El objetivo del proyecto es demostrar y escalar una tecnología pionera que permita obtener productos textiles de poliéster obtenidos a partir de corrientes industriales de CO₂ utilizando un proceso comercialmente viable y sostenible [1].

ficios económicos y/o medioambientales suficientes para la industria de la moda textil y de la confección mundial en lo que respecta a las características de los materiales, la escalabilidad y la competitividad en los costes.

El consorcio *Threading-CO₂* ha reunido los conocimientos y la experiencia necesarios para desarrollar una tecnología puntera capaz de utilizar CO₂ como materia prima para producir poliéster sostenible. El consorcio se ha creado para disponer de todos los expertos necesarios (captura de CO₂, electrólisis, hidrogenación, catalizadores), instalaciones experimentales (capacidad para albergar varios ensayos y medidas de distintos tipos y complejidad e instalaciones en entorno controlado para alcanzar la escala industrial) y redes de colaboración que permitan conectar con grupos de interés interesados. *Threading-CO₂* se desarrolla codo con codo con líderes de la industria textil para garantizar la calidad del producto en la fase final de la cadena de valor.

El proceso *Threading-CO₂* pretende alcanzar mejores valo-

Resultados esperados y discusión

Existen varias soluciones innovadoras para producir plásticos utilizando CO₂ como materia prima, aunque sólo unas pocas han permitido obtener resultados prometedores para producir textiles de poliéster que respondan a las demandas del mercado [2]. Estas tecnologías, se encuentran todavía en una fase temprana y ninguna de las soluciones existentes ha demostrado ser capaz de proporcionar bene-

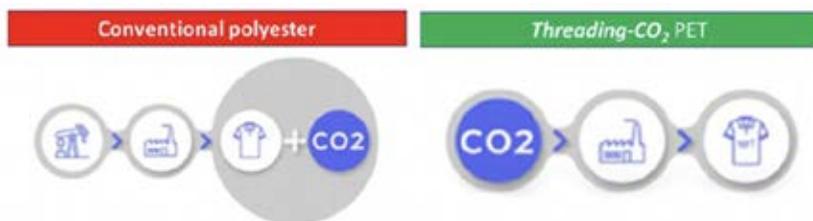


Figura 1. Procesos para producción de PET

res de rendimiento, sostenibilidad, energía y consumo de agua que la fabricación textil de PET existente, manteniendo al mismo tiempo la calidad requerida del producto final [3].

En este proyecto, AIMPLAS se centrará en la preparación de catalizadores innovadores para las reacciones implicadas en el proceso de síntesis, así como en el proceso de producción para el escalado. Además, AIMPLAS colaborará en la puesta a punto del reactor continuo de gran tamaño de la planta piloto para llevar a cabo procesos de fabricación, optimizando la reutilización y reciclaje de todos los catalizadores, disolventes y aditivos utilizados en el proceso.

Conclusiones

El proyecto se encuentra todavía en una fase inicial de desarrollo. Sin embargo, Threading-CO₂ tiene como objetivo reducir significativamente la huella de carbono de la industria textil, mediante un enfoque de fabricación circular y utilizando fuentes de energía renovables, llevando al mercado productos textiles de poliéster de alta calidad a partir de la valorización de corrientes de CO₂ en consonancia con una economía circular y de producción de materiales sostenibles.

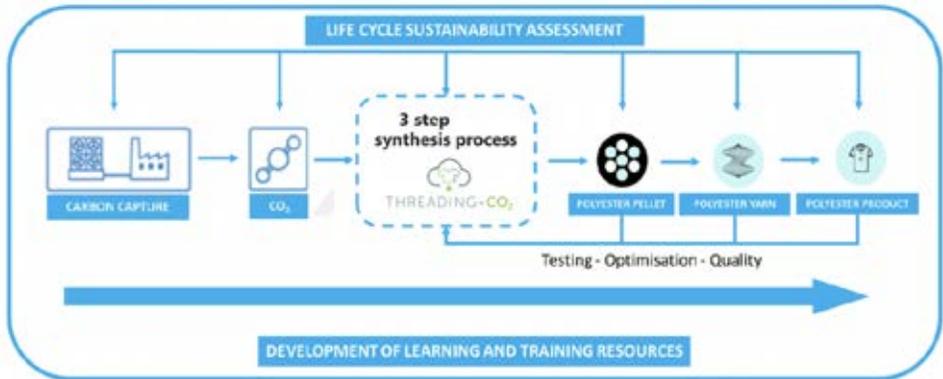


Figura 2. Esquema del Proyecto Threading-CO₂ a escala industrial

Referencias

- [1] <https://www.aspire2050.eu/ThreadingCO2#>
- [2] <https://matmatch.com/resources/blog/tracking-the-advances-in-the-conversion-of-co2-into-polymers/>
- [3] Nasr Allah, T (2021). Process for the synthesis of Ethylene Glycol. WIPO. Patent No. WO 2021/198782 A1.

Nuevos productos comerciales mediante la valorización de CO₂ con microalgas (TRL 7)

Jesús Fidel Delgado Ramallo | fdelgado@neoalgae.es

María Álvarez Gil | malvarez@neoalgae.es

Izaskun Arronte Alvarez, Victor Casado Bañares, Ignacio Albert de la Rosa,
David Suarez Gonzalez (Garum Group)

Neoalgae Micro Seaweeds Products SL, Gijón (Asturias).



Jesús Fidel Delgado cuenta con más de veinte años de experiencia profesional en el sector empresarial ligado a temáticas marinas, agroalimentarias y biotecnológicas, que me han permitido desarrollar competencias en el área del emprendimiento muy relacionado siempre con la investigación marina y sus aplicaciones para industria agroalimentaria y nutraceutica, estrategias de nuevos modelos de negocio en canales B2B y B2C, creación de marcas y nuevos productos.

Durante la última década he enfocado todo esfuerzo en Neoalgae y a partir de ahí he profundizado en el área de biotecnología de microalgas en el cual he liderado varios proyectos de innovación europeos enfocados en la extracción de metabolitos de alto valor para diferentes sectores del ámbito nutraceutico, cosmético y agrícola bajo el prisma de la sostenibilidad y la economía circular.

Introducción

Según el último informe titulado "Algae Products Market" publicado por Meticulous Market Research se estima que las transacciones económicas a nivel mundial de productos cuya materia prima principal son las algas superen los \$3.92 mil millones para 2030, a una CAGR de 5.4 % durante el período de pronóstico 2023 a 2030, esa tasa favorece las inversiones promovidas por fondos de inversión privados.

La mayor concienciación de los consumidores a nivel global provocada por la reciente pandemia y por los problemas ambientales ha aumentado la demanda de productos naturales, sostenibles y saludables. En este nuevo escenario las microalgas juegan un papel protagonista ya que son organismos unicelulares microscópicos y representan los principales fotosintetizadores para convertir eficientemente la energía solar disponible en energía química. Debido a sus claras ventajas sobre las plantas terrestres, como tasas de crecimiento más rápidas, capacidad para crecer en tierras no cultivables y su amplísima diversidad en la producción de diferentes compuestos bioactivos naturales, tales como lípidos, proteínas, carbohidratos y pigmentos, serán protagonistas en la revolución verde en la que estamos inmersos.

Resultados esperados y discusión

Los cultivos de microalgas utilizan unas técnicas y procedimientos desarrollados hace décadas y que se llevan implementando en diferentes industrias con un gran éxito, principalmente en sectores como la acuicultura o farmacéutico. El aporte de CO₂ a un cultivo de microalgas es empleado para mejorar la capacidad productiva de las cepas empleadas y por consiguiente se consigue mayor generación de biomasa en menor tiempo que un cultivo sin aporte de dióxido de carbono. Así las microalgas desarrollan sus mayores tasas de crecimiento entre 1 y 5 % de CO₂ y que concentraciones por encima del 5 % afectarían a su velocidad de crecimiento aumentando la positivamente como ocurre en microalgas del género *Chlorella* [1].

Conclusiones

La regulación de la cantidad de carbono suministrado afecta positivamente la densidad celular. De acuerdo con la extensa experiencia de diferentes pruebas e incluyendo diferentes periodos estacionales y diferentes localizaciones geográficas donde se han llevado a cabo pruebas, se ha demostrado que al menos se ha aumentado un 30% en el crecimiento celular [2].

Referencias

- [1] Oscanoa Huaynate, Alberto I, Ynga Huamán, Gheraldine A, Chang Ávila, Iliana L, & Aguilar Samanamud, Carla P. (2015). Impacto del CO₂ sobre la densidad celular en seis cepas de microalgas marinas. Revista ION , 28 (2), 23-32. <https://doi.org/10.18273/revion.v28n2-2015002>.
- [2] Benemann J. Biofijación de CO₂ y reducción de gases de efecto invernadero con algas: hoja de ruta tecnológica. Informe No. 7010000926. Morgantown, Estados Unidos: Preparado para el Laboratorio Nacional de Tecnología Energética del Departamento de Energía de los Estados Unidos; 2003.

Pósters



Fabricación mejorada de electrodos para la electroreducción de CO₂ a formiato aplicando un tratamiento superficial con plasma (TRL 3-4)

Jose Antonio Abarca¹ | joseantonio.abarca@unican.es

Guillermo Díaz-Sainz¹, Ivan Merino-García¹, Garikoitz Beobide², Jonathan Albo¹, Angel Irabien¹

¹ Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular, Universidad de Cantabria, ETSIT

Avenida de los Castros s/n, 39005, Santander, Spain

² BCMaterials, Basque Center for Materials, Applications and Nanostructures

UPV/EHU Science Park, Leioa, 48940, Spain

Introducción

Entre las distintas estrategias de utilización de CO₂, la electroreducción de CO₂ (ERCO₂) a productos de valor añadido emerge como una de las más interesantes desde un punto de vista medioambiental y económico [1]. En concreto, la valorización de CO₂ a formiato puede ser considerada la más cercana a un posible escalado a nivel industrial y en los últimos años se han realizado grandes esfuerzos centrados en su desarrollo. Sin embargo, un factor que tiene un menor avance es la fabricación de los electrodos donde se produce la reducción de CO₂. Hasta ahora, los métodos de fabricación han sido rudimentarios y dependientes del factor humano, por tanto, es necesario desarrollar métodos de fabricación automatizados y reproducibles, a los cuales se pueden acoplar tratamientos superficiales que mejoren la actividad del electrodo.

En este contexto, el principal objetivo de esta comunicación es evaluar un tratamiento superficial con plasma sobre electrodos de difusión de gases (GDEs) fabricados por spray pirólisis para llevar a cabo la ERCO₂ a formiato. Los electrodos tratados con plasma son testados en un reactor de tipo filtro-prensa en modo continuo y caracterizados fisicoquímicamente para determinar su espesor, resistencia eléctrica, hidrofiliidad y estructura cristalina.

Metodología, resultados y discusión

La fabricación de los GDEs se realiza con el equipo de spray pirólisis automatizado ND-SP Mini Ultrasonic Spray Coater (Nadetch Innovations). Los GDEs de 10 cm² de área geométrica han sido descritos previamente [2]. Para estudiar el efecto del tratamiento con plasma (Piezo brush[®] PZ3 equipment, Relyon plasma) se aplica este sobre las diferentes

capas del GDE i) tratamiento sobre el soporte Toray, ii) tratamiento sobre el soporte Toray + MPL, y iii) tratamiento sobre las tres capas.

Los electrodos finalmente se evalúan a dos densidades de corriente (90 y 200 mA cm⁻²) en el reactor electroquímico [2]. La duración de los experimentos es de 30 min, recogiendo muestras de salida del catolito cada 10 min. A partir de la concentración obtenida se calculan otras figuras de mérito como son la velocidad de formación y el consumo energético. Se determina el espesor de los electrodos mediante imágenes SEM, y se calcula el ángulo de contacto de la superficie para estudiar el carácter hidrofílico del electrodo antes y después del tratamiento con plasma. La caracterización electroquímica se lleva a cabo a través de espectroscopía de impedancia (3 kHz a 50 Hz), para determinar la resistencia eléctrica de la superficie del GDE.

Los resultados muestran una mejora en el rendimiento de los electrodos cuando se tratan con plasma (Toray + MPL + CL) (Figura 1.c), consiguiendo aumentar la velocidad de formación de formiato de 78 a 8.8 mmol m⁻² s⁻¹, reduciendo el consumo energético de 390 a 338 kWh kmol⁻¹ con respecto al electrodo sin tratamiento con plasma. Estas mejoras se pueden atribuir, en primer lugar, a la caída en la resistencia eléctrica del electrodo cuando se trata con plasma, de 976 a 669 mΩ. Además de esta modificación, se observan cambios fisicoquímicos, como se muestra en la Figura 1.

La hidrofiliidad de la superficie del electrodo se ve mejorada después del tratamiento con plasma, tal y como confirman los ángulos de contacto de la Figura 1.a y 1.b, en donde se aprecia una reducción de aproximadamente 60°. Esta mejora promueve la reacción en tres fases (gas-líquido-sólido) en más sitios activos del catalizador, evitando, además, la inundación de los poros con el electrolito, lo que aumenta la resistencia

a la transferencia de materia [2]. Además, se produce una reducción de aproximadamente el 30 % en el espesor del electrodo al tratar las diferentes capas con plasma. Esto provoca una densificación y aumento de la cohesión del electrodo, mejorando la conductividad del mismo y reduciendo las pérdidas de material catalítico durante la reacción.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero recibido de la Agencia Estatal de Investigación a través de los proyectos PID2020-112845RB-I00, TED2021-129810B-C21, PID2019-104050RA-I00, y PLEC2022-009398, así como la beca de investigación predoctoral PRE2021-097200.

Conclusiones

La aplicación del tratamiento superficial con plasma tras la fabricación automatizada del electrodo permite mejorar sustancialmente el rendimiento del mismo. Esto demuestra la utilidad de este tipo de tratamientos para un mejor funcionamiento de los procesos electrocatalíticos, y su posible aplicación para la mejora y escalado de la ERCO₂ y otros procesos.

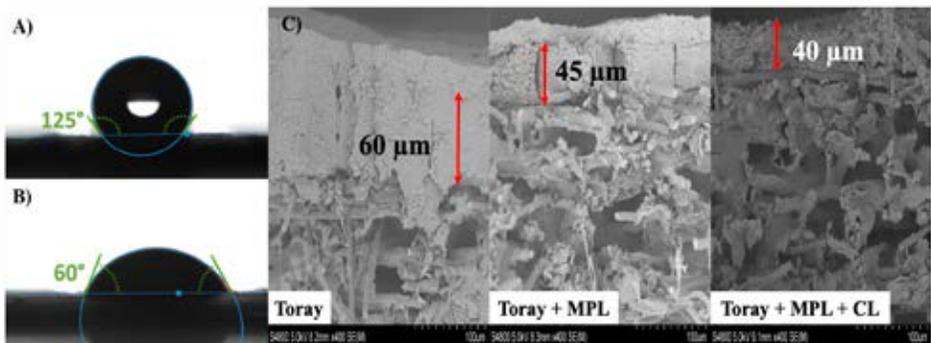


Figura 1. Ángulo de contacto para A) Superficie del GDE sin tratar y B) superficie del GDE tratado con plasma. C) SEM transversal para determinar el espesor de los diferentes electrodos tratados con plasma

Referencias

- [1] Marta Rumayor, Antonio Dominguez-Ramos, Patricio Perez, Angel Irabien, Journal of CO₂ Utilization, 2019, 34, 490-499.
[2] Jose Antonio Abarca, Guillermo Díaz-Sainz, Ivan Merino-García, Garikoitz Beobide, Jonathan Albo, Angel Irabien, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11, 109724.

Doped Hydroxyapatites as Photothermal Catalysts for Efficient CO₂ Conversion to Carbon Monoxide (TRL 3)

Josep Albero¹ | joalsan6@upvnet.upv.es

Yong Peng¹, Horatiu Szalad¹, Pavle Nikacevic², Giulio Gorni³, Sara Goberna¹, Laura Simonelli³, Núria López² and Hermenegilgo García¹

¹Departamento De Química, Instituto Universitario de Tecnología Química (CSIC-UPV) Universitat Politècnica de València.

Camino de Vera s/n, 46022, Valencia, Spain

²Institut Català d'Investigació Química (ICIQ), The Barcelona Institute of Science and Technology (BIST)

Avda. Països Catalans, 16, 43007, Tarragona, Spain.

³ALBA Synchrotron Light Facility

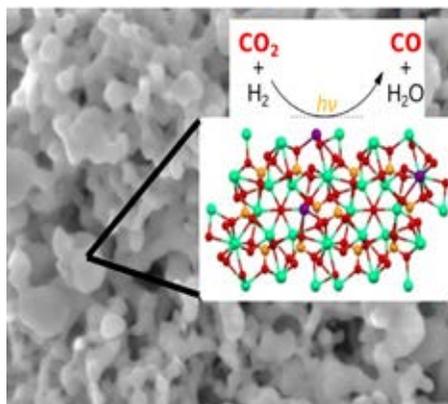
Carrer de la Llum, 2-26, 08290, Cerdanyola del Vallès, Spain.

Introduction

The rational design and in deep understanding of efficient, affordable and stable materials to promote the light-assisted production of fuels and commodity chemicals is very appealing for energy crisis and climate change amelioration.

Results and discussion

We have prepared a series of Co-doped hydroxyapatite (HAP) catalysts with different Co content. The materials structure has been widely investigated by XRD, FT-IR, HR-TEM, XPS, XAS, as well as computational simulations based on Density Functional Theory (DFT) with PBE functional. At low Co loading, there is a partial substitution of Ca cations in the HAP structure, while higher loadings promote the precipitation of small (~ 2 nm) Co nanoparticles on the HAP surface. For the optimal Co content, a constant CO rate of 62 mmol·g⁻¹·h⁻¹ at 1 sun illumination and 400°C, with the material being stable for 90 h. Visible and NIR photons have been determined responsible of the light-assisted activity enhanced. Mechanistic studies based on both experimental and DFT calculations show that H₂ preferentially adsorbs to metallic Co, while CO₂ adsorbs to the HAP surface oxygen. Moreover, both direct photo- and plasmon-driven mechanisms have been demonstrated, depending on the Co doping level.



Conclusions

Co-doped hydroxyapatite has been demonstrated visible light photo-assisted activity of CO₂ hydrogenation to CO. Experimental and computation investigation have confirmed the partial substitution of Ca ions in the hydroxyapatite structure. Mechanistic studies have determined both direct photo- and plasmon-driven catalysis occurs depending on the Co doping level. These materials have been also demonstrated to be very stable under operational conditions

Bioconversión de CO₂ industrial en combustibles sintéticos (TRL 4-5)

Alessandro Carmona | acarmona@fcirce.es

Jaime Guerrero, Alejandro Fresneda, Asier Rueda y Clara Jarauta

FCIRCE – Centro Tecnológico. Avenida de Ranillas Edificio, 3D, Primera Planta, 50018 Zaragoza, España

La industria intensiva en energía (IIE) depende en todo el mundo de la combustión de combustibles fósiles, lo que genera emisiones significativas de CO₂. Un primer enfoque a corto/mediano plazo para hacer frente a las emisiones industriales de CO₂ depende de la implementación de energías renovables (ER) que reemplacen el uso de energías de origen fósil. Un segundo pilar de la descarbonización se basará en conversión industrial de CO₂ en productos de valor añadido como los combustibles sintéticos y sustancias químicas utilizando energía renovable.

Este enfoque es prometedor ya que puede reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y el consumo de combustibles fósiles al proporcionar una fuente alternativa y renovable de combustibles y productos químicos a base de carbono. Sin embargo, el CO₂ para su conversión requiere una inversión energética sustancial, lo que puede hacer que toda la cadena del proceso sea insostenible.

Se necesita una evaluación crítica basada en la comprensión fundamental de los mecanismos de conversión de CO₂. Es posible identificar cuatro rutas generales principales entre las múltiples vías disponibles para la conversión de CO₂ en combustibles². i) El reformado de metano, la reacción de Water-gas-shift, la reacción de Sabatier y la síntesis directa de metanol se destacan por su alto potencial para la implementación a escala industrial como procesos de conversión termo-catalítica. ii) La reducción electrocatalítica de

CO₂ combina la electrólisis del agua con la hidrogenación del CO₂ en una celda electroquímica alimentada con H₂O y CO₂ para producir compuestos líquidos como el ácido fórmico y el metanol. iii) La reducción fotocatalítica de CO₂ se conoce como fotosíntesis artificial. Puede lograr la producción de combustibles y productos químicos de alto valor (como CO, ácido fórmico, metano y metanol).

Nuestra contribución revisa la conversión biológica de CO₂. A diferencia de las vías termoquímicas de valorización, la bioconversión de CO₂ permite posibilidades ilimitadas. Diversos microorganismos producen múltiples combustibles directamente a partir de CO₂ o pueden diseñarse sintéticamente para producir moléculas específicas. El uso de algas permite capturar CO₂ de manera eficiente en forma de biomasa que posteriormente se puede usar para producir biometano. Un requisito previo para la mayoría de las tecnologías mencionadas en la presente contribución es la disponibilidad de H₂ verde que permitirá que dichas tecnologías produzcan combustibles sintéticos a partir del CO₂ industrial.

Agradecimientos

Este proyecto ha recibido financiación del programa de investigación e innovación Horizonte Europa de la Unión Europea en virtud del acuerdo de subvención N.952936 – Proyecto RE4Industry.

Referencias

- [1] Carmona-Martínez, Alessandro A., et al. "Renewable Power and Heat for the Decarbonisation of Energy-Intensive Industries." *Processes* 11.1 (2023): 18.
- [2] Simakov, David SA. *Renewable synthetic fuels and chemicals from carbon dioxide: fundamentals, catalysis, design considerations and technological challenges*. Springer, 2017.

Desarrollo de procesos para la utilización de CO₂ por vía electroquímica para la obtención de formiato con alta eficiencia (TRL 3-4)

Guillermo Díaz-Sainz | diazsg@unican.es
Manuel Álvarez Guerra, Ángel Irabien

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

Introducción

La electroreducción de CO₂ a ácido fórmico (HCOOH) o formiato (HCOO⁻) representa en la actualidad una de las opciones tecnológicas más interesantes como vía para reducir las emisiones de CO₂, y al mismo tiempo, aprovechar los excedentes energéticos en forma de productos químicos de alto valor añadido. En este contexto, el grupo de investigación "Desarrollo de Procesos Químicos y Control de Contaminantes" (DePRO), liderado por el Prof. Ángel Irabien, del Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria, lleva más de una década trabajando en el desarrollo de procesos de conversión electroquímica de CO₂ a HCOOH/HCOO⁻ empleando catalizadores de distinta naturaleza en diferentes configuraciones de electrodos. Por ello, esta comunicación tiene como objetivo presentar un análisis comparativo y riguroso de los diferentes resultados experimentales obtenidos en nuestros laboratorios (mismas condiciones de operación y misma reacción anódica) utilizando catalizadores de distinta naturaleza basados en Pb [1], Sn [2-6], SnO₂ [7] y Bi [8-10] en diferentes configuraciones de electrodos: placa plana (PP) [1-2], electrodo particulado (EP) [3-4], Electrodo de Difusión de Gases (GDE, Gas Diffusion Electrode) [5,7-8], electrodo de membrana recubierto de catalizador (CCME, Catalyst Coated Membrane Electrode) [6,9] y ensamblaje de membrana-electrodo (MEA, Membrane Electrode Assembly) [10] para la conversión electroquímica de CO₂ a formiato en un reactor electroquímico de tipo filtro prensa en modo continuo.

Resultados y discusión

La tabla 1 resume los principales resultados obtenidos en el grupo DePRO empleando catalizadores de distinta naturaleza para la valorización electroquímica de CO₂ a HCOO⁻. Los resultados se expresan en términos de velocidad de producción (mmol·m⁻²·s⁻¹), Eficiencia Faradaica hacia el

HCOO⁻ (%), concentración de HCOO⁻ (g·L⁻¹) y densidad de corriente (mA·cm⁻²). Es importante destacar que los mejores resultados obtenidos hasta el momento en el grupo de investigación han sido empleando nanoparticulas de Bi en la configuración MEA [10], que han permitido alcanzar concentraciones de HCOO⁻ de hasta 337 g·L⁻¹ y Eficiencias Faradaicas hacia este producto próximas al 90 %, pero trabajando a pequeños valores de densidad de corriente (45 mA·cm⁻²). Sin embargo, usar nanoparticulas de SnO₂ en la configuración GDE permitió alcanzar concentraciones de HCOO⁻ de 27 g·L⁻¹ a densidades de corriente de hasta 300 mA·cm⁻².

