



Asociación de la
**Plataforma Tecnológica Española
del CO₂**



***Transformando el CO₂ en oportunidades:
tecnologías de captura, almacenamiento y usos del CO₂***



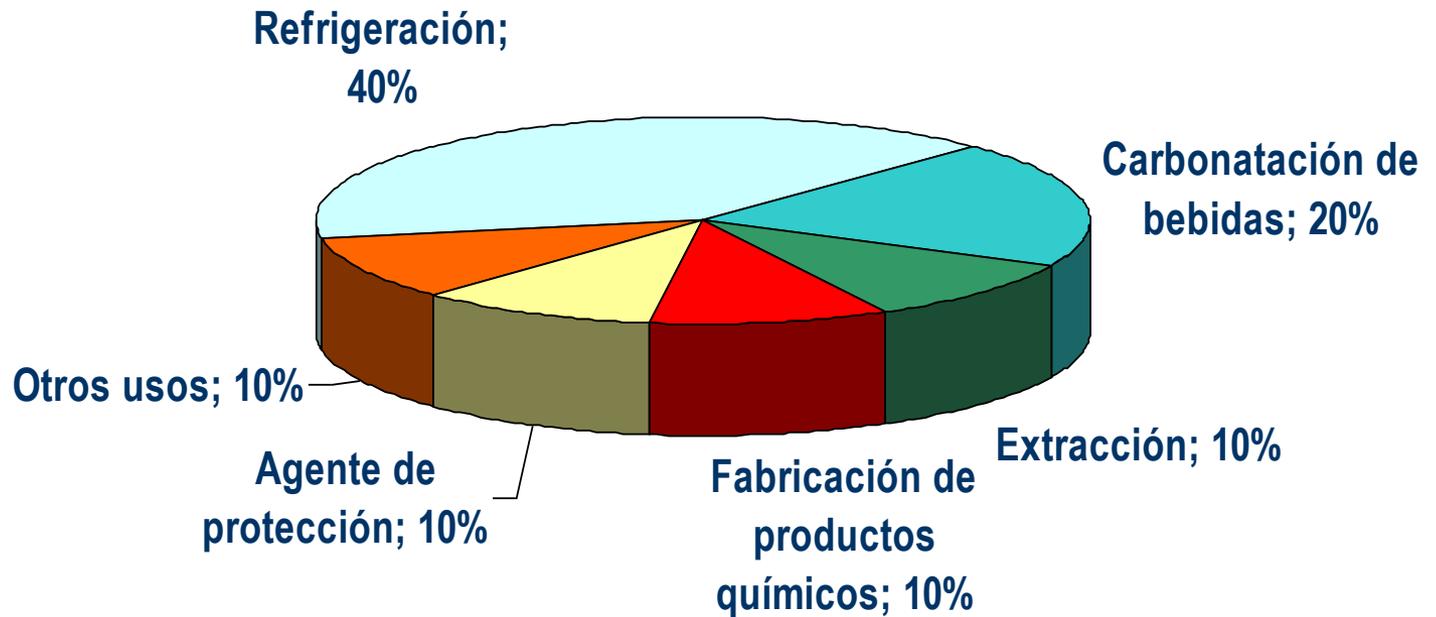
Usos y transformación del CO₂



Víctor A. de la Peña O'Shea

Santander, 03 Agosto 2023

Usos del CO₂



Emisión de CO₂ de fuentes antropogénicas ~ 27 Gton/año

Uso en industria química 0.5-1%. Uso total < 5% !

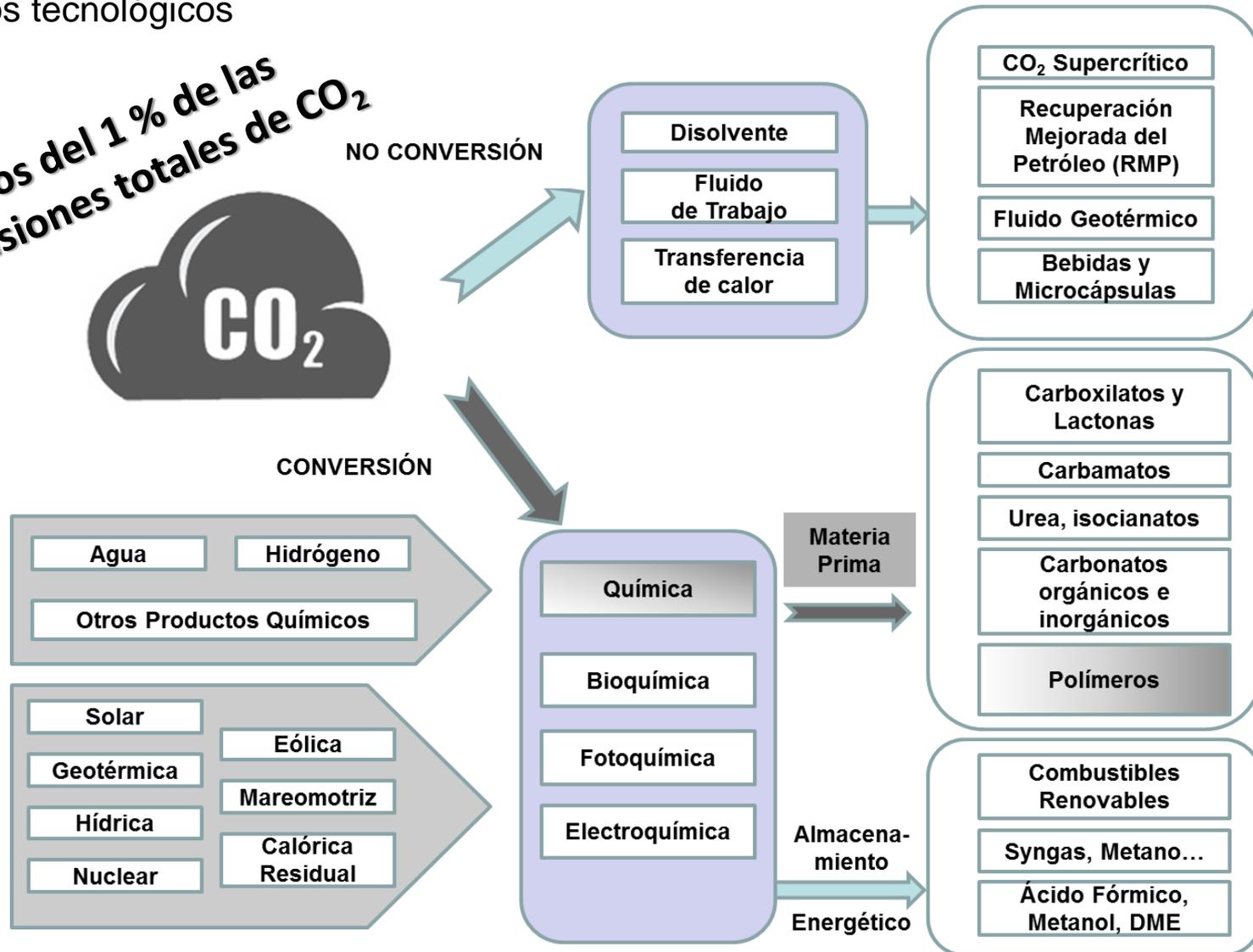
2. Usos tecnológicos o directos



1. Introducción

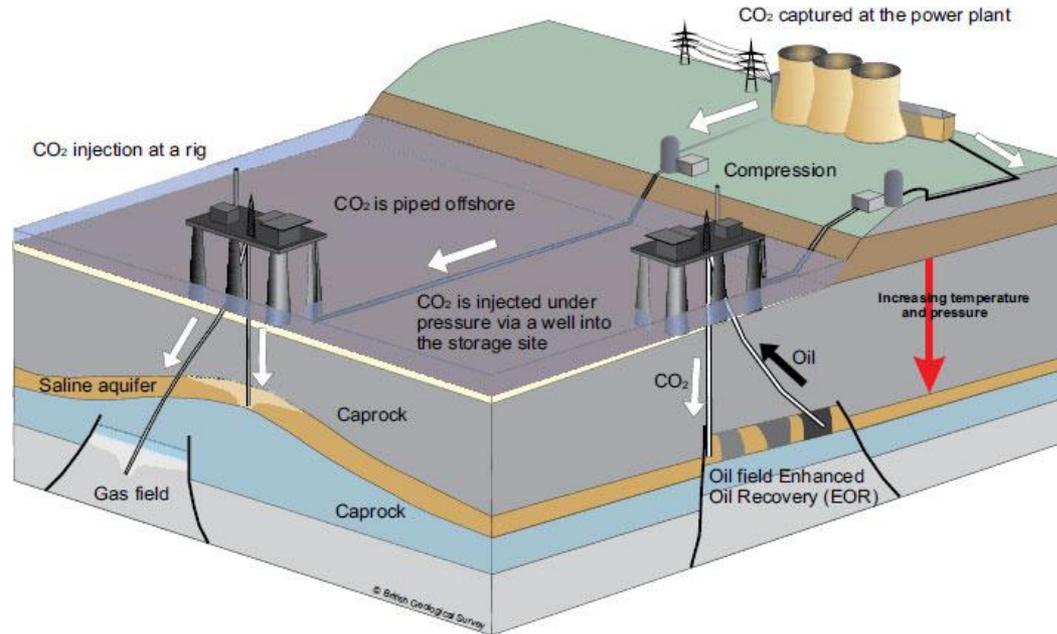
- 115 Mt/año de CO₂ son transformadas en productos químicos y 22 Mt/año en usos tecnológicos

Menos del 1% de las emisiones totales de CO₂



2. Usos tecnológicos o directos

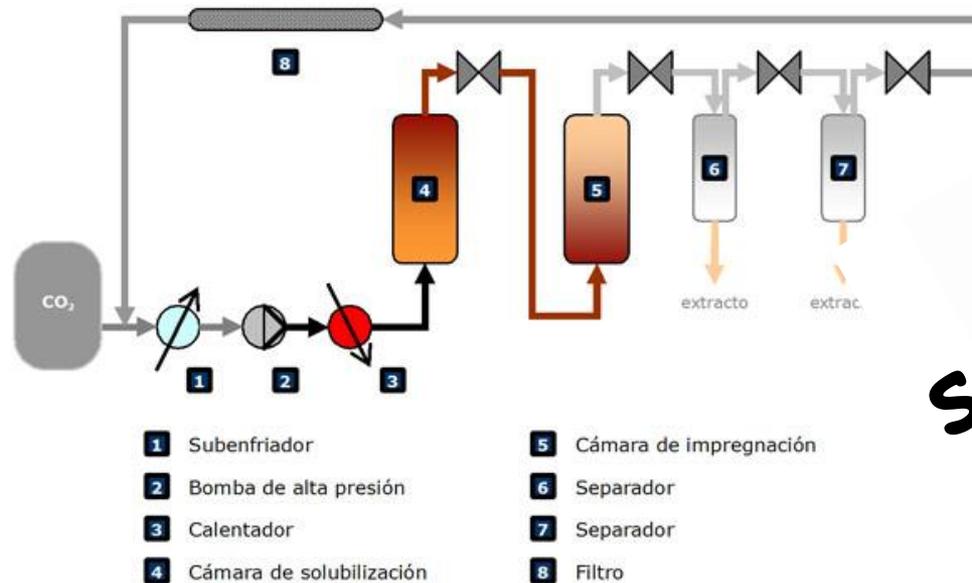
Recuperación mejorada de petróleo (EOR)



- Puede incrementar la extracción hasta 20 % **DE GRAN VALOR**
- Tecnología madura
- La primera patente data de 1952
- Comercial desde 1972 (SACROC, Tejas, USA)
- Actualmente se extraen alrededor de 280.000 barriles/día (>50 Mt CO₂/año)
- Al tiempo que se extrae petróleo se almacena una parte del CO₂

Usos Tecnológicos o Directos

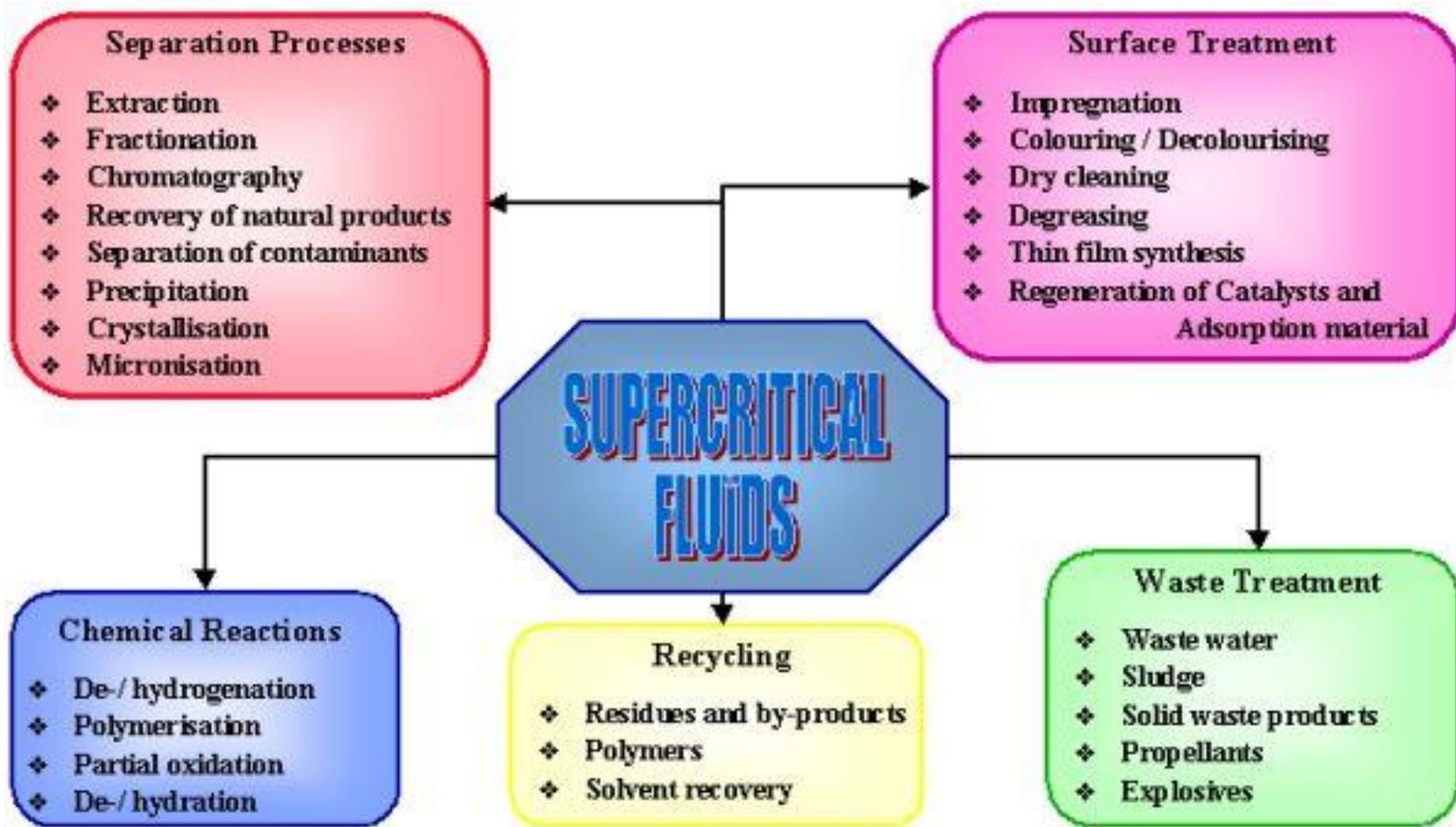
Procesado con CO₂ supercrítico



- Utiliza altas presiones (150-250bar) y temperaturas moderadas
- Compite con disolventes por no ser inflamable ni tóxico
- Requiere elevadas inversiones de instalación
- Usado principalmente en extracción de productos naturales
- Otras aplicaciones: Micronización, Impregnación, Esterilización

Usos Tecnológicos o Directos

Procesado con CO₂ supercrítico





2. Usos tecnológicos o directos

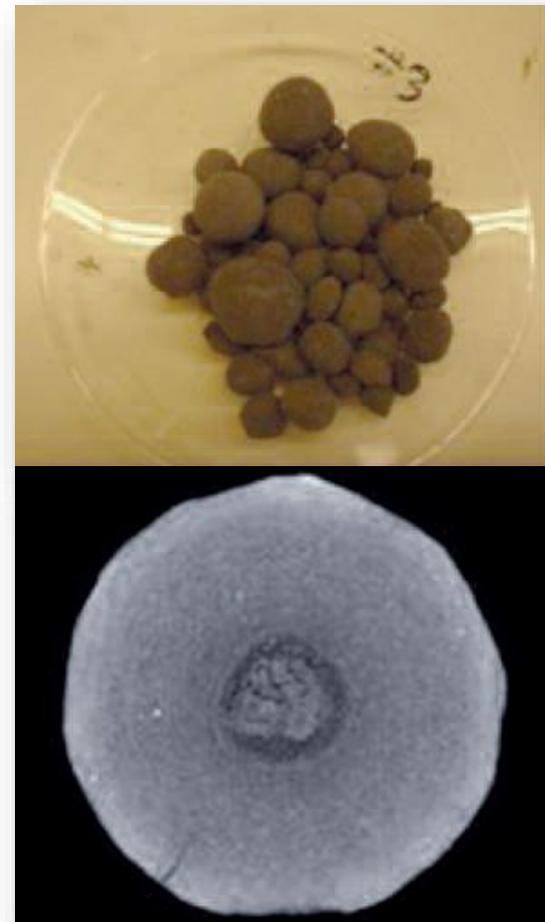
Procesado con CO₂ supercrítico

- 
- **Industria alimentaria y de aromas:** matrices vegetales (fruta, vegetales, flores y algas o microalgas) se extraen aceites esenciales, sabores, fragancias, colorantes y antioxidantes.
 - **Extracción de cafeína del café:** café descafeinado
 - Método más utilizado actualmente (desde 1980s)
 - Controlando P y T se evita la extracción de aromas
 - Se puede extraer hasta un 97 – 99 %wt de cafeína
 - **Industria farmacéutica y cosmética:** extracción de agentes activos desde plantas → Parkinson, esclerosis múltiple, migraña, Alzheimer, etc.
 - **Fabricación de nuevos materiales:** funcionalización de superficies internas de materiales porosos; liberación controlada de fármacos; micronización: control de tamaño/pureza
 - **Teñido de poliéster:** excelente
 - Teñido de fibras naturales más polares (algodón)
- 
- 
- 

2. Usos tecnológicos o directos

Carbonatación de residuos

- Orientada fundamentalmente a la neutralización de residuos sólidos alcalinos
- Aplicado a residuos de incineradora, cemento, acero, cerámica...
- La formación de carbonatos permitiría tratarlos como residuos no especiales
- Requiere ligera presión del gas para que se produzca la carbonatación acelerada y pequeñas cantidades de agua
- Todavía en fase piloto, no hay plantas industriales aún tiene un coste elevado



2. Usos tecnológicos o directos

Tratamiento de aguas

● Aguas residuales industriales

- Ajuste de pH
- Precipitación de carbonatos
- Sustituye a ácidos minerales
- Requiere captura de CO₂

● Aguas potables

- Remineralización de aguas blandas
- Uso conjunto de CO₂ y CaO

● Aguas de recreo

- Desinfección de piscinas
- Evita el uso de cloro
- En desarrollo



2. Usos tecnológicos o directos

Alimentación y bebidas

- **Carbonatación de bebidas**
 - Mejora de propiedades sensoriales
 - Generador de presión de servicio
- **Envasado en atmósferas protectoras**
 - Evita el enranciamiento
 - Ajuste en función de producto y envase
- **Desinsectación de alimentos**
 - Compresión y descompresión rápidas
 - Evita el uso de plaguicida
- **Refrigeración y congelación de alimentos**
 - Hielo seco o nitrógeno líquido
 - Evita calentamiento en amasado
- **Aturdimiento y anestesiado de animales**

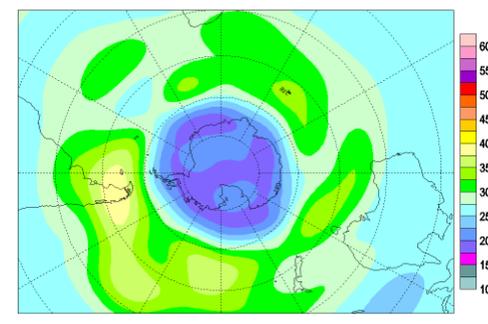


No deja residuos / Aditivo alimentario
Neutro organolépticamente / Sin intervalo de seguridad
Reciclable conservación del producto / Aceptado en producción ecológica...

2. Usos tecnológicos o directos

Control de plagas

- **Control químico (insecticidas)**
 - Número limitado Materias activas
 - Aparición resistencias
- **Residuos tóxicos**
 - Reducción LMR's
 - Demanda consumidores de productos libres de residuos
 - Necesidad reducir impacto en el medio ambiente
- **Gases fumigantes**
 - CH_3Br (afecta a la capa de O_3)
 - Fosfina (PH_3)
 - Fluoruro de sulfurilo (SO_2F_2)
 - Otros: PPO, COS, CH_3I , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, CS_2 ...



3. Usos biológicos

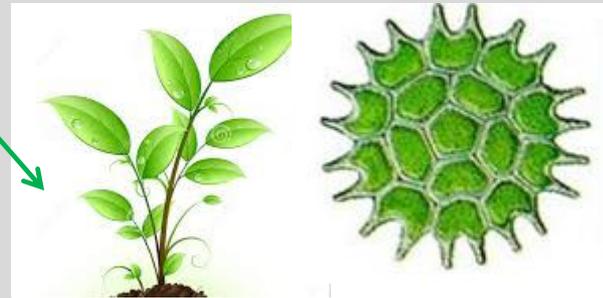
- Capacidad natural de asimilación de CO_2 de algunos organismos
- La fijación bioquímica de estos organismos permite generar biomasa con múltiples aplicaciones: energéticas, medioambientales, alimentación, producción de compuestos químicos...
- Como todo proceso biológico está sometido a una multitud de variables: clima, interacciones de otros organismos, variabilidad genética...

ORGANISMOS ASIMILADORES DE CO_2

- Denominados autótrofos
- 4 vías descritas de biofijación del CO_2 :
 - **Ciclo de Calvin** (plantas, algas, bacterias)
 - **Ciclo reductivo del ácido cítrico** (bacterias)
 - **Vía reductiva del acetil-CoA** (bacterias)
 - **Ciclo del 3-hidroxiacetil-CoA** (bacterias)

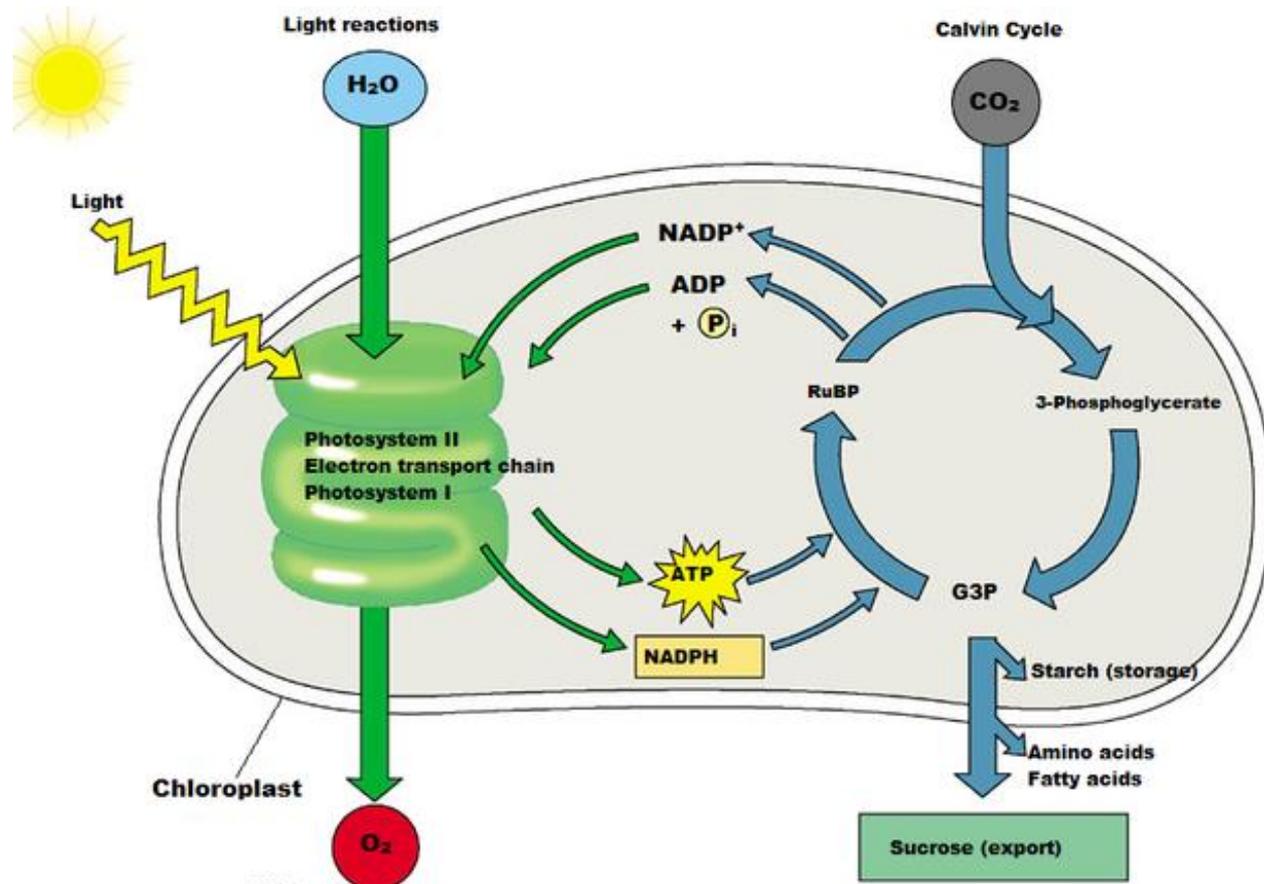
Autótrofos: fijan dióxido de carbono en moléculas orgánicas

Heterótrofos: usan como fuente de carbono moléculas orgánicas



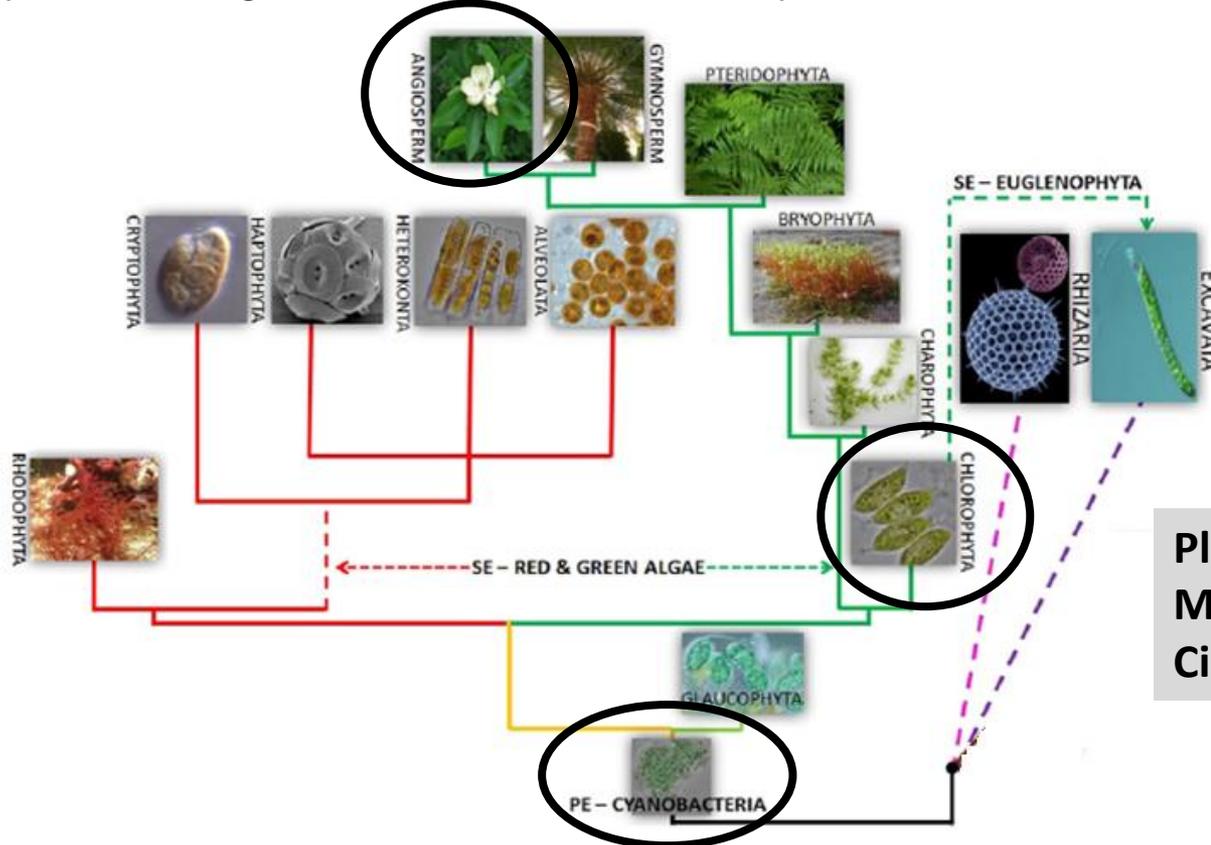
3. Usos biológicos

- En el ciclo de Calvin se fija CO_2 en forma de compuestos orgánicos y se consume energía química y poder reductor procedente de la fase lumínica de la fotosíntesis



3. Usos biológicos

- En el ciclo de Calvin se fija CO_2 en forma de compuestos orgánicos y se consume energía química y poder reductor procedente de la fase lumínica de la fotosíntesis
- Todos los organismos fotosintéticos tienen un origen común
- Muy pocos con capacidad de fijación de CO_2 se usan comercialmente
- Los más utilizados son aquellos que tradicionalmente se usan en actividades productivas: agricultura, nutraceúticos, biocompuestos de alto valor añadido...