Agradecimientos

Los autores agradecen plenamente el apoyo económico recibido de la Agencia Estatal de Investigación (AEI) a través de los proyectos PID2019-108136RB-C31, PID2020-112845RB-I00, TED2021-129810B-C21 y PLEC2022-009398.

Conclusiones

Los estudios realizados en el grupo de investigación DePRO de la UC suponen un gran avance en el desarrollo de procesos de electrorreducción de CO₂ a HCOO⁻ en modo continuo para acercarse a una futura implementación a escala industrial. Sin embargo, son necesarios todavía esfuerzos adicionales para mejorar los resultados, así como abordar otros aspectos, como la estabilidad de los electrodos, que es actualmente uno de los elementos críticos en esta tecnología, junto con la búsqueda de reacciones de interés en el compartimento anódico del reactor electroquímico.

Cifras de merito	PP Pb	PP Sn	EP Sn (150 μm)	EP Sn (150 nm)	GDE Sn (15 nm)	CCME Sn (15 nm)	GDE SnO ₂ (2 nm)	GDE Bi (10 nm)	CCME Bi (10 nm)	MEA Bi (10 nm)
	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]	[10]
Velocidad de producción (mmol·m ⁻² ·s ⁻¹)	0.45	0.44	1.4	3.2	4.8	1.1	7.0	4.6	1.2	2.0
Eficiencia Faradaica (%)	40	70	70	70	45	49	45	45	54	89
Concentración de HCOO ⁻ (g·L ⁻¹)	0.05	0.14	1.35	1.5	16.9	19.2	27	25.9	25.9	337
Densidad de corriente (mA·cm ⁻²)	22	12	1.40	90	200	45	300	200	45	45

Tabla 1. Resumen de los resultados obtenidos en la valorización electroquímica de CO₂ a HCOO⁻ en el grupo DePRO

Referencias

- [1] Manuel Alvarez-Guerra, Sheila Quintanilla, Angel Irabien, Chemical Engineering Journal, 2012, 207-208, 278-284.
- [2] Manuel Alvarez-Guerra, Andres del Castillo, Angel Irabien, Chemical Engineering Research and Design, 2014, 92 (4), 692-701.
- [3] Andres del Castillo, Manuel Alvarez-Guerra, Angel Irabien, AIChE Journal, 2014, 60 (10), 3557-3564.
- [4] Andres del Castillo, Manuel Alvarez-Guerra, Jose Solla-Gullón, Alfonso Sáez, Vicente Montiel, Angel Irabien, Applied Energy, 2015, 157, 165-173.
- [5] Andres del Castillo, Manuel Alvarez-Guerra, Jose Solla-Gullón, Alfonso Sáez, Vicente Montiel, Angel Irabien, Journal of CO₂ Utilization, 2017, 18, 222-228.
- [6] Guillermo Díaz Sainz, Manuel Alvarez-Guerra, Jose Solla-Gullón, Leticia García-Cruz, Vicente Montiel, Angel Irabien, Catalysis Today, 2020, 346, 58-64.
- [7] Ivan Merino-García, Lionel Tinat, Jonathan Albo, Manuel Alvarez-Guerra, Angel Irabien, Olivier Durupthy, Vincent Vivier, Carlos M. Sánchez-Sánchez, Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 297, 120447.
- [8] Guillermo Díaz Sainz, Manuel Alvarez-Guerra, Jose Solla-Gullón, Leticia García-Cruz, Vicente Montiel, Angel Irabien, Journal of CO₂ Utilization, 2019, 34, 12-19.
- [9] Guillermo Díaz Sainz, Manuel Alvarez-Guerra, Jose Solla-Gullón, Leticia García-Cruz, Vicente Montiel, Angel Irabien, AIChE Journal, 2020, 66 (9), e16299.
- [10] Guillermo Díaz Sainz, Manuel Alvarez-Guerra, Beatriz Ávila-Bolívar, Jose Solla-Gullón, Vicente Montiel, Angel Irabien, Chemical Engineering Journal, 2021, 405, 126965.

Artificial PHOTOSynthesis to produce FUELS and chemicals: hybrid systems with microorganisms for improved light harvesting and CO₂ reduction. Proyecto Photo2Fuel (TRL 3-4)

Estefanía Estalayo | estefania.estalayo@tecnalia.com

Laura Sánchez-Cupido

Fundación Tecnalia Research & innovation. Basque Research and Technology Alliance (BRTA). Paseo Mikeletegi 2, San Sebastián, España

Introducción

En los últimos siglos la población mundial ha sufrido un crecimiento sin precedentes llegando a alcanzar una población de casi 8 billones de personas en la actualidad [1]. Esto, a su vez, ha resultado en un gran incremento del consumo global de energía superando los 14.000 MToe en 2021 [2]. Actualmente, la mayor parte de la energía consumida proviene de los combustibles fósiles llevando, por un lado, al agotamiento de este recurso y, por otro lado, a la emisión de gases contaminantes como el CO₂. Estos problemas hacen inminente la necesidad de encontrar fuentes de energía alternativas, así como estrategias para reducir o valorizar los gases generados [1]. Un ejemplo muy interesante sería la utilización del CO₂ para la obtención de productos químicos de alto valor o fuentes alternativas de energía. Este es precisamente el objetivo del proyecto europeo Photo2Fuel [3], un proyecto en el que colaboran 8 instituciones de 6 países y cuyo objetivo principal es la eliminación de CO₂ para su transformación en productos químicos de valor como el ácido acético y el metano mediante un proceso de fotosíntesis artificial.

Resultados y discusión

El proyecto Photo2Fuel (G.A. 101069357) comenzó en septiembre de 2022 y tiene una duración de 3 años. El proyecto está centrado en el desarrollo de una tecnología innovadora que convierte CO₂ en combustibles y productos químicos útiles por medio de microorganismos no fotosintéticos y materiales orgánicos, utilizando solo la luz solar como fuente de energía. Esta tecnología se basa en el concepto de fotosíntesis artificial utilizando un sistema híbrido de microorganismos no fotosintéticos y fotosensibilizadores orgánicos para producir ácido acético y metano, empleando las cepas *Moorella thermoacetica* (bacteria) y *Methanosarcina barkeri* (archaea), respectivamente [4]. Además de este proceso, dentro del proyecto también se están investigando tecnologías para

una separación eficiente del ácido acético producido, como las resinas de intercambio iónico, la extracción líquido-líquido mediante líquidos iónicos y la electrodiálisis.

Tras la optimización y caracterización del proceso de producción de metano y ácido acético, el micro-reactor híbrido no fotosintético con sistema fotosensibilizador orgánico se colocará en un foto-micro reactor autosuficiente que funciona exclusivamente con luz solar. Además, se examinará la sostenibilidad de las tecnologías desarrolladas incluyendo aspectos medioambientales, económicos y sociales. Por último, se analizarán el mercado, las barreras y partes interesadas clave desde la perspectiva del usuario final, con el objetivo de avanzar en el TRL-4 de la tecnología después de la finalización del proyecto y, por lo tanto, apoyar activamente la transición a una Europa climáticamente neutra para 2050. La Figura 1 muestra un resumen de las tecnologías y actividades realizadas en el proyecto, así como los socios participantes en el mismo.

Conclusiones

En el congreso Aportando Valor al CO₂ se presentarán los objetivos y actividades del proyecto Photo2Fuel, así como los resultados de Tecnalia en la separación del ácido acético producido en el proceso de fotosíntesis artificial mediante extracción líquido-líquido empleando líquidos iónicos. Los resultados obtenidos hasta el momento han demostrado que es posible extraer ácido acético de disoluciones modelo similares a las reales con un rendimiento superior al 80 % con varios líquidos iónicos de tipo fonio y amonio. Se presentará el efecto de la química del líquido iónico y otros parámetros como el pH en el rendimiento de extracción de ácido acético.



Figura 1. Resumen gráfico de la tecnología Photo2Fuel

Referencias

- [1] Pablo-Romero, P. *et al.*, A Global Assessment: Can Renewable Energy Replace Fossil Fuels by 2050? *Sustain.* 2022, Vol. 14, Page 4792-4814, 4792 (2022).
- [2] <https://datos.enerdata.net/energia-total/datos-consumo-internacional.html>
- [3] <https://www.photo2fuel.eu/about-photo2fuel>
- [4] Gai, P. *et al.*, Solar-Powered Organic Semiconductor-Bacteria Biohybrids for CO₂ Reduction into Acetic Acid. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1-7 (2020). doi:10.1002/anie.202001047

Acoplamiento de la valorización electroquímica de CO₂ a formiato con la oxidación de glicerol en modo continuo (TRL 3-4)

Kevin Fernández Caso¹ | fernandezk@unican.es

Ailen Peña-Rodríguez², Jose Solla-Gullón², Vicente Montiel², Guillermo Díaz-Sainz¹, Manuel Álvarez-Guerra¹ y Angel Irabien¹

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

² Instituto de Electroquímica, Universidad de Alicante. Apdo. 99, E-03080 Alicante, España.

Introducción

La conversión electroquímica de CO₂ utilizando fuentes de energías renovables aparece como una alternativa interesante para obtener productos de alto valor añadido. El ácido fórmico (HCOOH) o el formiato (HCOO⁻), dependiendo del pH, son productos interesantes porque pueden emplearse como materia prima en diferentes industrias, así como en prometedoras aplicaciones, tales como alternativa para el almacenamiento químico de hidrógeno en productos líquidos, o como reactivo en pilas de combustible. La reacción de electroreducción del CO₂ a HCOOH o HCOO⁻ en el cátodo se ha estudiado, en general, considerando la reacción de evolución de oxígeno en el ánodo (OER, por sus siglas en inglés), la cual presenta un gran rendimiento, pero consume una gran parte de la energía suministrada al reactor electroquímico generando producto de bajo valor añadido como el oxígeno. En este sentido, el acoplamiento de una reacción de oxidación más relevante surge como una excelente oportunidad de mejora. La reacción de electrooxidación del glicerol (GOR, por sus siglas en inglés), que es un importante subproducto en la producción de biodiesel, es particularmente atractiva, ya que puede permitir la producción de productos de alto valor añadido en el ánodo [1]. En este contexto, la presente comunicación se centra en el estudio del efecto de acoplar la GOR al proceso de conversión de CO₂ a HCOO⁻ en modo continuo [2], comparando los resultados obtenidos en trabajos anteriores del grupo de investigación DePRO de la Universidad de Cantabria, que emplearon un ánodo comercial para llevar a cabo la OER en el ánodo [3].

Resultados y discusión

Se ha empleado un sistema experimental diseñado específicamente para este propósito, empleando como elemento central un reactor de tipo filtro prensa para operación en

continuo. Los experimentos se realizaron en condiciones galvanostáticas, suministrando una densidad de corriente fija al reactor electroquímico. Tanto el catolito (0.5 M KCl + 0.45 M KHCO₃) como el anolito (1.0 M KOH + 1.0 M glicerol) se introdujeron mediante dos bombas peristálticas; y al mismo tiempo, se ha introducido una alimentación un caudal de CO₂ constante de 200 mL·min⁻¹ al reactor.

El reactor de tipo filtro-prensa está compuesto por una serie de componentes apilados, juntas, espaciadores y distribuidores de flujo, entre otros. El cátodo (Figura 1) se fabrica mediante la deposición por aerografía de la capa catalítica de bismuto sobre un soporte carbonoso, conformando el denominado Electrodo de Difusión de Gases (GDE, por sus siglas en inglés). Además, como elemento separador de los compartimentos se ha empleado una membrana comercial de intercambio catiónica (Nafion 117), evitando así la oxidación del HCOO⁻ sobre la superficie anódica. Como ánodo se ha usado un electrodo particulado de platino, preparado siguiendo la misma metodología que en el cátodo.

Como puede observarse en la Tabla 1, con la GOR las cifras de mérito en términos de producción de HCOO⁻ en el cátodo fueron similares a las obtenidas en el mismo sistema experimental con la OER. En este sentido, se alcanzaron Eficiencias Faradaicas hacia el HCOO⁻ de hasta el 79 % a densidades de corriente y caudales de catolito por unidad de área geométrica de cátodo de 45 mA·cm⁻² y 0.57 mL·min⁻¹·cm⁻², respectivamente. Además, estos valores de Eficiencia se incrementaron hasta el 85 % a mayores densidades de corriente y caudales de catolito por área geométrica de cátodo de 0.15 mL·min⁻¹·cm⁻². Sin embargo, los potenciales anódicos registrados fueron superiores a los obtenidos con la OER, incrementando de esta forma los voltajes absolutos de celda y, por tanto, los correspondientes consumos energéticos. Esto puede verse claramente cuando se trabaja a densidades de corriente

de 90 mA·cm⁻² y caudales de catolito de 0.15 mL·min⁻¹·cm⁻² donde se obtienen consumos energéticos de hasta 283 kWh·kmol⁻¹ con la GOR frente a los 186 kWh·kmol⁻¹ registrados con la OER, lo que supone un incremento de hasta un 52%. No obstante, la principal ventaja de la GOR radica en la obtención de productos como la dihidroxiacetona en el ánodo, obteniendo productos de alto valor añadido en ambos compartimentos de la celda.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Agencia Estatal de Investigación (AEI) a través de los proyectos PID2019-108136RB-C31 y PID2019-108136RB-C32.

Conclusiones

Se ha estudiado el efecto de acoplar la GOR a la reducción electroquímica de CO₂ a HCOO⁻, observándose que las producciones de HCOO⁻ y las cifras de mérito obtenidas en el cátodo se han mantenido similares con respecto a las obtenidas en trabajos previos llevando a cabo la OER en el ánodo. Sin embargo, los consumos energéticos registrados fueron superiores a los obtenidos previamente. En este sentido, futuros esfuerzos deben centrarse en reducir los potenciales anódicos mediante la implementación de otro tipo de ánodos con diferentes sustratos y materiales catalíticos, así como mediante el diseño de configuraciones de electrodo innovadoras.

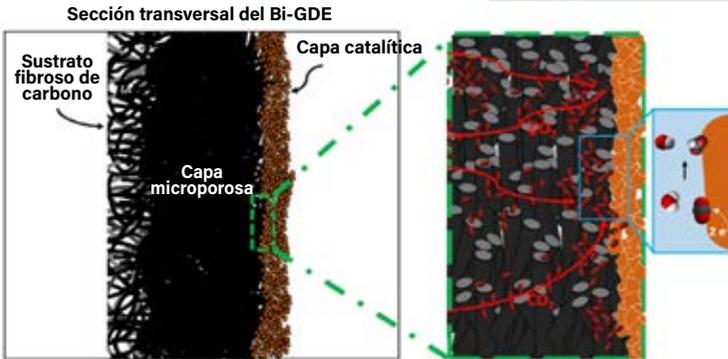


Figura 1. Ilustración esquemática de la sección transversal del GDE donde tiene lugar la reducción de CO₂ a HCOO⁻

Tabla 1. Comparación del rendimiento de la electroreducción continua de CO₂ a HCOO⁻ empleando el ánodo de platino para la GOR [2] y usando un ánodo comercial para la OER [3] con el mismo sistema experimental y similares condiciones de operación

Tipo de reacción	Caudal catolito por unidad de área geométrica (mL·min ⁻¹ ·cm ⁻²)	Densidad de corriente (mA·cm ⁻²)	Voltaje de celda absoluto (V)	Potencial anódico (V)	[HCOO ⁻] (g·L ⁻¹)	Eficiencia Faradaica hacia HCOO ⁻ (%)	Consumo energético (kWh·kmol ⁻¹)
GOR	0.57	45	3.46	2.47	0.9	79	233
OER			3.00	1.96			
GOR	0.15	90	4.51	3.26	7.2	85	283
OER			3.10	1.80			

Referencias

- [1] S. Verma, S. Lu and P. J. A. Kenis, *Nat. Energy*, 2019, 4, 466–474.
- [2] K. Fernández-Caso, A. Peña-Rodríguez, *et al.*, *J. CO₂ Util.*, 2023, 7, 102431.
- [3] G. Díaz-Sainz, M. Álvarez-Guerra, *et al.*, *J. CO₂ Util.*, 2019, 34, 12–19.

Metanación biológica del CO₂. Proyecto Biometanogénesis (TRL 4)

Laura García | lgarcia@cener.com
Vicente Lopez

Centro Nacional de Energías Renovables - CENER. Ciudad de la Innovación 7, Sarriguren, (Navarra), España.

Introducción

La idea general de este proyecto toma como referencia las innovadoras tecnologías de utilización de energía libre de carbono, CCU y Power to X con el objetivo de reducir las emisiones de dióxido de carbono antropogénicas y generar biocombustibles de interés.

Uno de los biocombustibles al que se le ha prestado mucha atención en la actualidad es el **biometano**, ya que puede reemplazar al gas natural dentro de sus redes de suministro, además de poder utilizarse como combustible vehicular. Teniendo en cuenta que el gas natural es el único combustible fósil, cuya participación en el mercado energético sigue aumentando, la producción de biometano se ve aún más atractiva. El biometano es considerado como un carrier energético que presenta una gran ventaja sobre el gas natural, ya que el CO₂ contenido en el gas natural no forma parte del biometano (y por tanto no disminuye su poder calorífico), compuesto prácticamente en su totalidad por metano renovable. [1,2]

El proyecto Biometanogénesis, tiene como objetivo desarrollar una tecnología basada en la actividad fermentativa de microorganismos que son capaces de transformar corrientes de gas CO₂ o biogás de baja calidad, que en combinación con H₂ renovable (generado por electrólisis en fases de superproducción eléctrica) da lugar a biometano renovable vertible a red o utilizable como combustible vehicular sustituyendo al gas natural fósil. Además la tecnología desarrollada en este proyecto también puede ser aplicable para la valorización de otros sustratos como pueden ser gases residuales procedentes de la industria y con alto porcentaje de CO₂ (ej.: industria cementera, petroquímica, etc.), contribuyendo así al proceso de descarbonización.

El alcance de este proyecto incluye:

- Desarrollo mediante evolución adaptativa, de microorganismos adaptados al gas sustrato (H₂/CO₂) que sean capaces de generar metano como producto principal.
- Diseño y construcción de un biorreactor avanzado a presión con diseño propio, que mejore el proceso de metanación biológica de gases, mejorando su disponibilidad para los microorganismos (principal cuello de botella).

Resultados y discusión

La técnica de evolución adaptativa, dirige el cultivo hacia el desarrollo de una población microbiana metanógena, adaptada a los gases sustrato (H₂/CO₂) obteniéndose biocatalizadores más densos y activos, reduciéndose a su vez los tiempos de cultivo. La aplicación de esta técnica ha permitido obtener rendimientos un 20% superiores a la cepa wild type, obteniéndose rendimientos a metano, en torno al 75% en modo batch.

Además se ha definido el protocolo de manejo y escalado para la obtención de un tren de inóculos, con un volumen suficiente para inocular el biorreactor avanzado de laboratorio, diseñado y construido por CENER. Dicho prototipo se encuentra actualmente en fase de validación, a la vez que se construye el biorreactor avanzado piloto (diseño también, propiedad de CENER).

Conclusiones

Es posible desarrollar microorganismos adaptados al consumo específico de H₂/CO₂, obteniéndose resultados prometedores en cuanto a la producción de CH₄ se refiere (75% en batch), aplicando la técnica de evolución adaptativa.

Además, CENER ha conseguido diseñar y construir un biorreactor avanzado de laboratorio que maximiza la solubilidad de los gases sustrato, aumentando así la disponibilidad del mismo, conllevando un aumento de los rendimientos del proceso de metanación biológica.

Gracias a la experiencia adquirida en el diseño y construcción del biorreactor avanzado de laboratorio, CENER ha sido capaz de diseñar (y construir) un biorreactor mejorado a escala piloto.



Figura 1. Biocatalizador activo obtenido mediante evolución adaptativa

Referencias

- [1] D. Diaz, F. M. Quantifying the economic risks of climate change. Nat. Clim. Chang. 7, 774 (2017).
- [2] Mauna Loa Observatory (2020). <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/graph.html> (accessed July 2020).

POLITE: Desarrollo de prototipos para POver-to-Liquid TEchnologies (TRL 3-4)

Andrés A. García Blanco¹ | agarcia@irec.cat

J. Guilera^{1,2}, M.A. Lwazzani¹, M. Biset-Peiró¹, Sebastián Murcia-López¹

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

² Facultat de Química. Universitat de Barcelona. Martí i Franquès, 1, Barcelona 08028, España

Introducción

La producción de combustibles sintéticos a partir CO₂ e hidrógeno verde (*e-fuels*) empleando la reducción electroquímica de CO₂ a baja temperatura (CO₂RR) es una tecnología que se espera tenga un rol importante en la descarbonización del sistema energético, incrementando su sostenibilidad en el marco de una economía circular. Sin embargo, este tipo de tecnología aún presenta desafíos científicos y tecnológicos a resolver previos a su introducción al mercado. Actualmente, la reducción electroquímica de CO₂ a baja temperatura se encuentra en bajos niveles de TRL y aún son escasos los reportes de sistemas con las densidades de corrientes y la durabilidad de celda requeridas para su comercialización [1,2]. La conversión del CO₂ en combustibles líquidos se puede realizar en procesos de una etapa (por ejemplo, CO₂RR a metanol o etanol) o en dos etapas, de forma similar a los procesos de RWGS

acoplados a síntesis de Fischer-Tropsch [3]. El proyecto POLITE busca desarrollar a escala banco dos prototipos para el proceso de CO₂RR a *e-fuels* en dos etapas: i). conversión electroquímica a baja temperatura del CO₂ en CO y ii). conversión de la corriente de *syngas* + CO₂ sin reaccionar en hidrocarburos mediante síntesis de Fischer-Tropsch, como se muestra en la Figura 1. Para ello, se desarrollará un prototipo de electrolizador en stack a escala laboratorio para la conversión electroquímica de CO₂ a *syngas*, capaz de alcanzar elevados valores de conversión de CO₂ (>50%), con elevadas eficiencias faradaicas a *syngas* (> 90%) y densidades de corriente mayores a 100 mA/cm². El otro prototipo a desarrollar es un reactor para síntesis de Fischer-Tropsch a escala laboratorio. Los dos prototipos serán probados en condiciones de laboratorio, de manera que se pueda estudiar su futura integración en un proceso combinado de dos etapas para la conversión electroquímica del CO₂ en combustibles líquidos.

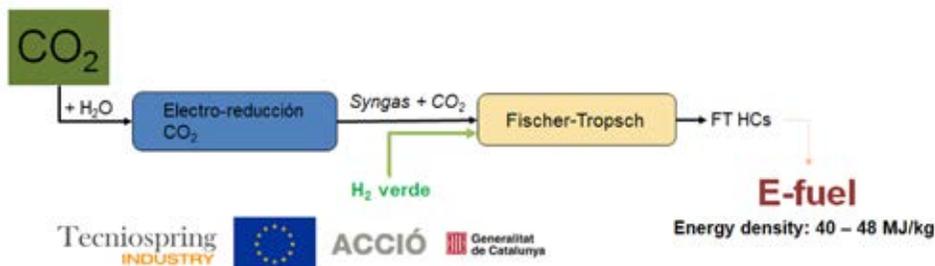


Figura 1. Diagrama del proceso de conversión del CO₂ a *e-fuels* en dos etapas

Resultados y discusión

Los estudios del proyecto POLITE se enfocarán en el desarrollo de actividades para cada prototipo, teniendo en cuenta las siguientes consideraciones:

Stack para la conversión electroquímica de CO₂ a CO:

Se desarrollarán estudios de optimización de catalizador, formulación de tinta, membrana y electrodos empleando una celda de laboratorio de 4,5 cm². Se analizará el efecto del escalado (aumento del área de electrodos) en los parámetros electroquímicos de los electrodos estudiados.

Se diseñará y construirá un stack de varias celdas (2-5) y se analizará el comportamiento del mismo en la conversión electroquímica de CO₂. Se analizarán factores como: conversión de CO₂ a diferentes flujos de gas de entrada y corrientes. Parte de los desarrollos se realizarán en colaboración con una empresa privada (Hysytech S.r.l., Turín, Italia).

Reactor a escala banco para la Síntesis de Fischer-Tropsch:

Se diseñará y construirá un reactor y sistema de reacción para la obtención de combustibles sintéticos mediante la reacción de Fischer-Tropsch a escala banco (> 10 g de catalizador). De forma paralela, se estudiará en un reactor de escala laboratorio, la reacción de Fischer-Tropsch con presencia de CO₂ en la mezcla de gases. Se buscará optimizar tanto el catalizador, como las condiciones de operación en mezclas de syngas/CO₂ con el fin de plantear una ventana de trabajo para los dos prototipos trabajando en conjunto. El diseño y construcción del reactor se realizará en conjunto con una empresa privada (MMM Group, Molins de Rei, Barcelona, España).