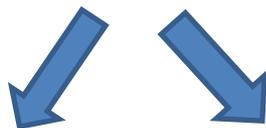


Plantas
Microalgas
Cianobacterias

3. Usos biológicos

Cultivos de plantas superiores

Suministro controlado de CO₂ se ha ensayado en especies vegetales de uso alimentario

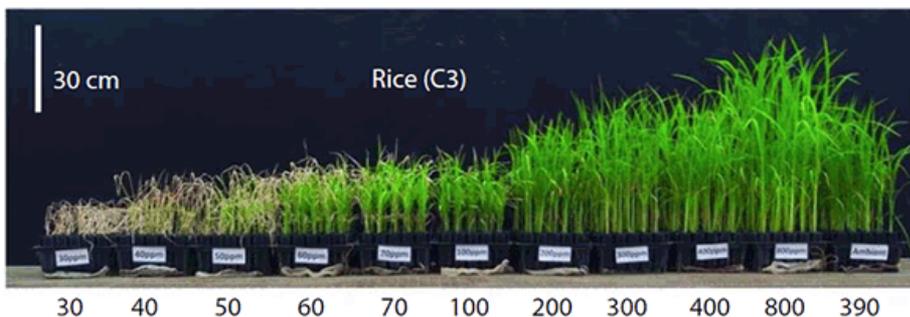


Fertirrigación carbónica

Enriquecimiento ambiental de CO₂



- Las dos aplicaciones han demostrado mejoras en el rendimiento de los cultivos en forma de mayor producción o mayor aprovechamiento de nutrientes.
- Probadas por primera vez en países con bajas productividades agrícolas (Norte Europa) como mejora competitiva frente países con altas productividades (Sur).



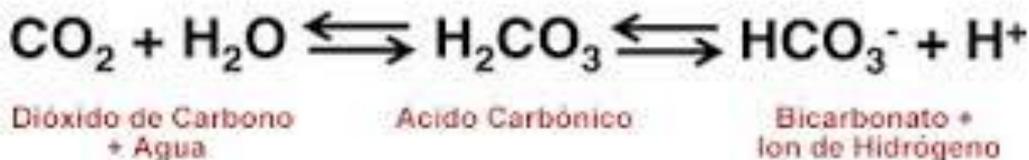
Efecto de atmosferas enriquecidas en CO₂ sobre la productividad

3. Usos biológicos

Cultivos de plantas superiores: Fertirrigación carbónica

Suministro de CO₂ con el agua de riego en cultivos:

- Probadas por primera vez en países con bajas productividades agrícolas (Norte Europa) como mejora competitiva frente países con altas productividades (Sur).
- Acidificación de agua de riego y suelos
- Disolución de precipitados formados por la adición de sales de nitrógeno, fósforo y oligoelementos
- Mayor aprovechamiento de los fertilizantes suministrados
- Posible asimilación fotosintética del CO₂ absorbido por las raíces (mínima cantidad)
- Reduce cantidad de fertilizantes necesarios por cantidad de producto agrícola
- Incrementos en productividad de hojas y frutos
- Evita el uso de otro tipo de ácidos: H₂SO₄, HNO₃

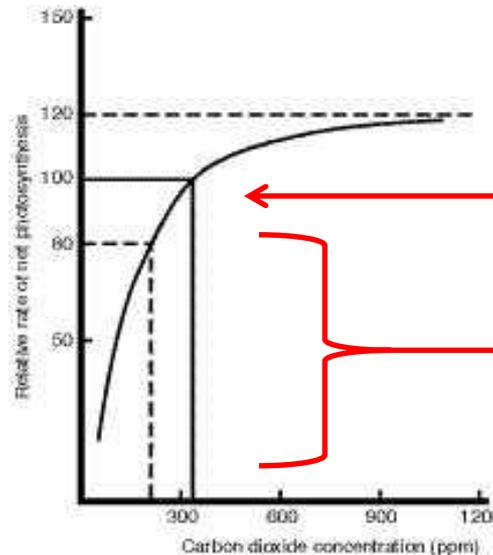


3. Usos biológicos

Cultivos de plantas superiores: Enriquecimiento ambiental de CO₂

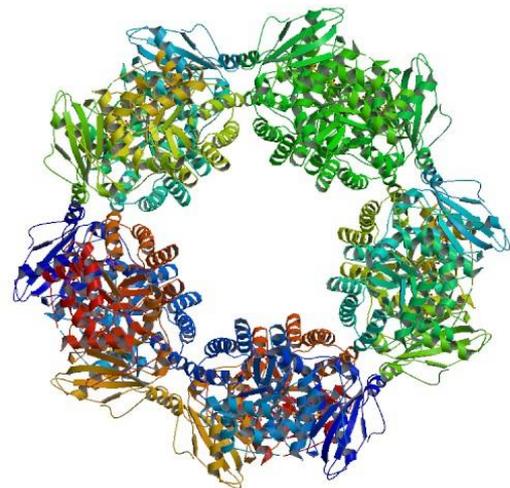
Incremento artificial de la concentración de CO₂ en el ambiente de los cultivos

- CO₂ en la atmósfera = 0,04 %
- Enzima Rubisco funciona a estas bajas concentraciones
- Aumentos de la concentración de CO₂ en el ambiente la productividad aumenta hasta límite de saturación (+20 %)



← Aumento controlado de CO₂
← Concentración en atmósfera

← Concentraciones posibles en invernaderos sin ventilación y sin suministro





3. Usos biológicos

Cultivos de plantas superiores: Enriquecimiento ambiental de CO₂



Fuentes de CO₂:

- Gas embotellado 100 % no es rentable económicamente
- Gases de combustión: diésel, keroseno, biomasa, gas natural
 - Los gases de combustión aportan otros compuestos que pueden dañar las plantas: NO_x, SO_x, CO, benceno, dioxinas (tratamientos de limpieza son necesarios)
 - El aporte de gases de combustión puede combinarse con aporte de calor en procesos industriales o en los propios invernaderos.



Elevados costes de instalación y operación:

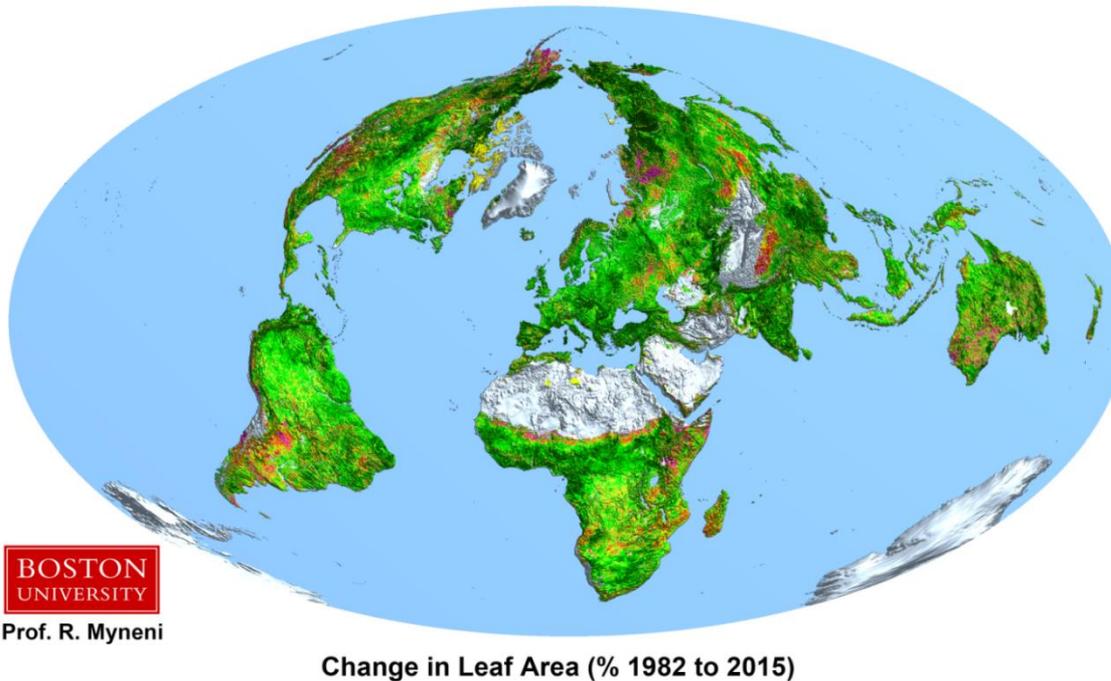
- Tecnología apropiada para cultivos vegetales con un alto valor añadido: ornamental



3. Usos biológicos

Cultivos de plantas superiores: Enriquecimiento ambiental de CO₂

- El efecto observado en los invernaderos enriquecidos en CO₂ se ha observado también a nivel global en el planeta: “The Greening of the Earth”

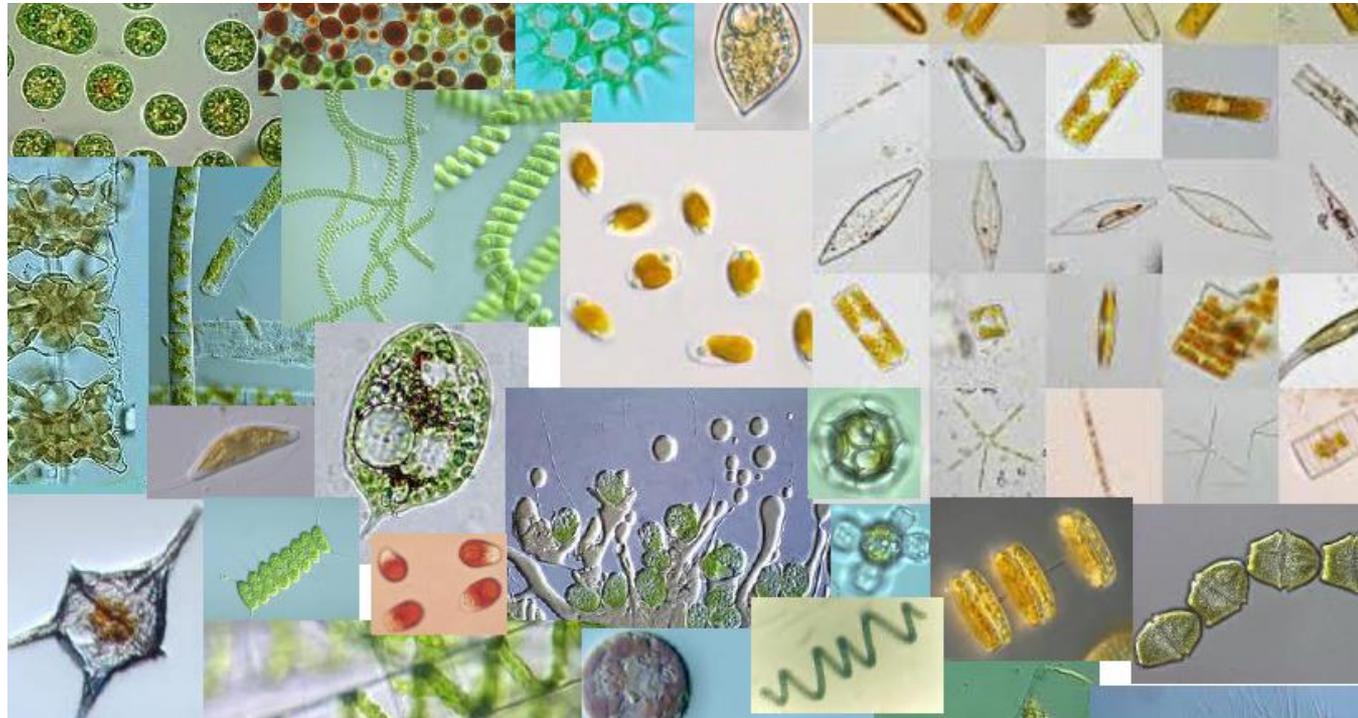


El aumento de la concentración de CO₂ ha provocado un aumento del porcentaje de zonas cubiertas de vegetación

3. Usos biológicos

Cultivos de microalgas

- Grupo polifilético de organismos microscópicos con capacidad fotosintética y presencia de pigmentos.



- 90 % de la producción de O_2 proviene de microalgas

3. Usos biológicos

Cultivos de microalgas

Esquema de clasificación de los diferentes grupos de algas

Dominio	División	Nombre común	Hábitat (*)
Prokaryota	Cyanophyta	Algas verde-azuladas	M/C/T/S
	Prochlorophyta	--	M/n.d./n.d./S
Eukaryota	Glaucophyta	Glaucofitos	n.d./C/T/S
	Rhodophyta	Algas rojas	M/C/T/S
	Heterokontophyta	Algas doradas, algas verde-amarillas, diatomeas, algas pardas	M/C/T/S
	Haptophyta	Cocolitofóridos	M/C/T/S
	Cryptophyta	Criptomonas	M/C/n.d./S
	Dinophyta	Dinoflagelados	M/C/n.d./S
	Euglenophyta	Euglenófitos	M/C/T/S
	Chlorarachniophyta	--	M/n.d./n.d./S
	Chlorophyta	Algas verdes	M/C/T/S

(*) M: Marino; C: Continental; T: Terrestre; S: simbiótico; n.d.: no detectado

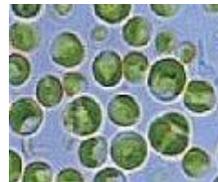


3. Usos biológicos

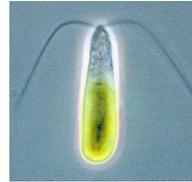
Cultivos de microalgas



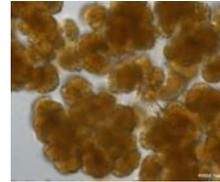
Algunas especies de microalgas se cultivan con fines comerciales: nutraceúticos, acuicultura...



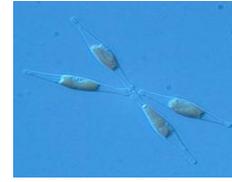
Neochloris



Dunaliella



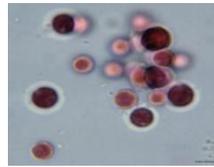
Botryococcus



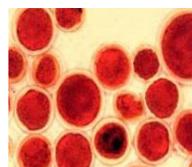
Phaeodactylum



Scenedesmus



Porphyridium



Haematococcus



Neochloris



Spirulina

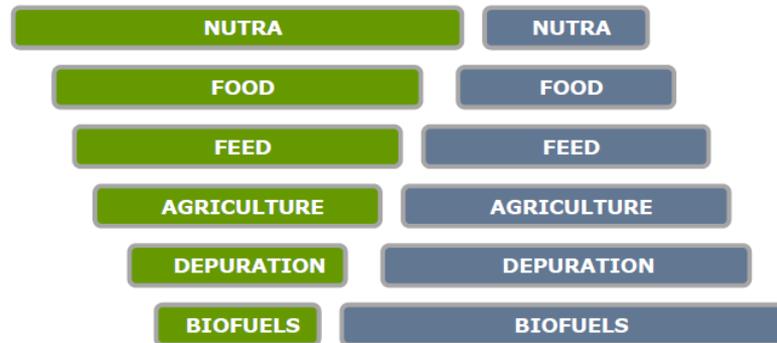


Chlorella

Uso de microalgas con fines energéticos y medioambientales: Investigación- Demostración



Market economic margin



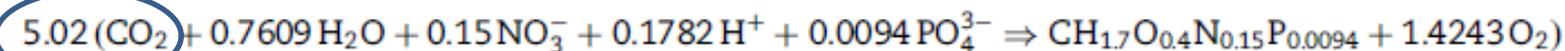
Market volume

3. Usos biológicos

Cultivos de microalgas

Composición aproximada de la biomasa: 45 % C, 7 % N, 1 % P
Cantidades de sustratos inorgánicos:

Compuestos	kg/kg Biomasa Seca
CO ₂	1.83
Nitrato /Amonio	0,29/0,11
Fosfato	0, 03

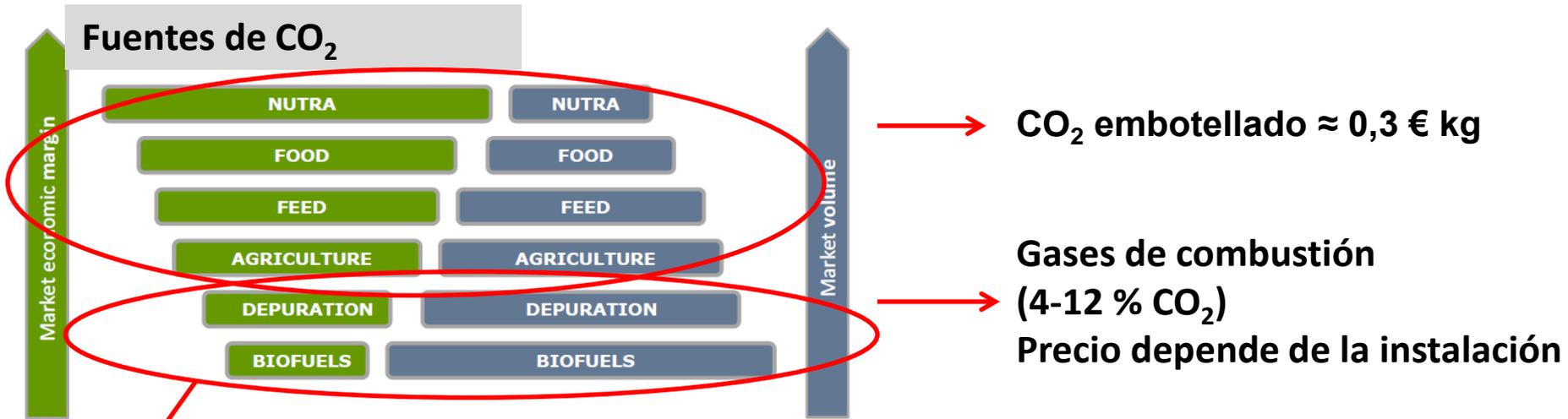


- Las necesidades de CO₂ pueden variar en función de las cepas de microalgas, las condiciones del cultivo y las fuentes de nitrógeno.
- Las relaciones estequiométricas estudiadas en laboratorio indican una relación 1,83 kg CO₂ por kg de biomasa
- En instalaciones reales se asume una relación 2 kg CO₂/kg biomasa



3. Usos biológicos

Cultivos de microalgas



Las aplicaciones energéticas y/o medioambientales (depuración de aguas) requieren el uso de gases de combustión



Fuentes de emisión e instalaciones de producción se encuentran normalmente distantes ¿Coeductos?

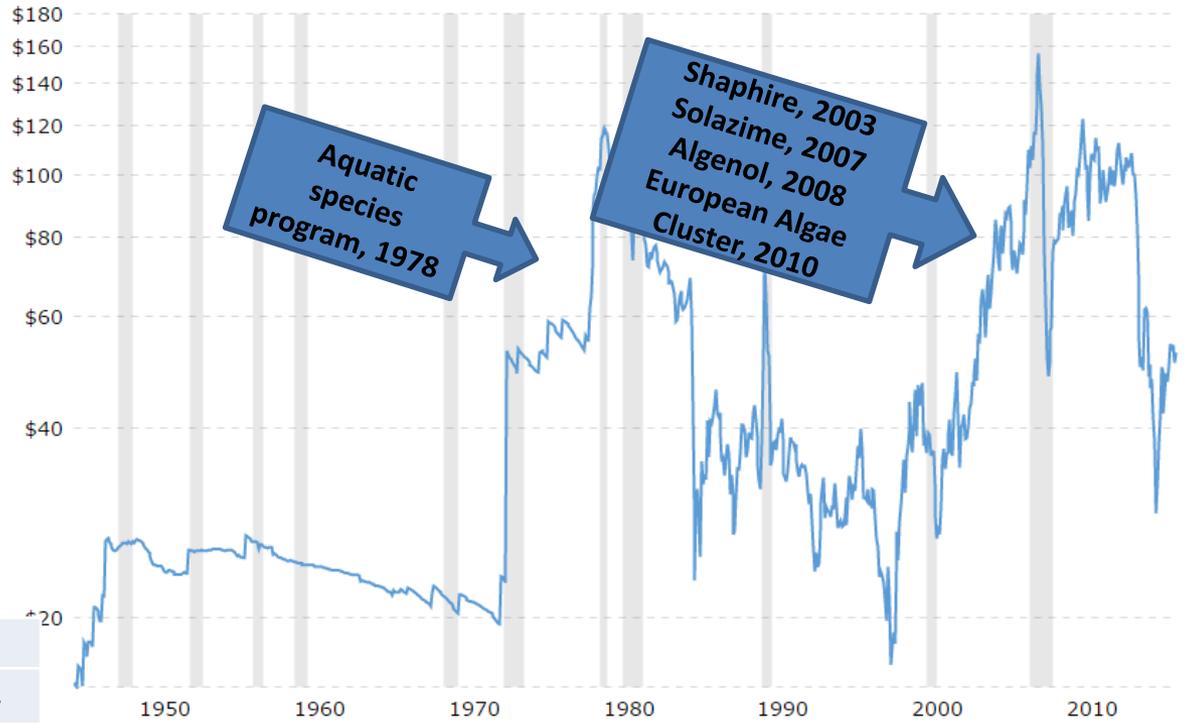


3. Usos biológicos

Cultivos de microalgas

Aplicaciones energéticas de las microalgas

CULTIVO	Productividad de Diésel (L/ha)
Maíz	172
Soja	446
Colza	1190
Jatropha	1892
Aceite de coco	2689
Aceite de palma	5950
Microalgas (16 %)	17330
Microalgas (20 %)	18750



Chisti 2007, Biodiesel from microalgae
 Acien et al. 2011, Spain algae fuels overview

El interés en esta tecnología aparece vinculado a los periodos de crisis energética (elevado precio del petróleo)

3. Usos biológicos

Cultivos de microalgas

- De forma natural estos microorganismos crecen en la zona iluminada de cuerpos acuosos
- Una parte importante de la investigación se centra en diseño de nuevos reactores con mayor relación superficie/volumen



Sin embargo, las aplicaciones energéticas y medioambientales siguen limitadas a los reactores raceway



Sistemas de cultivo

Potencia en agitación



Raceway

1-2
W/m³



Flat panel

20-40
W/m³



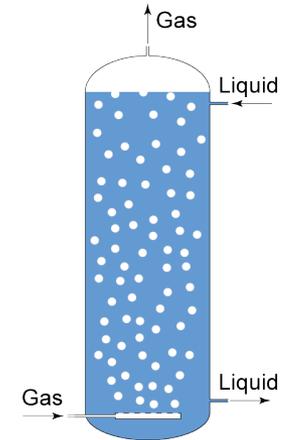
Tubular

500-1000
W/m³

3. Usos biológicos

Cultivos de microalgas

Suministro de CO₂



Sistemas cerrados garantizan máxima disolución del CO₂



La disolución del CO₂ requiere un mínimo de tiempo de contacto entre el gas y el líquido

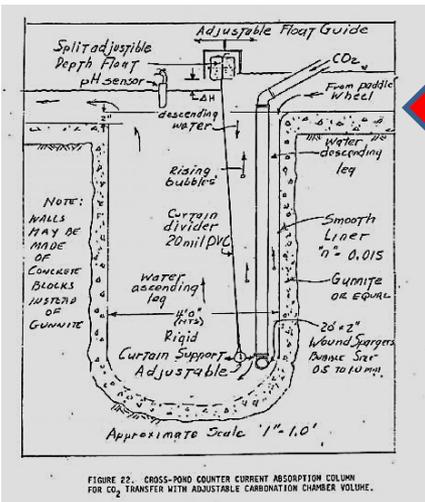
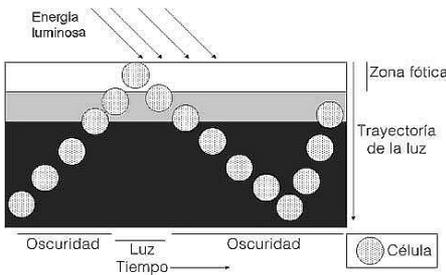
En el caso de los reactores raceway la poca profundidad (0,1-0,4 m) limita el tiempo de contacto entre fases



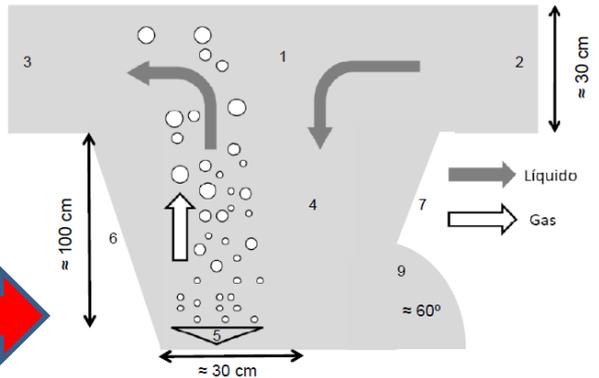
3. Usos biológicos

Cultivos de microalgas

- Reactores *raceway* necesitan baja profundidad para garantizar suministro de luz a las células (máx. 0,4 m)
- Disolución de CO₂ necesita más de 1 m para aumentar tiempo de residencia de burbujas



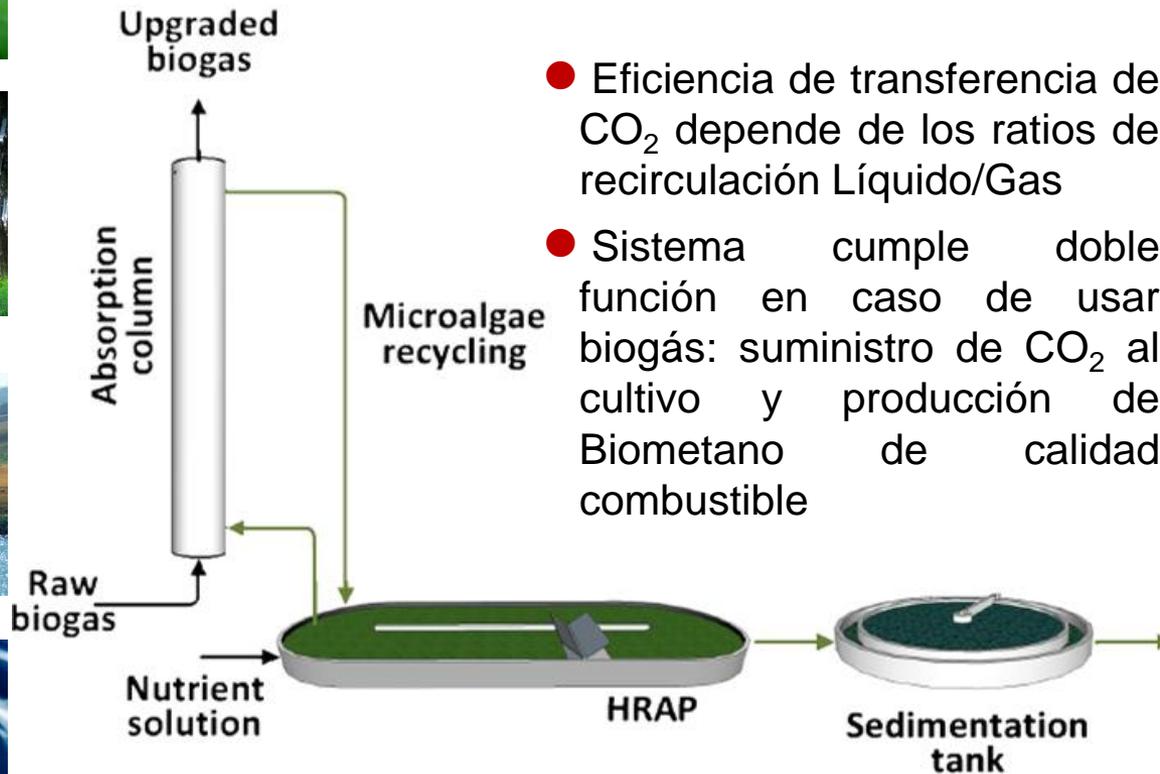
- **Primeros diseños de sistemas de carbonatación (1985)**
- **Inyección en contracorriente**
- **Aprox. 1 m profundidad**
- **Sistemas mejorados sin contracorriente**
- **Difusores de burbuja fina**
- **Convección natural creada por el gas**



3. Usos biológicos

Cultivos de microalgas

- Aporte de CO₂ mediante columnas de burbujeo con recirculación de gas de combustión o biogás (4 - 35 % de CO₂)



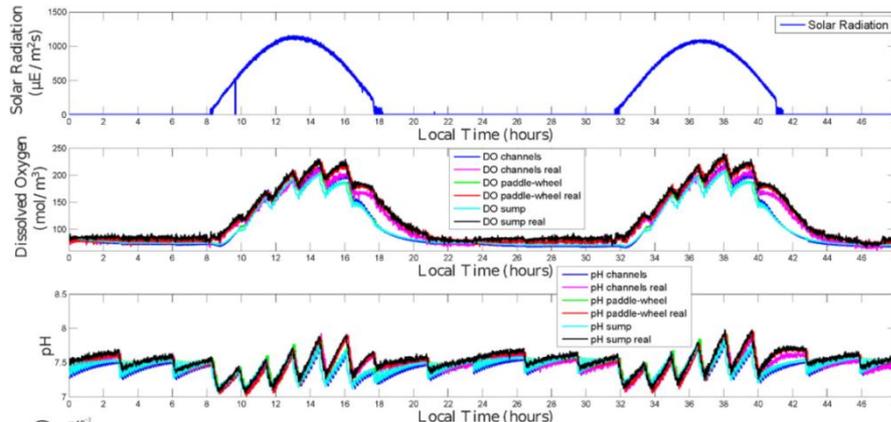
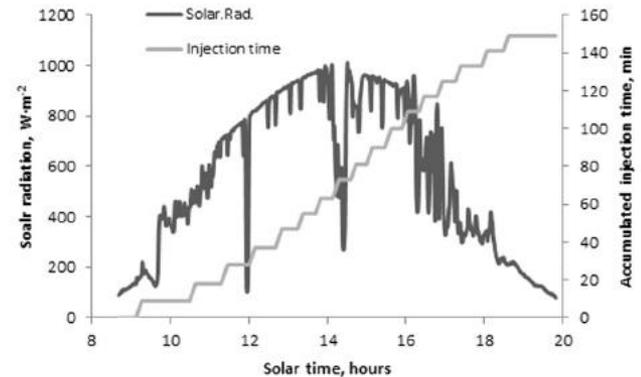
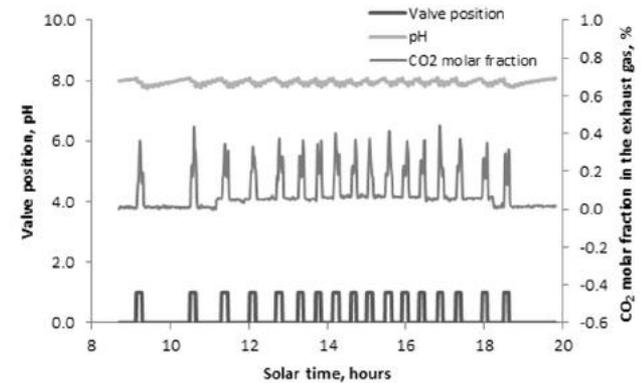
- Eficiencia de transferencia de CO₂ depende de los ratios de recirculación Líquido/Gas
- Sistema cumple doble función en caso de usar biogás: suministro de CO₂ al cultivo y producción de Biometano de calidad combustible



3. Usos biológicos

Cultivos de microalgas

- Inyección de CO₂ mediante control de pH, permite suministrar el carbono necesario en función de la demanda biológica.
- Cultivos de microalgas son sistemas dinámicos con máxima demanda durante las horas centrales del día.
- El aporte de CO₂ mediante gases de combustión limita las concentraciones de O₂ acumulado en los reactores.
- Evita problemas de fotorrespiración

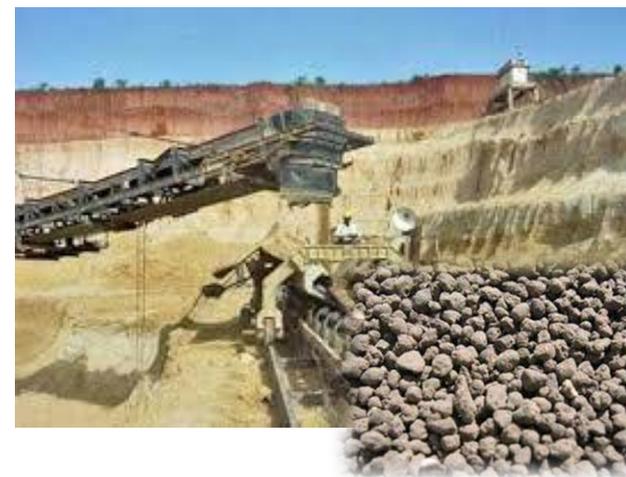
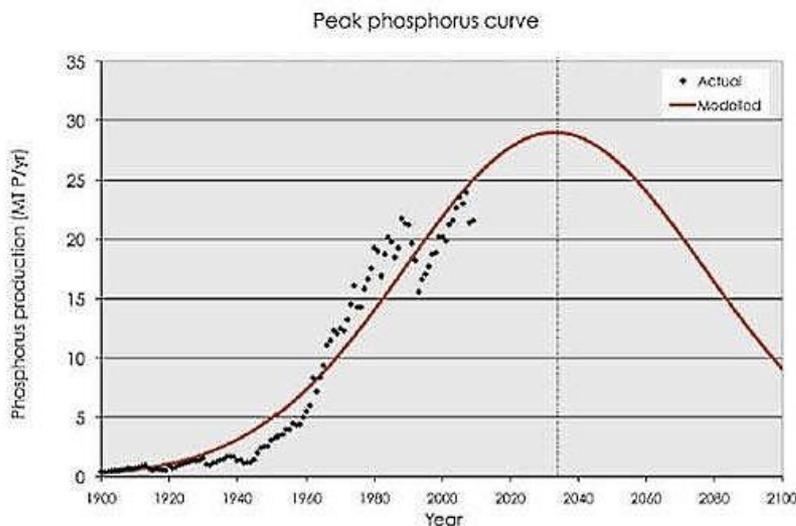
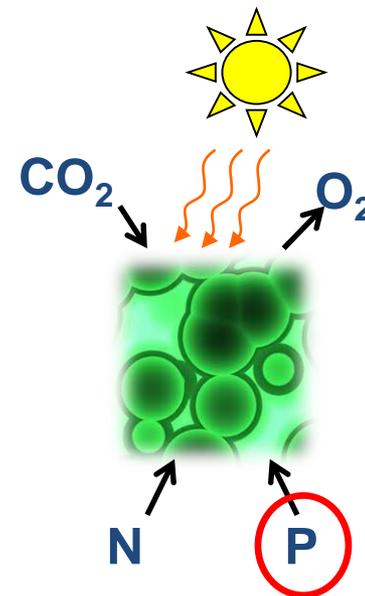


- Sistemas de control predictivo permiten optimizar la adición de CO₂ en función de la demanda diaria.

3. Usos biológicos

Cultivos de microalgas

- 1 kg Microalgas → 2 kg CO₂ → 10-20 gramos fósforo
- Las reservas de fósforo son limitadas y el consumo en forma de fertilizantes supera a la producción como mineral.
- Uso de fertilizantes fosforados debe limitarse en aplicaciones energéticas o medioambientales.

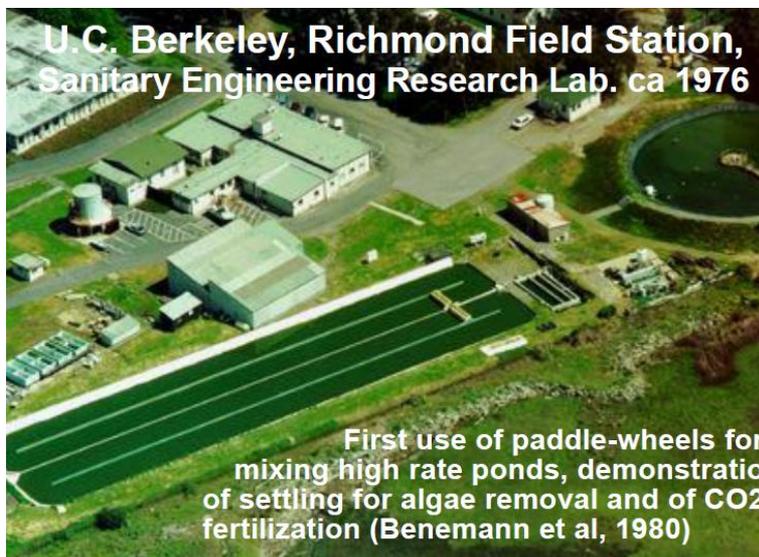


- Disponibilidad de P en aguas residuales
- Contenido en P aguas residuales 4 - 12 g/m³

3. Usos biológicos

Cultivos de microalgas

- Uso de microalgas para depuración de aguas residuales, concepto demostrado:



Aporte de CO₂ externo puede mejorar el proceso:

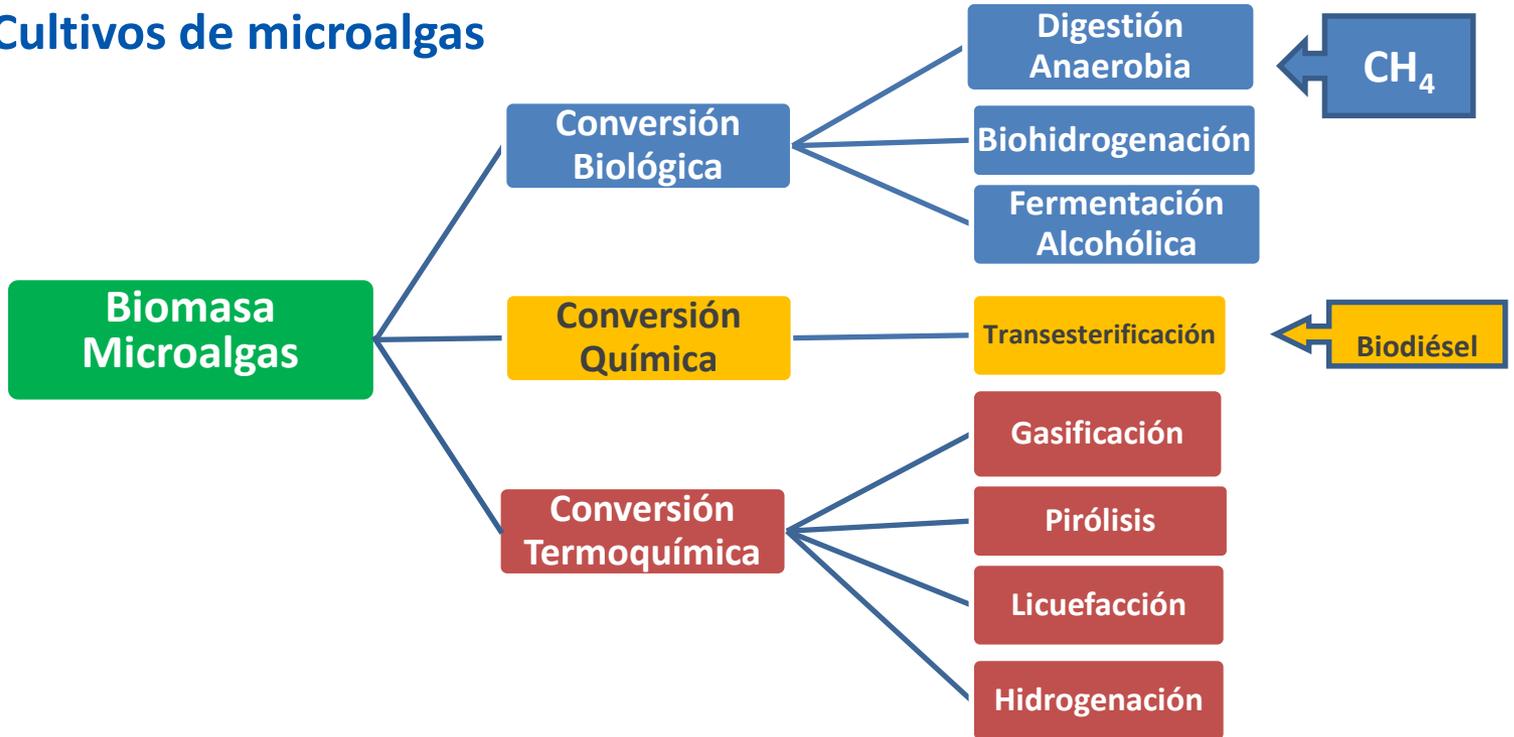
- Microalgas C : N : P = 50 : 8 : 1
- Agua residual C : N : P = 20 : 8 : 1

Suplemento externo de CO₂ incrementa productividad de biomasa, eliminación de N y P

Fuentes de CO₂ limitadas en las proximidades de las estaciones depuradoras: biogás, sistemas de cogeneración, calderas...

3. Usos biológicos

Cultivos de microalgas

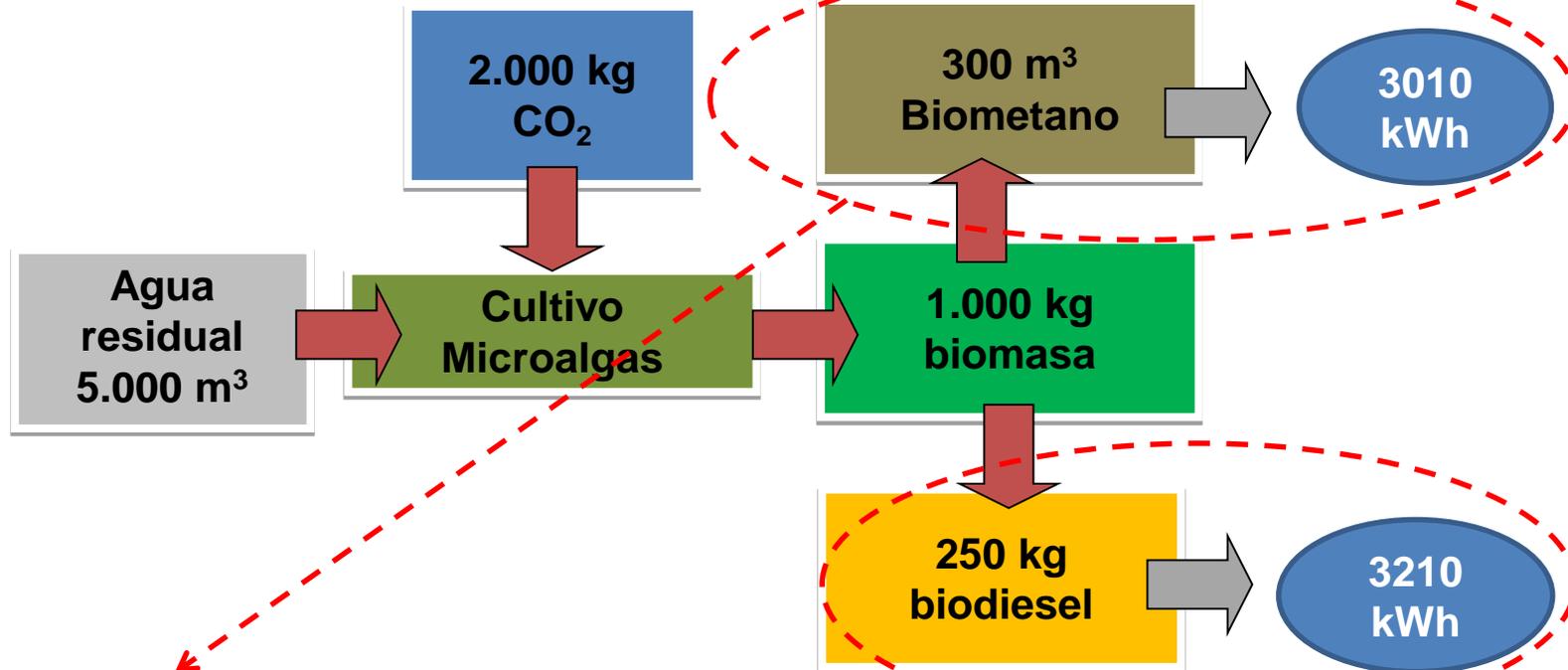


- Múltiples vías de conversión de la biomasa de microalgas en bioenergía
- Biogás y biodiesel son las tecnologías que han demostrado mayor desarrollo
- H₂ y Etanol bajos rendimientos energéticos
- Vía termoquímica buenos rendimientos pero combustibles poco convencionales: bio-oil, gas de síntesis.

3. Usos biológicos

Cultivos de microalgas

- Producción energética combinada con depuración de aguas residuales y captación de CO₂:

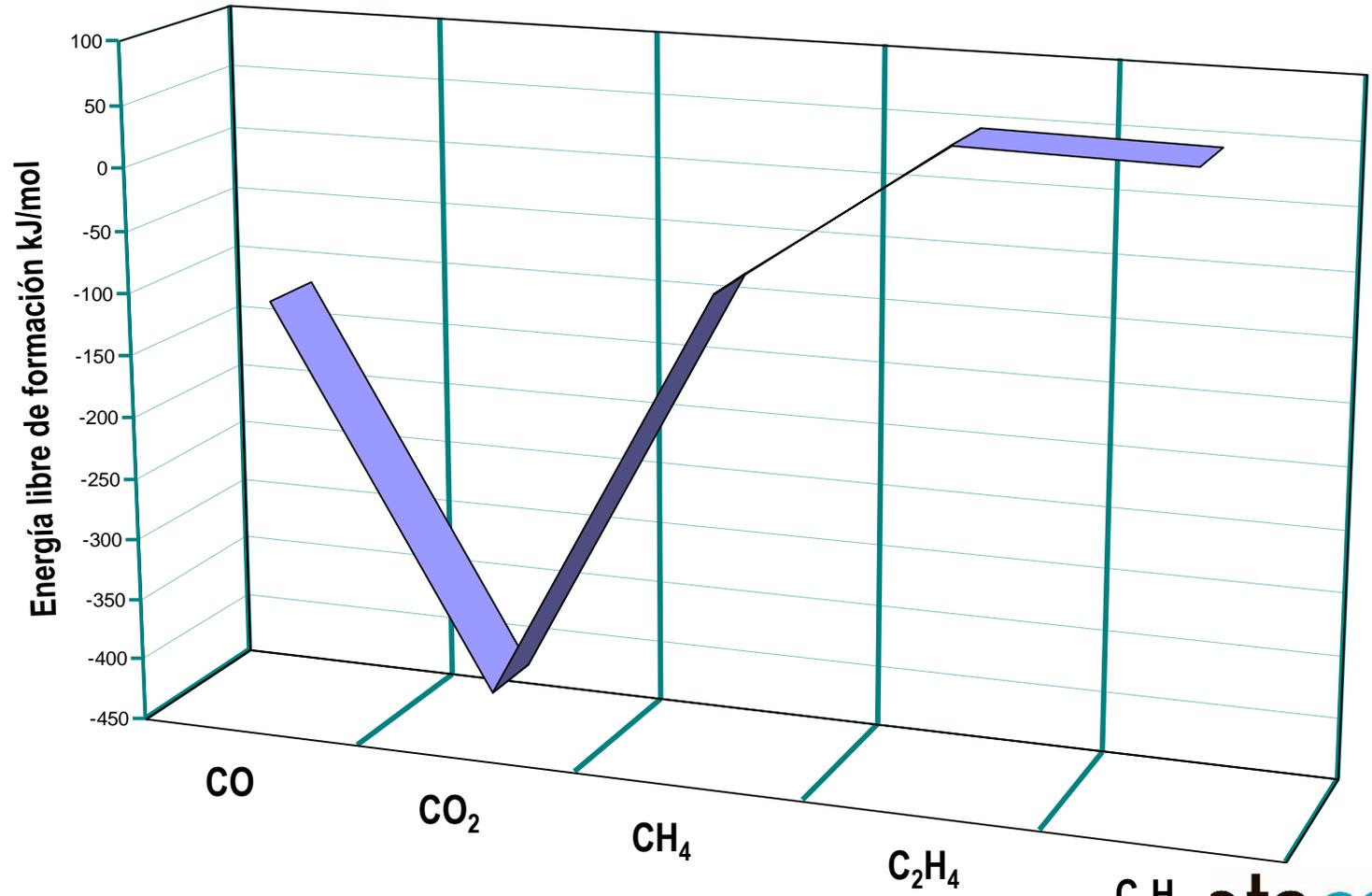


- Posible en digestores convencionales
- Necesidad concentración biomasa del cultivo 10 – 20 X

- % de lípidos variable 5-30 %
- Necesidad concentración biomasa del cultivo 200 – 400 X
- Balance energético negativo

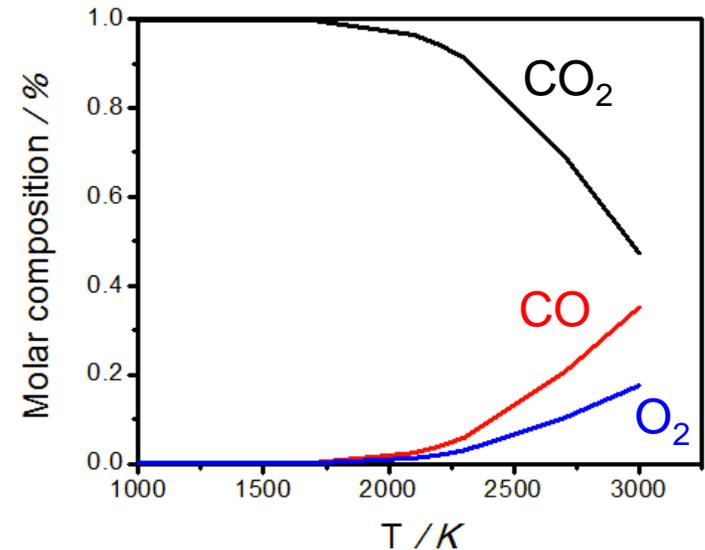
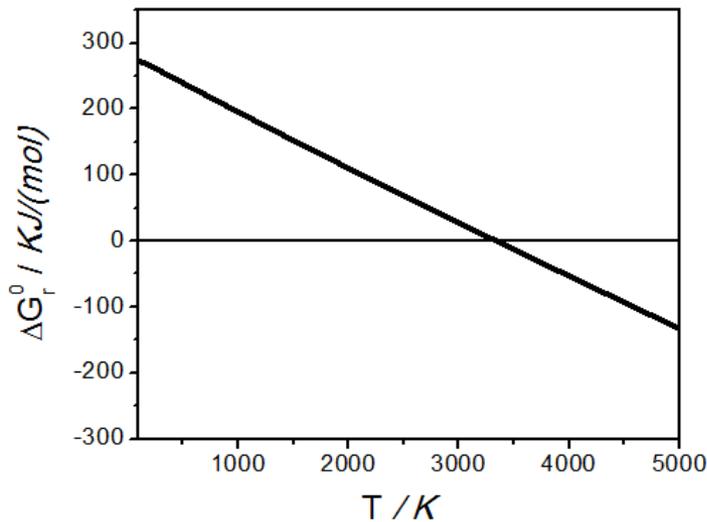
Usos del CO₂

Aspectos energéticos



1. Procesos catalíticos

Descomposición térmica del CO₂ sin catalizador



SIN Catalizador:

→ Se alcanzan temperaturas muy altas para que se produzca el proceso

1. Procesos catalíticos

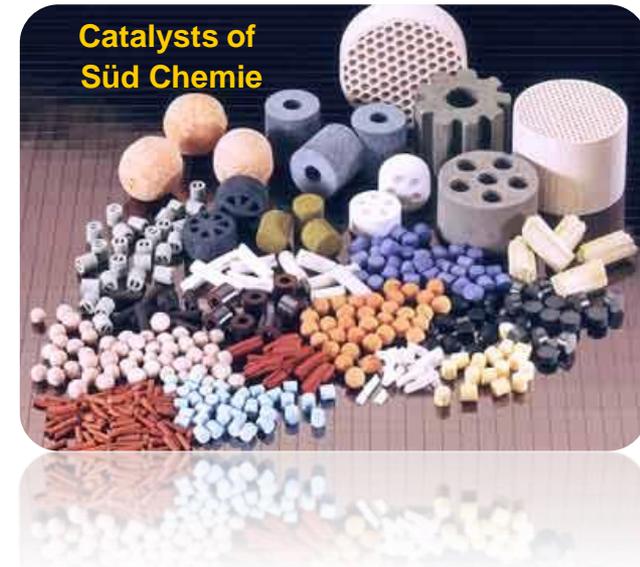
What is a catalyst?

Some names for the story: Berzelius (1836), Ostwald (1894) and Haber (1914)

A catalyst speeds up the reaction by lowering the activation energy: influencing the kinetics of reaction but does not modify the thermodynamics

At the end of the cycle catalysts is recovered: a mole of catalyst can get many moles of product

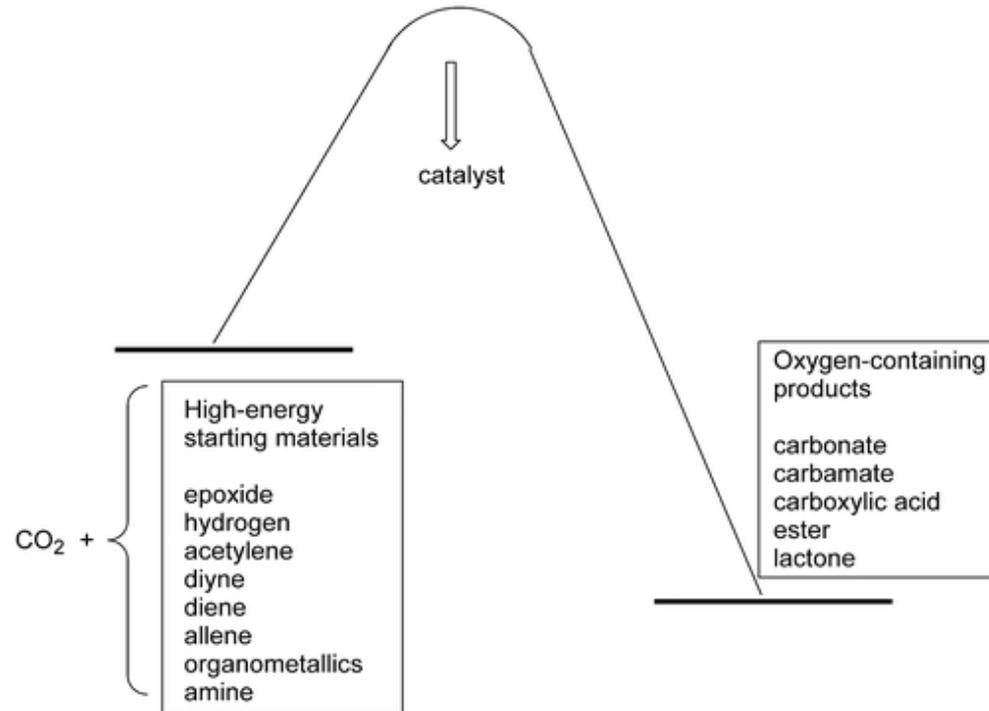
There exists homogeneous (in solution), biological or enzymatic (proteins) and heterogeneous (solids)





1. Procesos catalíticos

Descomposición térmica del CO₂ con catalizador



Catalizador:

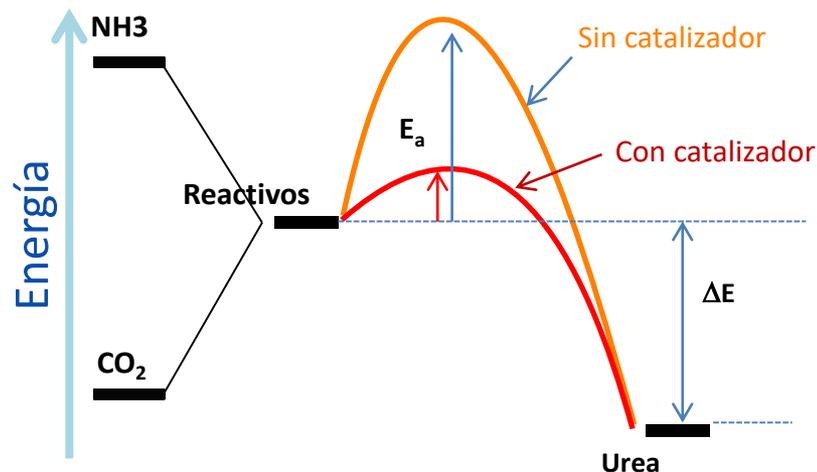
→ Baja la barrera de activación del proceso cambiando la cinética del proceso y se produce a temperaturas menores que sino tuviera catalizador.