Finalmente, se diseñará una hoja de ruta para la integración de los dos prototipos en una tecnología conjunta y un análisis técnico-económico de la misma.

Conclusiones

El proyecto POLITE tiene como objetivos el desarrollo de dos prototipos a escala laboratorio, para el futuro desarrollo de una tecnología de conversión de CO₂ a e-fuels en un proceso de dos etapas. Para ello, se diseñarán, fabricarán y validarán tanto las celdas electroquímicas como un reactor de lecho fijo a escala banco. Finalmente, se espera diseñar una hoja de ruta para la futura integración de las dos tecnologías.

Agradecimientos

This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under Marie Skłodowska-Curie grant agreement No. 801342 (Tecniospring INDUSTRY) and the Government of Catalonia's Agency for Business Competitiveness (ACCIÓ).

Referencias

- [1] M. Kannangara, J. Shadbahr, M. Vasudev, J. Yang, L. Zhang, F. Bensebaa, E. Lees, G. Simpson, C. Berlinguette, J. Cai, E. Nishikawa, S. McCoy, H. MacLean, J. Bergerson, *Appl. Energ.*, 2022, 325, 119897.
- [2] R. Küngas, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, 167, 044508.
- [3] E. Billing *et al.*, (2019) *J. CO2 Util.* 30 130-141

Power to Metanol basado en Electrosíntesis Microbiana (MES). Proyecto e-bioMeOH (TRL 3-4)

Raquel Garde | rgarde@cener.com
Diego Orol, John A. Villamil, Vicente Lopez

Centro Nacional de Energías Renovables - CENER. Ciudad de la Innovación 7, Sarriguren, (Navarra), España

Introducción

El metanol considerado como un commodity químico estratégico, es uno de los productos más versátiles que existen en el mercado. Por un lado es uno de los cuatro compuestos químicos críticos (junto con el etileno, propileno y amoníaco) utilizados para producir todos los demás productos químicos (ej: formaldehído, ácido acético, plásticos). Por otro lado, constituye un sistema de almacenamiento de energía o vector de hidrógeno y que puede utilizarse como combustible para vehículos, barcos, calderas industriales, etc.

En la actualidad, el metanol se produce casi exclusivamente a partir de combustibles fósiles, gas natural o carbón, con emisiones anuales en torno a 0,3 Gt CO₂, o el 10% del total de emisiones de la industria química y petroquímica. Sin embargo también se puede obtener partir de otras materias primas como la biomasa, biogás, flujos de residuos y CO₂ (por ejemplo, capturado de gases de combustión o en captura directa del aire).

El proyecto e-BioMeOH tiene como objetivo demostrar la viabilidad de la **producción de e-biometanol (e-bio-MeOH) mediante la tecnología de Electrosíntesis Microbiana (MES, también denominada electro-fermentación, EF) a partir de CO₂ de diferentes fuentes y energías renovables (electricidad de origen renovable)**. Con esta nueva tecnología se pretende **mejorar los procesos de producción de electro-biocombustibles¹ avanzados** teniendo en cuenta que éstos son en sí mismos un sistema de almacenamiento químico de energía, mediante la combinación de procesos biológicos (fermentación) con electroquímicos todo ello englobado en el concepto Power to X (P2X).

Resultados y discusión

Debido a la estabilidad termodinámica del CO₂, es necesario suministrar energía externa para llevar a cabo su activación y las posteriores reacciones de conversión hasta metanol. La energía necesaria para el proceso de escisión de los enlaces puede reducirse mediante la utilización de catalizadores metálicos y es así como se realiza en los procesos convencionales de síntesis. No obstante, es posible sustituir estos costosos catalizadores por **biocatalizadores** (microorganismos) que no sólo son más competitivos económicamente, no requieren un mantenimiento regular, sino que, además, son más sostenibles ya que no requieren de tratamientos químicos de regeneración contaminantes.

En la primera fase del proyecto se ha realizado un estudio de los microorganismos más adecuados para la síntesis de metanol a partir de CO₂ y se han seleccionado cinco cepas puras de microorganismos metanótrofos y a partir de un fango, se ha extraído un cultivo mixto enriquecido en bacterias metanótrofas. Se está trabajando en la optimización del cultivo y en la definición del tren de inóculos así como en la caracterización de su electroactividad.

Los principales retos de estos procesos son: i) la **baja productividad** del proceso y la **concentración** de MeOH debido a la baja actividad catalítica de los microorganismos; ii) la **baja solubilidad de los gases** sustratos (CH₄, CO₂, H₂ y O₂); iii) la **toxicidad** del metanol para los microorganismos. Por esta razón, un objetivo fundamental del proyecto en el que se está trabajando y cuyos resultados se presentarán en un poster en las jornadas "Aportando valor al CO₂", es el diseño de un electro-biorreactor basado en la configuración convencional de fermentadores pero abordando

¹ Los electrocombustibles son una clase emergente de combustibles sintéticos neutros en carbono que se fabrican almacenando la energía eléctrica de fuentes renovables en los enlaces químicos de combustibles líquidos o gaseosos

el problema de la transferencia de materia en procesos bifásicos gas-líquido con dos mejoras adicionales:

- Incorporación de electrodos para aprovechar los beneficios de la electroquímica para mejorar el rendimiento y la selectividad del catalizador biológico en los procesos fermentativos.
- Introducción de sistemas de separación del metanol producido para desplazar los equilibrios y simplificar su recuperación en continuo (membranas) reduciendo o eliminando además, el problema de toxicidad.

Conclusiones

En este estudio se ha apostado por el Power to metanol ya que, el mercado actual se centra principalmente en el sector químico, pero en el corto medio plazo se puede extender a todas las aplicaciones energéticas como combustible o sistema de almacenamiento de energía. Además, el almacenamiento y transporte de MeOH a largas distancias es más sencillo y seguro que el H₂ y la infraestructura está disponible ya que existe un mercado de MeOH perfectamente establecido.

Por otra parte, la tecnología MES es adecuada para aplicaciones distribuidas y/o locales que evitan el transporte a larga distancia y la producción de metanol se produce en una sola etapa frente al Power to X convencional (Electrolisis + síntesis de MeOH) reduciendo los CAPEX y OPEX del proceso.



Figura 1. 3 lotes: T: 25 °C, 180 rpm, Vt=120 mL, Fuente de C: ~20% CH₄ (~80% aire), Medio mineral: macro y micronutrientes [1] (izda.); cultivo mixto enriquecido (dcha.)

Referencias

- [1] Khadka, A.; Parajuli, A.; Dangol, S.; Thapa, B.; Sapkota, L.; Carmona-Martínez, A.A.; Ghimire, A. Effect of the Substrate to Inoculum Ratios on the Kinetics of Biogas Production during the Mesophilic Anaerobic Digestion of Food Waste. *Energies* 2022, 15, 834. <https://doi.org/10.3390/en15030834>

Modelado y simulación de un reactor catalítico de lecho fijo para la hidrogenación de CO₂ a Gas Natural Sintético (CH₄) (TRL 3-4)

Elena Gómez-Bravo | benat.pereda@ehu.es

José Antonio González-Marcos, Juan Ramón González-Velasco, Beñat Pereda-Ayo

Universidad del País Vasco, UPV/EHU, Facultad de Ciencia y Tecnología, Departamento de Ingeniería Química. Barrio Sarriena s/n, 48940, Leioa, Bizkaia, España

Introducción

La tecnología Power to CH₄ (PtM) ofrece la posibilidad de almacenar el excedente de electricidad renovable en forma de un vector energético [1]. En periodos de alta producción de energía renovable, se utiliza la electricidad excedentaria para producir hidrógeno a partir de la electrolisis del agua. A continuación, el H₂ se hace reaccionar catalíticamente con CO₂ de origen renovable para formar Gas Natural Sintético (GNS) o CH₄ a través de la reacción de Sabatier: $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. La tecnología PtM puede jugar un papel importante en el futuro sistema energético, proporcionando un búfer de almacenamiento de energía que fortalece el sistema energético, posibilitando satisfacer la demanda de energía en periodos de baja disponibilidad de energía renovable. La tecnología PtM se puede enmarcar dentro de las estrategias de captura y utilización de CO₂ (Carbon Capture and Utilization, CCU). Más concretamente, si el CO₂ se captura de una corriente de combustión producida a partir de biomasa, se puede enmarcar en las tecnologías de Bio-Energía acopladas a captura y utilización de CO₂ (Bio-Energy with Carbon Capture and Utilization, BECCU) [2]. De esta forma, la utilización del GNS como vector energético se aproxima a un ciclo neutro de carbono.

El diseño del reactor desempeña un papel fundamental en la tecnología PtM [3]. La hidrogenación de CO₂ a metano es una reacción altamente exotérmica ($\Delta H = -165$ kJ/mol) y, por tanto, la conversión de equilibrio se encuentra limitada a altas temperaturas. Un desafío práctico en el diseño del reactor es eliminar el calor generado por la reacción y realizar un buen control de la temperatura, evitando la generación de puntos calientes. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es desarrollar un modelo matemático capaz de describir con detalle los procesos físico-químicos que ocurren en un reactor de metanación de CO₂. En concreto, se determinarán los perfiles longitudinales de conversión y temperatura, considerando los procesos de transferencia de materia y energía entre la fase gaseosa y el catalizador.

Resultados y discusión

Se ha desarrollado un modelo heterogéneo 1D con transporte de materia y energía en la dirección axial del reactor. Los balances de materia y energía en la fase gas y en la fase sólida se describen a partir de ecuaciones diferenciales de segundo orden cuyos valores de contorno están referidos a diferentes posiciones de la variable independiente, lo que constituye un problema de valor de contorno. Los balances de materia y energía para la fase gaseosa y para la fase sólida se han resuelto conjuntamente en programas desarrollados en Matlab. Los datos experimentales para validar el modelo se han obtenido en un reactor de cuarzo (D=9mm; L=25mm) cargado con 1g de catalizador (5%Ni/Al₂O₃) y colocado dentro de un horno tubular. El caudal de gas de alimentación fue de 100 mL/min de CO₂ con una relación H₂/CO₂ de 4 y una temperatura de 320°C. La temperatura se midió mediante 6 termopares colocados equidistantemente a lo largo de la coordenada axial del reactor. Los productos gaseosos a la salida del reactor se midieron por cromatografía de gases.

La información cinética de la reacción catalítica se ha obtenido a partir de experimentación en micro-reactor, y se ha determinado el orden parcial de reactivos y productos junto con la constante pre-exponencial y la energía de activación. Las propiedades de transporte se han estimado a partir de las características del reactor y del catalizador. Se ha utilizado un valor de difusión efectiva de $2,5 \cdot 10^{-4}$ m²/s de y un valor de conductividad térmica efectiva de 0,4 W/(m·K) para el reactor. Entre la fase gaseosa y la superficie del catalizador, se ha utilizado un coeficiente de transferencia de masa y energía de 0,4 m/s y 500 W/(m²·K), respectivamente. Dentro de la partícula de catalizador, se ha utilizado una difusión efectiva de $3,6 \cdot 10^{-6}$ m²/s y una conductividad térmica efectiva de 5 W/(m·K).

La Figura 1 muestra los perfiles longitudinales simulados de conversión de CO₂ y temperatura junto con los datos experimentales. La conversión a la entrada del reactor es 13%

debido al efecto de retomezcla en el interior del reactor. La conversión aumenta rápidamente a la entrada del reactor asistida por una promoción de la cinética de la reacción por el aumento de la temperatura. Nótese que la temperatura de alimentación de los gases es de 320°C, pero debido a la alta exotermicidad de la reacción, la temperatura del gas se eleva hasta 515°C cuando entra en contacto con el catalizador. Se observa un punto caliente que alcanza los 602°C a 1,5 mm de la entrada del reactor. En esta posición longitudinal, la conversión de CO₂ se ralentiza por limitaciones termodinámicas. Una vez superado el punto caliente, el reactor retira calor y la temperatura del gas disminuye, desplazando el equilibrio termodinámico y favoreciendo el aumento de la conversión. Se observa un gradiente de concentración dentro de la partícula de catalizador debido a la resistencia a la transferencia de materia en el interior de los poros. Por el contrario, la partícula es prácticamente isoterma incluso en el punto caliente del reactor.

Conclusiones

Se ha desarrollado un modelo que predice con exactitud los perfiles de conversión y temperatura cuando se lleva a cabo la hidrogenación de CO₂ a metano en un reactor catalítico de lecho fijo. El modelo puede ser útil para escalar el reactor y alcanzar mayores TRLs de la tecnología PtM.

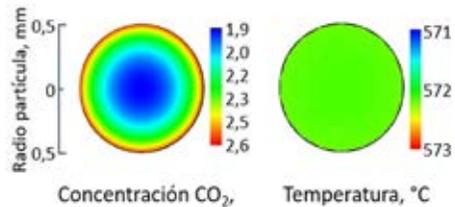
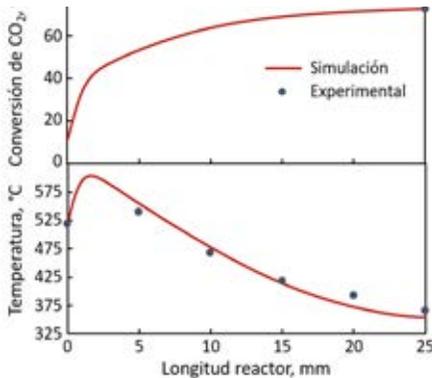


Figura 1. Perfiles de concentración y temperatura a lo largo del reactor y dentro de una partícula de catalizador situada en $L=0,5$ mm

Referencias

- [1] S.J.G. Cooper, R. Green, L. Hattam, M. Röder, A. Welfle, M. McManus. Exploring temporal aspects of climate-change effects due to bioenergy. *Biomass Bioenerg.* 142 (2020) 105778.
- [2] IEA (2020), *Energy Technology Perspectives 2020*, IEA, Paris.
- [3] S. Ortiz-Valverde, C. Rengifo, M. Cobo, M. Figueredo. CFD-aided conceptual design of an intensified reactor for the production of synthetic natural gas within the power-to-methane context. *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* 171 (2022) 108755.

Mejora de la huella de carbono de adhesivos de poliuretano basados en CO₂ (TRL 5)

Carlota Hernández Fernández | chernandez@inescop.es

María Pilar Carbonell Blasco, María Alejandra Moyano, Francisca Arán Aís, Elena Orgilés Calpena.

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

Introducción

Los poliuretanos son unos de los polímeros más empleados hoy en día debido a su gran versatilidad y propiedades. Se sintetizan por reacción de condensación entre un poliol e isocianato y tienen un alto impacto medioambiental debido a los reactivos empleados, procedentes de combustibles fósiles como el petróleo.

Estos materiales son empleados en diversos sectores como el del calzado, donde se utilizan como adhesivos, plantillas, recubrimientos, etc. Una alternativa sostenible es el uso de adhesivos de poliuretano basados en CO₂ como materia prima de alto valor añadido. El dióxido de carbono es uno de los principales gases de efecto invernadero que se emite a la atmósfera, por lo que se pretende reducir su concentración empleándolo para producir polioles.

El objetivo de este trabajo se basa en el desarrollo y caracterización de adhesivos termofusibles reactivos de poliuretano basados en CO₂ para reducir la huella de carbono del sector del calzado sin afectar a las prestaciones requeridas.

Resultados y discusión

Se llevó a cabo la síntesis y caracterización de adhesivos termofusibles de poliuretano reactivo (HMPUR) modificando la proporción de polipropilenglicol en la formulación. Se sustituyó un 25, 50 y 75% de polipropilenglicol por uno de los dos polioles de policarbonato basados en CO₂ seleccionados, empleando 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI) como isocianato.

Las propiedades térmicas de los poliuretanos obtenidos se analizaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). Asimismo, se determinó la viscosidad en fundido de los adhesivos obtenidos según la norma UNE-EN ISO 2555:2000. Se evaluaron las propiedades adhesivas de los adhesivos HMPUR sintetizados mediante ensayos de pelado en T según la norma

UNE-EN 1392:2007. Para las uniones se utilizó serraje y caucho SBR como material de empuje y piso respectivamente, previamente tratados superficialmente.

Además, se ha realizado un análisis del ciclo de vida de los adhesivos sintetizados para evaluar su impacto ambiental. Para ello se determinó los kg de CO₂ equivalente por kilogramo de adhesivo y su contribución a la totalidad de las emisiones de gases de efecto invernadero, conociendo así la huella de carbono de los nuevos adhesivos.

Conclusiones

El desarrollo de adhesivos termofusibles reactivos de poliuretano basados en CO₂ puede considerarse una alternativa tecnológica y sostenible a los adhesivos tradicionales. La incorporación de polioles procedentes de CO₂ produce un ligero aumento sobre la viscosidad de los adhesivos, sin embargo, no se produce una modificación de sus propiedades térmicas. Además, los nuevos adhesivos sostenibles cumplen con los valores de fuerza de pelado exigidos para calzado, especificados en la norma UNE-EN 15307:2007.

La sustitución del polipropilenglicol, segunda materia prima que más contribuye al cambio climático, por los polioles de CO₂ produce una mejor ambiental frente a los adhesivos convencionales. Además, se produce la valorización de CO₂ como materia prima de alto valor añadido, presentando no solo beneficios medioambientales, si no también técnicos. Por todo ello, se produce una mejora significativa en términos de huella de carbono del producto sin modificar las propiedades finales del mismo.



Figura 1. Ciclo de vida de los componentes del calzado

Referencias

- [1] Zhao, Long, *et al.*, "Synthesis of Polyurethane Based on Indirect Utilization Strategy of CO₂." *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, vol. 9, no. 4, 105309, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105309>.
- [2] Jin, X., Dong, J., Guo, X., Ding, M., Bao, R., & Luo, Y. "Current advances in polyurethane biodegradation", *Polymer International*, 2022, vol. 71, no. 12, pp. 1384–1392. <https://doi.org/10.1002/pi.6360>
- [3] McNutt, Marcia. "Time's up, CO₂." *Science*, Aug. 2019, vol. 365, no. 6452, p. 411. <https://doi.org/10.1126/science.aay8827>.
- [4] Yu, Yan, *et al.*, "Chemical Synthesis of CO₂ -Based Polymers with Enhanced Thermal Stability and Unexpected Recyclability from Biosourced Monomers." *ACS Catalysis*, July 2021, vol. 11, no. 13, pp. 8349–8357, <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c01376>.
- [5] Song, Bo, *et al.*, "Syntheses, Properties, and Applications of CO₂-Based Functional Polymers." *Cell Reports Physical Science*, 2022, vol. 3, no. 2, 100719, <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100719>.
- [6] Liu, Zenghe, *et al.*, "CO₂-Based Poly (Propylene Carbonate) with Various Carbonate Linkage Content for Reactive Hot-Melt Polyurethane Adhesives." *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2020, vol. 96, 102456, <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2019.102456>.

Foto-termocatálisis para la producción de combustibles solares a partir de CO₂: diseño de nuevos materiales y reactores (TRL 3-4)

Mikel Imizcoz | mikel.imizcoz@unavarra.es

Fernando Almazán, Marta Lafuente, Amaya Echarte, Ismael Pellejero, Luis M. Gandía

Instituto de Materiales Avanzados y Matemáticas (INAMAT) Universidad Pública de Navarra/Nafarroako Unibertsitate Publikoa (UPNA/NUP). Edif. Jerónimo de Ayanz-Campus de Arrosadia 31006, Pamplona-Iruña, España

Introducción

Las reacciones de hidrogenación de CO₂ han experimentado un renacimiento en los últimos años debido a su potencial para obtener combustibles, al mismo tiempo que se minimizan las emisiones totales de CO₂, principal causante del efecto invernadero y calentamiento global [1]. Sin embargo, para que estas tecnologías puedan implantarse y tengan un gran impacto como una alternativa energética sostenible deben afrontarse tres retos principales: la obtención de H₂ verde asequible a partir de H₂O con energía renovable; la captura directa de CO₂ y la conversión del CO₂ con el H₂ en condiciones suaves que no requieran un consumo energético mayor que la energía del combustible producido.

De cara a resolver el reto de la hidrogenación del CO₂, en nuestro grupo de investigación nos hemos centrado en los procesos foto-termocatalíticos. Esta sub-disciplina de la catálisis heterogénea busca el aprovechamiento de todo el espectro solar estimulando la combinación de procesos termoquímicos, en los que el calor es aportado por la luz del sol, con procesos fotoquímicos, que contribuyen de forma sinérgica para catalizar la reacción química [2]. En la reacción de Sabatier o metanación del CO₂, algunos de los catalizadores tradicionales consistentes en nanopartículas de rutenio depositadas han demostrado actividad foto-termocatalítica, siendo está fuertemente dependiente del tamaño de partícula y del soporte empleado. Así mismo, se ha visto que además del catalizador, el reactor químico en el que tiene lugar el proceso juega un papel fundamental, ya que debe garantizar el contacto óptimo entre los gases de reacción, el catalizador y la luz, a la vez que permite un buen control de la temperatura.

Resultados y discusión

El trabajo de investigación aquí presentado se centra en la preparación de catalizadores foto-activos, trabajando paralelamente en dos líneas. Por un lado, se depositan nanopartículas de rutenio de tamaño controlado en la superficie de óxidos metálicos con diferentes propiedades de área superficial, basicidad y absorbanza. Por otro lado, se sintetizan MOFs con metales activos para su posterior calcinación o pirolisis, obteniéndose así óxidos metálicos o carbones, respectivamente, con nanopartículas del metal activo altamente dispersas.

Los materiales se ensayan para la reacción de Sabatier en una celda Harrick comercial que permite medir la conversión de CO₂ a diferentes temperaturas, a la vez que el catalizador es iluminado. De este modo se puede comparar la actividad del mismo catalizador en ausencia de luz y bajo iluminación, pudiendo comprobar si la presencia de la luz supone una mejora significativa en la actividad del catalizador en condiciones de igual temperatura de reacción. Para llevar a cabo estos experimentos de fotoactivación contamos con un simulador solar y una lámpara LED de alta potencia de intensidad regulable, lo que permite estudiar la influencia de la intensidad de la luz incidente y su espectro en la respuesta del catalizador, aspecto fundamental a la hora de entender el papel de la luz en la catálisis. También se está desarrollando un prototipo de concentrador solar para llevar a cabo las reacciones bajo condiciones reales de iluminación.

Así mismo, estamos desarrollando sistemas de reacción basados en microrreactores. Los microrreactores de silicón transparente, en los que impregna el catalizador, garantizan un encuentro óptimo de éste con los reactivos a la vez que se da una exposición total del catalizador a la luz y gracias a su modularidad permitirán un mejor escalado del sistema foto-termocatalítico.

Conclusiones

La aplicación de la foto-termocatálisis a las reacciones de hidrogenación de CO₂ tiene un gran potencial en la obtención de combustibles solares limpios, ya que permite la combinación sinérgica de procesos termoquímicos y fotoquímicos aprovechando todo el espectro solar. Para su aplicación en la reacción de Sabatier el grupo trabaja en la preparación de catalizadores consistentes en nanopartículas de rutenio soportadas sobre óxidos metálicos de diferentes características, así como óxidos y carbones procedentes de la calcinación o pirólisis de MOFs. Los materiales se ensayan en oscuro y bajo iluminación para determinar la influencia de la luz en la reacción. Así mismo el grupo cuenta con prototipos de reactores de micro-canal y concentradores solares.

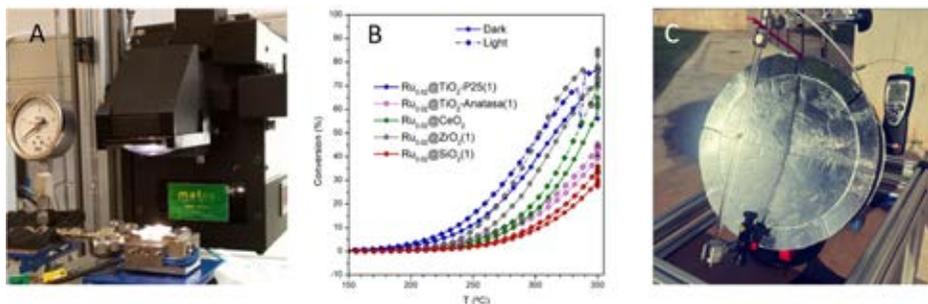


Figura 1. A) Instalación experimental consistente en la celda Harrick y el simulador solar. **B)** Conversión de CO₂ respecto de temperatura en oscuro y bajo iluminación para nanopartículas de rutenio soportado sobre diferentes óxidos metálicos. **C)** reactor concentrador solar

Referencias

- [1] Vogt C., Monai M., Kramer G. J., Weckhuysen B. M., Nature Catalysis, 2019, 2, 188-197
- [2] Ghoussoub M., Xia M., Duchesne P. N., Segal D., Ozin G., Energy Environ. Sci., 2019, 12, 1122-1142

El proceso MICRO-BIO: una plataforma integral para capturar el CO₂ de aire de interiores y transformarlo en biocombustibles (TRL 3-4)

Luis R. López¹ | luisrafael.lopez@udg.edu

Alba Cabrera-Codony¹, Irene Soler¹, Joan Bermejo¹, Kieran Jiménez¹, Ilias Azzouzi¹,
Bart Kraakman^{2,3}, Dolors Balaguer¹, Sebastià Puig¹.