De esta manera se facilita el proceso

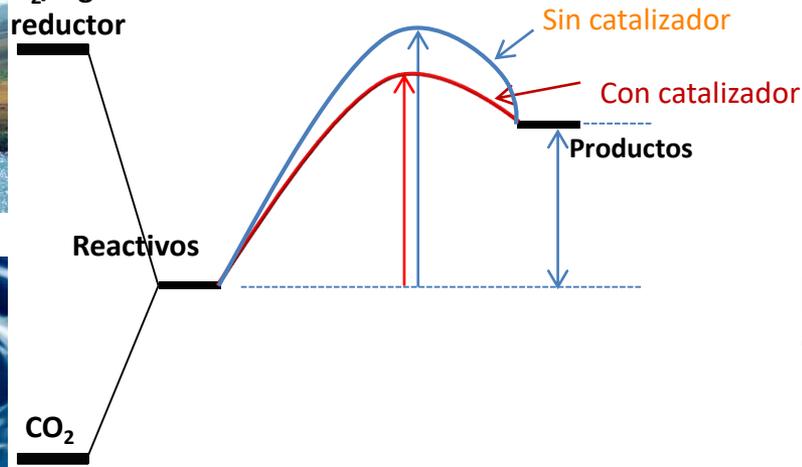
1. Procesos catalíticos

El C conserva su estado de oxidación (+4) ("*Química n+1*"): y el CO₂ se incorpora en la nueva molécula íntegramente:

- Escala industrial: ureas (RRNCONRR)
- Escala I+D a partir de CO₂: carboxilatos y lactonas (RCOOR), carbamatos (RRNCOOR), isocianatos (RNCO), y carbonatos [ROC(O)OR].



H₂/ agente reductor



Reacciones de reducción: el átomo de C se reduce pasando a estados de oxidación inferiores (desde +4 a -4): HCOO⁻ (formiatos), [C(O)O]₂²⁻ (oxalatos), H₂CO (formaldehído), CO, CH₃OH and CH₄.

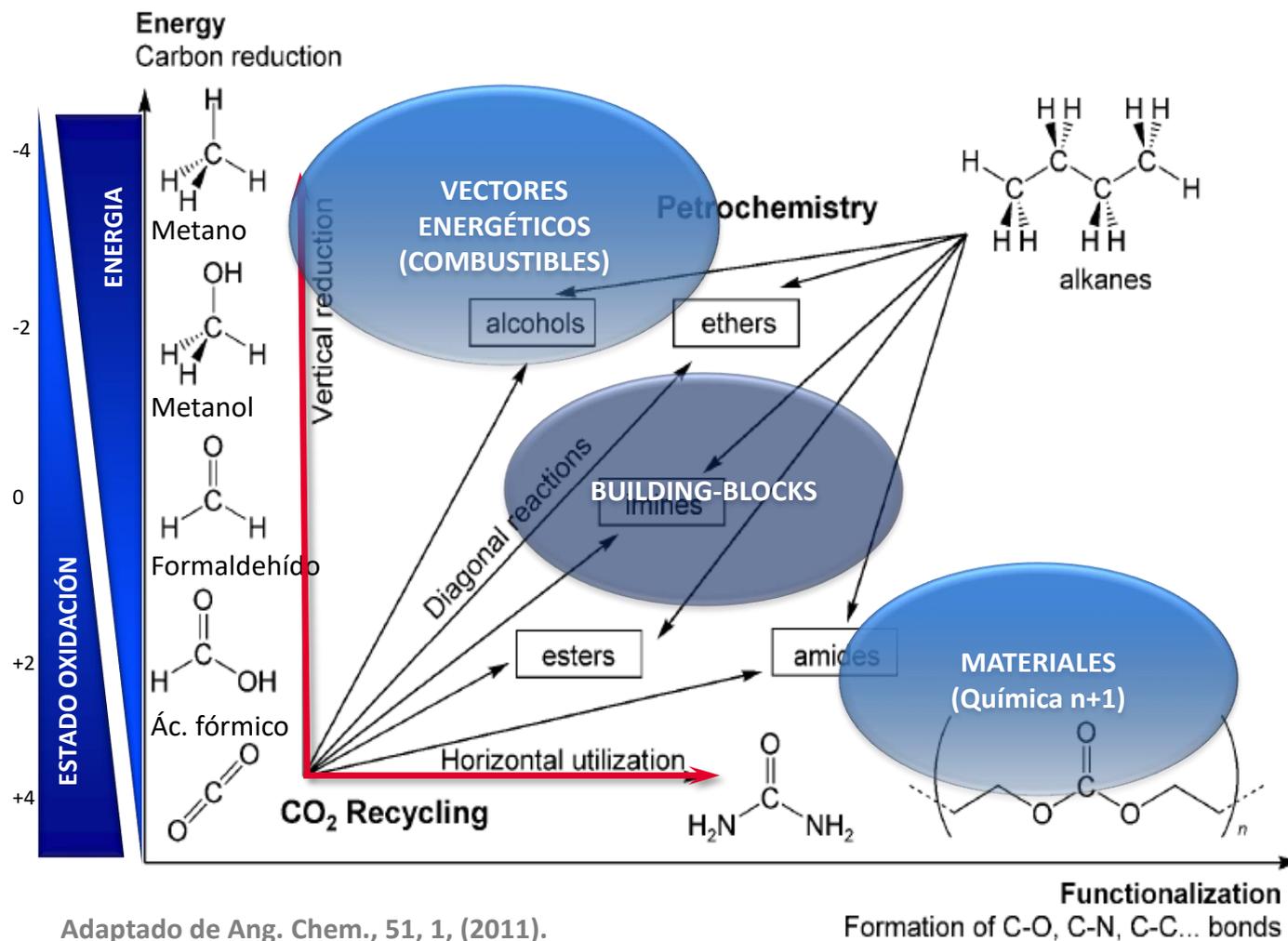


1. Procesos catalíticos



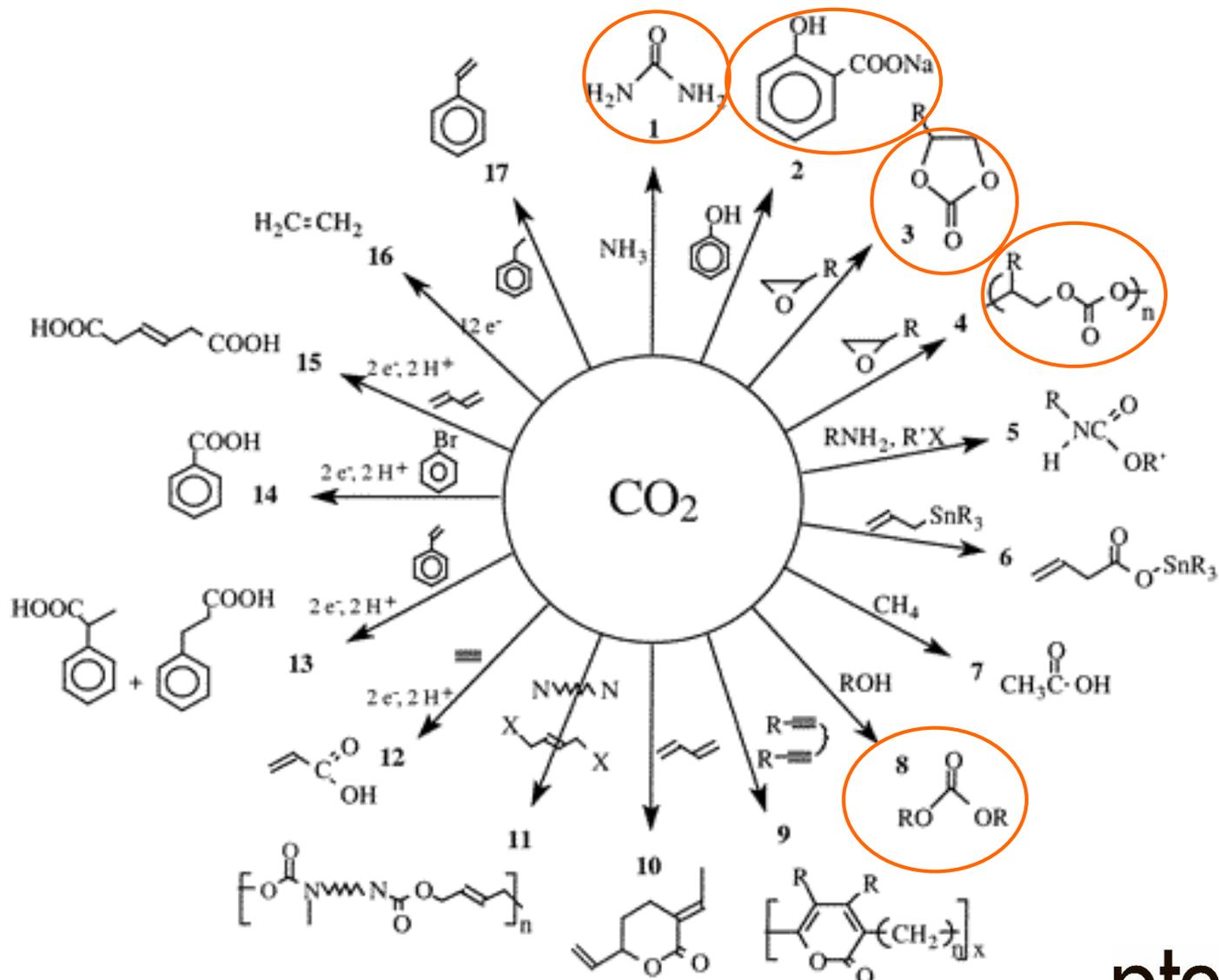
Tipo de proceso	Productos típicos
Químico	Carbonatos orgánicos, carbamatos, hidrocarburos, metanol, etanol, gas síntesis, metano, hidrocarburos, metanol, polímeros, etc.
Foto(electro)catalítica	CO, HCO ₂ H, CH ₄
Electroquímico	CO, HCO ₂ H, MeOH, metano
Biológico	EtOH, glucosa, CH ₃ CO ₂ H
Térmico	Etanol, hidrocarburos, metanol, CO, CO + H ₂

1. Procesos catalíticos



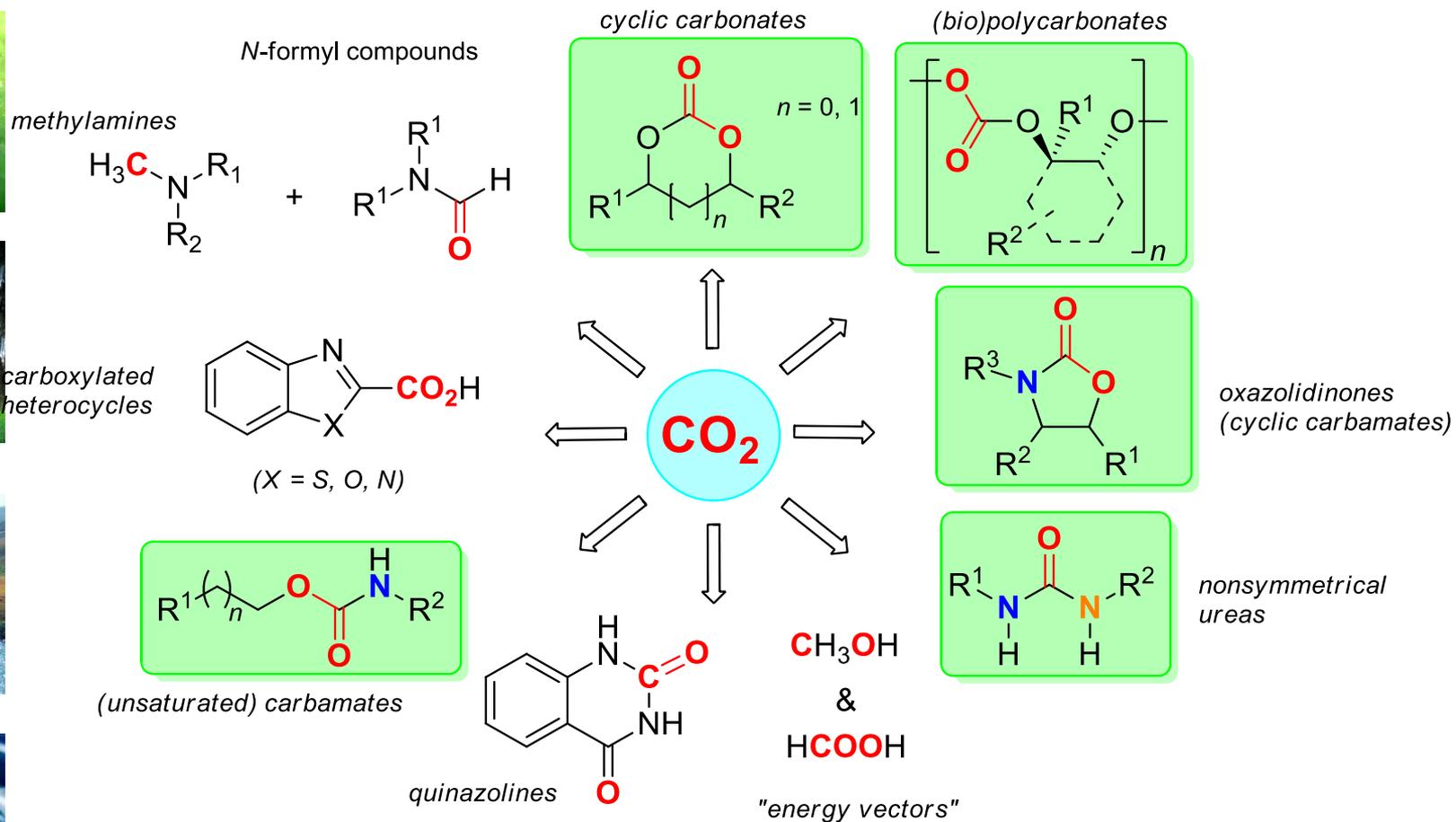
Adaptado de Ang. Chem., 51, 1, (2011).

2. Procesos catalíticos químicos



H. Arakawa y col. Chem. Rev. 2001, 101, 953-996

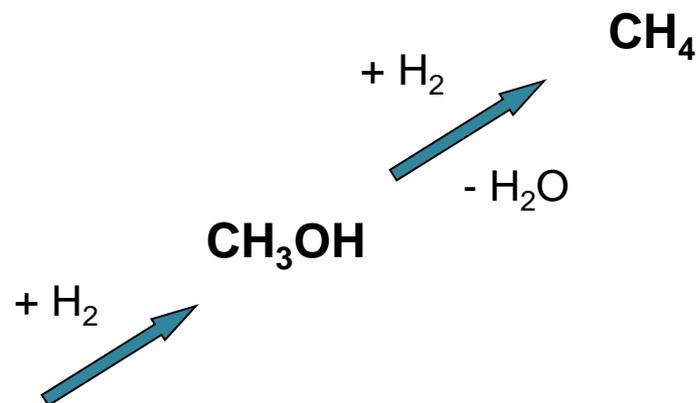
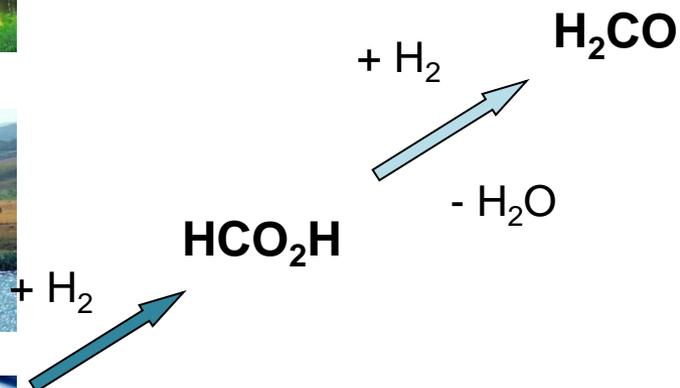
1. Procesos catalíticos



1. Procesos catalíticos




**Exceso de
Energía Renovable**



**Chemical
Value
Chain**



Formic acid: W. Leitner, et al. *Angew. Chem.* **2012**, 51, 8585-8588.
Methanol: J. Klankermayer, W. Leitner, et al. *Chem. Sci.*, **2015**, 6, 693-704.



2. Procesos catalíticos químicos

Productos químicos a partir de CO₂



- Procesos industriales**
- (I) Urea
 - (II) Acido acetilsalicílico
 - (III) Carbonatos cíclicos y policarbonatos
 - (IV) Carbonatos y bicarbonatos inorgánicos



Procesos en desarrollo

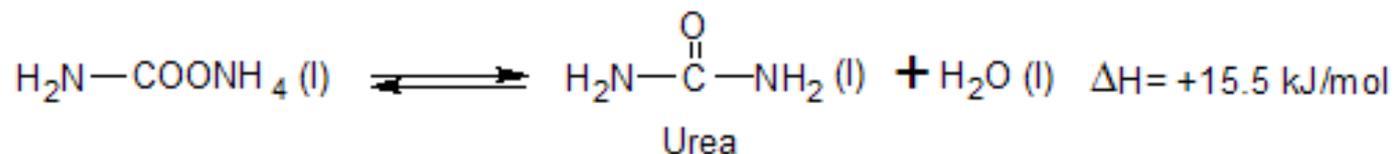
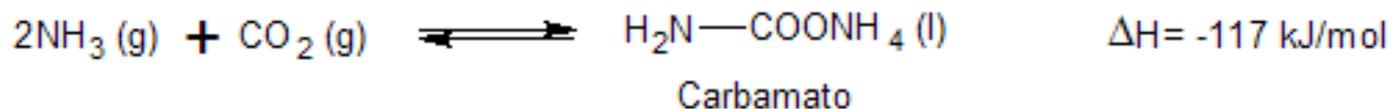
Varias reacciones orgánicas

Producción de carbonatos orgánicos



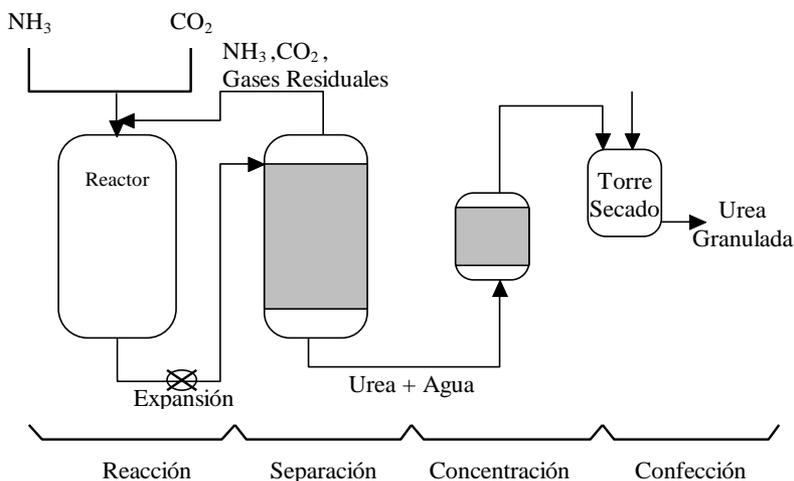
2. Procesos catalíticos químicos

Proceso industrial: (I) Urea



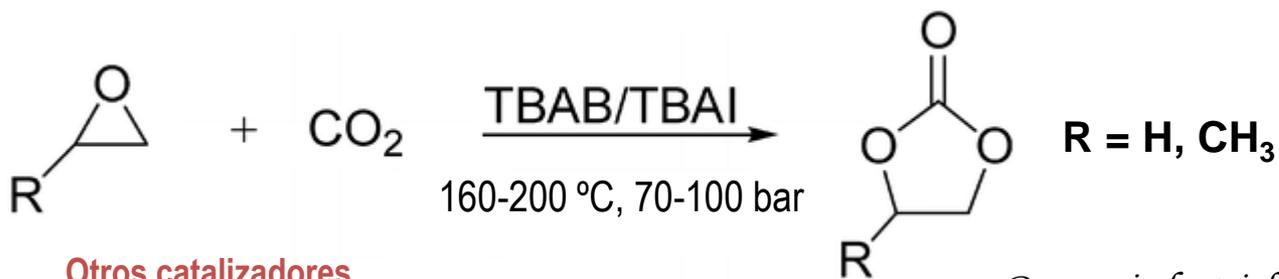
**Condiciones: $\text{NH}_3:\text{CO}_2 = 4:1$,
200 °C, 250 bar**

En 2002: 110 millones de ton.

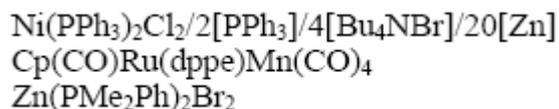


2. Procesos catalíticos químicos

Proceso industrial: (III) Carbonatos cíclicos y policarbonatos

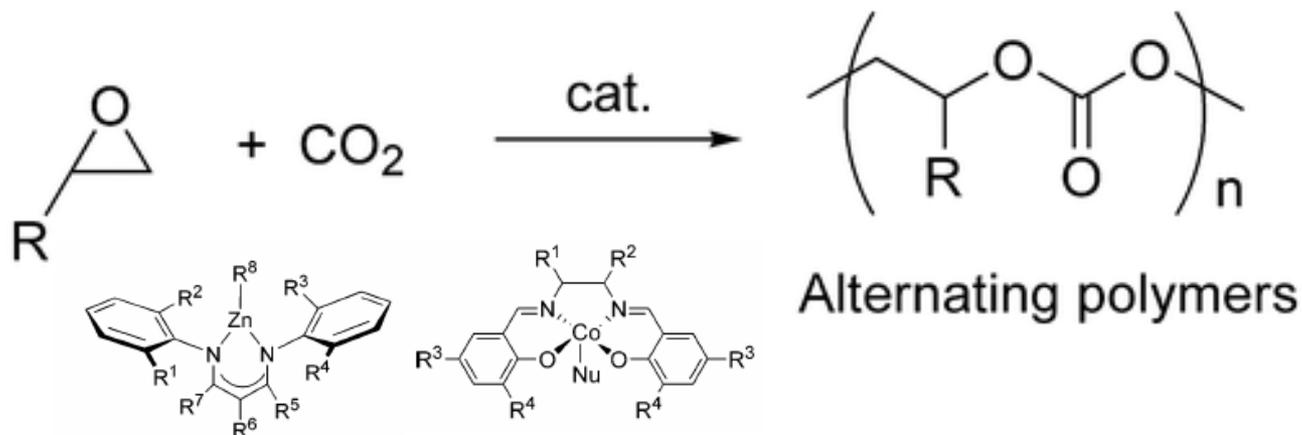


Otros catalizadores



Proceso industrializado desde 1953

Chemische Werke Hüls

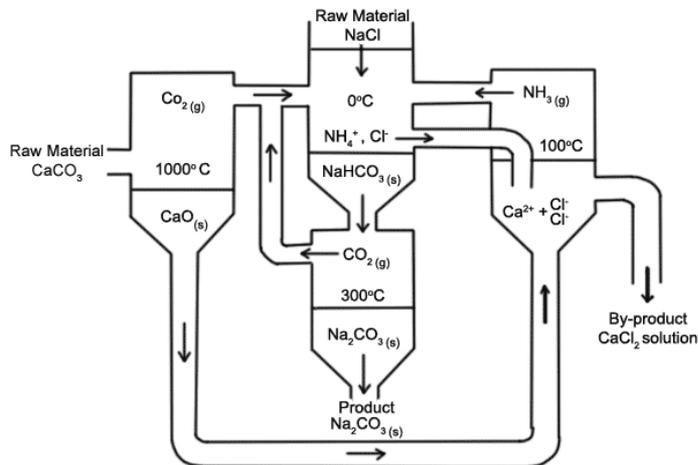
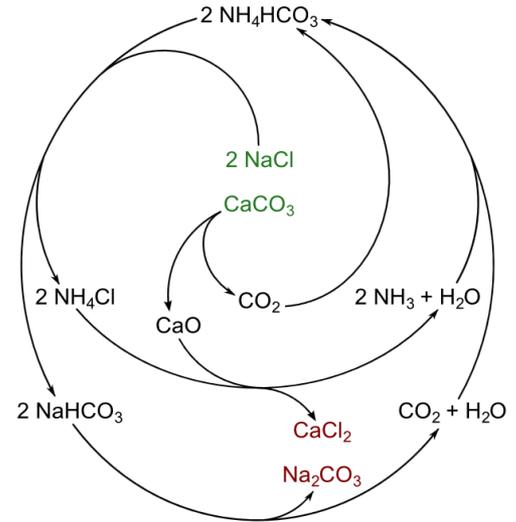
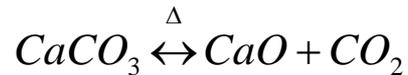
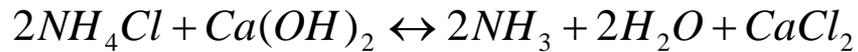
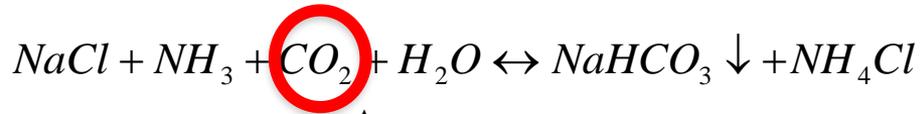


T. Sakakura y col. Chem. Rev. 2007, 107, 2365-2387

2. Procesos catalíticos químicos

Proceso industrial: (IV) Carbonatos y bicarbonatos inorgánicos

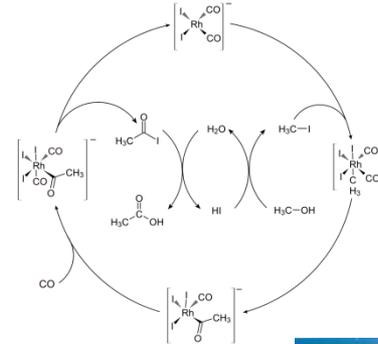
- Proceso Solvay



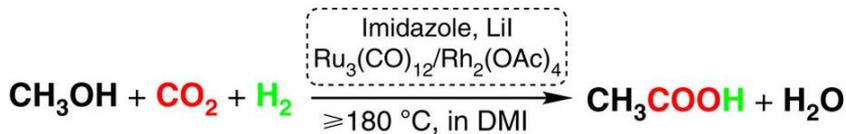
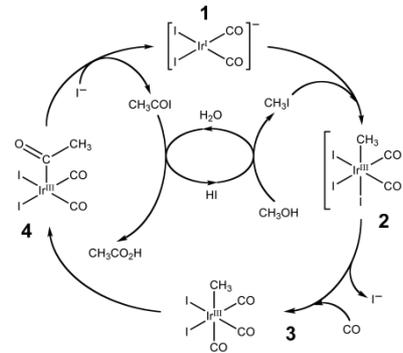
2. Procesos catalíticos químicos

- Ácido acético

Proceso Monsanto

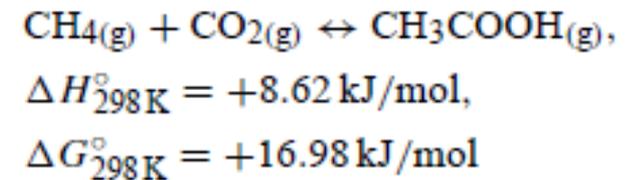


Proceso Cativa



$$\Delta H_{298\text{K}}^\circ = -137.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

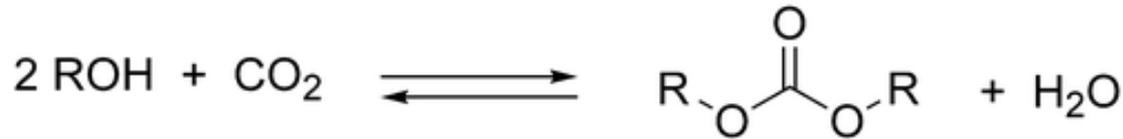
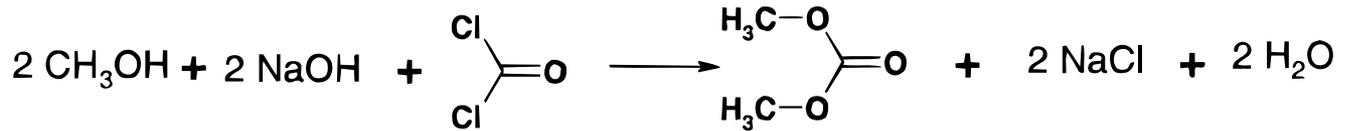
$$\Delta G_{298\text{K}}^\circ = -66.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



2. Procesos catalíticos químicos

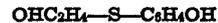
Proceso industrial: (IV) Carbonatos y bicarbonatos inorgánicos

- Alcoholisis de fosgeno



small whole number.