¹LEQUIA, Institute of Environment, Universitat de Girona, Campus Montilivi. Carrer Maria Aurelia Capmany 69, Girona, Spain

²Jacobs Engineering, Templey Quay 1, Bristol BAS1 6DG, UK

³Institute of Sustainable Processes, University of Valladolid. Dr. Mergelina s/n., 47011 Valladolid, Spain

Introducción

La pandemia de COVID-19 ha aumentado la concienciación pública sobre los efectos de una mala calidad del aire en interiores. El suministro de aire fresco en un espacio interior cerrado puede ser muy bajo o nulo. Además, la concentración de CO₂ puede alcanzar niveles peligrosos para la salud [1]. El CO₂ de espacios interiores proviene principalmente de las reacciones de combustión durante las actividades domésticas, como cocinar, calefacción y el metabolismo humano. La liberación metabólica de CO₂ por la respiración tiene un gran impacto en la concentración general de CO₂ en entornos de oficinas y vehículos. La concentración de CO₂ en interiores es significativamente más alta que la concentración de CO₂ en la atmósfera ($4078 \pm 0,1$ ppm), que se encuentra comúnmente en el rango de 1000 a 3000 ppmv, aunque puede alcanzar hasta 4000 - 6000 ppmv, lo que hace que el ambiente interior sea más adecuado que el exterior para realizar Captura directa de CO₂ en el aire (CO₂-DAC)[2]. Las tecnologías para reducir el CO₂ atmosférico y mejorar la calidad del aire en interiores son importantes. El proyecto financiado con fondos europeos MICRO-BIO desarrolla una plataforma para capturar el CO₂ del aire en interiores y transformarlo en valiosos productos químicos neutros en carbono. Para ello, diseñará un módulo microconcentrador del CO₂ para adsorber el CO₂. También desarrollará un sistema de control real para dirigir la bioelectrofermentación del gas hacia la producción selectiva de metano (CH₄) utilizando el CO₂ capturado del aire en espacios interiores. En última instancia, el proyecto contribuirá a las tecnologías de energía limpia.

Resultados y discusión

Para la captura de CO₂ de ambientes interiores se ha diseñado un prototipo de módulo microconcentrador de CO₂ (CO₂-MCM). El diseño del CO₂-MCM para capturar CO₂ del aire interior se basa en la creación de una hilera de microcanales rellenos con un material adsorbente sólido compuesto por un material de soporte (fumed silica) impregnado con polietilenimina (PEI)[3]. Este material ha sido reportado como un adsorbente sólido de CO₂ novedoso y económico, capaz de lograr altas capacidades de adsorción y buena capacidad de regeneración durante los ciclos de adsorción y desorción a temperaturas suaves (70-100°C). El CO₂-MCM desarrollado ha sido capaz de proporcionar concentraciones de CO₂ de hasta 25 % durante periodos prolongados en función del caudal volumétrico proporcionado. Este caudal de CO₂ de alta pureza se utiliza para suministrar el CO₂ necesario para la producción de metano en el segundo módulo del proceso. Dentro del segundo módulo, la corriente concentrada de CO₂ es consumida por microorganismos quimiolitioautótrofos que reducen el CO₂ a ácidos carboxílicos/alcoholes y CH₄, respectivamente. Dichos microorganismos pueden recolectar los electrones requeridos del electrodo del cátodo a través de tres vías: 1) por contacto directo a través de proteínas de transferencia de electrones unidas a la membrana, como los citocromos de tipo c2; 2) mediante lanzaderas de electrones solubles autogeneradas o añadidas; 3) a través de mediadores producidos electroquímica o bioelectroquímicamente, como H₂ y formiato. El CH₄ es producido a partir de CO₂ por *Euryarcheota* como *Methanobacterium* y *Methanococcus* sp. principalmente por la vía de Wood-Ljungdahl tipo arquea mediada por H₂.

Conclusiones

Dentro del proceso MICROBIO, se ha conseguido valorizar un residuo y contaminante de aire de interiores (CO₂ interior) en productos de interés como el CH₄, para reemplazar el uso de productos químicos basados en carbono fósil. La primera versión desarrollada del módulo de Microconcentrador de CO₂ es capaz de capturar CO₂ de forma continua con una eficiencia de eliminación del 100% durante 9 a 10 horas y liberar una corriente concentrada de CO₂ de hasta un 25% de pureza (70% N₂). El CO₂ desorbido se ha utilizado para alimentar un Módulo de Síntesis Electroquímica Microbiana para producir CH₄ a una tasa de $46 \pm 6,56$ L CH₄/m² d y una pureza de $46,36 \pm 6,65$ % CH₄. En los próximos prototipos se pretende aumentar ambas purezas, del CO₂ desorbido y del CH₄ producido hasta un 90 y 100% respectivamente.

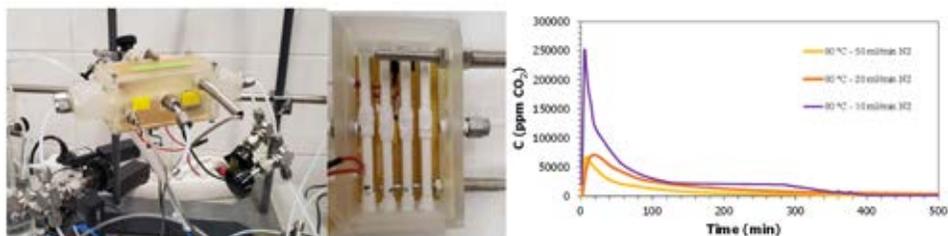


Figura 1. Prototipo microconcentrador de CO₂ (izquierda), interior del prototipo (medio), CO₂ producido mediante el microconcentrador de CO₂ bajo diferentes condiciones (derecha)



Figura 2. Módulo de síntesis electroquímica microbiana para producir CH₄.

Referencias

- [1] J. G. Allen *et al.*, "Associations of Cognitive Function Scores with Carbon Dioxide, Ventilation, and Volatile Organic Compound Exposures in Office Workers: A Controlled Exposure Study of Green and Conventional Office Environments," *Environ. Health Perspect.*, vol. 124, no. 6, pp. 805–812, 2016, doi: 10.1289/ehp.1510037.
- [2] L. R. López *et al.*, "CO₂ in indoor environments: From environmental and health risk to potential renewable carbon source," *Sci. Total Environ.*, vol. 856, no. July 2022, p. 159088, 2022, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.159088.
- [3] A. Goepfert *et al.*, "Easily regenerable solid adsorbents based on polyamines for carbon dioxide capture from the air," *ChemSusChem*, vol. 7, no. 5, pp. 1386–1397, 2014, doi: 10.1002/cssc.201301114.

Planta de fijación de CO₂. Valorización de residuos en ecoáridos (TRL 8)

Ainhoa Martín Morante¹ | ainhoa.martin@repsol.com

Carlos Pascual Roman¹ | cpascualr@repsol.com

Karl Sheehan² | k.sheehan@oco.co.uk

¹ Alba Free Energy by Petronor

² O.C.O Technology

Introduction

Petronor, part of Repsol Group, is fully committed to becoming a net zero company by 2050, by decarbonizing all its scope 1, 2 and 3 activities. As a result of this strategy, and through its subsidiary Alba Free Energy, it is developing businesses related to sustainable energy and products, such as renewable hydrogen, sustainable materials, synthetic fuels and distributed photovoltaic generation. Among these activities, circular economy plays a key role for reaching the afore mentioned targets. The first step on this path is the Mineralization project, it has received EU Innovation funding (Project 101038931 – AGGREGACO₂ Innovation Fund SSC-2020) and is planned to be operational in 2025.

It will transform the ash from the incineration of biomass and other waste through a technological process that uses the CO₂ captured in the refinery itself. It will be the first carbonation plant in continental Europe. This plant uses technology deve-

loped by O.C.O Technology Ltd (company based in the United Kingdom and partner of Petronor in the Mineralization project).

O.C.O Technology was founded 2010 and is a waste valorization technology provider, offering an innovative process called Accelerated Carbonation. Accelerated Carbonation is a genuine Carbon Capture and Utilization (CCU) technology, allowing significant volumes of carbon dioxide to be permanently captured as stable carbonates.

The process has further benefit in the valorization of thermal wastes as construction products. Many wastes react naturally with carbon dioxide. If the conditions are carefully controlled, this natural reaction can be accelerated, taking place in minutes rather than months or years. This results in the formation of calcium carbonate (limestone). The primary reaction is represented in the simplified diagram shown in figure 1.



Project 101038931 – AGGREGACO₂

Innovation Fund SSC-2020. 3.168.000€

Figure 1. Accelerated carbonation reaction sequence

Results and discussion

Eco-aggregates or Manufactured Limestone (M-LS) is an artificial rock manufactured from industrial process residues, using Accelerated Carbonation. The finished M-LS has captured more carbon dioxide than is emitted in its manufacture, resulting in the World's first carbon negative aggregate.

O.C.O has three manufacturing facilities in the UK, which combined process capacity of 190,000 tons of waste, manufacturing 450,000 tons of M-LS each year. M-LS customers include major UK manufacturing and construction companies such as Aggregate Industries, Forterra, Tarmac, and Breedon.

End of Waste (EoW) status was achieved in the UK for M-LS in 2011. This demonstrated the robustness of the technology for the valorization of a waste as a new product that was fit for purpose.

The process for converting waste into M-LS contains multiple stages (see figure 2). Typically, there are four silos for each process line allowing waste residues of different properties to be stored in separate silos. A recipe of waste type is formulated to optimize the process. The waste is extracted from the storage silos, one at a time, by dedicated screw conveyors into a batch preparation hopper where the quantity from each silo is weighed.

The prepared batch of blended residues is conveyed from the blending area to a specialist mixer, where it is initially homogenized and then reacted under positive pressure with carbon

dioxide and water. The carbon dioxide reacts with lime (calcium oxide or calcium hydroxide) and other salts in residue to form calcium carbonate (limestone). The residue treatment and stabilization takes place at this stage of the process.

The carbonated waste is blended with reagents, including binders and fillers to produce the correct mix for pelletizing. Again, this is completed in sealed mixers and material movements are fully automated with no manual handling of the ingredients.

The blended mixture is transferred into a final mixer (in the form of a rotating drum) to create an aggregate with the requisite strength and pellet size.

The pelletized aggregate product is then conveyed on covered slow-moving conveyor belts to provide an initial curing time before stockpiling. The product is stored under cover to allow it to cure further before screening, sampling, and testing. During the curing process the aggregate continued to absorb and store atmospheric CO₂ direct from the air.

KEY STATS

- 22,000 tn of energy from waste residue recycled and diverted from landfill.
- 2,200 tn of carbon captured per year, the equivalent of planting 100,000 trees.
- 56,000 tn of eco aggregates manufactured, saving 75,000 tonnes of natural limestone from being quarried.

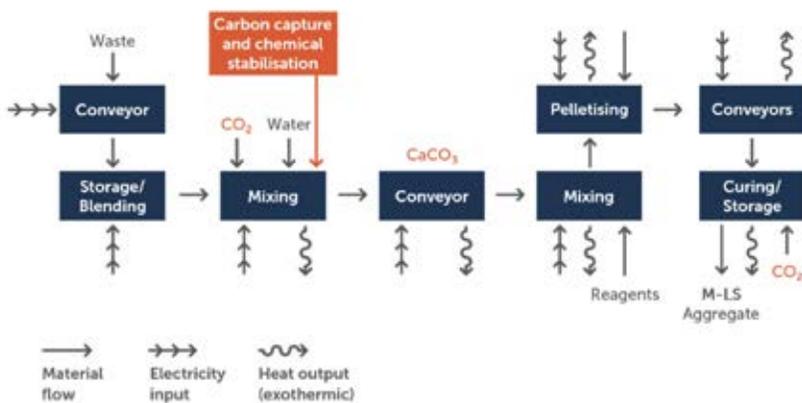


Figure 2. M-LS process flow diagram

Formamidas a partir de CO₂: síntesis rápida y selectiva catalizada por polímeros iónicos hiperreticulados (TRL 2)

Eva M Maya | eva.maya@csic.es

Beatriz Fuerte-Díez, Elizabeth Rangel-Rangel, Marta Iglesias

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC). c/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, Cantoblanco, Madrid 28049, Spain

Introducción

La utilización del CO₂ como materia prima para la síntesis de productos químicos es una oportunidad para convertir un gas nocivo para el medio ambiente en un compuesto de valor añadido. Las formamidas se pueden preparar a partir de CO₂ y son un claro ejemplo de productos químicos muy versátiles ya que se pueden utilizar en la síntesis de moléculas de fármacos, agroquímicos o heterociclos nitrogenados. La síntesis se puede realizar utilizando catalizadores basados en metales, organocatalizadores o sistemas libres de metales y agentes reductores como H₂, silanos o incluso boranos [1]. A excepción de algunos ejemplos, la mayoría de estos catalizadores metálicos necesitan PCO₂ superiores a 10 bares, temperaturas por encima de 100°C y tiempos de reacción largos, entre 16 y 24 h para obtener rendimientos altos. El uso de líquidos iónicos como catalizadores libres de metales para esta conversión ha cobrado gran interés ya que permite llevar a cabo la reacción en condiciones más suaves: temperatura ambiente y presión de CO₂ moderada (1-10 bar) [2]. Sin embargo, solo se ha publicado un ejemplo de catalizador iónico soportado que permite que la catálisis sea en fase heterogénea [3]. Este catalizador se preparó mediante la post-funcionalización con bromuro de amonio cuaternario de polímero poroso a base de binaptol.

En este trabajo, presentamos la síntesis y caracterización de dos catalizadores iónicos hiperreticulados (HCP-BzmimCl y HCP-Bis-BzmimCl) preparados en un solo paso, y su desempeño como catalizadores heterogéneos en la formulación de aminas para obtener formamidas utilizando CO₂ como reactivo (Figura 1).

Resultados y discusión

Para la captura de CO₂ de ambientes interiores se ha Los catalizadores se obtuvieron muy fácilmente en un solo paso de síntesis usando BzmimCl o Bis-BzmimCl como monómeros iónicos, AlCl₃ como catalizador y diclorometano como disolvente y agente de entrecruzamiento entre los monómeros (Figura 1). Los dos catalizadores fueron caracterizaron por ¹³CRMN en

estado sólido, análisis elemental y espectroscopía de infrarrojo. Los análisis elementales indicaron una relación entre los anillos de cloruro de imidazolio y benceno de 1/4 para el catalizador HCP-BzmimCl y 1/3 en el caso de HCP-Bis-BzmimCl. El espectro FTIR mostró la presencia de las unidades de imidazol en ambas redes debido a la aparición de dos bandas características del anillo de imidazol en 1559 y 1155 cm⁻¹. Las isoterms de adsorción de CO₂ mostraron una captura de CO₂ superior a 35 mg de CO₂ /g de catalizador.

La síntesis de formamidas se llevó a cabo en un reactor de acero Tynclave tipo 3 y la actividad catalítica se siguió mediante cromatografía 1H-NMR y CG. Las condiciones de reacción se optimizaron primero utilizando 1 mmol de dipentilamina como sustrato, 1 mmol de fenilsilano como donador de protones y 10 mol % de HCP-BzmimCl como catalizador. Después de varios experimentos se consiguió conversión casi completa (95%) de la amina en la correspondiente formamida utilizando 2 mmol de DMF, 5 bar de CO₂, 35°C y 4 horas de reacción. La adición de 2 mmol de DMF fue decisiva para acortar el tiempo de reacción debido a la activación por solvatación y polarización que producen simultáneamente sobre los enlaces Si-H y N-H de la amina [4]. El catalizador HCP-Bis-BzmimCl fue aún más eficiente mostrando conversión completa de dipentilamina en solo dos horas de reacción.

Para confirmar el alcance de esta reacción con este tipo de catalizadores, se ha llevado a cabo la síntesis de otras formamidas a partir de aminas de diferente naturaleza como aromáticas y cíclicas, habiendo resultado ser también muy efectivos (rendimientos ≥95%). Además, los experimentos de reciclaje de los catalizadores se realizarán para garantizar que su funcionamiento de manera heterogénea.

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por el proyecto CATCO₂NVERS financiado por el programa de investigación e innovación Horizonte 2020 de la Unión Europea (No 101000580).

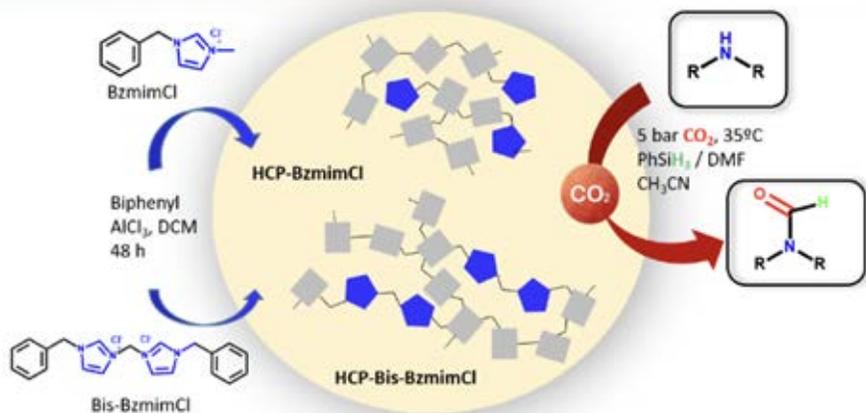


Figura 1. Síntesis de nuevos polímeros iónicos hiperreticulados para la obtención selectiva de formamidas a partir de CO₂

Conclusiones

Los polímeros orgánicos hiperreticulados basados en unidades de imidazolio ha demostrado ser unos catalizadores heterogéneos muy eficientes para llevar a cabo la síntesis de formamidas a partir de aminas en condiciones muy suaves: P(CO₂) = 5 bar y 35°C de T y tiempos de reacción más cortos que los publicados con catalizadores metálicos.

Referencias

- [1] Z. Yujing, D. Xingchao, W. Hongli, S. Feng, Acta Phys. -Chim. Sin., 2018, 34 (8), 845–857.
- [2] L. Hao, Y. Zhao, B. Yu, Z. Yang, H. Zhang, B. Han, X. Gao, Z. Liu, ACS Catal. 2015, 5, 4989–4993.
- [3] Q. Ren, Y. Chen, Y. Qiu, L. Tao, H. Ji, Catal. Letters, 2021, 151, 2919–2927.
- [4] R. Luo, X. Lin, J. Lu, X. Zhou, H. Ji, Chin. J. Catal. 2017, 38, 1382–1389.

Ensayo de membranas compuestas polimero-ceramica para su uso en reactores de membrana (TRL 2)

Miguel Menéndez | qtmiguel@unizar.es

Ignacio Elvira, Javier Lasobras, Jaime Soler, Javier Herguido

I3A-Universidad de Zaragoza

Introducción

La síntesis de metanol a partir de hidrógeno y dióxido de carbono es una de las alternativas más prometedoras para sustituir los combustibles fósiles por renovables. Uno de los mayores problemas que plantea esta reacción es que el equilibrio termodinámico está muy poco desplazado hacia la formación de productos, por lo que se requiere una presión muy elevada para lograr altos rendimientos a metanol.

Por ello se ha planteado la utilización de reactores de membrana [1,2], en los cuales se separen los productos, a medida que estos se van formando, de la mezcla de reacción para desplazar el equilibrio hacia la formación de productos, según indica el principio de Le Chatelier

Aunque las membranas de zeolita han sido propuestas para esta reacción [2,3], pueden resultar de difícil obtención por lo que se plantea en este trabajo el desarrollo de otro tipo de membranas para la separación de los productos y reactantes, en particular en este trabajo se van a analizar las membranas poliméricas, de polibenzimidazol (PBI), depositadas sobre soportes cerámicos de alúmina.

Resultados y discusión

Se ha realizado la síntesis de una serie de membranas poliméricas utilizando diferentes técnicas de síntesis y depositando diferentes cantidades de polímero sobre el soporte cerámico.

Los soportes cerámicos son tubos de alúmina porosa de 5 cm de longitud permeable, 7 mm de diámetro interno y 10 mm de diámetro externo. Estos soportes tienen los dos extremos del tubo impermeabilizados con un esmalte cerámico. Los tubos cerámicos en sí mismos son membranas de micro-filtración, con una capa fina selectiva con poros de unos 200 nm, suministrados por Inoceramic GmbH. En todos los casos se ha utilizado como precursor de la membrana polimérica una disolución de PBI disuelto en

di-metil-acetamida (DMAc), en diferentes concentraciones, para comprobar el efecto que tiene la concentración del polímero en la disolución de partida sobre las propiedades de la membrana a la hora de separar gases. Las técnicas utilizadas han sido: dip-coating a velocidad controlada, dip-coating con caída libre de la solución, y deposición con vacío externo.

La permeación de aire a temperatura ambiente proporciona indicaciones sobre la existencia de defectos en la membrana. Los mejores resultados se obtienen por dip-coating con un 40% de concentración en la solución y 3 o 4 capas.

Entre las numerosas membranas preparadas, la obtenida por dip-coating con tres capas de polímero y velocidad alta y controlada de dip-coating ha sido la que mayores factores de separación H_2O/CO_2 y H_2O/H_2 ha proporcionado, lo que la convierte en la más prometedora para su uso en reactores de membrana. Las figuras 1 y 2 muestran los factores de separación, alimentando mezclas $CO_2/H_2/H_2O$ en condiciones de presión y temperatura que son representativas de las que puede haber en un reactor de membrana.

Conclusiones

Las membranas poliméricas sobre soportes cerámicos constituyen una alternativa a las membranas de zeolita, más ampliamente utilizadas en bibliografía, para el desarrollo de reactores de membrana para la obtención de metanol renovable a partir de CO_2 y H_2 .

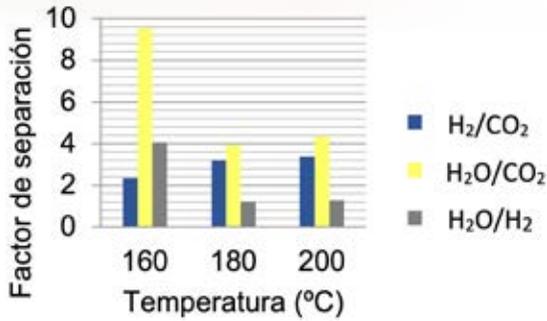


Figura 1. Factores de separación en función de la temperatura, a 6 bar de presión

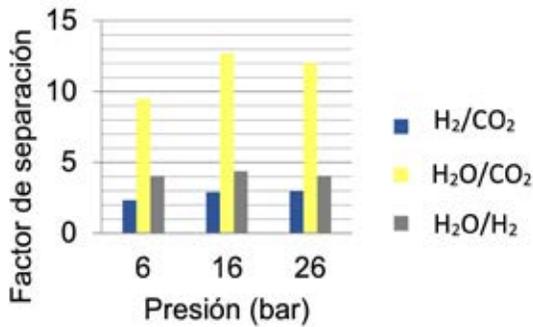


Figura 2. Factores de separación en función de la presión, a 160 °C

Referencias

- [1] R.P.W.J. Struis, S. Stucki, M. Wiedorn, "A membrane reactor for methanol synthesis". J Membrane Sci., (1996). 113 pp. 93–100
- [2] M. Menéndez, E. Piera, J. Coronas, J. Santamaría, (1999). Zeolite membrane reactor to obtain methanol and other alcohols. Spanish patent application 9901722.
- [3] H. Li, C. Qiu, S. Ren, Q. Dong, S. Zhang, F. Zhou, X. Liang, J.Wang, S. Li, M. Yu, "Na⁺-gated water-conducting nanochannels for boosting CO₂ conversion to liquid fuels", Science (2020) 667–671.

Comparación del efecto de utilizar la permeación teórica o experimental en la simulación del rendimiento de un reactor de membrana (TRL 2)

Miguel Menéndez | qtmiguel@unizar.es
William Mejía, Jaime Soler, Javier Herguido

I3A-Universidad de Zaragoza

Introducción

Actualmente se considera al metanol como un compuesto básico para la obtención de hidrocarburos sintéticos, solventes y combustibles, siendo su coste fundamental para la economía en estos sectores. Por otro lado, atendiendo a criterios medioambientales, se considera que la hidrogenación de dióxido de carbono es un método muy prometedor en la producción de metanol. En la búsqueda de mejorar los rendimientos, los reactores de membrana son una alternativa muy interesante debido a la posibilidad de aumentar la conversión de CO₂ y la selectividad a metanol.

En este trabajo se desarrolla un modelo unidimensional para simular un reactor de membrana de lecho fijo (PBMR) partiendo de las siguientes hipótesis: estado estacionario, operación isotérmica y flujo pistón. La membrana se consideró inerte y se asumió un modelo pseudohomogéneo para el lecho fijo (lado del retenido) y un flujo paralelo para el lado del permeado. Para validar el modelo, se recopilaron datos experimentales de Gallucci *et al.* [1]. Las simulaciones se realizaron a partir de la cinética de Bussche *et al.* [2]. El conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias se resolvió utilizando un método numérico de Runge-Kutta-Fehlberg implementado en Python. Se encontró una buena concordancia entre los resultados de la simulación y los datos de bibliografía.

Una vez validados los resultados, se propusieron tres tipos de experimentos numéricos para investigar el efecto de las permeaciones experimentales y teóricas sobre la conversión y selectividad de CO₂ y el rendimiento a metanol. Primero, se probó un modelo de reactor de lecho fijo (PBR) que permitió que las permeaciones fueran cero. En segundo lugar, se realizaron experimentos numéricos utilizando las permeaciones experimentales de una zeolita Linde Tipo A ensayada en el laboratorio. En tercer lugar, se evaluaron las permeaciones de una membrana hidrófila de Barbieri *et al.* [3]. Los valores de las permeaciones se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Permeaciones usadas para las simulaciones numéricas

Compuesto	Permeación (mol/m ² s bar)	Fuente
Metanol	6,35x10 ⁻⁴	Experimental
	1,05x10 ⁻²	Barbieri <i>et al.</i> [3]
Agua	5,30x10 ⁻³	Experimental
	2,87x10 ⁻²	Barbieri <i>et al.</i> [3]

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos se presentan en las Figuras 1 y 2. Para las temperaturas y presiones más bajas, apenas se aprecian diferencias. Sin embargo, a medida que aumentan ambos parámetros, el modelo basado en las permeaciones teóricas sobrepredice el rendimiento del PBMR. Como se muestra en la Figura 1, ambas configuraciones del PBMR alcanzan un rendimiento de metanol de alrededor del 25 %. Sin embargo, en la Figura 2, se aprecia que ambas alcanzan un rendimiento de metanol de alrededor del 15%. Esto implica una diferencia de alrededor de un 40% en el rendimiento previsto por los dos modelos. Este hecho podría generar una percepción falsa sobre la capacidad de la membrana para extraer tanto metanol como agua para los medios de reacción y, en consecuencia, aumentar el rendimiento de metanol.

Conclusiones

Aunque puedan tenerse en cuenta los valores teóricos de permeación para una simulación previa para comprender el comportamiento de PBMR, las permeaciones experimentales permiten estimaciones más realistas del desempeño de PBMR. Estos resultados pueden utilizarse posteriormente para una optimización de las condiciones experimentales para aumentar la conversión de CO₂ y el rendimiento a metanol.

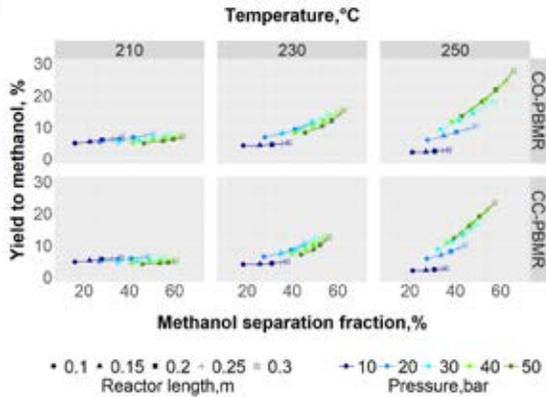


Figura 1. Rendimiento a metanol usando permeaciones teóricas

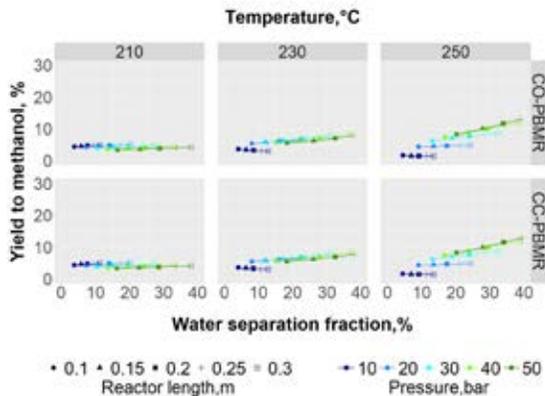


Figura 2. Rendimiento a metanol usando permeaciones experimentales. CO-PBMR corresponde a reactores de membrana de lecho fijo de corrientes paralelas y CC-PBMR a una configuración en contracorriente

Referencias

- [1] F. Gallucci, L. Paturzo, and A. Basile, "An experimental study of CO₂ hydrogenation into methanol involving a zeolite membrane reactor," Chem. Eng. Process: Process Intensification, 2004, vol. 43, pp. 1029-1036.
- [2] G. Bozzano and F. Manenti, "Efficient methanol synthesis: perspectives, technologies and optimization strategies," Prog. Energy Combust. Sci., 2016, vol. 56, pp. 71-105.
- [3] G. Barbieri, G. Marigliano, G. Golemme, and E. Drioli, "Simulation of CO₂ hydrogenation with CH₃OH removal in a zeolite membrane reactor," Chem. Eng. J., 2002, vol. 85, pp. 53-59.

Desarrollo y caracterización de fotoánodos para la conversión fotoelectroquímica de CO₂ en fase gas hacia ácido fórmico (TRL 2)

Ivan Merino-García | merinoi@unican.es

Sara Crespo, Jose Antonio Abarca, Guillermo Díaz-Sainz, Jonathan Albo, Angel Irabien

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

Introducción

La fotoelectrorreducción de CO₂ es una estrategia innovadora para convertir el CO₂ (junto con luz solar y agua) en productos químicos de alto valor añadido (p. ej., ácido fórmico), combinando y beneficiándose de las características de la fotocatalisis y la electrocatalisis [1]. Para ello, se requiere fabricar y desarrollar fotoánodos eficientes y estables que sean capaces de absorber en el espectro visible, y así hacer uso de la luz solar, además de presentar características adecuadas para llevar a cabo la oxidación del agua. Por tanto, el objetivo principal de esta comunicación es desarrollar y caracterizar fotoánodos fabricados por un proceso automatizado de spray pirólisis para su posterior aplicación en un sistema fotoelectroquímico de conversión de CO₂ hacia ácido fórmico en fase gas. Inicialmente, los fotoánodos son evaluados mediante la reacción de generación de hidrógeno a partir de agua (water splitting) en presencia de luz. Estos fotoánodos se caracterizan adicionalmente mediante técnicas físico-químicas y fotoelectroquímicas, y posteriormente se utilizan en un proceso de conversión fotoelectroquímica de CO₂ en fase gas.

Metodología, resultados y discusión

Se emplea un reactor de tipo filtro prensa, donde el fotoánodo se ilumina con LEDs de luz visible con una intensidad de 100 mW/cm² (1 Sol). Como cátodo para la producción de hidrógeno, se utiliza una placa comercial de titanio platinizado, mientras que una membrana de intercambio iónico (Nafion 117) actúa como separador de los compartimentos de la celda. El reactor se alimenta con una corriente de N₂ humidificada, mientras que una disolución 0.5 M KHC0₃ se emplea como anolito. Los experimentos se llevan a cabo a potencial constante (-1.03 V vs. Ag/AgCl) durante 60 minutos, cuantificando la producción de hidrógeno en continuo mediante el uso de un microcromatógrafo de gases. Los fotoánodos incluyen BiVO₄ (que aporta absorción en el

rango visible), WO₃ (que aporta conductividad y mejora separación de cargas) y una mezcla BiVO₄-WO₃ distribuida en capas separadas (ratio en peso 20:80) [2], comparando su uso con el funcionamiento de un ánodo dimensionalmente estable (placa DSA) como referencia. La fabricación de los fotoánodos se lleva a cabo mediante un equipo de spray pirólisis automatizado (ND-SP Mini Ultrasonic Spray Coater, Nadetech Innovations), donde los diferentes materiales fotoactivos se depositan sobre un soporte carbonoso (Toray paper) en forma de tinta, empleando Nafion como agente aglutinante e isopropanol como disolvente. Los electrodos de 10 cm² de área geométrica y 3 mg/cm² de carga se fabrican con una altura de deposición de 35 mm, un caudal de 20 mL/h y una distancia de paso de 1 mm.

Los resultados de caracterización fotoelectroquímica muestran que los fotoánodos que combinan WO₃ (capa inferior) y BiVO₄ (capa superior) presentan una mayor actividad bajo luz visible que los fotoánodos puros de BiVO₄ y WO₃ (Figura 1a), lo que implica una mayor producción de hidrógeno (190 μmol/m²-s), tal y como se muestra en la Figura 1b. Esto inicialmente se asocia con una menor recombinación de cargas con los fotoánodos de BiVO₄-WO₃, lo que conduce a una mejor transferencia de electrones del fotoánodo al cátodo [2]. La realización de la prueba a oscuras con este fotoánodo lleva a una reducción en la producción de hidrógeno (93 μmol/m²-s). La placa DSA (a oscuras) presenta peor actividad en términos de densidad de corriente y producción de hidrógeno (30 μmol/m²-s). Los fotoánodos de BiVO₄-WO₃ son posteriormente utilizados en un sistema fotoelectroquímico para conversión de CO₂ hacia ácido fórmico en fase gas empleando GDEs de bismuto [3]. La caracterización físico-química y fotoelectroquímica servirá para investigar en detalle las propiedades de estos fotoelectrodos con el propósito de optimizar un sistema fotoelectroquímico para la conversión de CO₂ en fase gas con un menor consumo de energía externa (salvo la luz).

Agradecimientos

Los autores agradecen enormemente la financiación recibida a través del proyecto TED2021-129810B-C21, financiados por el Ministerio de Ciencia e Innovación, la Agencia Estatal de Investigación (MCIN/AEI/10.13039/501100011033/) y por la Unión Europea (NextGenerationEU/PRTR).

Conclusiones

Este trabajo muestra el desarrollo y caracterización de fotoánodos activos bajo luz solar, tomando como referencia la reacción de producción de hidrógeno a partir de agua por vía fotoelectroquímica. Los resultados muestran una mayor actividad con los fotoánodos fabricados en capas 20:80 ($\text{BiVO}_4\text{-WO}_3$) con respecto al uso de fotoánodos puros de BiVO_4 y WO_3 , en términos de densidad de corriente y producción de hidrógeno. Estos resultados son de utilidad para el proceso de conversión de CO_2 impulsado por la luz, donde el fotoánodo juega un papel fundamental. El sistema de conversión de CO_2 podría optimizarse mediante el estudio del efecto de la intensidad de luz y potencial aplicado, ratio de superficie geométrica cátodo/fotoánodo, y composición $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$, con la idea de minimizar el consumo energético externo.

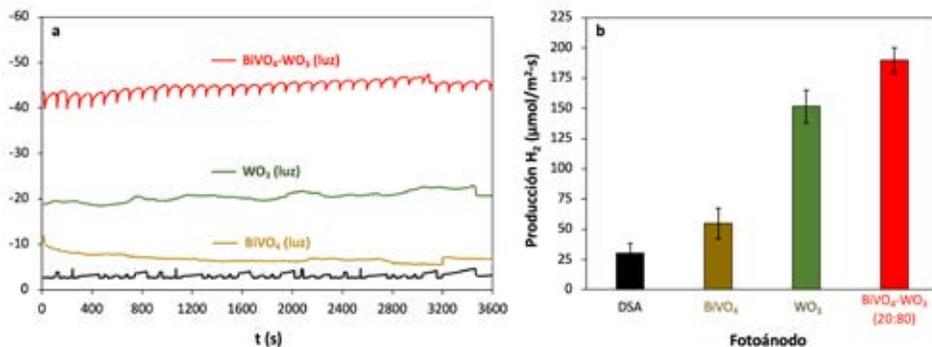


Figura 1. a) Cronoamperometría en presencia de luz, incluyendo ánodo de DSA como referencia (línea negra); **b)** producción de hidrógeno en función del fotoánodo utilizado

Referencias

- [1] V. Kumaravel, J. Bartlett, S.C. Pillai, ACS Energy Letters, 2020, 5, 486-519.
- [2] B.S. Kalanoor, H. Seo, S.S. Kalanur, Materials Science for Energy Technologies, 2018, 1, 49-62.
- [3] G. Díaz-Sainz, M. Álvarez-Guerra, B. Ávila-Bolívar, J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Irabien, Chemical Engineering Journal, 2021, 405, 126965.

Synthesis and Characterization of CuO/Cu₂O Nanorod Array (Photo)Electrodes for CO₂ Reduction (TRL 2-3)

Tahereh Mokary Yazdely | Tahereh.Mokary@urv.cat

Dr. Alberto Puga | alberto.puga@urv.cat

Dr. Ricard Garcia-Valls | ricard.garcia@urv.cat

Rovira i Virgili University, Campus Sescelades. Carretera de Valls,S/N,43007 Tarragona-Spain

Introduction

Human industrial activity, hydrocarbons and biomass combustion are major causes to the increase in atmosphere CO₂ and to global warming [1,2]. Nowadays, capturing and converting of CO₂ to fuels such as methanol, is attracting the attention of the scientific community. In this context, photoelectrochemical reduction is a unique approach to convert CO₂ to fuels. The photoelectrode has a crucial role in efficiency and selectivity of this kind of reaction. Cuprous oxide (Cu₂O) is a promising photocathode candidate for photoelectrochemical (PEC) CO₂ reduction reaction (CO₂RR) due to its narrow band gap, earth abundance, low cost, low toxicity, and suitable band alignment [3-4].

Results and Discussions

Se emplea un reactor de tipo filtro prensa, donde el fotoánodo solar photo active CuO/Cu₂O nanorod arrays (NRAs) were used for the photoelectrochemical conversion of CO₂ to methanol. For preparation of CuO/Cu₂O nanorod arrays, first, CuO nanowires were synthesized by thermal oxidation of copper foil (400°C in 4 hours) and in the second step, cathodic electrodeposition of Cu₂O crystallites on the CuO NRs in aqueous alkaline solution of lactate-stabilized copper sulfate, was performed (-0.2 V vs SHE in 1800 s, at 60°C) [5]. The development of CuO/Cu₂O photoelectrodes was monitored by microscopy techniques (Field emission scanning electron microscopy) and compositional analyses (X-ray diffraction, Raman spectroscopy) for the construction of artificial photosynthesis systems capable of solar-to-fuel conversion. The efficiency of PEC reaction was better in presence of KHCO₃ 0.5 M rather than NaSO₄ 0.1M. Therefore, PEC reactions were conducted in KHCO₃ (0.5 M) at -0.2 V (vs SHE) for 120 min. Afterwards, the results were analyzed by GC-MS.

Conclusions

In this study, the photoelectron can be transferred from both semiconductors (Cu₂O and CuO) to CO₂ and this double pathway photoelectron injection pathway is likely a contributor to the enhanced photoelectrochemical performance of CuO/Cu₂O nanorod arrays relative to a single phase Cu₂O film.

On the other hand, this morphology with the increase the surface area of the CuO/Cu₂O with respect to a compact electrodeposited Cu₂O film is an additional factor in the photocurrent enhancement. However, the main challenge here is related to photocorrosion [6-7] of Cu₂O caused by the accumulation of photo-generated charge carriers.

Although, CuO is mostly helpful to solve this issue in our future work it will be modified by some metallic nanoparticles (Ag, Au, etc.) or some n-type semiconductors such as TiO₂ for p-n heterojunction configuration.

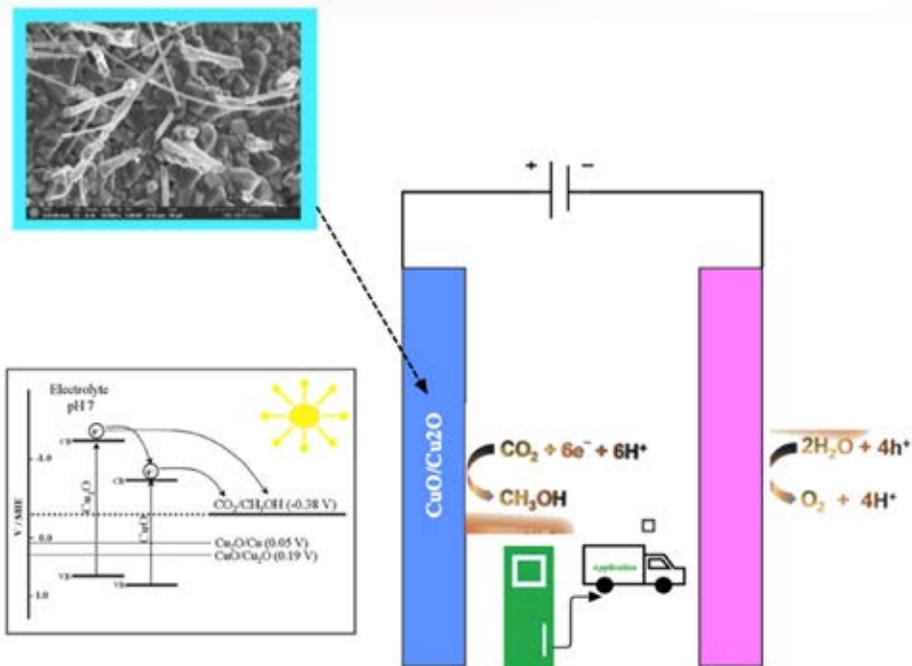


Figura 1. Schematic abstract of photoelectrochemical conversion of CO₂ to methanol using CuO/Cu₂O Nanorod array (Photo)Electrode

Referencias

- [1] von der Assen, N.; Müller, L. J.; Steingrube, A.; Voll, P.; Bardow, A. Selecting CO₂ Sources for CO₂ Utilization by Environmental-Merit-Order Curves. *Environ. Sci. Technol.* 2016, 50
- [2] Davis, S. J.; Caldeira, K.; Matthews, H. D. Future CO₂ Emissions and Climate Change from Existing Energy Infrastructure. *Science* 2010, 329 (5997), 1330–1333
- [3] K. Nakaoka, J. Ueyama, K. Ogura, *J. Electrochem. Soc.* 2004, 151, C661.
- [4] S. Li, Q.-L. Mo, Y. Xiao and F.-X. Xiao, *Coord. Chem. Rev.*, 2023, 477, 214948.
- [5] K. Rajeshwar, N. R. de Tacconi, G. Ghadimkhani, W. Chanmanee and C. Janáky, *ChemPhysChem*, 2013, 14, 2251-2259.
- [6] L. Wu, I.-K. Tsui, N. Swami, G. Zangari, *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 11551
- [7] S. Haller, J. Jung, J. Rousset, D. Lincot, *Electrochim. Acta* 2012, 82, 402

El proyecto SEMPRES-BIO: Producción de biometano a través de soluciones tecnológicas económicas y efectivas (TRL 3-4)

Mabel Mora | Mabel.mora@uvic.cat

Lidia Paredes, Oscar Osegueda, Pablo Martin, Laura Foix, Laia Llenas, Sergio Ponsá

Centro Tecnológico BETA, Universitat de Vic-Universitat Central de Catalunya. Carretera de Roda 70, 08500, Vic, Spain.

Introducción

Según el Informe Especial del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) sobre el calentamiento global, el mundo necesita limitar el aumento de las temperaturas globales a 1,5°C para evitar consecuencias catastróficas en los ecosistemas y las poblaciones. Este objetivo sigue siendo factible, pero significa alcanzar emisiones netas cero en todo el mundo para 2050 e implica una acción climática internacional rápida, fuerte y a largo plazo. A raíz del Informe Especial del IPCC, la UE ha adoptado el objetivo de reducir las emisiones netas de gases de efecto invernadero (GEI) en al menos un 55 % para 2030 y hacer de Europa un continente climáticamente neutro para 2050. En general, se reconoce que los gases verdes, y en particular el biometano, tendrán un papel importante que desempeñar para lograr tales objetivos de manera rentable.

Sin embargo, viene con una serie de problemas y limitaciones, que pueden comprometer estos objetivos, así como el desarrollo del mercado común europeo del gas, tales como:

- Incluso teniendo en cuenta el mercado actual y la situación geopolítica, los costos de producción ponen al biometano aproximadamente cuatro veces más caro que el gas natural.
- El potencial y el estado actual de la producción de biometano difieren ampliamente entre los países europeos.
- La aplicación errática de incentivos para la producción y el uso, con países que tienen un marco favorable (Francia, Italia), mientras que otros descartan este enfoque (España) o incluso consideran la eliminación gradual (Alemania).

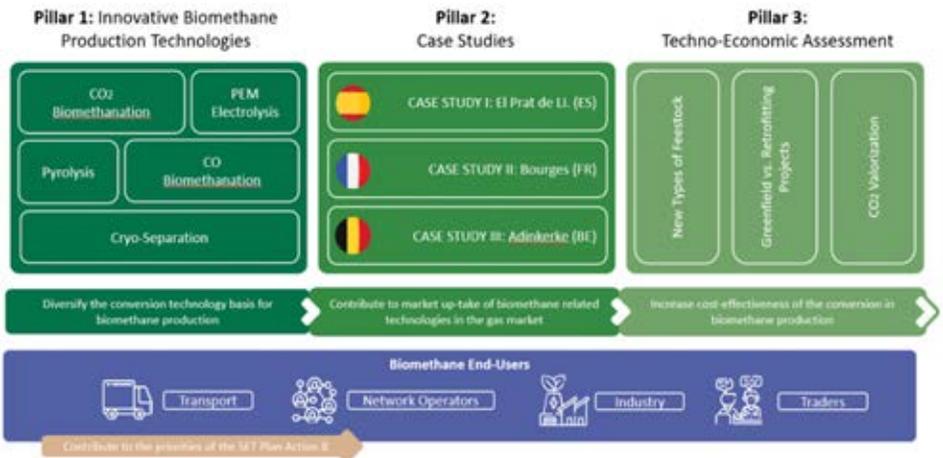


Figura 1. Concepto del proyecto SEMPRES-BIO

Por lo tanto, el proyecto SEMPRES-BIO tiene como objetivo demostrar soluciones y vías de producción de biometano novedosas y rentables, consideradas esenciales para alcanzar el Pacto Verde Europeo y los objetivos climáticos y energéticos para 2030 y las emisiones netas cero de gases de efecto invernadero para 2050, y aumentar la adopción en el mercado de tecnologías relacionadas con el biometano. Se desarrollarán conjuntamente tres ecosistemas de innovación (EI) para demostrar la necesidad de enfoques específicos de adaptación y ampliación adaptados a los diferentes escenarios que se producen en toda Europa (Figura 1).

Reto principal del Proyecto SEMPRES-BIO y resultados esperados

En general, el desafío principal al que se enfrenta el proyecto SEMPRES-BIO es disminuir los costos de inversión y operativos, optimizar el suministro y uso de materias primas, identificar materias primas alternativas y reducir sus costos, mejorar la eficiencia y las operaciones de la planta, tener en cuenta los ahorros de carbono y aumentar y monetizar los beneficios colaterales, como la comercialización del digestato o la valorización de las corrientes de gas residual.

Los resultados que se esperan obtener del proyecto SEMPRES-BIO son:

1. Biometanación de biogás generado en la etapa de digestión anaerobia de lodo de depuradora urbana, llevando el TRL actual de la tecnología desde 4 hasta 7 de manera que pueda escalarse a escalas comerciales viables.
2. Electrólisis por compresión hidráulica logrando la producción de hidrógeno verde para su biometanación con capacidades eléctricas de 75kW
3. Pirólisis de biomasa forestal y purificación del gas de síntesis producido para su posterior valorización, logrando un nivel de desarrollo tecnológico de 7.
4. Biometanación de gas de síntesis para obtener metano a partir de CO, mejorando la productividad del sistema a través de la implementación de una tecnología patentada de alta transferencia gas-líquido.
5. Limpieza y mejora criogénica del biogás a través de la licuefacción selectiva de sus componentes mayoritario y minoritarios.
6. Conversión de CO₂ en productos de valor añadido a través de la producción de fuentes alternativa de proteína y productos químicos de base biológica
7. Probar la producción de biometano de bajo coste utilizando herramientas de benchmarking.