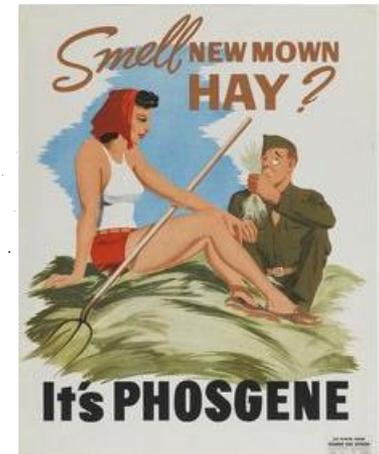
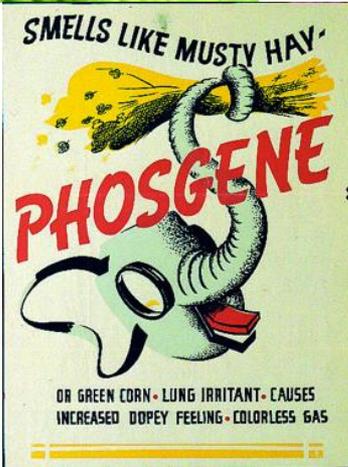
In the practice of the invention an hydroxy compound is reacted with a polyhaloformate. The polyhaloformates of the following hydroxy compounds are suitable for the reaction: glycols, glycerols, polyglycols or polyglycerols, such as the alkylene glycols, for example, ethylene glycol, trimethylene glycol, pentamethylene glycol, tetramethylene glycol, propylene glycol or glycerol, alpha or beta methyl glycerol, or mannitol, etc., or the polyhydroxy ethers, polyglycols, polyglycerols, etc., such as the di-, tri-, and tetraethylene glycols, the di-, tri-, and tetrapropylene glycols, and polybutylene glycols, the polyglycerols, or substituted polyglycerols, glycerol mono methyl ether, 1,2-dihydroxy 4 ethyloxy butane, α -dihydroxy diphenyl ether. Also, the corresponding polyhydroxy thio-ethers such as bis (hydroxy ethyl) sulphide, $(\text{OHC}_2\text{H}_4)_2\text{S}$, hydroxy ethyl hydroxy phenyl thio-ether



and the cyclic thio-ethers analogous to the above cyclic ethers may be treated. The chloroformates may be made by reacting the polyhydroxy com-

15 cellulose monoacetate, cellulose mono butyrate, starch, sugars, aromatic alcohols such as phthalyl alcohols, may be reacted with polychloroformates in accordance with this invention. In addition, hydroxy acid such as lactic, glycollic, tartaric, citric, hydroxy butyric, salicylic, ricinoleic, acids or the esters of such acids may be treated.

20 The more important of the chloroformates useful in the practice of this invention are those derived from the glycols and polyglycols. These chloroformates react with alcohols to produce carbonate esters. The reaction may be promoted by the presence of an alkaline reagent including, 25 organic bases such as pyridine, dimethyl aniline, quaternary ammonium bases such as trimethyl phenyl ammonium hydroxide, or inorganic bases such as the oxides, hydroxides, and carbonates of sodium, potassium, calcium, barium, strontium, 30 and magnesium or other alkaline earth metal, or alkali metal. The alkaline agent may be in solution or may be dispersed as a finely pulverized solid material. Thus, finely divided calcium carbonate has been found to be especially 35 effective.

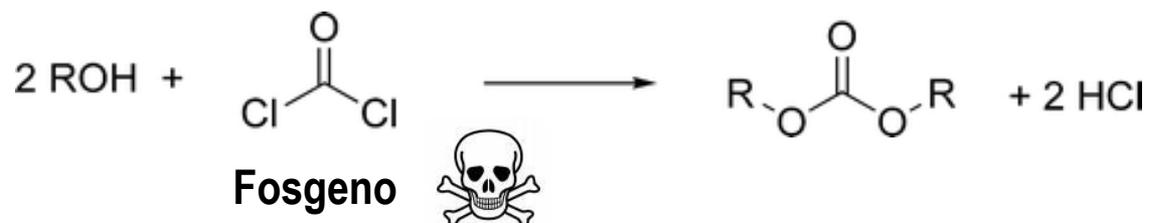


2. Procesos catalíticos químicos

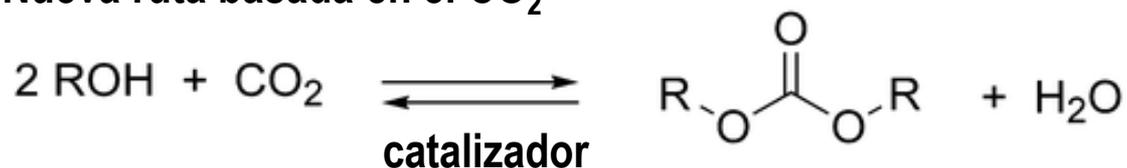
Proceso industrial: (IV) Carbonatos y bicarbonatos inorgánicos

- Síntesis de dimetilcarbonato

Ruta convencional



Nueva ruta basada en el CO₂



ZrO₂, CeO₂-ZrO₂

Cu-Ni/ V₂O₅-SiO₂

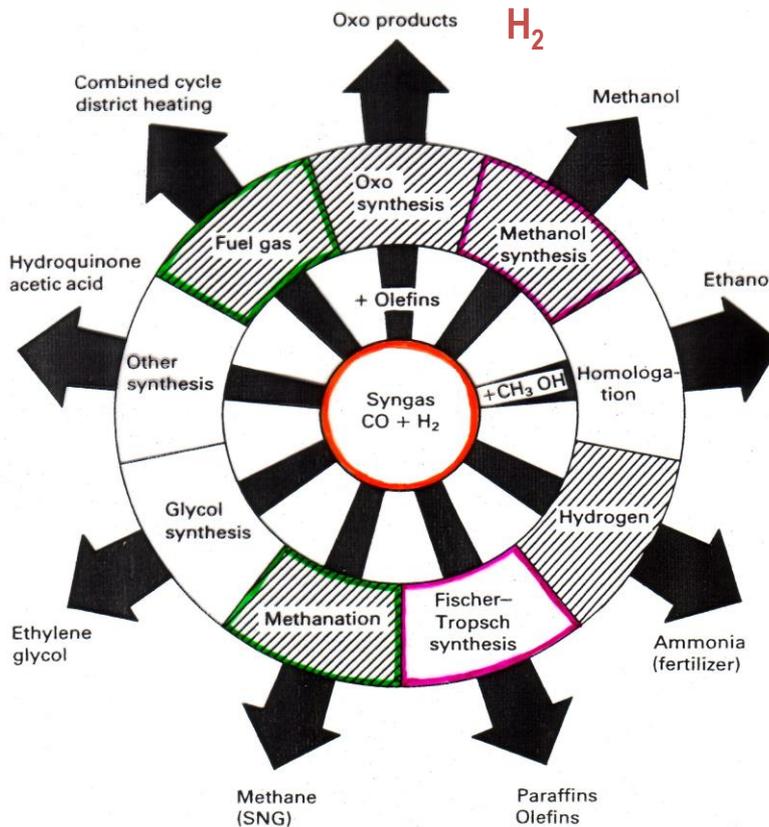
Bu₂Sn(OMe)₂

Eliminación de agua

Presión de CO₂

3. Procesos termocatalíticos

Proceso industrial: Hidrogenación catalítica de CO₂



Catalizadores	Productos
Cu/ZrO ₂ /SiO ₂	Metanol
Cu/ZnO/SiO ₂	
Cu-ZnO-Cr ₂ O ₃	Hidrocarburos
H-Y	



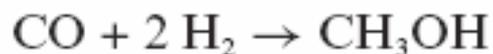
3. Procesos termocatalíticos

Proceso industrial: Hidrogenación catalítica de CO₂

Metanol



El CO₂ se emplea como aditivo en la síntesis industrial de metanol a partir de CO



$$\Delta G = -29.9 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G = -10.9 \text{ kJ/mol}$$



CO₂: hasta un 30 % del C total

Catalizador: Cu-ZnO

T = 250-300 °C

P = 5-10 MPa

Producto a gran escala



Conversión de CO₂: Vectores energéticos

Hidrogenación catalítica del CO₂

Síntesis de metanol: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$

Síntesis FT: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2-)_n + \text{H}_2\text{O}$

RWGS: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

Metanación: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Retos

- ❖ Mejora de actividad, selectividad y estabilidad
- ❖ Manejo del calor de reacción
- ❖ Fuente de CO₂ sin contaminantes
- ❖ H₂ barato

Conversión de CO₂: Vectores energéticos

Hidrogenación de CO₂ a metanol

CO₂ a metanol

Principal: $\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$

Lateral: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

(catalizador Cu-Zn-Al en reactor de flujo, 40% rendimiento)

Ventajas

25% reducción de tamaño de reactor

Eficiencia de proceso más elevada

Costes operacionales más bajos que con tecnología estándar

Planta piloto operativa de 50 kg/día (KIER/KOGAS, Korea)
el metanol se utiliza para DME para Diesel

Conversión de CO₂: Vectores energéticos

Formación de dimetil- y etil-carbonatos



- ILs como catalizadores mucho más efectivos que los sistemas convencionales



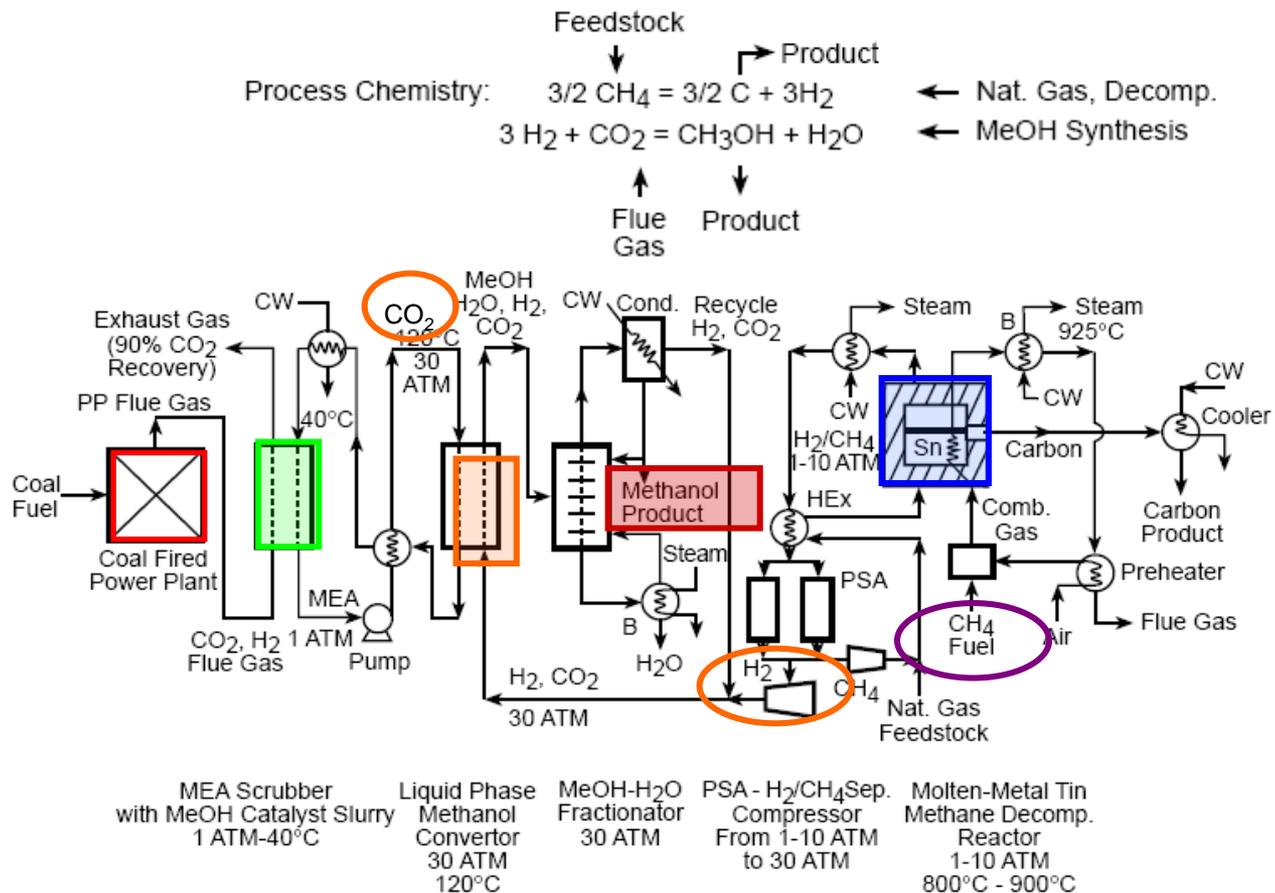
Utilizando un sistema circulante KIST construyó una planta piloto de 30 kg/día de DMC

3. Procesos termocatalíticos

Proceso industrial: Hidrogenación catalítica de CO₂

Metanol: Proceso CARNOL

*Procesos en desarrollo

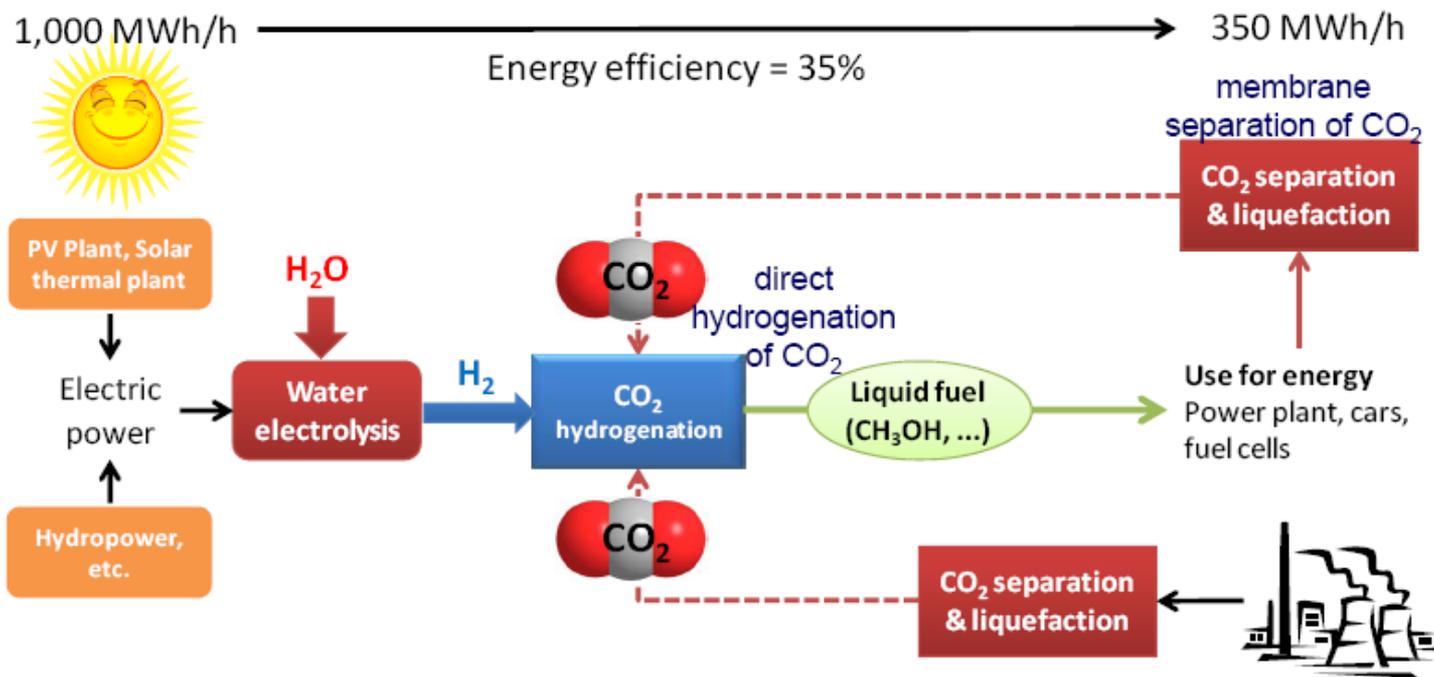


M. Steinberg, *Energy, Convers. Mgmt.* 38, S423-S430 (1997)

3. Procesos termocatalíticos

Proceso industrial: Hidrogenación catalítica de CO₂

Hidrocarburos

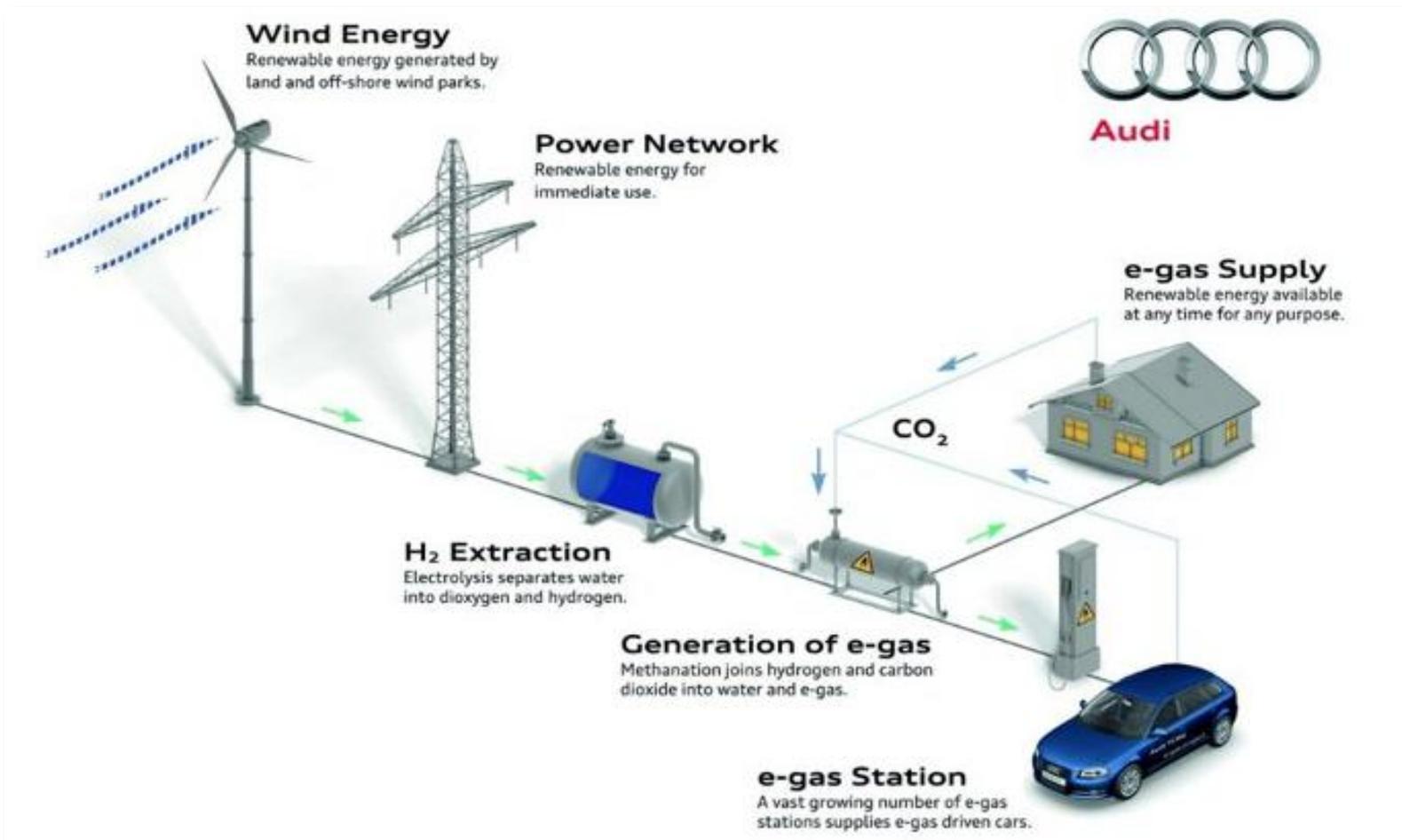


Propuesta del proyecto de colaboración NIRE/RITE (Japón) para la hidrogenación catalítica del CO₂ empleando energías renovables

3. Procesos termocatalíticos

Proceso industrial: Hidrogenación catalítica de CO₂

Hidrocarburos: Proyecto e-gas Audi

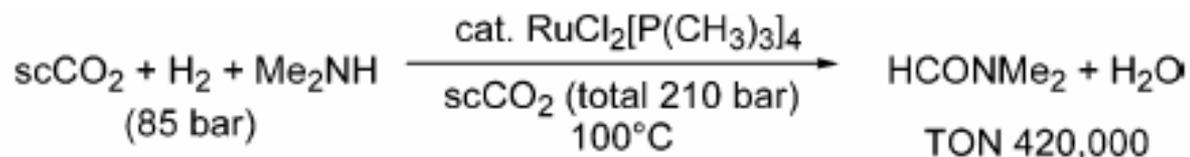
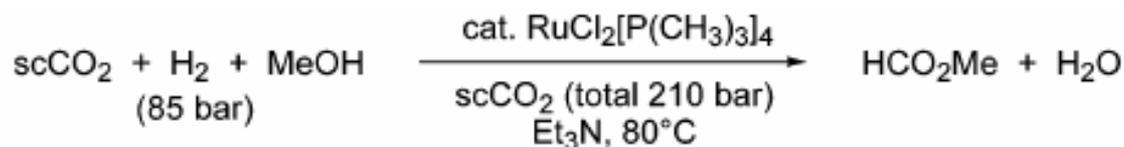
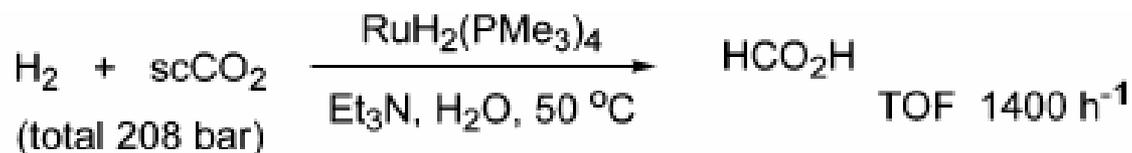
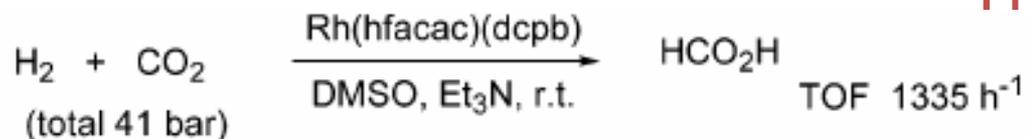


3. Procesos termocatalíticos

Proceso industrial: Hidrogenación catalítica de CO₂

Otras reacciones de hidrogenación. Catálisis homogénea

***Procesos en desarrollo**



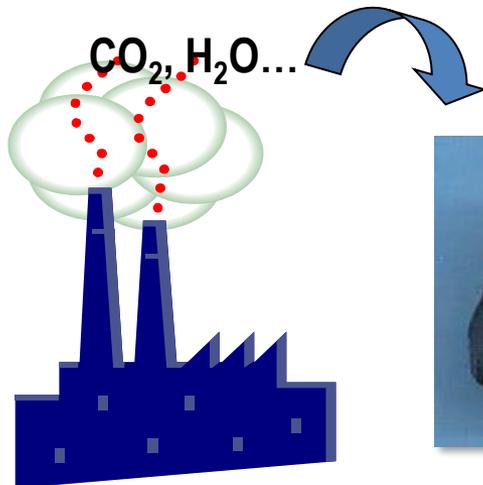
3. Procesos termocatalíticos

Gasificación de carbón: Activación de carbones



Producción de combustibles

***Producto a gran escala**



CARBÓN ACTIVADO

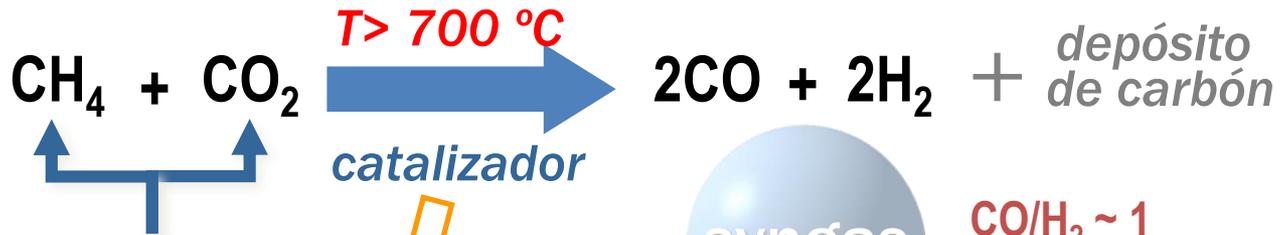


3. Procesos termocatalíticos

Reformado

Productos obtenidos industrialmente

Reformado seco de metano



CO/H₂ ~ 1

Apropiada para síntesis Fischer-Tropsch

Fuentes de gas natural ricas en CO₂
Biogas

Ni, Co
Pt, Rh

Al₂O₃, MgO, TiO₂, SiO₂, CeO₂,...

+ promotores (K₂O, CaO, SrO...)

Ni-Co-Al-Mg-O composite, Ni_{0.03}Mg_{0.97}O



The sustainable Energy Era

1.2 x 10⁵ TW reaches the Earth

36,000 TW reaches continents

Energy used: 16 TW

Annual Energy Production:

4.6 x 10²⁰ J =

1 hr sunlight



The Sun
Nuclear Reactor
149 600 000 km
From Earth

Global Oil Supply:

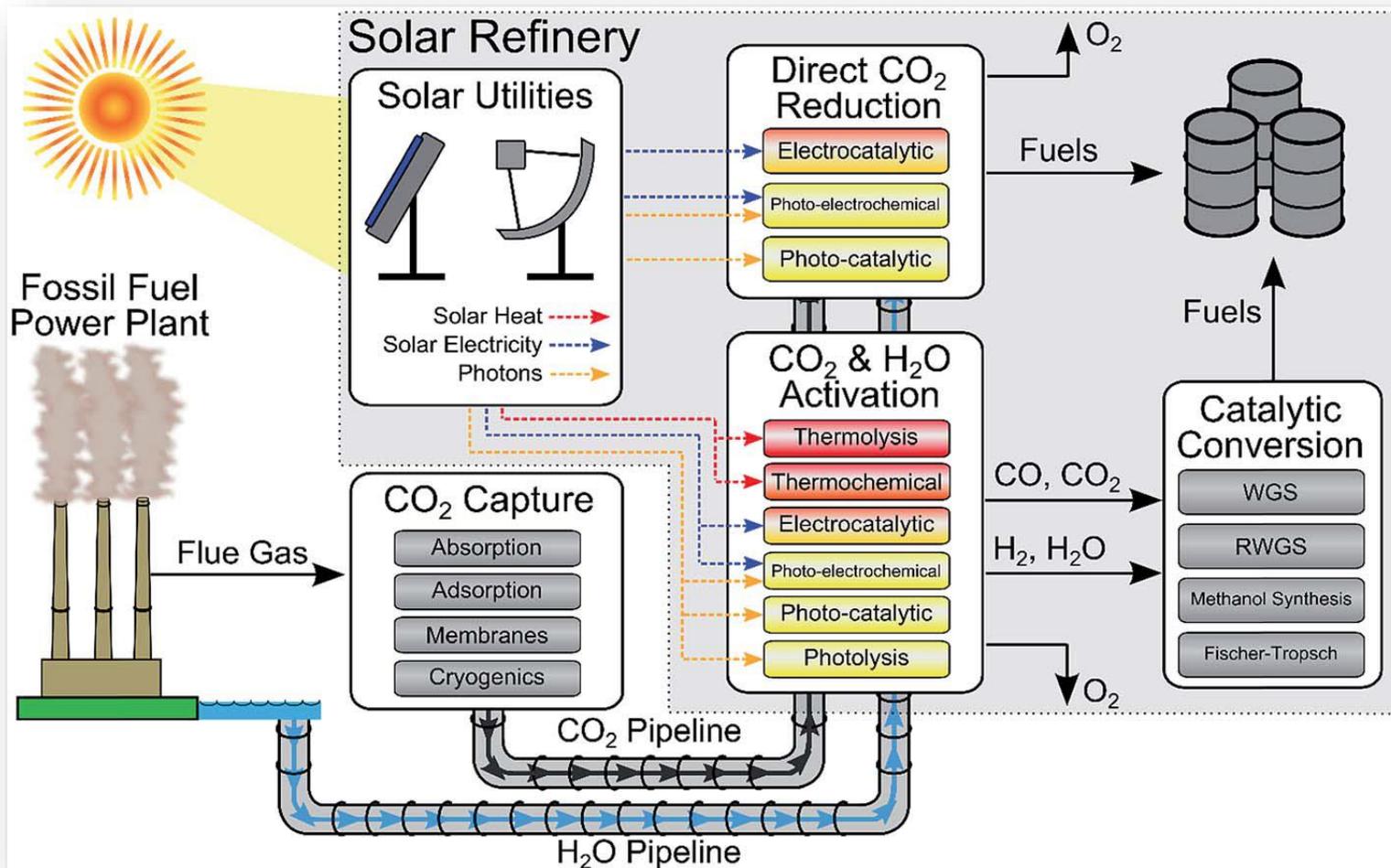
3 billion (=Tera) barrels

1.7 x 10²² J =

1.5 day of sunlight

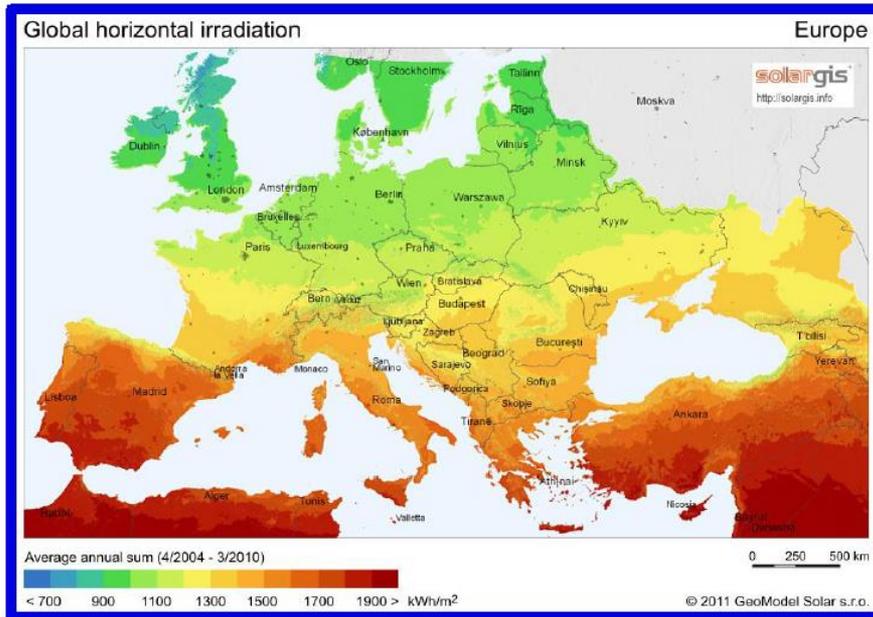
Our Planet is Energy Rich!

2. Conversión foto(electro)catalítica



The sustainable Energy Era

THE ONLY ABUNDANT PRIMARY ENERGY IN EU (&WORLD): SUNLIGHT



Global mean solar energy on the EU surface
 5.5×10^{15} kWh/year

EU primary energy consumption
 1.8×10^{13} kWh/year*



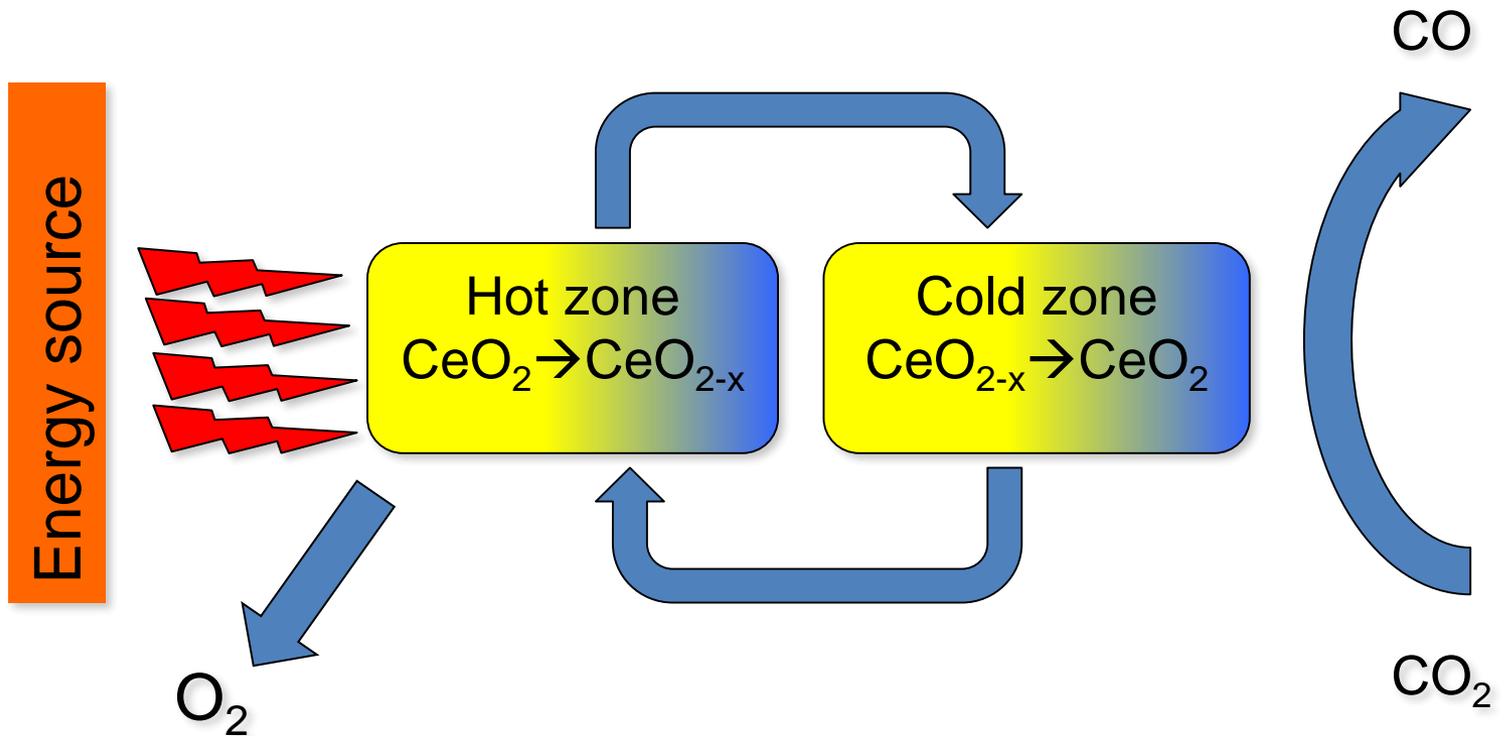
0.3% of the solar input

*Eurostat, 2019

3. Procesos termocatalíticos

Proceso Redox cycling

Proceso termocatalítico a muy alta temperatura que separa las reacciones de oxidación/reducción



3. Procesos termocatalíticos

Proceso Redox cycling: Energy source

**PSA Tabernas
(Almería, España)**



**PSI Zurich (Suiza)
40 kW 1 mirror**

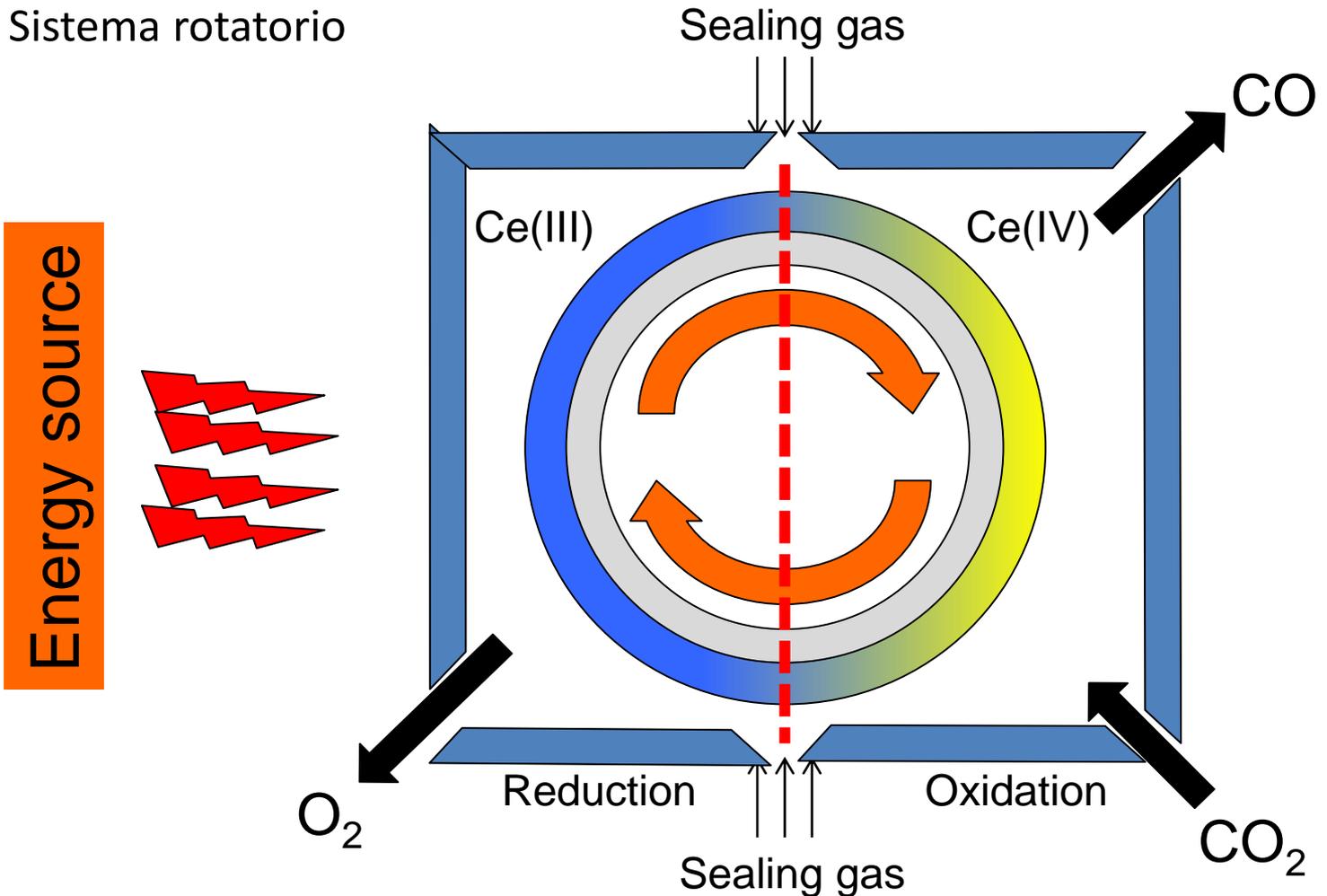


Sistemas solares de concentración

3. Procesos termocatalíticos

Proceso Redox cycling: Rotary reactor

Sistema rotatorio

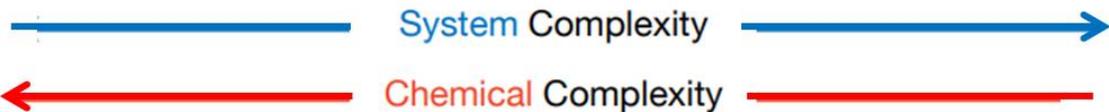
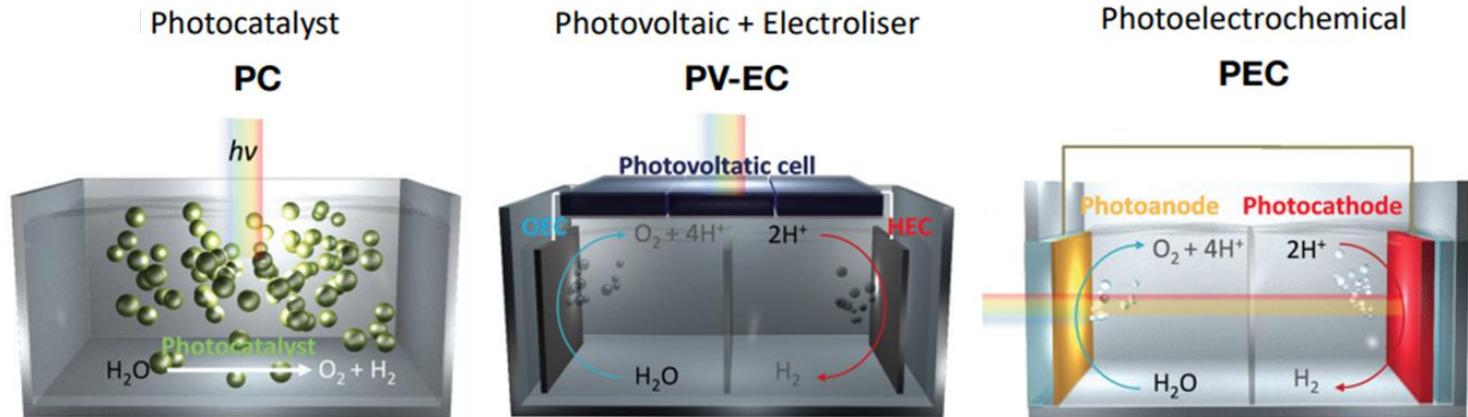


H. Kaneko et al. , *Energy & Fuels*, 2007, 21, 2287-2293.

W. C. Chueh, A. Steinfeld et. al., *Science*, 2010, 330, 1797-1801

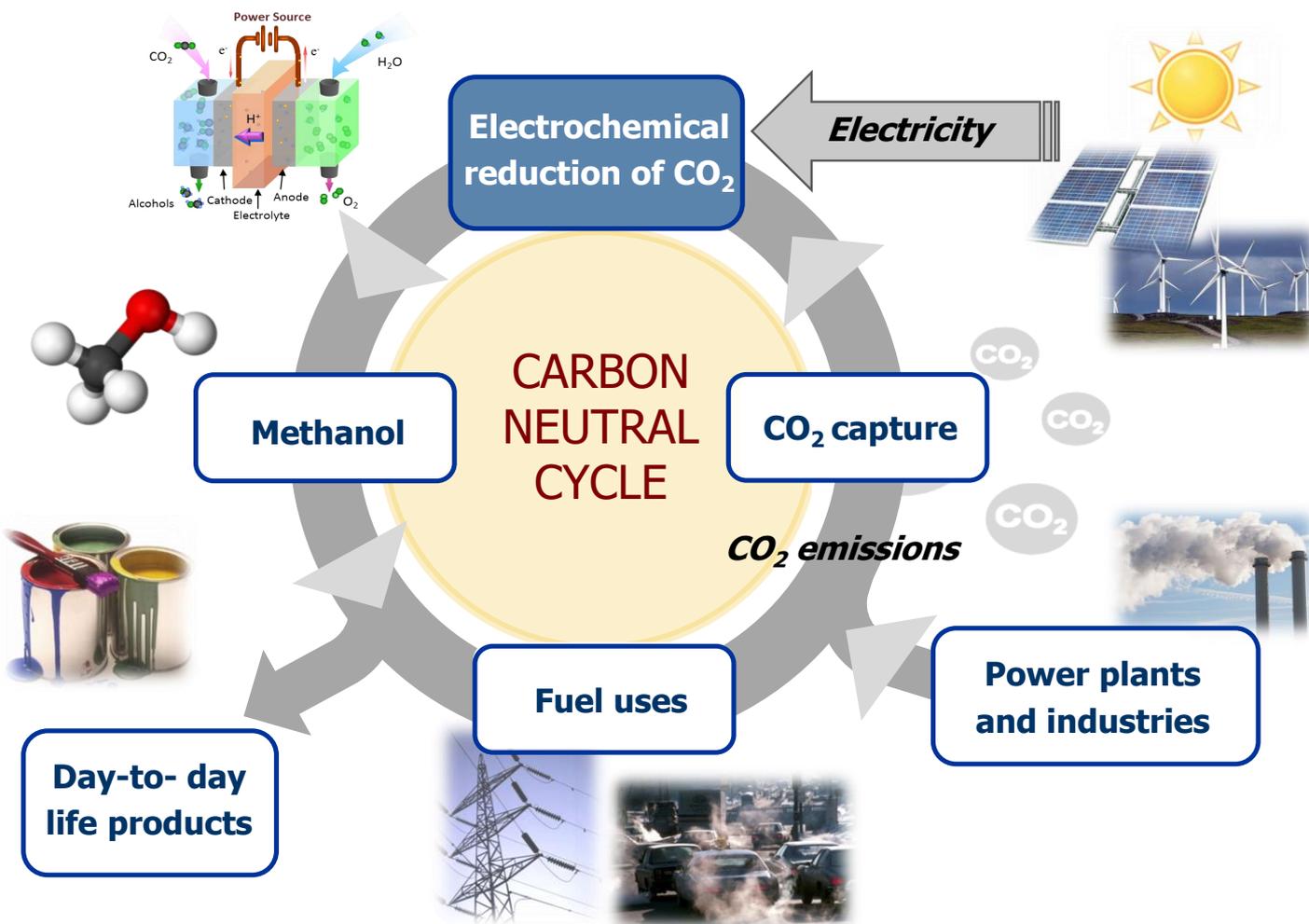
Solar Fuels

Photo(electro)chemical devices



- Challenges in direct solar-to-chemical energy conversion: **Efficiency** and **Scale**

Conversión de CO₂: Electroquímica



Conversión de CO₂: Electroquímica

2.1. Electroreducción directa de CO₂

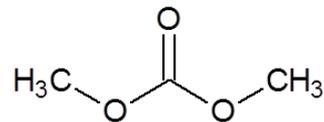
Para obtener hidrocarburos, combustibles, alcoholes...

2.2. Electrosíntesis usando CO₂ como reactivo

Encontrar nuevas rutas para sintetizar productos de alto valor añadido

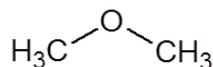
Desired product

- Dimethyl carbonate (DMC)

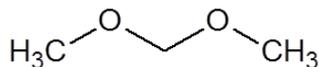


By-products

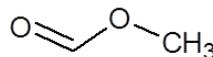
- Dimethyl ether (DME)



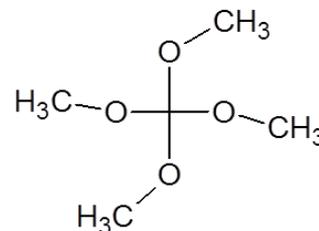
- Dimethoxymethane (DMM)



- Methyl formate (MF)



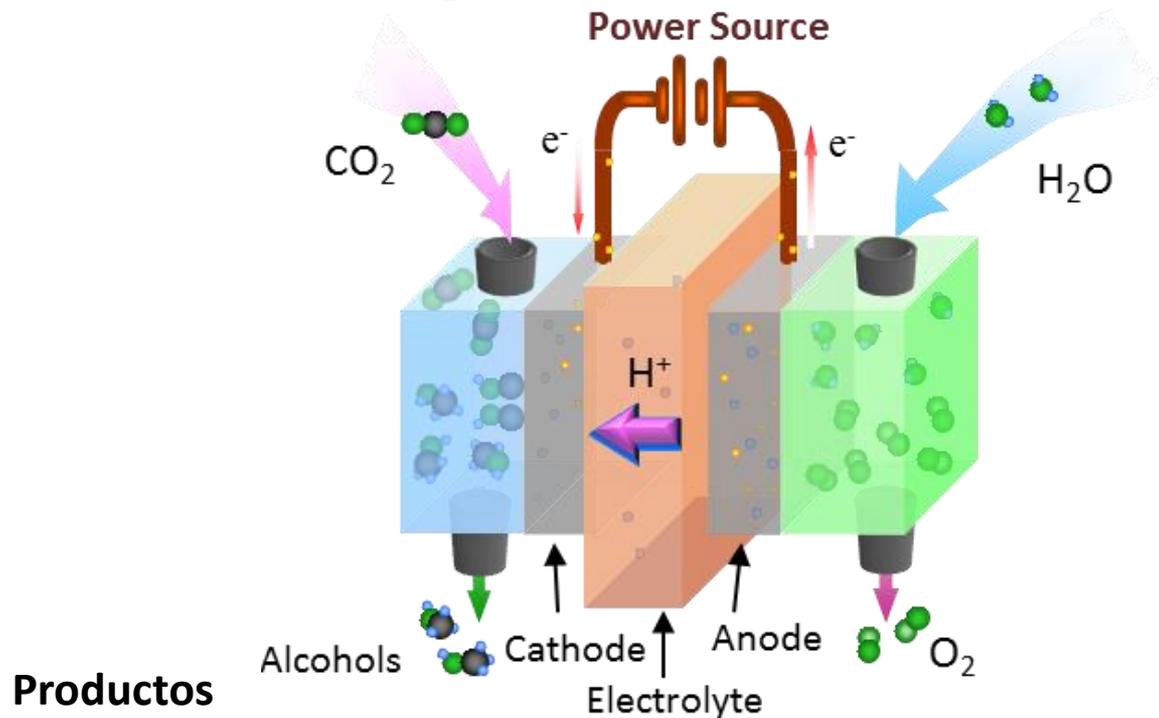
- Tetramethyl orthocarbonate (OC)



1. Conversión electroquímica

Ideas generales

- La valorización electroquímica de CO_2 requiere el aporte de energía eléctrica para establecer un potencial entre dos electrodos (i.e. cátodo o electrodo de trabajo, y ánodo o contra-electrodo) para permitir la transformación del CO_2

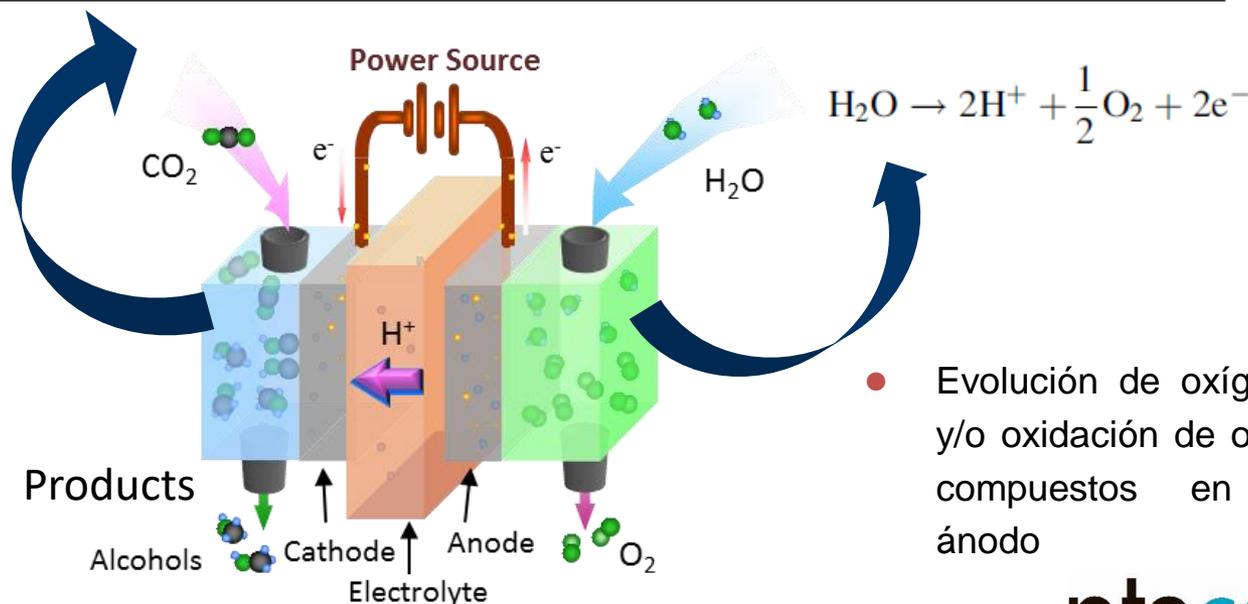


Fuente: http://www.jst.go.jp/act-c/en/research_area/ongoing/umeda_en.html

1. Conversión electroquímica

Ideas generales

No.	CO ₂ reduction reaction	Equilibrium potential/V vs. SHE	
		pH = 7	pH = 0
1	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{CO} + 2\text{OH}^-$	-0.52	-0.10
2	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{HCOO}^- + \text{OH}^-$	-0.43	-0.02
3	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.41	0
4	$\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{CH}_3\text{OH} + 6\text{OH}^-$	-0.39	0.02
5	$2\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 12\text{e}^- = \text{C}_2\text{H}_4 + 12\text{OH}^-$	-0.34	0.07
6	$2\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O} + 12\text{e}^- = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 12\text{OH}^-$	-0.33	0.08
7	$2\text{CO}_2 + 13\text{H}_2\text{O} + 18\text{e}^- = \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 18\text{OH}^-$	-0.32	0.09
8	$\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- = \text{CH}_4 + 8\text{OH}^-$	-0.25	0.16

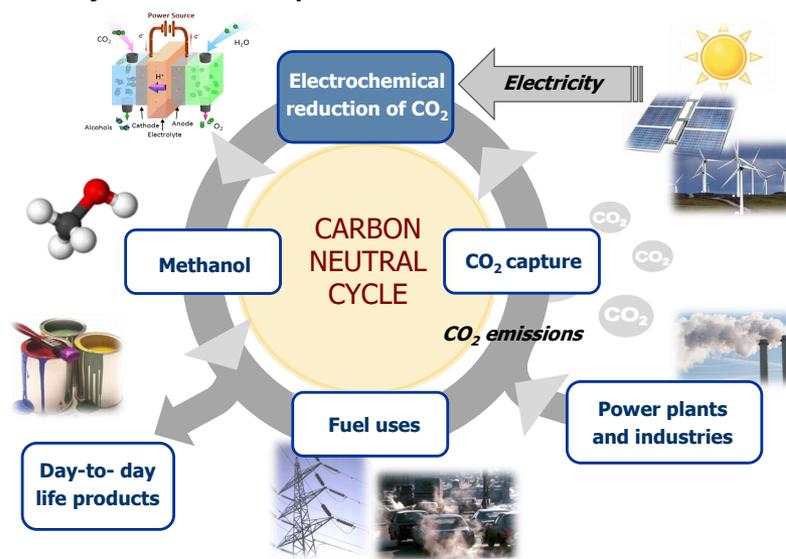


- Potenciales de eq. para reducción de CO₂ están en el mismo rango que la reacción de evolución de hidrógeno (HER)
- En realidad, la reducción de CO₂ no ocurre hasta que se aplica un potencial mucho más negativo