Agradecimientos

Este Proyecto ha recibido financiación del programa de la UE Horizonte Europa, bajo acuerdo de subvención nº 101084297

Conversión de CO₂ en productos químicos de alto valor añadido impulsada por catalizadores heterogéneos basados en poliiminas (TRL 4)

Dulce Muñoz | dmunoz@funditec.es
Marcelo Echeverri, Cristina Monterde

Fundación para el Desarrollo y la Innovación Tecnológica (FUNDITEC). C/ Faraday 7, Edificio CLAID, Cantoblanco, Madrid 28049, España.

Introducción

El dióxido de carbono (CO₂) a pesar de ser un gas efecto invernadero emitido en muchos procesos industriales, puede considerarse una materia prima renovable ideal en el desarrollo de procesos sostenibles para la producción de productos químicos de gran utilidad.[1] Los carbonatos cíclicos son compuestos muy versátiles, además de intermedios muy interesantes en la síntesis de polímeros. Se pueden obtener de forma sostenible mediante reacciones de cicloadición utilizando CO₂ y epóxidos procedentes de la biomasa. La principal limitación que presenta el CO₂ es la dificultad para activarlo debido a que es una molécula termodinámicamente muy estable y como consecuencia de ello es necesaria la presencia de catalizadores. Aunque los catalizadores homogéneos son algo más eficientes que

sus homólogos heterogéneos, su separación de los productos finales sigue siendo problemática. Se prefiere el uso de catalizadores heterogéneos debido a su fácil separación de los productos de reacción, reciclabilidad y alta estabilidad térmica. Un ejemplo de estos catalizadores son los basados en polímeros orgánicos porosos (POPs) susceptibles de ser diseñados en función de las propiedades catalíticas para las cuales se pretendan aplicar.

En este trabajo se presenta el estudio de la utilización de catalizadores heterogéneos basados en poliimina para la carbonatación de moléculas epoxidadas derivadas de materias primas renovables, como los aceites vegetales (óxido de estireno (SO), epóxido de oleato de metilo (MOE) y limoneno 1,2-epóxido (LO)).



Figura 1. Conversión para la valorización de biomasa y CO₂ hacia productos químicos y polímeros sostenibles

Resultados y discusión

La primera parte consistió en la síntesis de las estructuras poliméricas mediante acoplamiento de 2,6-piridina dicarboxaldehído y diferentes aminas aromáticas. La reacción está activada por microondas y se llevó a cabo utilizando dioxano como disolvente a 180 °C durante 1,5 h. Se obtuvieron polímeros en tiempos cortos y con buenos rendimientos (>80%). En una segunda etapa se incorporaron distintas sales metálicas (FeBF₄ y CoCl₂) en la red para obtener el catalizador final.

Todos ellos presentaron una alta estabilidad térmica con temperaturas de descomposición por encima de los 400 °C (determinado por TGA). La estructura polimérica (ramificada vs lineal) parece tener una gran influencia en la porosidad global de los polímeros, como muestra la buena superficie obtenida para PI1 y PI2 (259 y 502 m² g⁻¹) en comparación con PI3 y PI4 (153 y 197 m² g⁻¹).

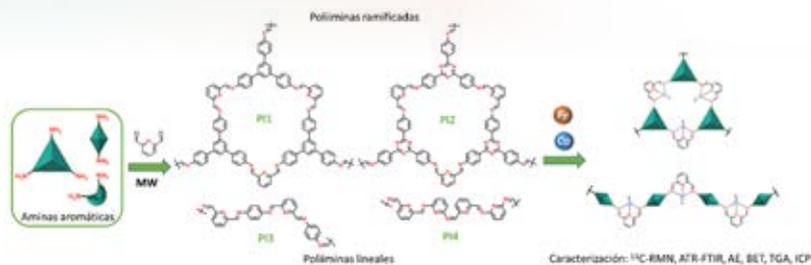


Figura 2. Síntesis de catalizadores metálicos heterogéneos basados en poliiminas

La síntesis de estos carbonatos cíclicos descrita en la bibliografía necesita altas presiones de CO₂ (10-50 bar) y temperaturas de 80 a 140 °C.[2] Aquí reportamos la conversión de CO₂ a carbonatos cíclicos a partir de epóxidos más impedidos como MOE y LO utilizando nuevos catalizadores heterogéneos en condiciones más suaves (5-7 bar y 100-120 °C), sin disolvente y en presencia de TBAB como base.

Se obtuvieron resultados muy eficientes tanto de conversión (89-99%) como de selectividad (> 99%) en tan solo 7 h y 3 bar CO₂ para SO. Todos los catalizadores mostraron buena reciclabilidad sin pérdidas significativas de conversión y selectividad tras 5 ciclos con valores de TON entre 1200-1500. Además, algunos de estos catalizadores mostraron también buenas conversiones (61-99%) a 7 bar CO₂ y 120 °C después de 7-16 h para el epóxido MOE con selectividades superiores al 99%. Actualmente se están probando otros catalizadores y condiciones de reacción para mejorar los resultados obtenidos para LO.

Agradecimientos

Los autores agradecen al programa Horizonte 2020 de la Unión Europea la financiación recibida (101000580-CATCO₂NVERS y 101000790-CO₂SMOS)

Conclusiones

Se ha conseguido el uso de CO₂ como materia prima en la síntesis de intermedios de síntesis de tipo carbonato cíclico a partir del aprovechamiento de residuos como aceites vegetales. Esta es una alternativa prometedora para la obtención de productos 100% bio y de alto valor como adhesivos, recubrimientos y espumas.

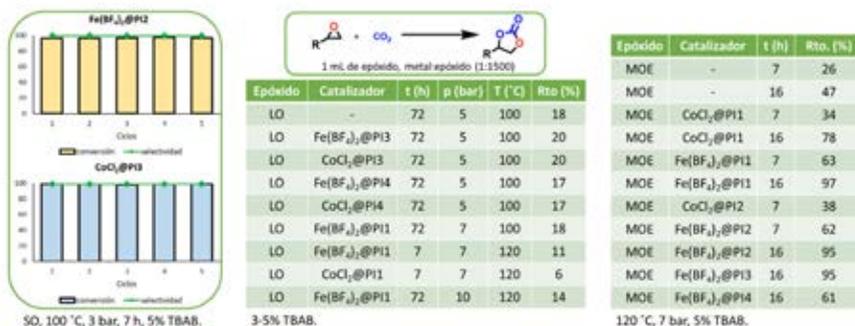


Figura 3. Cicloación de CO₂ a óxido de estireno (SO), epóxido de oleato de metilo (MOE) y limoneno 1,2-epóxido (LO)

Referencias

- [1] Pan, S.-Y., Chiang, P.-C., Pan, W., and Kim, H. Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 208, 48 (5), 471-534.
- [2] Alkordi, M.H., Weselirski, L.J., D'Elia, V., Barman, S., Cadiou, A., Hedhili, M.N., *et al.*, Journal of Materials Chemistry A. 2016, 4 (19), 7453-7460.

From CO₂ to methane: Scaling up microbial electromethanogenesis (TRL 1-5)

Alberto Mur Gorgas¹ | adrian.escapa@unileon.es
Raúl Mateos¹, E.J. Martínez¹, Xiomar Gómez¹, Adrián Escapa^{1,2}

¹Chemical and Environmental Bioprocess Engineering Group, Natural Resource Institute. C/ Universidad de León, León 24071, Spain

²Department of Electrical Engineering and Automatic Systems, Universidad de León. León 24071, Spain

Introduction

In recent years, we have witnessed a strong development and implementation of CO₂ capture technologies. In addition, the use of CO₂ as a resource opens up new avenues of research. Bioelectrochemical systems (BES) can be seen as a group of technologies capable of reducing CO₂ to valuable organic products. Specifically, microbial electromethanogenesis (MEM) is a process in which microorganisms catalyze the reduction of CO₂ to methane under anaerobic conditions, while hydrolysis of water to molecular oxygen and protons occurs at the anode. This process can occur by direct electron transfer or indirect electron transfer, via hydrogenotrophic microorganism. MEM is becoming a more mature technology and its greatest challenge is scaling up [1,2].

Scale-up experiences are limited in number due to the still numerous unresolved challenges posed by operational parameters such as pH, dissolved oxygen, conductivity, temperature, pressure, agitation or applied voltage. Among them, the applied voltage plays a key role in process performance because it determines current density, which in turn influences productivity (i.e.: methane production rate) and the efficiency of the process, measured using the coulombic efficiency, a parameter that estimates how efficiently the electrical current is used in the production of methane.

In this poster, we present the preliminary results of one of the first scale-up experiences of a MEM reactor that uses pure CO₂ as a feedstock. The pilot-scale reactor (figure 1) has a total volume of 5 L, of which 4.75 L corresponded to cathodic chamber (where the conversion of CO₂ to CH₄ takes place) and 0.25 L to the anodic chamber. Both chambers were separated by a cation exchange membrane. The cathode consisted of a piece of graphite felt (365 cm²) while the anode was made of a small piece of platinum (4 cm²). The cathode was inoculated with 2 liters of river sludge, 0.5 liters of anaerobic digestate and 1.5 liters of medium. The medium contained: 3.21 g K₂HPO₄, 1.57 g KH₂PO₄, 0.01 g CaCl₂, 0.09 g MgCl₂, 0.01 g MgSO₄, and 0.28 g NH₄Cl. 1 mL of mineral solution and 1 mL

of vitamin solution was used per liter. The electrode potential was set at -1.0 V vs. Ag/AgCl reference electrode. In addition, CO₂ was feed at a rate of 1.5 liters per week.

Results and discussion

The inoculation and proliferation of the active biofilm on the cathode proved to be slow and complex, so we used, in addition to a mixture of anaerobic digestates and river sludge, a previously activated electrode that was sewn to the felt originally used as a cathode. This allowed us to significantly accelerate the colonization process: it took about 1 month to start to produce any methane. Following the colonization period, methane was produced at an average rate of 0.3 L·m⁻²·d with a coulombic efficiency of up to 70%. However, the real scaling problems arose during operation, as the applied voltage (cell potential) started to increase beyond what it was expected as a result of a poor mass transfer inside the reactor. Solutions included gas recirculation with diffusers as well as increasing the pressure to improve CO₂ solubility. However, the presence of gas bubbles within the liquid can lead to the blocking on the cation exchange membrane, obstructing proton transfer and impeding the chemical reactions necessary for methane synthesis. Another factor that is limiting the overall performance, and that is also related to the cation exchange membrane is the excessive acidification of the anolyte, which requires a periodic replenishment of the anodic chamber with a fresh electrolyte.

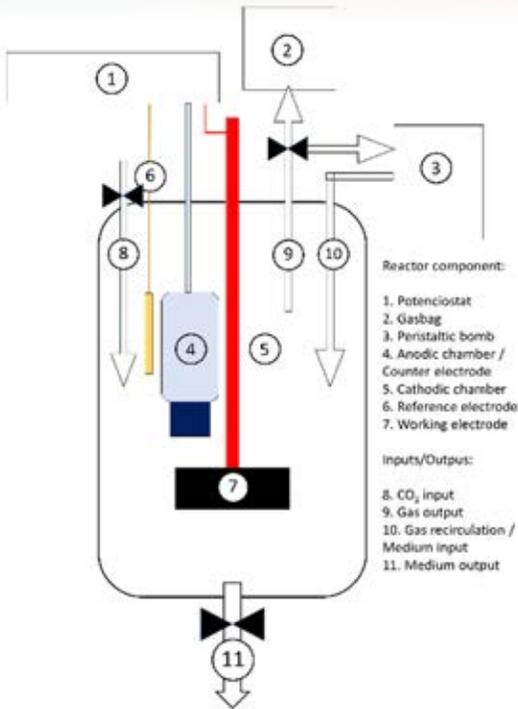


Figure 1. Electromethanogenic pilot scale reactor scheme

Conclusions

An electromethanogenic pilot scale reactor (5L) has been built, and it has been tested for CO₂ electroreduction to CH₄. Preliminary results indicate that the main bottlenecks of our current design are mainly related to mass transfer limitations (i.e.: CO₂ diffusion in the cathodic medium), and with the presence of the separation membrane between anodic and cathodic chambers. The latter induces a pH gradient between both chambers. We are currently devising alternative strategies to overcome these limitations.

Funding

This research was funded by the 'Ministerio de Ciencia e Innovación', project ref: PID2020-11594RB-I00, co-financed by FEDER funds.

References

- [1] Poudel, R. C., Khatiwada, D., Aryal, P., & Sapkota, M. (2021). Large-scale biogas upgrading plants: Future prospective and technical challenges. In *Emerging Technologies and Biological Systems for Biogas Upgrading* (pp. 467-491). Academic Press.
- [2] Aryal, N., Ottosen, L. D. M., Bentien, A., Pant, D., & Kofoed, M. V. W. (2021). Bioelectrochemical systems for biogas upgrading and biomethane production. In *Emerging Technologies and Biological Systems for Biogas Upgrading* (pp. 363-382). Academic Press.

Nuevas estrategias para preparación de carbonatos cíclicos a presión atmosférica: Empleo de catalizadores homogéneos de titanio (TRL 3-4)

Marta Navarro | marta.navarro@uah.es

Ignacio Sancho, Cristina Santamaría, Alberto Hernán-Gómez

Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica, Instituto de Investigación Química "Andrés M. del Río" (IQAR), Universidad de Alcalá, Campus Universitario, E. 28805 Alcalá de Henares, Madrid, España

Introducción

La valorización de dióxido de carbono a través de su transformación en productos químicos de alto valor añadido supone una alternativa muy atractiva. Así, entre la gran variedad de derivados que se pueden preparar, los carbonatos cíclicos han despertado gran interés no solo por sus excelentes propiedades sino también por su aprovechamiento para obtener nuevos compuestos de interés [1]. Entre la amplia variedad de rutas sintéticas, destacan las cicloadiciones de CO₂ y epóxidos al ser un proceso con excelente economía atómica y que permite disminuir las condiciones de reacción respecto a los métodos convencionales [2]. En los últimos años, el uso de catalizadores basados en titanio ha destacado gracias a las excelentes actividades catalíticas que estos sistemas pueden ofrecer [3]. Así, en este trabajo, se presenta el primer catalizador homogéneo de Ti capaz de catalizar esta reacción con una amplia variedad de sustratos, a presión atmosférica (1 bar), y temperaturas moderadas de reacción (50-80 °C).

Resultados y discusión

El empleo de catalizadores homogéneos con metales de los primeros grupos de transición es una de las estrategias para conseguir la activación y funcionalización de la molécula de CO₂. Así, el desarrollo de sistemas basados en titanio resulta una alternativa muy atractiva respecto a otros metales descritos en la bibliografía gracias a su abundancia y baja toxicidad. En este sentido, en este trabajo, se prepararon catalizadores homogéneos de titanio capaces de actuar en condiciones suaves de reacción (50 °C, 18 h) y presión atmosférica (1 bar).

Estos sistemas muestran una actividad catalítica extraordinaria para preparar carbonatos cíclicos mono-, disustituídos y bioderivados, entre los que destacan aquellos procedentes del limoneno, mentol o vainillina. Además, estos compuestos orgánicos se han preparado empleando bajas cargas de catalizador (0,02-2 mol%) alcanzando valores de TON de hasta 5000 y en ausencia de disolventes (Figura 1).

Conclusiones

Se ha desarrollado un catalizador homogéneo de titanio activo en la preparación de carbonatos cíclicos mono-, di- y bioderivados en condiciones suaves de reacción (50-80 °C) y presión atmosférica (1 bar). Estos procesos catalíticos se han desarrollado en ausencia de disolventes y con bajas cargas de sistema catalítico (0,02-2,0 mol %).

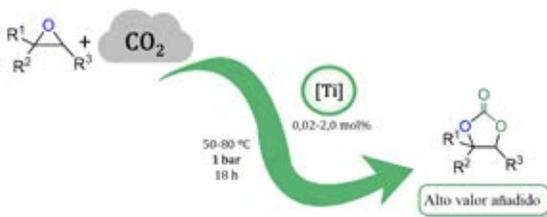


Figura 1. Preparación de carbonatos cíclicos empleando un catalizador homogéneo de titanio en bajo estado de oxidación

Referencias

- [1]. Bobbink, F. D.; Gruszka, W.; Hulla, M.; Das, S.; Dyson, P. J. *Chem. Commun.* 2016, 52 (71), 10787-10790.
- [2]. Yan, T.; Liu, H.; Zeng, Z.X.; Pan, W.G. *J. CO2 Util.* 2023, 102355-102371.
- [3]. Mandal, M. J. *Organomet. Chem.* 2020, 907, 121067-121079.

Materiales de Doble Función: Estrategia para la integración de la captura e hidrogenación de CO₂ a CH₄ en una etapa / póster (TRL 5-6)

Jon Ander Onrubia-Calvo | jonander.onrubia@ehu.eus

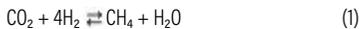
Alejandro Bermejo-López, Beñat Pereda-Ayo, José Antonio González-Marcos,

Juan R. González-Velasco

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU. 48940-Leioa, Bizkaia, España

Introducción

Actualmente, la tecnología Power to Methane (PtM) se presenta como una de las alternativas más prometedoras para la valorización de CO₂ [1]. El proceso hidrogena CO₂ a CH₄ con H₂ renovable producido mediante la electrolisis del H₂O usando la energía eléctrica excedentaria proveniente de fuentes renovables. Este proceso ocurre a través de la reacción de Sabatier (Ecuación 1) [2] y el gas natural sintético obtenido puede ser directamente inyectado a las red de distribución de gas natural existente, permitiendo trabajar en un ciclo neutro de carbono.



La alta estabilidad de la molécula de CO₂ hace necesario el desarrollo de catalizadores para esta reacción. Para la operación en continuo se requiere de una etapa previa de secuestro, purificación y transporte del CO₂, aumentando significativamente el coste y el consumo de energía del proceso.

Como alternativa, en 2015 se propuso el uso de materiales de doble función (MDFs) para la captura e hidrogenación de CO₂ integrada en un sistema único. Para ello, el MDF debe de ser capaz de capturar el CO₂ diluido (5-15%) emitido en los gases de combustión de diferentes procesos industriales y cíclicamente reducirlo a metano con H₂ renovable (Figura 1) [3].

Desde 2017, en el grupo de investigación de Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental (TQSA-UPV/EHU) trabajamos activamente en el desarrollo de esta alternativa tecnológica. Hemos avanzado en el desarrollo de MDFs de diferente naturaleza química [4-6], en el conocimiento del mecanismo y cinética del proceso [7], y en el modelado [8] y optimización [9] del proceso.

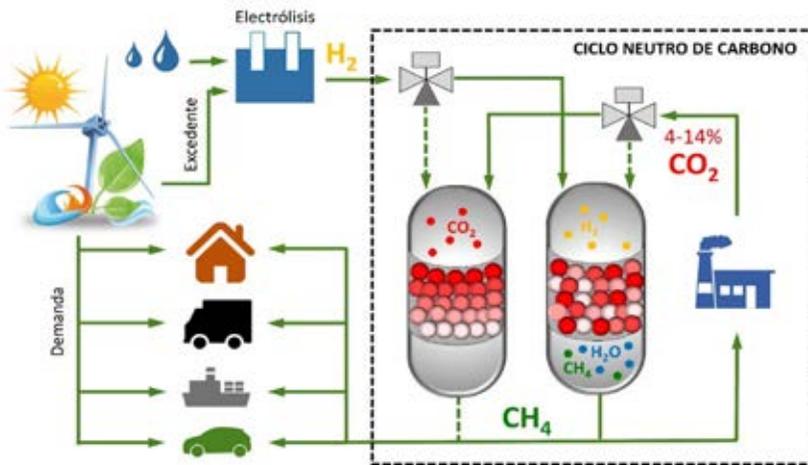


Figura 1. Esquema del proceso de captura e hidrogenación de CO₂ sobre Materiales de Doble Función (MDFs)

Resultados y discusión

Los MDFs habitualmente contienen un metal alcalino o alcalinotérreo (Ca, Na, Ba, K, ...) para la adsorción de CO₂ y un metal (Ni o Ru) para la hidrogenación del CO₂ adsorbido a CH₄ (250-400 °C). Ambos compuestos suelen estar distribuidos sobre soportes de alta superficie, principalmente Al₂O₃, para promover su uso más eficiente [1]. Inicialmente, establecimos el esquema y mecanismo del proceso para catalizadores 4% Ru-10% Na₂CO₃/Al₂O₃ y 4% Ru-15% CaO/Al₂O₃ [7]: el CO₂ se adsorbe sobre los centros de adsorción hasta su saturación; a continuación, tras inyección de H₂ renovable, se produce la desorción del CO₂ quimisorbido en la etapa anterior y su migración al centro metálico donde se produce su hidrogenación a CH₄ y H₂O.

En base al mecanismo propuesto, hemos estudiado la combinación de diferentes tipos de adsorbentes (Na y Ca) y/o fases activas (Ni y Ru) para la mejora de la eficiencia (producciones > 300 μmol CH₄/g MDF), la versatilidad (presencia de O₂, H₂O y/o NOx en la corriente de alimentación), la estabilidad y durabilidad de estos MDFs convencionales [4]. Con el objetivo de obtener MDFs con una relación actividad/coste superior a los mencionados, hemos desarrollado novedosas formulaciones basadas en óxidos tipo perovskita (LaNiO₃/CeO₂) e hidroxapatitas (Ni-Ca/HAP) [6, 7], que permiten una mayor actividad intrínseca, versatilidad y estabilidad.

La modelización de la hidrogenación de CO₂ en ciclos consecutivos de adsorción e hidrogenación es una herramienta adecuada para definir las condiciones óptimas de la operación, p.e. la duración de los ciclos de adsorción e hidrogenación, y la temperatura o la dosis de H₂ durante la hidrogenación. En este sentido, hemos estructurado un modelo cinético que describe la captura de CO₂ y su conversión in-situ a CH₄ sobre el MDF 4% Ru-10% Na₂CO₃/Al₂O₃ (Figura 2) [8]. El modelo predice la con precisión la evolución de CO₂,

CH₄ y H₂O en fase gas junto con los porcentajes de cobertura superficial por carbonatos, hidróxidos y bicarbonatos a lo largo de la longitud del reactor. Este modelo, validado para distintas condiciones de operación, permite la optimización global del proceso dual, con aplicación directa al diseño del proceso para la práctica industrial (Figura 1) [9].

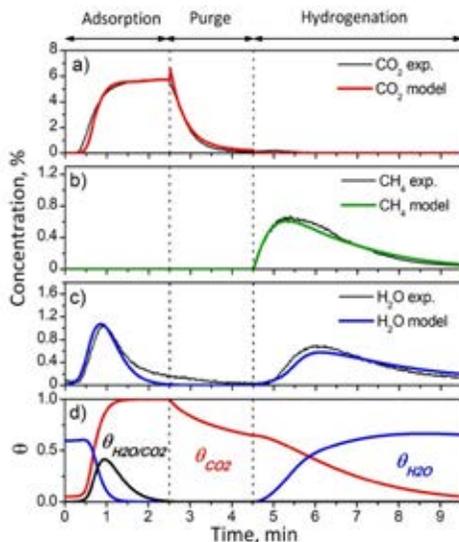


Figura 2. Concentraciones de CO₂, CH₄ y H₂O experimentales (líneas negras) y las predichas por el modelo (líneas de color) y factores de cobertura (350°C y 5,7% O₂/5,7% H₂ alimentado)

Referencias

- [1] S. Wang *et al.*, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2018, 81, 2144.
- [2] P. Sabatier, *Comptes Rendus*, 1902, 134, 514.
- [3] M.S. Duyar *et al.*, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2015, 370, 168–169.
- [4] A. Bermejo-López *et al.*, *J. Environ. Chem. Eng.* 2023, 11, 109401.
- [5] J.A. Onrubia-Calvo *et al.*, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2023, 321, 122045.
- [6] Z. Boukha *et al.*, *App. Catal. B: Environ.*, 2022, 314, 121500.
- [7] A. Bermejo-López *et al.*, *App. Catal. B: Environ.*, 2019, 256, 117845.
- [8] A. Bermejo-López *et al.*, *J. CO₂ Util.*, 2020, 42, 101351.
- [9] A. Bermejo-López *et al.*, *Catal. Today*, 2022, 394–396, 314–324.

Conclusiones

El uso de MDFs para la captura y utilización de CO₂ integrada en un sistema único es una alternativa prometedora para reducir la complejidad, el coste y el consumo energético de la tecnología Power-to-Methane. En el grupo de investigación TQSA hemos avanzado en el desarrollo de materiales eficientes, conocimiento del mecanismo y modelización del proceso. Actualmente, trabajamos la demostración de la tecnología en condiciones relevantes para la práctica industrial.