- Evolución de oxígeno y/o oxidación de otros compuestos en el ánodo

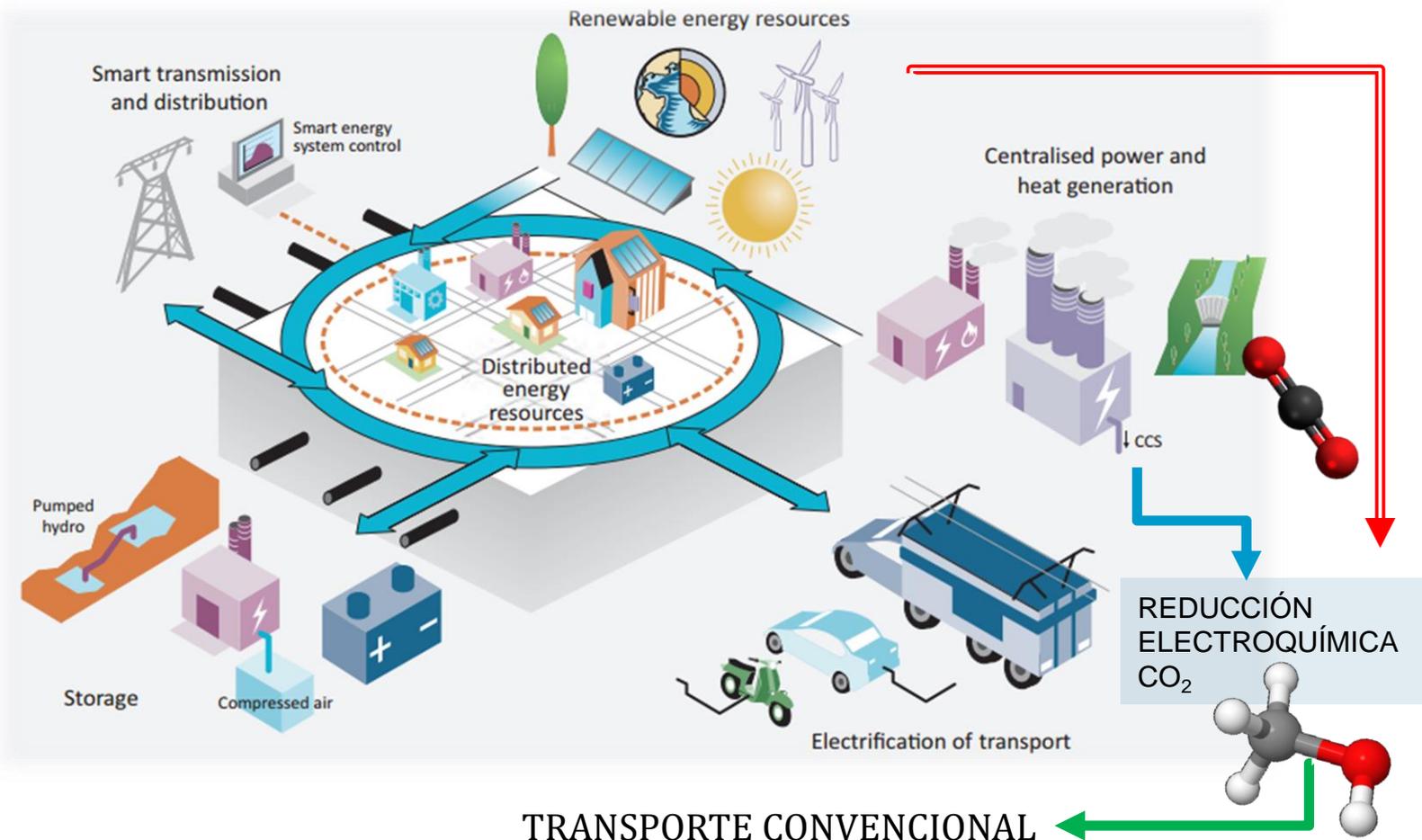
1. Conversión electroquímica

- Conversión electroquímica de CO_2 → particularmente atractiva
 - Gran ventaja → condiciones de operación: la conversión electroquímica de CO_2 puede realizarse a temperatura y presión ambiente.
 - Requisito clave → electricidad usada para convertir el CO_2 debe ser renovable o al menos procedente de una fuente neutra en carbono.
- Puede ser una excelente manera de almacenar energía renovable intermitente, que puede usarse para proporcionar la electricidad requerida para este proceso, y a la vez, permitir la reutilización beneficiosa del CO_2



1. Conversión electroquímica

- Electricidad inteligente: uso de excedentes de producción de electricidad de fuentes intermitentes



TRANSPORTE CONVENCIONAL

Fuente: iea.org



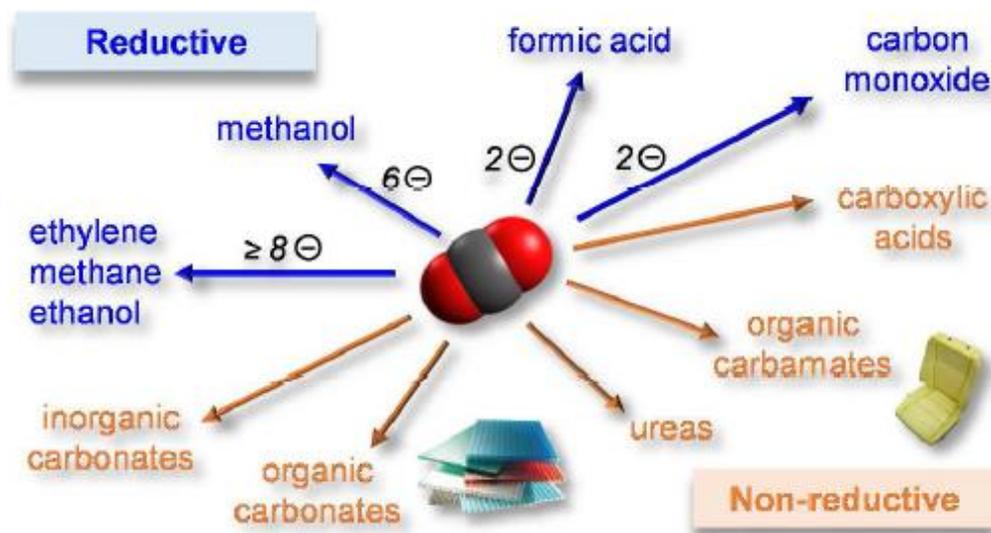
1. Conversión electroquímica

- Dos vías electroquímicas genéricas para utilizar CO₂:



Reducción electroquímica directa de CO₂

Para obtener hidrocarburos, alcoholes, combustibles...



Fuente: A.J. Martín, G.O. Larrazábal, J. Pérez-Ramírez, *Green Chem.*, 2015, 17, 5114-5130

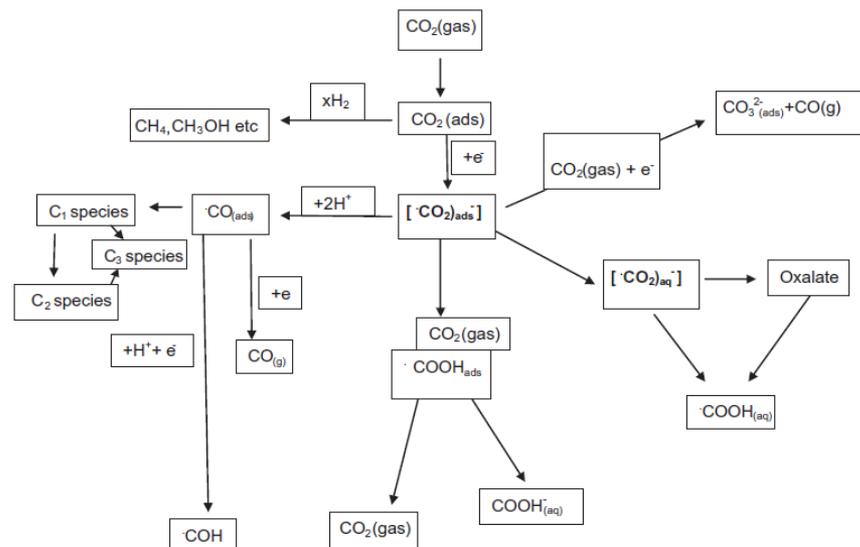


Electrosíntesis usando CO₂ como reactivo

Para encontrar nuevas rutas de síntesis de compuestos con valor añadido (p.e. ácidos carboxílicos, carbonatos orgánicos...) que implican el uso de CO₂ como uno de los reactivos

1. Conversión electroquímica

- Investigación en la reducción electroquímica heterogénea directa de CO_2 ha demostrado que se pueden obtener diferentes productos.

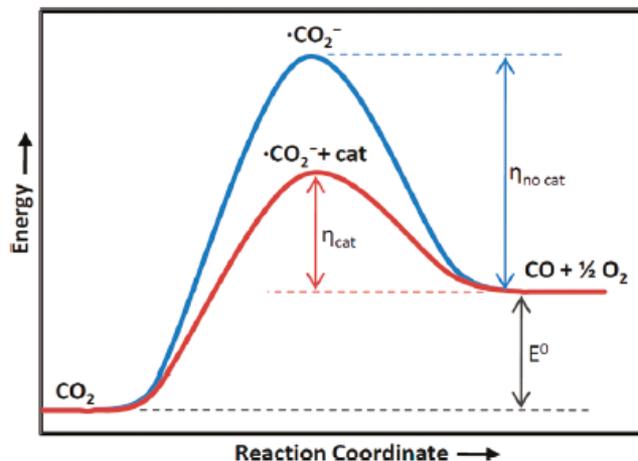


Fuente *New and Future Developments in Catalysis. Activation of Carbon Dioxide. Chapter 10 - Electro-Catalytic Reduction of Carbon Dioxide (B. Viswanathan)*

- El rendimiento y el tipo de formas reducidas de CO_2 que pueden obtenerse depende de muchos factores diferentes, destacando:
 - Naturaleza del material de electrodo
 - Condiciones de temperatura y presión
 - Medio en que la reacción tiene lugar: disolvente (acuoso, no acuoso), electrolitos soporte...
 - Configuración de celda y electrodo (placa, malla, partículas...)

1. Conversión electroquímica

Reducción electroquímica de CO_2 – Naturaleza del material de electrodo: electrocatalizadores

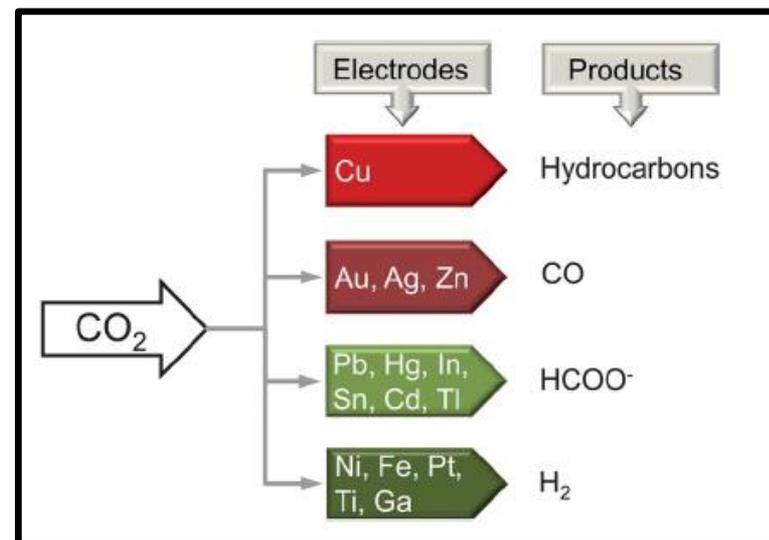


Fuente: D.T. Whipple, P.J.A. Kenis, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2010, 3451-8

- Los principales productos obtenidos en medio acuoso en condiciones ambiente dependen fuertemente del material catalítico usado en el cátodo.

Fuente: E. V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltrusaitis, G. O. Larrazábal and J. Pérez-Ramírez, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, **6**, 3112–3135.

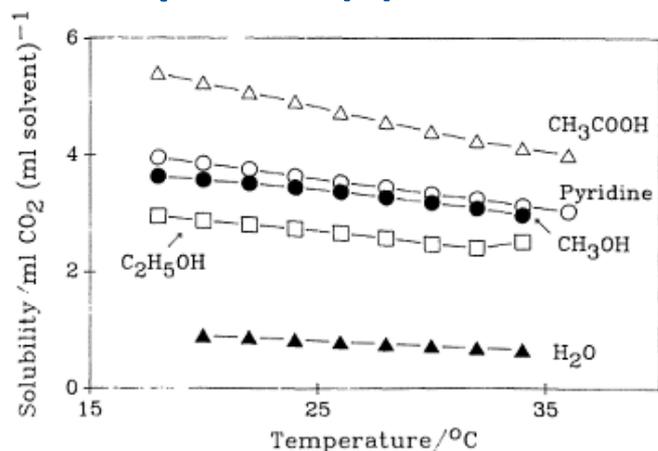
- Esquema de reacción cualitativo para conversión de CO_2 → necesidad de catalizadores para reducir la energía de intermedios y mejorar la eficiencia de la conversión.



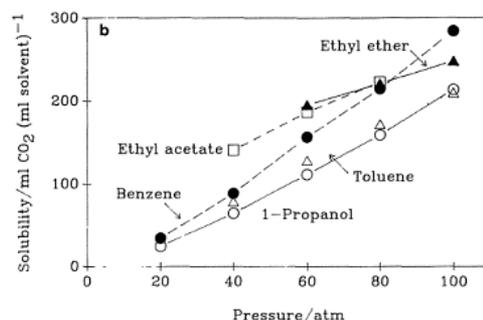
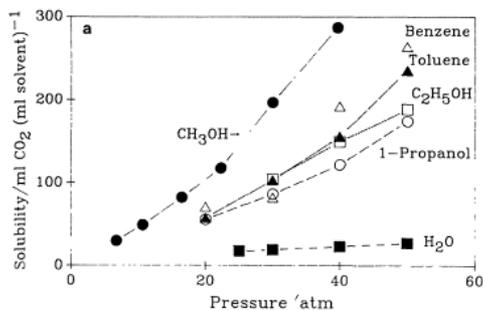


1. Conversión electroquímica

Reducción electroquímica de CO₂ – Condiciones de temperatura (T) y presión (P)

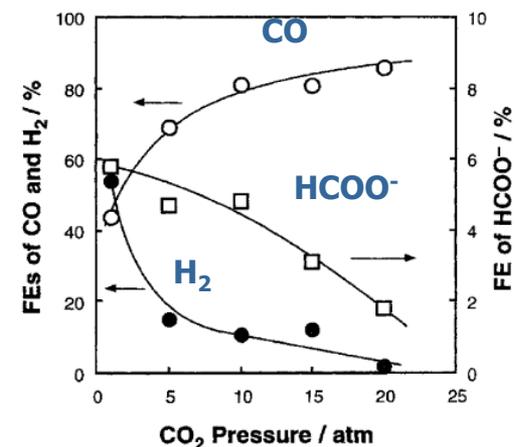


- Variación de la solubilidad de CO₂ con T para diversos disolventes usados en electroquímica



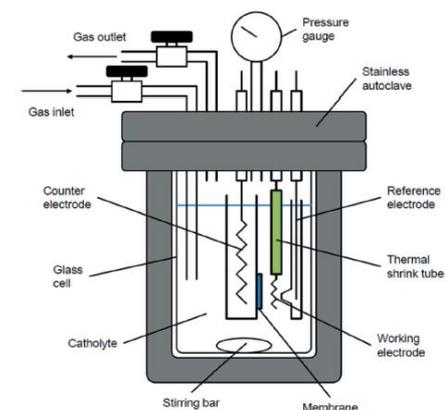
- Variación de la solubilidad de CO₂ con la presión para diversos disolventes a T=20 °C (a) y 60 °C (b)

Fuente: J-P Jones, G.K.S. Prakash, G.A. Olah, Isr. J. Chem. 2014, 54, 1451 – 1466



- Influencia de la P en las Eficiencias Faradaicas (FE) de productos de ER de CO₂

Fuente: K. Hara, T. Sakata, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1997, 70, 571)



- Reactor a alta presión para electro-reducción de CO₂



1. Conversión electroquímica

Reducción electroquímica de CO₂ – Medio de reacción: influencia del disolvente

- 
- El disolvente tiene también una gran influencia en la electro-reducción de CO₂:
 - **Medios acuosos:**
 - **Principales ventajas:** agua es barata, respetuosa con el medioambiente...
 - **Desventajas:** baja solubilidad del CO₂ en agua (0,03 M a 25 °C) y presencia de la Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER) competitiva
 - **Medios no acuosos:**
 - **Disolventes apróticos** también han recibido atención debido a la disponibilidad de protones (p.e., ajustando la cantidad de agua u otros donantes de protones) y alta solubilidad del CO₂ (p.e., 0.3 M en acetonitrilo a 25 °C)...
 - ... pero presentan problemas medioambientales y de seguridad (p.e., toxicidad, volatilidad, inflamabilidad)
 - **Líquidos Iónicos (ILs):**
 - Alternativas prometedoras a disolventes convencionales para conversión de CO₂
- 
- 
- 

TABLE 2.4

Solubility of CO₂ in Various Solvents

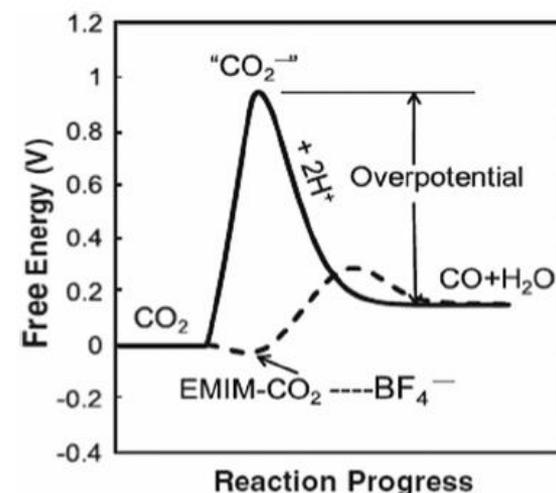
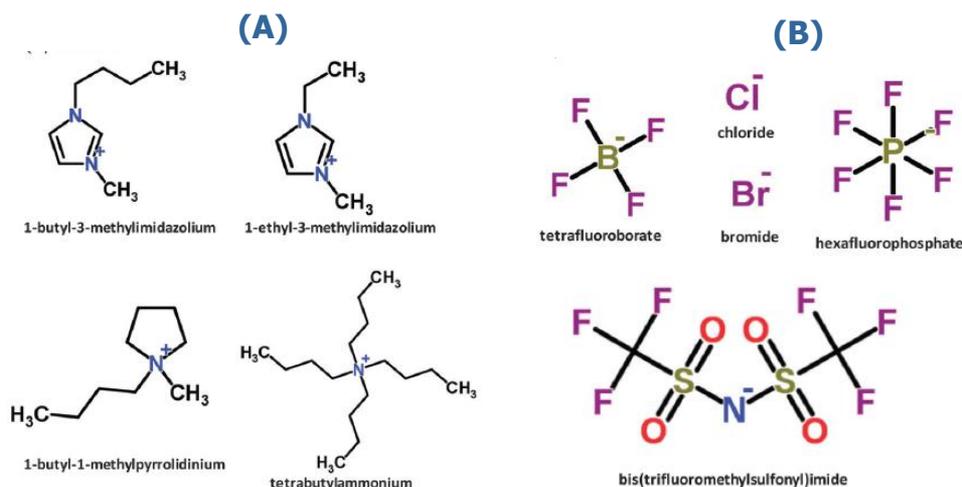
Solvent	CO ₂ Concentration (M)
Water	0.033
Methanol	0.06
Dimethylsulfoxide (DMSO)	0.135
Propylene carbonate (PPC)	0.14
<i>N,N</i> -Dimethylformamide (DMF)	0.175
Tetrahydrofuran (THF)	0.211
Acetonitrile (AN)	0.28

Source: Lide, D.R. et al., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76 edn, 5–28. With permission from CRC Press.

1. Conversión electroquímica

Reducción electroquímica de CO₂ – Medio de reacción: influencia del disolvente

- **Líquidos Iónicos (ILs):** alternativas prometedoras a disolventes convencionales para conversión de CO₂. El uso de ILs ha permitido notables mejoras en la electro-reducción de CO₂, especialmente para obtener CO (p.e., [1-2])



Estructuras de algunos cationes (A) y

aniones (B) de los líquidos iónicos

Fuente: M. Alvarez-Guerra, J. Albo, E. Alvarez-Guerra, A. Irabien, *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8, 270-279

Fuente: B. A. Rosen et al., *Science*, 2011, 334, 643-644.

¹ B. A. Rosen, A. Salehi-Khojin, M. R. Thorson, W. Zhu, D. T. Whipple, P. J. A. Kenis, R. I. Masel, *Science*, 2011, 334, 643-644.

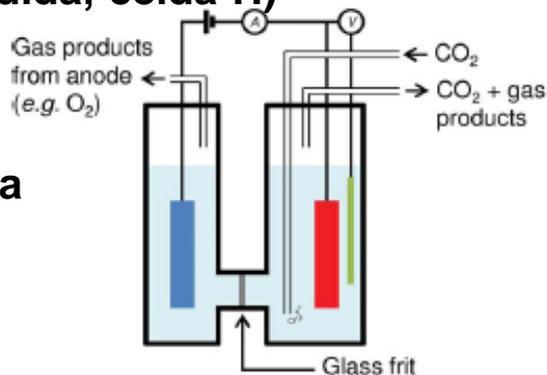
² J. Medina-Ramos, J. L. DiMeglio, J. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 8361-8367.



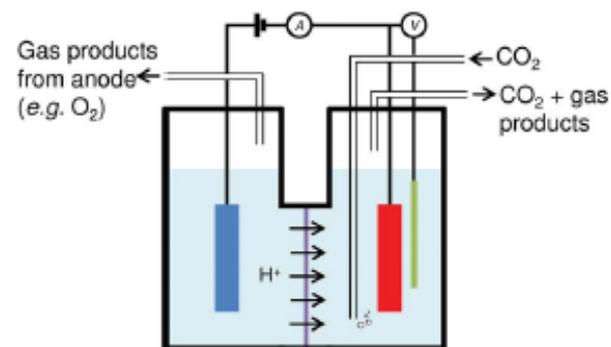
1. Conversión electroquímica

Reducción electroquímica de CO₂ – Configuración de celda electroquímica

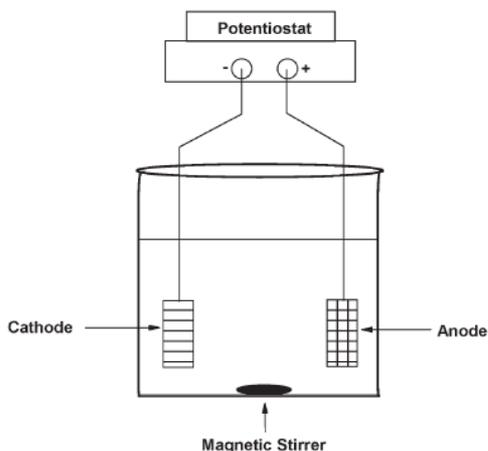
Celda de dos compartimentos (dividida, celda-H)



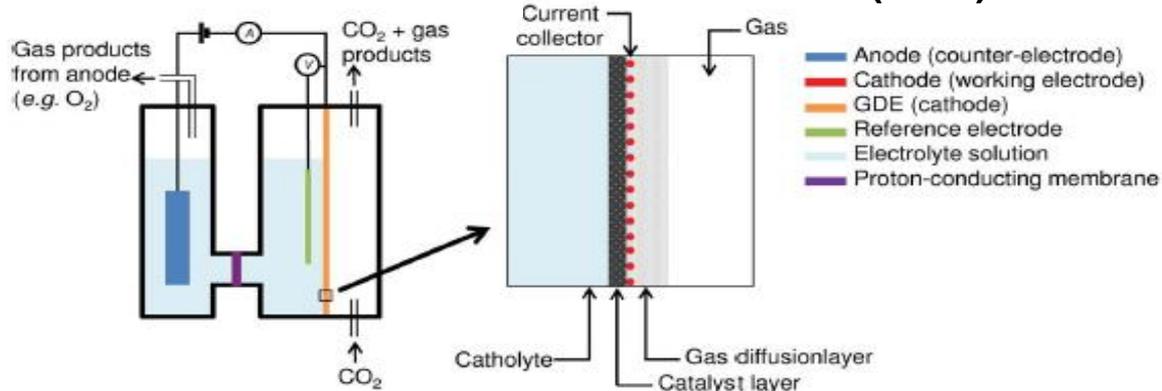
Celda con electrodos separados por membrana intercambiadora de H⁺



Típica celda no dividida



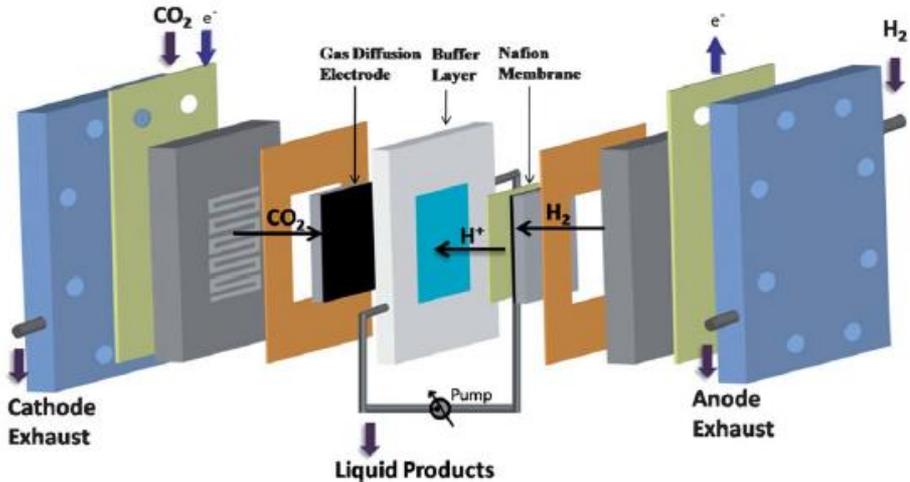
Celda con Electrodo de Difusión de Gas (GDE)



Fuente: J.B. Sperry and D.L. Wright, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, 35, 605–621.

Fuente: E. V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltrusaitis, G. O. Larrazábal and J. Pérez-Ramírez, *Energy Environ. Sci.*, 2013, 6, 3112–3135.