Carbonatos cíclicos a partir de CO₂ y aceites vegetales como precursores de poliuretanos libres de isocianatos (TRL 4)

Pablo Ortiz | pablo.ortiz@tecnalia.com

Tecnalia, Basque Research and Technology Alliance (BRTA). Parque Tecnológico de Álava, Leonardo Da Vinci 1, E-01510 Miñano, Álava, España.

Introducción

Los poliuretanos (PU) se consideran una de las familias de polímeros más importantes debido a la facilidad de modificarlos para obtener propiedades deseadas en el producto final. Sin embargo, hay una creciente preocupación por los riesgos para la salud derivados de la síntesis tradicional, que utiliza isocianatos para la síntesis de estos polímeros. Por ello, hay un gran interés en el desarrollo de poliuretanos libres de isocianatos (NIPUs). Entre las distintas vías de síntesis de la reacción de diaminas con carbonatos cíclicos es la más prometedora.

Resultados y discusión

Se mostrarán los avances en la carbonatación de aceite de soja epoxidado para la síntesis de aceite de soja carbonatada, que puede ser utilizada en la síntesis de NIPUs mediante la reacción con diaminas (Figura 1). La reacción de carbonatación del aceite de soja epoxidado ha sido estudiada en profundidad y se han desarrollado nuevos catalizadores que permiten reducir de forma significativa el tiempo de reacción [1].

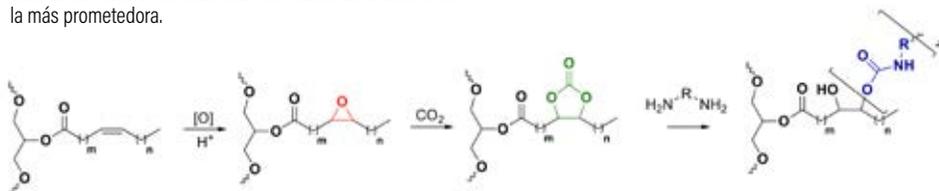


Figura 1. Conversión de aceite de soja en polihidroxipoliuretanos

Conclusiones

El nuevo catalizador desarrollado permite reducir el tiempo de reacción necesario para carbonatar el aceite de soja epoxidado de 24h a 5h. Esta aceite de soja carbonatada se ha utilizado satisfactoriamente para la formación de NIPUs.

Referencias

[1] Centeno-Pedrazo, A., Perez-Arce, J., Prieto-Fernandez, S., Freixa, Z., Garcia-Suarez, E. J. Mol. Catal., 2021, 515, 111889

Producción de hidrocarburos en el rango de la gasolina a partir de la hidrogenación de CO₂ (TRL 4)

Onintze Parra | onintze.parra@ehu.es

Ander Portillo, Javier Ereña, Andrés Tomás Aguayo, Ainara Ateka

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, UPV/EHU. Barrio Sarriena s/n, 48940, Leioa, Bizkaia, España

Introducción

El aumento en los gases de efecto invernadero generados por el cambio climático se ha convertido en uno de los mayores problemas de las últimas décadas. El consumo de energía primaria ha crecido de manera ininterrumpida desde principios del siglo XX y, si bien las energías renovables cada vez ocupan mayor lugar en el mix energético, la energía generada de fuentes fósiles sigue siendo predominante [1]. La dependencia por los combustibles fósiles tiene un impacto directo en las emisiones de gases de efecto invernadero, siendo el CO₂ el más abundante [2]. Por este motivo, cada vez es mayor el esfuerzo en promover las tecnologías de captura, almacenamiento y utilización de carbono.

Dentro de estas tecnologías, se le está dando gran importancia a la conversión de CO₂ a productos de mayor valor añadido, como los hidrocarburos (metano [3], olefinas [4], gasolina o aromáticos [5], entre otros). La conversión catalítica mediante hidrogenación de CO₂ se puede llevar a cabo mediante dos rutas: (i) la ruta indirecta, en la que el CO₂ se convierte inicialmente a metanol, y este se transforma en hidrocarburos en otro reactor; y (ii) la ruta directa, en la que el CO₂ se transforma en hidrocarburos en una única etapa. Para el segundo caso, se hace uso de los llamados catalizadores tándem, formados por un óxido metálico (para la hidrogenación del CO₂ a metanol) y una zeolita (para la conversión del metanol a hidrocarburos).

En este trabajo, se ha utilizado un catalizador tándem ZnO-ZrO₂/HZSM-5 (con un ratio másico de 1/1) para el proceso integrado, y se han optimizado las condiciones de operación (presión y temperatura) para la producción de gasolina (fracción C₅+) a partir de la hidrogenación de CO₂ (H₂/CO₂ en la alimentación de 3/1) en una única etapa. Para ello, se ha utilizado un reactor de lecho fijo, en el que se ha operado con un tiempo espacial de 12 gcat h mol⁻¹C, en un rango de temperatura de 340-420 °C y un rango de presión de 30-50 bar.

Resultados y discusión

La Figura 1a muestra los resultados de conversión de CO_x (CO+CO₂) obtenidos a diferentes temperaturas y presiones con el catalizador tándem. Adicionalmente, la Figura 1b muestra la composición de la corriente de productos obtenida en las condiciones óptimas. Se puede observar cómo tanto el aumento de presión como de temperatura afectan de manera positiva en la conversión. Si bien la síntesis de metanol (principal compuesto intermedio) está favorecida a temperaturas bajas, la operación en una única etapa y la sinergia entre el óxido y la zeolita conducen a un desplazamiento del equilibrio y una consiguiente mayor conversión. Por tanto, las restricciones termodinámicas de la primera etapa se atenúan y, como consecuencia, el operar a tanto a temperatura alta como a presión alta impulsa la formación de hidrocarburos a partir de metanol.

En cuanto a la distribución de productos obtenida en las condiciones óptimas (420°C y 50 bar), la fracción de gasolina (C₅+) obtenida es mayoritariamente isoparafínica (62.6%), con una leve presencia de n-parafinas (4.5%) y naftenos (8.9%), y muy poco aromática (0.8%). Además, la cantidad de oxigenados sin reaccionar es prácticamente nula (0.7%), lo que destaca la alta actividad de la zeolita HZSM-5. Debido a la alta presencia de isoparafinas C₅+ y olefinas C₂-C₄, la calidad de la gasolina obtenida es muy adecuada (RON = 91.8) para ser integrada en el pool de gasolina de refinerías, en particular con las corrientes con alto contenido en aromáticos u olefinas que excedan los requisitos legales.

Conclusiones

El catalizador tándem ZnO-ZrO₂/HZSM⁵ es muy adecuado para la síntesis directa de hidrocarburos en el rango de la gasolina a partir de la hidrogenación de CO₂. Este proceso se ve favorecido a temperaturas y presiones altas, condiciones en las que la conversión de CO_x alcanza el 25%, y el producto obtenido se compone principalmente de isoparafinas C₅₊, lo que resulta en una gasolina de alta calidad. La alta sinergia entre el ZnO-ZrO₂ y la zeolita HZSM⁵ favorece termodinámicamente el proceso, resaltando las ventajas de operar en una única etapa.

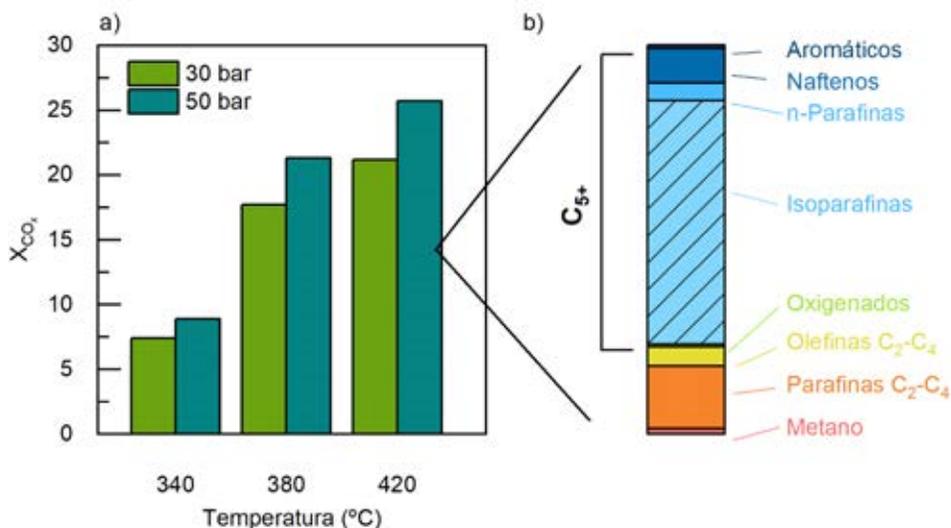


Figura 1. (a) Efecto de la temperatura y de la presión en la conversión de CO_x; y **(b)** distribución de productos obtenidos en las condiciones óptimas (420°C y 50 bar)

Referencias

- [1] Onintze Parra, Ander Portillo, Javier Ereña, Ainara Ateka, EKAIA, 2022, 34, 311-326.
- [2] Jae Hyun Park, Jeongwoo Yang, Dohyeun Kim, Hyeonseon Gim, Won Yeong Choi, Jae W. Lee, Chemical Engineering Journal, 2021, 427, 130980.
- [3] Fumihiko Kosaka, Yanyong Liu, Shih-Yuan Chen, Takehisa Mochizuki, Hideyuki Takagi, Atsushi Urakawa, and Koji Kuramoto, ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2021, 9, 3452-3463.
- [4] Ander Portillo, Ainara Ateka, Javier Ereña, Andrés Tomás Aguayo, Javier Bilbao, Industrial and Engineering Chemistry Research, 2022, 61, 10635-10376.
- [5] Wenhui Li, Haozhi Wang, Xiao Jiang, Jie Zhu, Zhongmin Liu, Xinwen Guo and Chunshan Song, RSC Advances, 2018, 8, 7651-7669.

Estudio del efecto del azufre en la tecnología Power to Methane para la descarbonización de la industria siderúrgica (TRL 3-5)

Begoña Peña | pilarlm@unizar.es

Jorge Perpiñán, Manuek Bailera, Cristian Barón, Luis Miguel Romeo y Pilar Lisbona

Escuela de Ingeniería y Arquitectura, Universidad de Zaragoza. María de Luna s/n, 50018, Zaragoza, España

La descarbonización de las industrias intensivas en el uso de energía es un objetivo estratégico tenido en cuenta en las políticas europeas, nacionales y regionales para alcanzar el ambicioso objetivo propuesto en el Pacto Verde Europeo (2020): la neutralidad climática en Europa para 2050. La industria siderúrgica es una de las mayores emisoras de CO₂, siendo responsable de un 7-9% de las emisiones globales [1], así como un sector económico ligado a cadenas de valor estratégicas que involucran el 1,3% del PIB y 330.000 empleos directos en la UE [2]. El 70% de la industria siderúrgica está basada en alto horno combinado con el horno de oxígeno básico (*Blast Furnace - Basic Oxygen Furnace*, BF-BOF). Esta ruta es altamente intensiva en el uso de energía, resultando en consumos netos de 21-23 GJ por tonelada de acero crudo (GJ/tsc) y emisiones específicas de 2200 kgCO₂/tSC.

Este trabajo integra varias tecnologías bajas en emisiones de carbono (captura de CO₂, oxidación, power-to-gas y reciclado top gas, Figura 1) para limitar emisiones y penalizaciones energética y económica de la captura [2-8]. Se presta especial atención a los efectos negativos sobre los sistemas de captura y metanación de los compuestos traza del gas de alto horno (*blast furnace gas*, BFG). Estos conceptos aprovechan sinergias existentes entre captura, metanación y plantas siderúrgicas para garantizar un uso óptimo de flujos de masa y energía. El agua recuperada del BFG y la metanación se reutiliza en el electrolizador, mientras el O₂ obtenido puede alimentar el BOF y enriquecer el aire a la entrada del BF. De esta forma, se evita la unidad de separación

de aire usada actualmente para el suministro de O₂. La captura elimina la presencia de N₂, reduciendo el tamaño del metanizador. Mientras, el calor de la metanación puede cubrir las demandas térmicas del sistema de captura limitando su penalización energética. Esta configuración recircula parte del CO₂ generado evitando su almacenamiento lo que reduce su coste de transporte e inyección que alcanzaría el 30% del coste de captura y almacenamiento [9].

En lo que respecta a los sistemas de captura de carbono, se comparan y se modelan las tecnologías de lavado con aminas y Ca-Looping. Dado que el contenido de N₂ en el BFG se reduce al introducir aire enriquecido en O₂, la metanación directa del BFG tras su limpieza también se analiza como una opción atractiva, en la que se diseña un nuevo concepto de reciclado top gas en el alto horno con metanación integrada (Figura 2).

Algunos contaminantes traza presentan desafíos adicionales en cuanto a sus efectos secundarios aguas abajo. Haluros y compuestos nitrogenados se eliminan principalmente en la limpieza estándar del gas, mientras que la concentración de compuestos sulfurados (COS y H₂S) permanece inalterada o incluso aumenta [10]. Estos compuestos afectan a la operación de los principales subsistemas: lavado con aminas, Ca-looping y metanación catalítica. Este trabajo explora los efectos en el diseño final de estos subsistemas, desde el punto de vista teórico y experimental.

Tras una revisión bibliográfica sistemática, se establece el contenido en compuestos trazas del BFG tras su limpieza. Las demandas térmica y eléctrica y los flujos de materia se determinan tras modelar dichas etapas en Aspen Plus®. Los máximos niveles de azufre varían en función de la tecnología. Los sistemas basados en aminas retienen los compuestos sulfurados a través de la degradación del solvente, particular por la reacción irreversible del SO_x con las aminas formando sales térmicamente estables. El sistema de aminas no es envenenado por el H₂S, ya que puede ser absorbido o desorbido. El COS puede ser hidrolizado antes de la captura de azufre u oxidado a SO₂. A través del modelado en Aspen Plus® se obtiene también la ratio de degradación, los requerimientos de reposición del solvente, y la demanda ener-

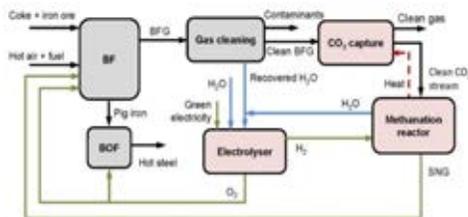


Figura 1. Esquema general del concepto propuesto

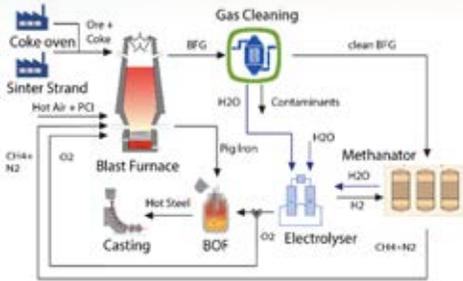


Figura 2. Concepto de metanación directa con BFG

gética. Mientras tanto, los sistemas basados en Ca-looping capturan fácilmente los compuestos sulfurados, formando sulfatos de calcio permanentes. La composición del BFG limpio calculado previamente es necesaria para estimar la cantidad de sulfatos de calcio formados en el reactor de carbonatación, el flujo de reposición de caliza y su importancia relativa respecto a la purga para alcanzar eficiencias relevantes de captura de carbono.

En lo que respecta a la metanación, los catalizadores basados

en níquel son los más extendidos a nivel industrial. Sin embargo, este se envenena fácil e irreversiblemente debido a la formación de NiS. Se van a desarrollar *in-house* catalizadores de níquel asequibles económicamente con comportamiento mejorado ante el envenamiento por azufre y se testarán en la planta piloto de metanación (Figura 3). Los conceptos bajos en carbono (metanación con aminas, metanación con CaL y metanación directa) se simulan en Aspen Plus® para comparación a escala industrial. Se dimensionarán equipos y se calcularán reducciones en consumo de carbón y CO₂ emitido y el aumento en el consumo de electricidad y agua con respecto a una planta de referencia [5].



Figura 3. Planta piloto de metanación de lecho fijo

Referencias

- [1] IEA, Iron and Steel Technology Roadmap, 2020.
- [2] Larrea and García-Berezo. *Economía Industrial* 406 (2017) 139-150. ISSN 0422-2784.
- [3] WAA (2021). www.ree.es, www.acogen.es, www.theice.com.
- [4] M. Bailera, *et al.*, Limits on the integration of power to gas with blast furnace ironmaking. *J. Clean. Prod.* 374 (2022) 134038. doi: 10.1016/j.jclepro.2022.134038.
- [5] J. Perpiñán, *et al.*, CO₂ Recycling in the Iron and Steel Industry via Power-to-Gas and Oxy-Fuel Combustion. *Energies* 14 (2021) 7090. doi: 10.3390/en14217090.
- [6] M. Bailera, *et al.*, Revisiting the Rist diagram for predicting operating conditions in blast furnaces with multiple injections. *Open Research Europe* (2021). doi: 10.12688/openresearch.14275.1.
- [7] M. Bailera *et al.*, Synthetic natural gas production in a 1 kW reactor using Ni-Ce/Al₂O₃ and Ru-Ce/Al₂O₃: Kinetics, catalyst degradation and process design. *Energy* 256 (2022) 124720. doi: 10.1016/j.energy.2022.124720.
- [8] Scheele. Decarbonization of Ironmaking, in MM Steel Club, (2021). Director of Global Commercialization, Linde.
- [9] F. Holz *et al.*, A 2050 perspective on the role for carbon capture and storage in the European power system and industry sector, *Energy Economics* 104 (2018) 105631. doi: 10.1016/j.eneco.2021.105631.
- [10] C. Lanzerstorfer *et al.*, Emissions and Removal of Gaseous Pollutants from the Top-gas of a Blast Furnace. *ISIJ International*, 59-3 (2019) 590-595.

Evaluación de la integración de la tecnología *Power to Gas* en la industria siderúrgica

Jorge Perpiñán | jorge.perpinan@unizar.es
Manuel Bailera, Begoña Peña y Luis Miguel Romeo

Escuela de Ingeniería y Arquitectura, Universidad de Zaragoza. María de Luna s/n, 50018 Zaragoza, España

Introducción

La industria representa el 40 % de las emisiones mundiales de CO₂, según [1], y el sector siderúrgico (I&S) hasta el 27 % de los sectores manufactureros mundiales [2]. Por consiguiente, la mejora de la eficiencia energética general y la reducción del consumo de energía primaria deberían ser prioridades importantes del sector de las I&S, especialmente en tiempos de alta competitividad y dependencia energética.

El presente trabajo evalúa el rendimiento y el coste de una integración PtG-acería, donde se produce H₂ verde en un electrolizador PEM, el CO₂ es capturado del gas de alto horno (BFG) en un ciclo de aminas [3], y el SNG se produce a través de una metanización isotérmica catalítica con los dos componentes anteriores (Figura 1). El SNG se inyecta en el alto horno (BH) [4], manteniendo el CO₂ en un circuito cerrado, reduciendo las emisiones y evitando el almacenamiento geológico. Esta configuración se centra en el reciclaje de CO₂ en lugar de en el reciclaje de CO (TGR), lo que garantiza un contenido energético suficiente para los procesos posteriores. El oxígeno producido en el electrolizador cubre la demanda de oxígeno de la industria, eliminando la unidad de separación de aire (ASU). Esta integración PtG-acería se estudia variando el enriquecimiento de oxígeno en el aire caliente y su temperatura, y los resultados se comparan con una planta convencional BF-BOF en términos de demanda de combustibles fósiles, penalización energética y emisiones de CO₂. Ambas simulaciones, la integración convencional y la PtG, se han llevado a cabo utilizando el software Aspen Plus. Por último, se realiza una evaluación económica de la integración PtG-acería para determinar los costes específicos de esta nueva integración.

Resultados y discusión

Para todos los parámetros analizados, se encontraron mejores resultados con oxígeno caliente (1200°C) en comparación con la temperatura ambiente (25°C). Del mismo modo, el análisis de enriquecimiento de oxígeno mostró mejores resultados técnicos con porcentajes de oxígeno más altos,

pero también costos más altos en comparación con el bajo enriquecimiento de oxígeno. Por lo tanto, al inyectar 95% de O₂ a 1200°C en el chorro caliente, se pueden inyectar 192 kgSNG/t_{HM}, sustituyendo toda la inyección de carbón pulverizado (PCI) y el 16% del coque, causando una reducción general de las emisiones de CO₂ del 34% (equivalente a 664 kgCO₂/t_{HM}). La reducción global del carbón representa 221 kg/t_{HM} (33 % del consumo actual de carbón).

El BFG aumenta su contenido de energía de 4930 MJ/t_{HM} cuando aire atmosférico a 8086 MJ/t_{HM} cuando 95% O₂, debido a la reducción de la contribución de N₂ y la alta inyección de SNG que aumenta la contribución de H₂. Debido al aumento del contenido energético de BFG, se cubren las necesidades energéticas de los procesos posteriores, evitando un problema que suele aparecer en las configuraciones de TGR.

El electrolizador PEM está dimensionado entre 355 MW y 1268 MW dependiendo del enriquecimiento de oxígeno y su temperatura. El oxígeno producido en el electrolizador se utiliza para eliminar el ASU y para alimentar las necesidades de enriquecimiento del BOF y aire caliente. La penalización energética obtenida depende de la temperatura del oxígeno, igualmente si se utiliza oxígeno frío 25 MJ/kgCO₂, pero si se utiliza oxígeno caliente (1200°C) 17 MJ/kgCO₂. Para la inyección de oxígeno caliente, el coste específico de captura de carbono es de 352 €/tCO₂ o 233 €/t_{HM}.

Conclusiones

En general, este novedoso concepto de tecnología PtG en la industria siderúrgica con enriquecimiento de oxígeno tiene la ventaja de reducir el consumo de combustible y las emisiones de CO₂, evitando al mismo tiempo el almacenamiento geológico a medida que se recicla el carbono. Esta configuración PtG consume electricidad renovable, produciendo hidrógeno verde y más tarde SNG.

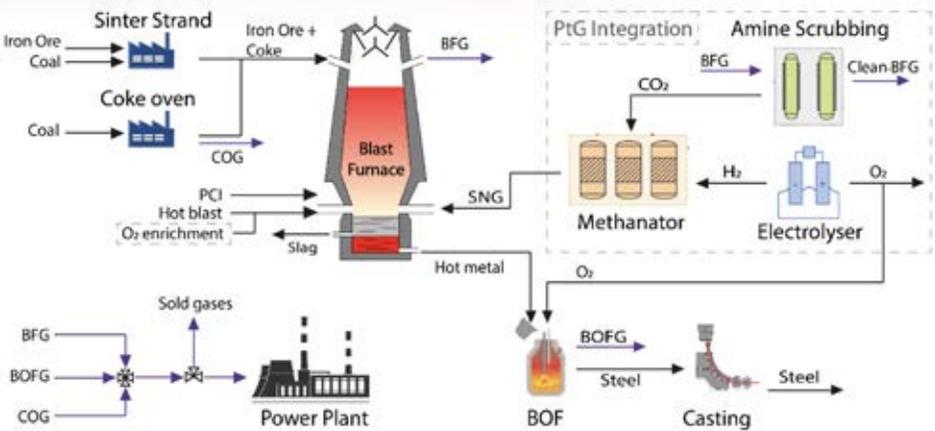


Figura 1. Diagrama de proceso de la planta siderúrgica con la integración de la tecnología Power to Gas (PtG)

Referencias

- [1] "Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)," 2022. <https://www.ipcc.ch/> (accessed Sep. 22, 2022).
- [2] "International Energy Agency, Iron and Steel Technology Roadmap," 2020. <https://www.iea.org/reports/iron-and-steel-technology-roadmap> (accessed Apr. 26, 2022).
- [3] J. Perpiñán *et al.*, "Integration of carbon capture technologies in blast furnace based steel making: a comprehensive and systematic review," 2022.
- [4] M. Bailera, T. Nakagaki, and R. Kataoka, "Revisiting the Rist diagram for predicting operating conditions in blast furnaces with multiple injections," 2021, doi: 10.12688/openreseurope.14275.1.

Síntesis directa de olefinas a partir de CO/CO₂: desde la síntesis de catalizadores hasta el modelado cinético (TRL4)

Ander Portillo | ander.portillo@ehu.eus

Onintze Parra, Javier Ereña, Andrés T. Aguayo, Ainara Ateka

Universidad del País Vasco (UPV/EHU). Barrio Sarriena s.n., Leioa, Bizkaia, España

Introducción

Entre las tecnologías de valorización directa de CO₂, su conversión a productos de alto valor añadido está ganando importancia. Entre estos productos destacan, por ser materia prima de una gran familia de compuestos, las olefinas ligeras y los compuestos monoaromáticos. Ambos tipos de compuesto se pueden obtener mediante dos rutas: Fisher-Tropsch modificada o la ruta con compuestos oxigenados como intermedios, siendo la última más selectiva por no estar restringida por la distribución Anderson-Schulz-Flory [1].

Para sintetizar olefinas desde CO₂ (vía oxigenados), debe emplearse un catalizador tándem OX/ZEO compuesto por un catalizador metálico (u óxido metálico) para la obtención de oxigenados (metanol y DME) y una zeolita para su transformación selectiva a olefinas. Ambos sistemas de reacción están ya implantados en la industria de manera independiente, pero su integración, mediante la cual se consigue desplazar el equilibrio de síntesis de metanol, disparando la conversión de CO₂, aún debe enfrentarse a múltiples retos. Los grandes desafíos de este sistema de reacción son derivados de los cambios en las condiciones de operación del proceso integrado respecto a los procesos individuales. En el proceso integrado se busca maximizar la sinergia entre catalizadores trabajando en condiciones intermedias a las óptimas de cada proceso individual. Además, a diferencia de los procesos MTO/DTO (metanol/dimetil éter a olefinas) el medio de reacción del proceso directo de CO₂ a olefinas hay abundantes cantidades de H₂, CO, CO₂ y agua, lo que influye en el mecanismo.

El objetivo de este trabajo, es poner en común todos los conocimientos adquiridos durante la selección de los catalizadores, el estudio paramétrico de las variables de operación (temperatura, presión, tiempo espacial), la contribución de diferentes componentes presentes en el medio de reacción (CO, CO₂, H₂O y metanol) y con diferentes relaciones entre los catalizadores, obteniendo un modelado cinético capaz de prever la evolución de los productos con el tiempo de reacción (es decir, considerando la desactiva-

ción sufrida por los catalizadores) que permita evaluar el escalado del sistema de reacción.

Resultados y discusión

El catalizador metálico seleccionado para el proceso integrado de hidrogenación de CO₂/CO a olefinas fue el In₂O₃-ZrO₂ (IZ) con un ratio entre óxidos de 2/1. Este catalizador se seleccionó en base a su rendimiento para la conversión de mezclas de H₂+CO₂/CO de contenido CO/CO₂ variable y a su gran estabilidad [2]. La zeolita seleccionada para la transformación in situ de los oxigenados formados fue el SAPO-34, debido a su comportamiento (rendimiento, selectividad y estabilidad) principalmente basado en su acidez fuerte y selectividad de forma [3]. Así, se llevó a cabo un estudio paramétrico con el fin de determinar el efecto de las variables de operación [4]. Para dicho estudio, se realizaron más de 70 experimentos, variando: temperatura (350-425°C), presión (20-50 bar), tiempo espacial (1.25-10 g_{cat} h mol⁻¹), relación IZ/SAPO-34 (hasta 7 ratios entre 1/0 y 0/1), relación H₂/(CO+CO₂) en la alimentación (1-4) y relación CO₂/(CO+CO₂) en la alimentación (0-1). Además, se realizaron experimentos añadiendo compuestos intermedios clave como el agua y el metanol, y se estudiaron diferentes configuraciones de lechos para explorar la sinergia entre ambos catalizadores.

Dichas reacciones permitieron desarrollar un modelo cinético original que combina los modelos anteriores desarrollados en el grupo de investigación considerando el efecto de la desactivación [5] para ambos catalizadores en el mismo lecho. Para ello, el cambio principal reside en llevar a cabo la integración diferencial de cada elemento respecto a la masa del catalizador y no respecto a la longitud del lecho como se hacía originalmente [5], permitiendo así explorar nuevas configuraciones de catalizadores. El modelo predice correctamente la evolución de los productos considerando varios factores clave: (i) la hidrogenación desde CO₂ es mayor que desde CO con el catalizador IZ, (ii) el coque se forma principalmente desde los oxigenados y

(iii) el agua atenúa la conversión de los oxigenados y la deposición de coque. La Figura 1 muestra la comparación entre los valores experimentales y calculados para una reacción donde el catalizador sufrió una gran desactivación, donde se observa como el modelo es capaz de predecir dicha conducta.

Conclusiones

El amplio estudio cinético permitió un modelado cinético que permite la evaluación de implantar el sistema a mayor escala, así como un mapa de condiciones de operación que permitirá optimizar el proceso. Los resultados podrán enfocarse tratando de optimizar los dos principales objetivos: maximizar la producción de olefinas y la conversión de CO₂ a productos de mayor valor añadido.

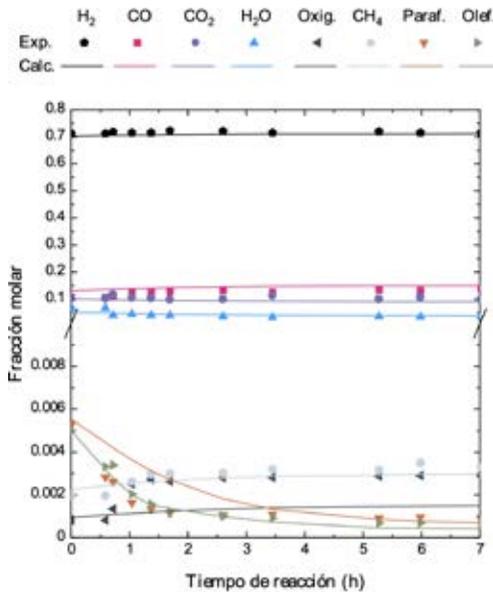


Figura 1. Comparación entre los resultados experimentales y calculados. Condiciones de operación: 400°C; 50 bar; alimentación, 75% H₂, 25% CO; tiempo espacial, 5 g_{cat}·h molC⁻¹

Referencias

- [1] Grim RG, Huang Z, Guarnieri MT, Ferrel JR, Tao L, Schaidle JA. Energy Environ Sci. 2020, 13, 472–94
- [2] Portillo A, Ateka A, Ereña J, Bilbao J, Aguayo AT. J Environ Manage 2022, 316, 115329.
- [3] Portillo A, Ateka A, Ereña J, Bilbao J, Aguayo AT. Fuel Process Technol 2022, 238, 107513.
- [4] Portillo A, Ateka A, Ereña J, Aguayo AT, Bilbao J. Ind Eng Chem Res 2021, 2022, 10365–76.
- [5] Ateka A, Ereña J, Bilbao J, Aguayo AT. Fuel Process Technol 2018, 181, 233–43.

Condiciones ambientales para la copolimerización de CO₂/ epóxidos. Avances en complejos de titanio (III) (TRL3)

Ignacio Sancho¹ | i.sancho@uah.es

Marta Navarro¹, Marc Montilla², Pedro Salvador², Cristina Santamaría¹, Josep M. Luis², Alberto Hernán-Gómez¹

¹ Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica, Instituto de Investigación Química “Andrés M. del Río” (IQAR), Universidad de Alcalá. Campus Universitario, E-28805 Alcalá de Henares, Madrid, España

² Instituto de Química Computacional y Catalisis y Departamento de Química, Universidad de Girona. Campus de Montilivi, 17003 Girona, Cataluña, España

Introducción

Uno de los mayores retos de la química actual es la activación de CO₂, debido al gran impacto medioambiental que tiene su emisión antropogénica [1]. Entre las diferentes estrategias existentes, destacan aquellas centradas en el diseño de sistemas capaces de combinar esta molécula con sustratos orgánicos para la producción de nuevos materiales poliméricos o de compuestos con interés en química fina. Así, la copolimerización de CO₂ con epóxidos mediante catálisis homogénea basada en metales abundantes y no tóxicos es un proceso atractivo para la obtención de policarbonatos, materiales que destacan por su durabilidad, maleabilidad, ligereza, transparencia y resistencia al impacto [2]. En este trabajo de investigación, se sintetizó un sistema sostenible que emplea un catalizador homogéneo de titanio en bajo estado de oxidación capaz de producir de manera eficiente policarbonato de ciclohexeno en ausencia de disolventes, condiciones de temperatura suaves y presión atmosférica.

el uso de material de laboratorio especializado [3]. Avanzando esta área de investigación, en este trabajo se presenta un catalizador homogéneo de titanio capaz de producir la copolimerización de CO₂ y epóxido de ciclohexeno en condiciones suaves de reacción (50°C, 18h) y presión atmosférica (1 bar). Además, el policarbonato de ciclohexeno se genera de manera selectiva, alcanzando masas molares de hasta 3.9 kg/mol.

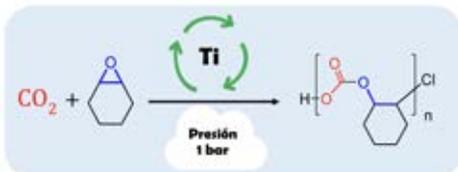


Figura 1. Esquema general de copolimerización de CO₂/epóxidos con Ti(III)

Resultados y discusión

Los catalizadores homogéneos basados en metales de los primeros grupos de transición han demostrado tener un gran potencial en la activación y funcionalización de CO₂ [3]. Titanio ocupa una posición privilegiada porque se trata de un metal abundante y no tóxico. Sin embargo, los ejemplos publicados hasta la fecha requieren de condiciones de reacción energéticamente no deseables como altas presiones de CO₂ y temperaturas, lo que además exige

Conclusiones

Se presenta un catalizador homogéneo de titanio extraordinariamente activo en la producción de policarbonato por copolimerización de dióxido de carbono y epóxido de ciclohexeno. Esta valorización del CO₂ se ha conseguido en condiciones suaves, sin uso de disolventes, baja carga de catalizador y con rendimientos excelentes.

Referencias

- [1] Global Monitoring Laboratory: Trends in Atmospheric Carbon Dioxide, <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>
- [2] Huang, J.; Worch, J.C.; Dove, A.P.; Coulembier, O. *ChemSusChem*. 2019, 13, 469-487
- [3] Mandal, M. J. *Organomet. Chem.* 2020, 907, 121067-121079

Policarbonatos renovables y biodegradables a partir de CO₂ y biomasa (TRL3)

Sergio Santos | sergio.santos@tecnalia.com

María Álvarez, Pablo Ortiz

Tecnalia, Basque Research and Technology Alliance (BRTA). Parque Tecnológico de Álava, Leonardo Da Vinci 1, 01510 Miñano, Álava, España

Introducción

Para conseguir el objetivo marcado por la Unión Europea de la neutralidad climática, la sustitución de los combustibles fósiles por fuentes renovables es un requisito indispensable. Con tal fin, la síntesis de nuevos plásticos a partir de CO₂ se convierte en una prometedora vía para su captura y posterior uso. Actualmente, ya existen policarbonatos sintetizados a partir de la reacción entre CO₂ y epóxidos. Sin embargo, la mayoría de estos epóxidos son derivados del petróleo, por lo que la búsqueda de epóxidos derivados de biomasa se presenta como una interesante vía para explorar la obtención de nuevos policarbonatos renovables [1]. Para ello, en este estudio se propone partir de epóxidos sintetizados a partir de compuestos biobasados como el óxido de α -pineno, convirtiendo el policarbonato formado en un plástico completamente renovable y biodegradable.

Resultados y discusión

En función de la naturaleza lineal o cíclica del epóxido utilizado para la reacción de polimerización, las temperaturas de transición vítrea de los polímeros finales pueden variar en gran medida entre temperaturas cercanas a temperatura ambiente o altas temperaturas que pueden llegar a ser mayores que 150°C, respectivamente. En este estudio, se recogen las rutas sintéticas de dos policarbonatos. Una primera reacción de epoxidación del óxido de α -pineno, así como su reacción de polimerización con CO₂ para formar el correspondiente policarbonato (Figura 1). Estos nuevos policarbonatos se compararán con los derivados carbonato de polibutileno. Todas las condiciones consideradas en ambas reacciones, así como los catalizadores utilizados en cada una de ellas, son recogidos en el presente estudio.

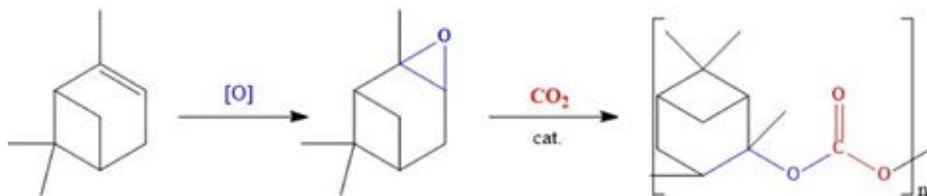


Figura 1. Conversión de α -pineno en un policarbonato

Conclusiones

Se ha logrado sintetizar varios policarbonatos y se ha comprobado el efecto que tiene la utilización del óxido de pineno tanto en la reactividad como en las propiedades del polímero.

Referencias

- [1] Charbonneau, Luc, Xavier Foster, and Serge Kaliaguine. "Ultrasonic and catalyst-free epoxidation of limonene and other terpenes using dimethyl dioxirane in semibatch conditions." *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 6.9 (2018): 12224-12231.

ECOMATES Marie Skłodowska-Curie Doctoral Network “Electrochemical Conversion of CO₂ into added value products via highly selective bimetallic materials and innovative process design” (TRL3)

Esther Santos | esther.santos@apriasystems.es
Javier Pinedo, Axel Arruti, Pedro Gómez

APRIA Systems SL, Parque Empresarial de Morero P2-12, Nave 1-5, El Astillero, Cantabria, España

Introducción

ECOMATES es una red europea ETN Marie-Curie que cuenta con la participación de las prestigiosas universidades europeas Politecnico di Torino (IT), Université de Montpellier (FR), University of Iceland (IS) y Trinity College Dublin (IR); los laboratorios de investigación Istituto Italiano di Tecnologia (IT) y VITO (BE); la instalación singular ESRF (FR) y las PYMES ADVENT (EL) y APRIA Systems (ES). El principal objetivo de esta red es instruir a una nueva generación de científicos que aportarán innovación en el campo de la electrocatálisis con especial énfasis en el diseño de nuevos nanomateriales y procesos basados en compuestos bimetalícos Cu/M que mejoren selectividad y eficiencia en la ruta de reducción de CO₂ a productos de elevado valor añadido (CO, HCOOH y C₂H₄).

Resultados y discusión

La conversión electroquímica de CO₂ es una tecnología prometedora para superar los desafíos que enfrenta la implementación de fuentes de energía neutras en carbono, ya que proporciona un medio para almacenar electricidad renovable con una alta densidad de energía. Por lo tanto, es necesario encontrar catalizadores adecuados para potenciar la cinética de conversión y mejorar la selectividad del producto. El proyecto ECOMATES logrará un avance en el desarrollo de nuevos materiales catalizadores y en el diseño de nuevos electrolizadores que integren estos catalizadores. En este sentido, la ambición de ECOMATES es contribuir a ayudar al medio ambiente utilizando el CO₂ liberado de fuentes antropogénicas y asistiendo así al ciclo natural del carbono. La Figura 1 muestra el esquema de ECOMATES basado en el diseño de un electrolizador que utilice los catalizadores desarrollados dentro de ECOMATES, una vez acoplado con una fuente de energía renovable como la fotovoltaica, “imitaría”

el papel de las plantas fotosintéticas, convirtiendo y almacenando energía mediante la reducción electroquímica de CO₂ en combustibles y productos de elevado valor añadido (ver Figura 1).

Los objetivos científicos y tecnológicos específicos del programa de investigación y formación propuesto incluyen:

- la síntesis y caracterización de nanomateriales Cu/M como electrocatalizadores innovadores para CO₂RR,
- la comprensión y el diseño de catalizadores CO₂RR Cu/M a través de simulaciones y mediciones in operando,
- la preparación, caracterización e integración de electrodos innovadores en un electrolizador de CO₂RR.

Agradecimientos

Este proyecto ha recibido financiación del programa Horizonte EU 2021 bajo el acuerdo de subvención Marie Skłodowska-Curie Doctoral Networks (MSCA-DN) n° 101072830.

Conclusiones

Alcanzar estos objetivos y contribuir a la innovación en el creciente campo de la electrocatálisis requiere formar una nueva generación de científicos formados en un entorno interdisciplinario, intersectorial e internacional, como el que garantiza el know-how integral y diverso de los equipos involucrados en este consorcio.

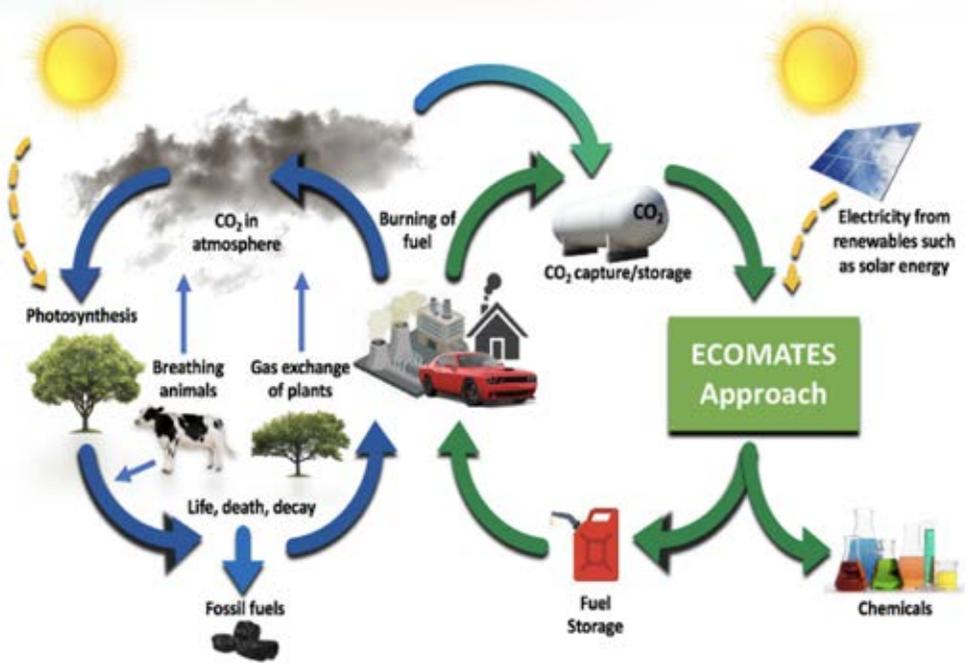


Figura 1. Esquema proyecto ECOMATES

Catalizadores para la reacción de RWGS a baja temperatura acoplada a reactores electrocatalíticos de membrana (TRL4)

Elena Vicente Cayuela | eviccay@upv.itq.es

María Balaguer Ramírez, María Inmaculada Valls Esteve, David Catalán Martínez, José Manuel Serra Alfaro

Instituto de Tecnología Química (ITQ-UPV-CSIC). Av. dels Tarongers, 46022 Valencia, España

Introducción

La reacción de Reverse Water Gas Shift (RWGS, $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$) está considerada como una de las tecnologías más prometedoras para la conversión del CO_2 , que permite la producción de gas de síntesis, compuesto de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H_2), al emplearse hidrógeno en exceso. Este es un importante intermedio establecido en la industria química, a partir del cual se produce gran parte de los combustibles sintéticos y productos químicos. El gas de síntesis es la materia prima empleada en el proceso de Fischer-Tropsch (FT), por el cual es convertido en hidrocarburos y otros subproductos oxigenados como los alcoholes [1].

No obstante, las características termodinámicas de la reacción de RWGS dificultan su escalado e implementación comercial. Tanto la conversión como la selectividad de la reacción se ven mermadas a bajas temperaturas, debido al carácter endotérmico de la reacción y la existencia de una reacción competitiva, la reacción de Sabatier/metanación. Siendo la reacción de metanación exotérmica, es necesario alcanzar al menos 700°C para lograr que el CO sea el producto mayoritario [2,3].

Para intensificar la RWGS, se ha propuesto el empleo de un reactor electrocatalítico de membrana, donde se acoplaría (1) un catalizador, (2) un electrolizador capaz de producir el H_2 requerido mediante electrólisis del agua, y (3) una membrana capaz de extraer selectivamente agua, eliminando un producto de la reacción, desplazando así el equilibrio y aumentando la conversión. Estos dos dispositivos son de carácter polimérico, por lo que las temperaturas de operación que garantizan la integridad de los elementos se sitúan por debajo de los 300°C .

Además de la posibilidad de desarrollar un reactor electrocatalítico, el empleo de bajas temperaturas permitiría incrementar la eficiencia energética, y evitar el sinterizado del catalizador o la corrosión mecánica del reactor empleado. La literatura científica acerca de catalizadores para la RWGS

en este rango de temperaturas es escasa, y las conversiones y selectividades obtenidas son generalmente bajas. Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo ha sido desarrollar catalizadores altamente activos y selectivos para la reacción de RWGS a bajas temperaturas ($<300^\circ\text{C}$).

Resultados y discusión

Los metales soportados han sido los sistemas catalíticos más estudiados para la reacción de RWGS [4]. Además, los catalizadores basados en cobre y soportados en distintos óxidos metálicos (i.e., ZrO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , etc.) han mostrado actividades moderadas y selectividades cercanas al 100% en la hidrogenación del CO_2 [5,6,7]. Por tanto, este trabajo se ha centrado en el desarrollo de catalizadores para la RWGS basados en cobre.

El estudio puede estructurarse en cuatro etapas que se describen a continuación. En primer lugar, se estudiaron distintos óxidos metálicos como soportes para el cobre. Tras la selección del mejor soporte, se estudió el efecto de la concentración del metal en la actividad catalítica, y se eligió aquella más adecuada. A continuación, se llevó a cabo una optimización catalítica, donde se estudiaron las mejores condiciones de reacción y de preparación (calcínación). Por último, se estudió la incorporación de un metal alcalino como promotor de la actividad catalítica en distintas concentraciones. Los resultados del sistema catalítico de mayor optimización se muestran en la Figura 2. Este sistema catalítico no sufrió desactivación catalítica en el transcurso de 8 horas de reacción:

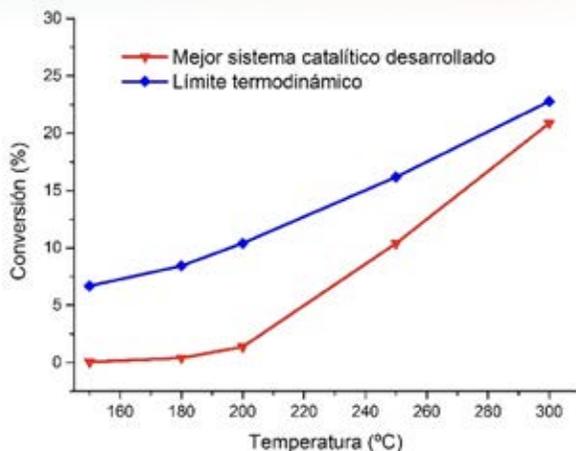


Figura 2. Resultados catalíticos optimizados y límite impuesto por la termodinámica para ratios $H_2:CO_2$ de 3:1

Conclusiones

La investigación realizada en el presente trabajo ha permitido desarrollar un catalizador activo y completamente selectivo a bajas temperaturas para la reacción de RWGS. Se trata de un sistema basado en cobre, soportado en un óxido metálico, y promovido con un metal alcalino. El sistema es de gran coste-efectividad, empleando materias primas de gran accesibilidad y no críticas, manteniendo su actividad catalítica sin sufrir desactivación. En base a toda la literatura a la que hemos podido acceder, no se ha desarrollado anteriormente un catalizador de mayor actividad y selectividad para la reacción de RWGS en rangos de temperatura inferiores a los 300 °C.

This work is part of the EU CO2SMOS project. The CO2SMOS project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement N°101000790. The information contained in this www.co2smos.eu does not necessarily reflect the position or opinion of the European Commission.

Referencias

- [1] Hua, Y., Wang, J., Min, T., & Gao, Z., *Journal of Power Sources*, 2022, 535, 231453
- [2] Bown, R. M., Joyce, M., Zhang, Q., Reina, T. R., & Duyar, M. S., *Energy Technology*, 2021, 9(11), 2100554
- [3] González-Castaño, M., Dorneanu, B., & Arellano-García, H., *Reaction Chemistry and Engineering*, 2021, 6(6), 954-976
- [4] Chen, X., Chen, Y., Song, C., Ji, P., Wang, N., Wang, W., & Cui, L., *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8, 709
- [5] Jurković, D. L., Pohar, A., Dasireddy, V. D. B. C., & Likozar, B., *Chemical Engineering and Technology*, 2017, 40(5), 973-980
- [6] Yang, S.-C., Pang, S. H., Sulmonetti, T. P., Su, W.-N., Lee, J.-F., Hwang, B.-J., & Jones, C. W., *ACS Catalysis*, 2018, 8(12), 12056-12066
- [7] Ebrahimi, P., Kumar, A., & Khraishah, M., *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(97), 41259-41267

Libro de Resúmenes