1. Conversión electroquímica

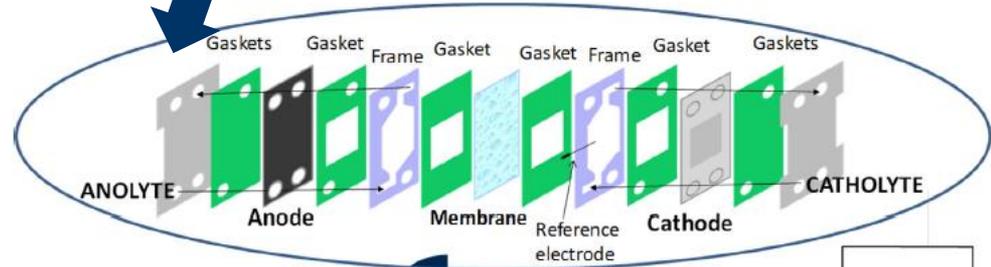


Ejemplo de celda electroquímica completa basada en una configuración PEMFC (“Proton Exchange Membrane Fuel Cell”) incluyendo “capa buffer”

Fuente: J. Wu, F.G. Risalvato, S. Ma, X-D Zhou, J. Mater. Chem. A, 2014, 2, 1647 – 1651

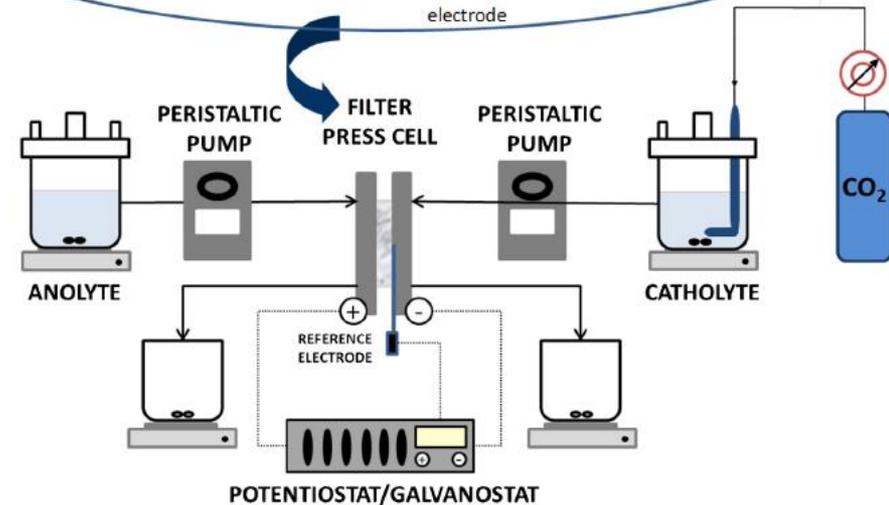
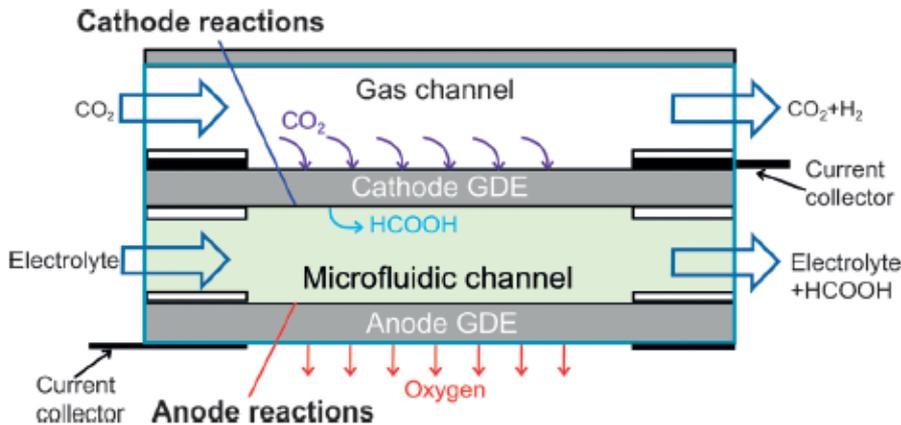
Ejemplo de sistema en continuo con celda tipo filtro prensa (“flow cell”) y compartimentos catódico y anódico separados por membrana de Nafion

Fuente: M. Alvarez-Guerra, A. Del Castillo, A. Irabien, Chem. Eng. Res. Des., 2014, 92, 692 – 701



Ejemplo de “flow cell” microfluídica

Fuente: H. Wang, D.Y.C. Leung, J. Xuan, Applied energy, 2013, 102, 1057 – 1062





1. Conversión electroquímica

Reducción electroquímica de CO₂ – Parámetros de seguimiento del proceso de electro-reducción:

- 
- Densidad de corriente (j) (mA cm⁻²):
 - Medida de la velocidad de conversión → corriente eléctrica dividida por superficie geométrica del cátodo (p. ej.: mA cm⁻²).
 - Eficiencia faradaica hacia un cierto producto (FE) (%):
 - Rendimiento basado en la carga eléctrica pasada → % de la carga total aportada que se utiliza en formar ese producto dado
 - Eficiencia energética (EE) (%):
 - Medida de la utilización global de la energía hacia el producto deseado
 - Velocidad de producción de producto:
 - Cantidad de producto obtenido por unidad de área de cátodo y unidad de tiempo (p. ej.: mol m⁻² min⁻¹)

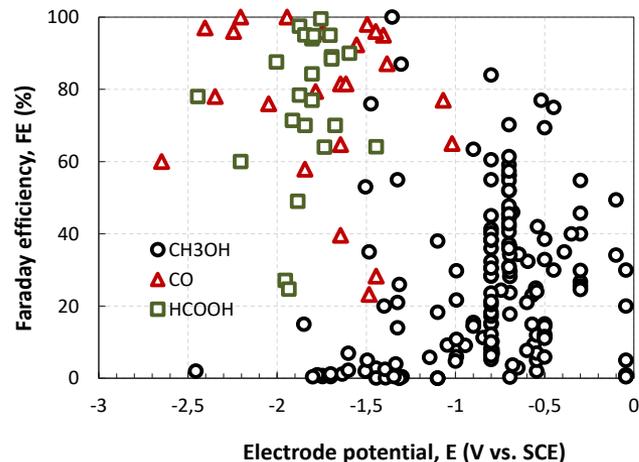
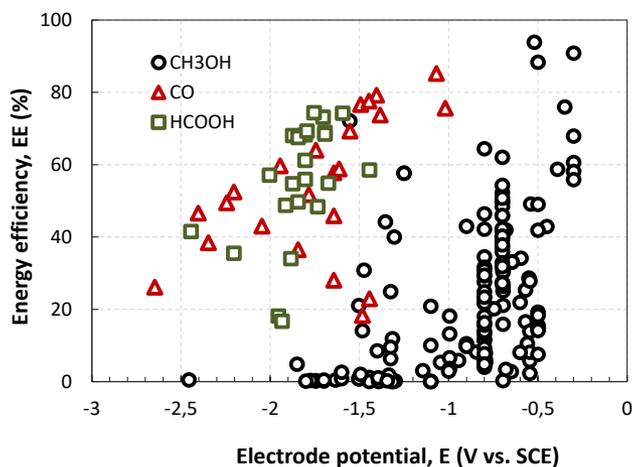

$$FE = \frac{z \cdot F \cdot n}{Q} \times 100$$


$$EE = \frac{E^{\circ}}{E^{\circ} + \eta} \times FE$$

z: n^o de electrones
F: constante de Faraday
n: n^o moles de producto
Q: carga pasada
E^o: potencial teórico de equilibrio de celda
h: sobrepotencial

1. Conversión electroquímica

- Gran interés en la investigación especialmente hacia CO, metanol (CH_3OH), formiato/ácido fórmico (HCOOH)

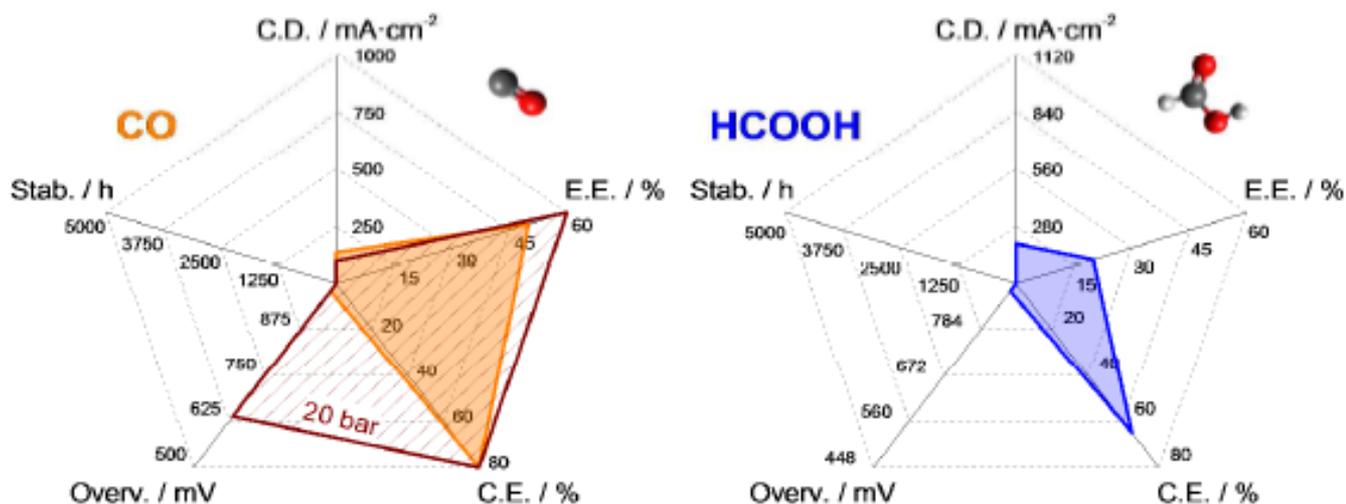


- La optimización de todos los parámetros de evaluación (eficiencia energética, eficiencia faradaica, densidad de corriente...) simultáneamente es un reto

Fuente: J. Albo, M. Alvarez-Guerra, P. Castaño, A. Irabien, *Green Chem.*, 2015, 17, 2304-2324

1. Conversión electroquímica

- Además de lograr alcanzar la viabilidad técnica...



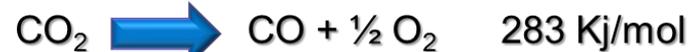
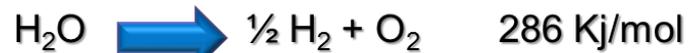
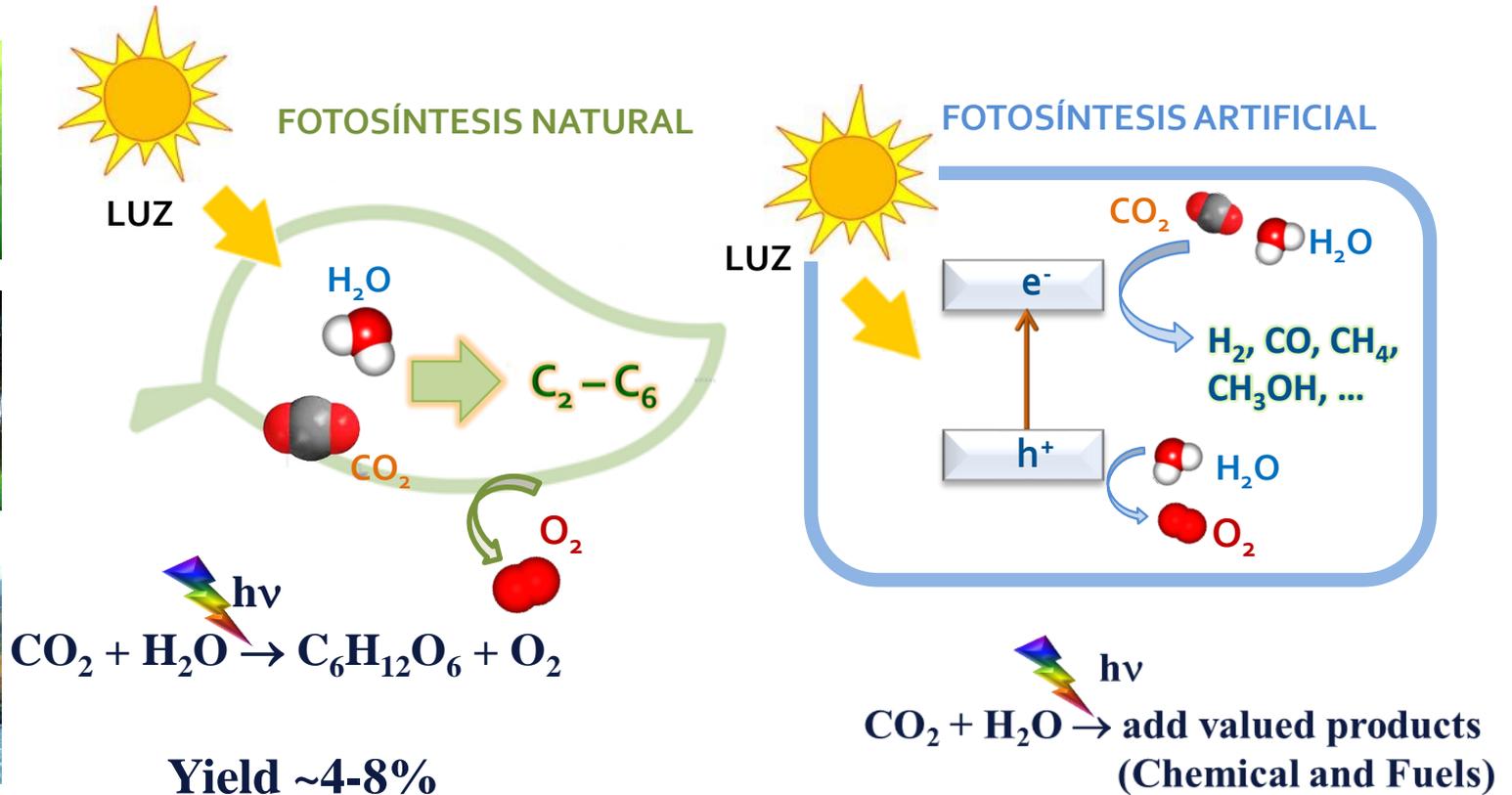
Fuente: A.J. Martín, G.O. Larrazábal, J. Pérez-Ramírez, *Green Chem.*, 2015, 17, 5114-5130

Ejemplos de valores representativos del estado del arte de electro-reducción de CO₂ hacia productos relevantes. *Stab*: estabilidad; *Overv.*= sobrepotencial; *C.D.*=densidad de corriente; *C.E.*= eficiencia faradaica; *E.E.*: eficiencia energética.

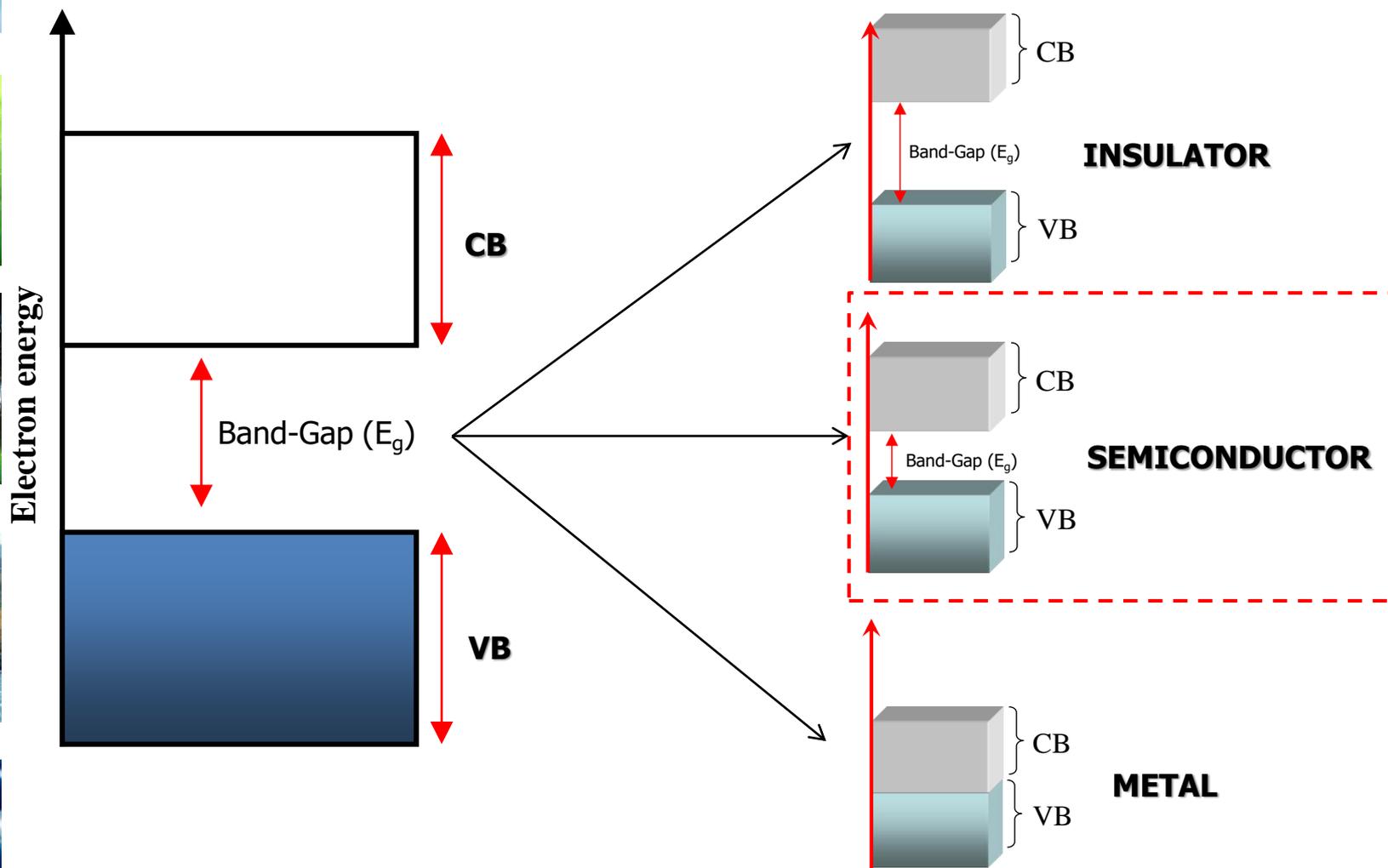
- La optimización de todos los parámetros de evaluación (eficiencia energética, eficiencia faradaica, densidad de corriente...) simultáneamente es un reto ... hay que asegurar la sostenibilidad ambiental de estos procesos (p.e., balance de carbono global positivo, i.e., que sus emisiones de CO₂ eq. no sean mayores que la cantidad de CO₂ ahorrada) → **ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA**

2. Conversión foto(electro)catalítica

Fotosíntesis artificial: Esquema del proceso



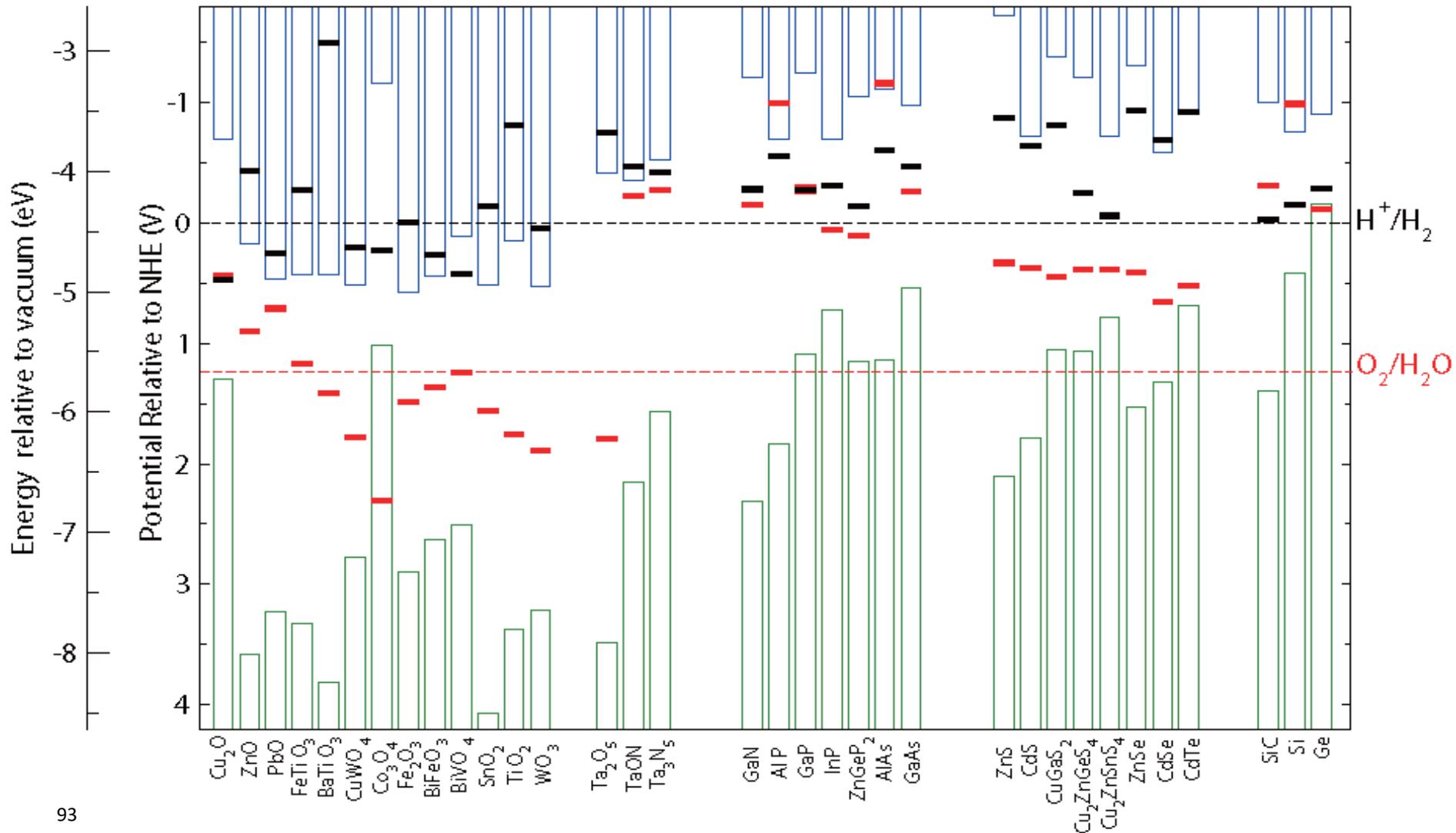
2. Conversión foto(electro)catalítica



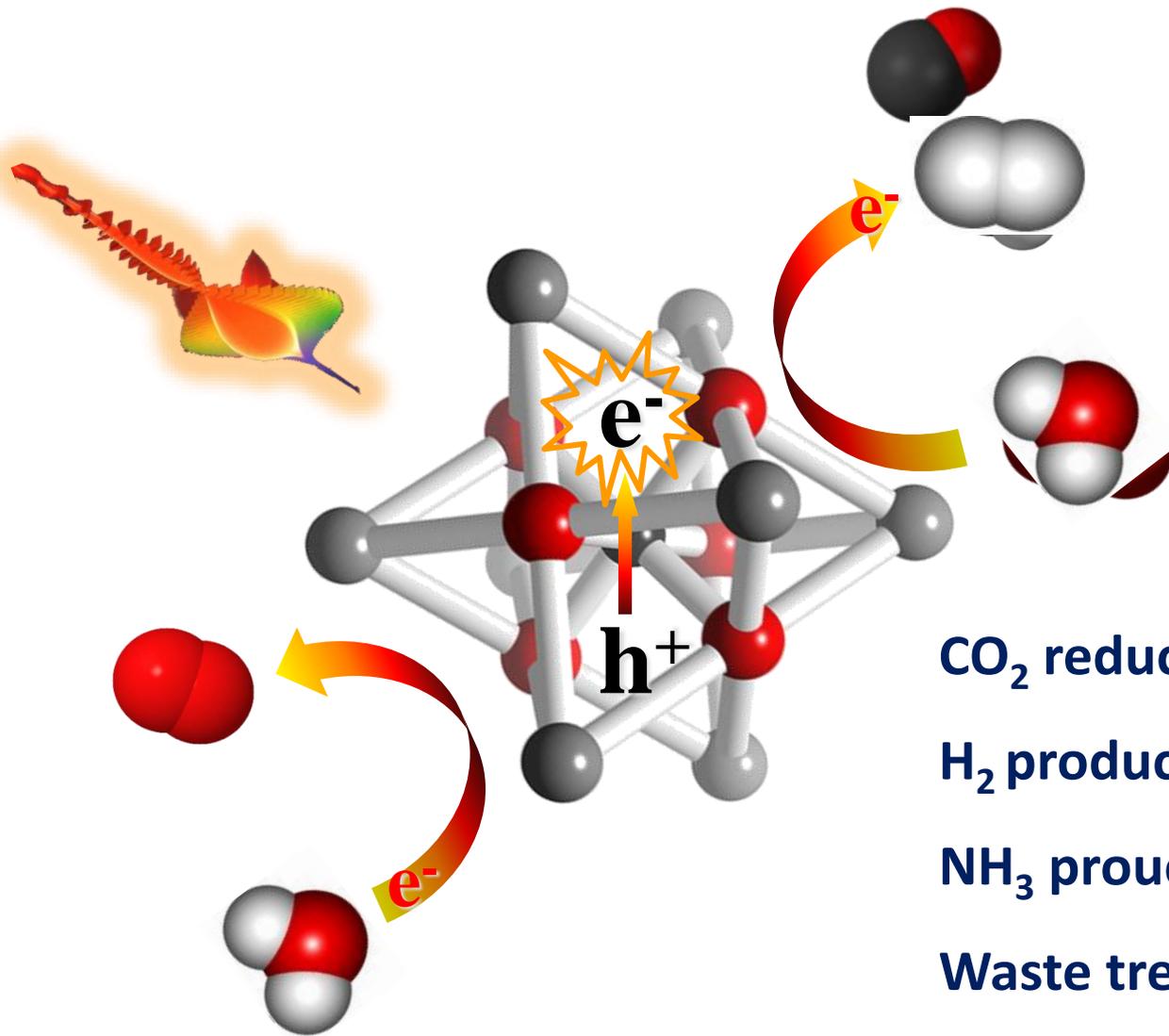


2. Conversión foto(electro)catalítica

Semiconductor (Catalizador): Rangos de saltos de energía para diferentes materiales



2. Conversión foto(electro)catalítica



CO₂ reduction

H₂ production

NH₃ production

Waste treatment



2. Conversión foto(electro)catalítica

- ✓ La fotoelectroquímica es una tecnología prometedora para convertir directamente la energía solar en combustibles
- ✓ Muchos materiales están siendo investigados, especialmente óxidos metálicos y calcogenuros metálicos
- ✓ Estos materiales deben cumplir varios requisitos: absorción de luz, adecuados rangos de energía, gran transferencia de carga, etc.
- ✓ Las eficiencias aún son modestas si se comparan con otras tecnologías

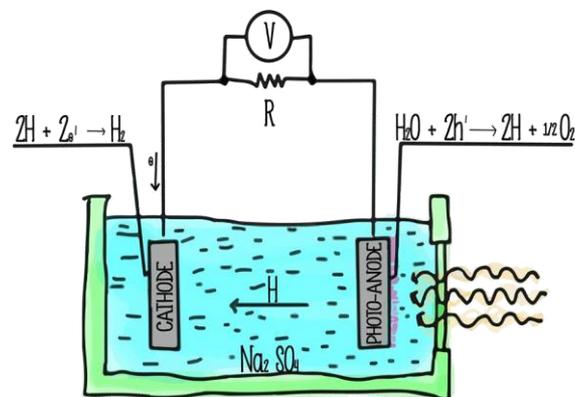
Principales retos de la tecnología:

- Bajo rango de espectro solar absorbido – pérdidas de carga
- Recombinación de carga – baja transferencia eléctrica
- Foto-corrosion del material utilizado como fotoelectrodos

2. Conversión foto(electro)catalítica

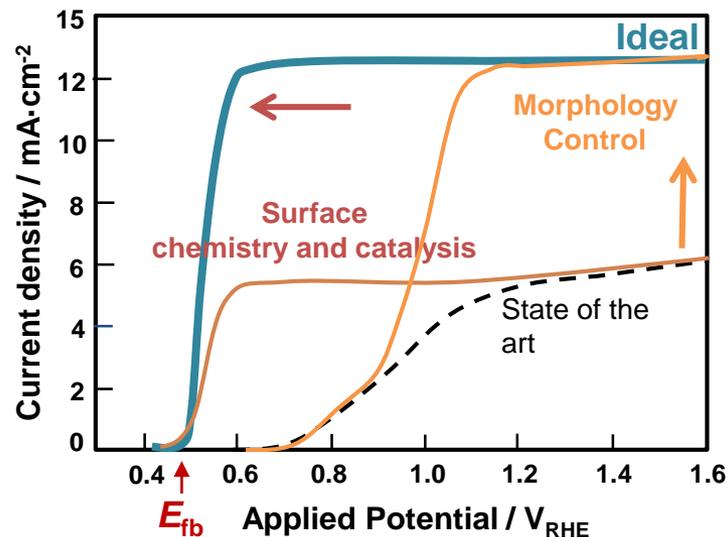
ADVANTAGES:

- ✓ Cheap and abundant;
- ✓ Environmentally safe;
- ✓ Good light absorption;
- ✓ Suitable for water oxidation reaction;
- ✓ Stable.



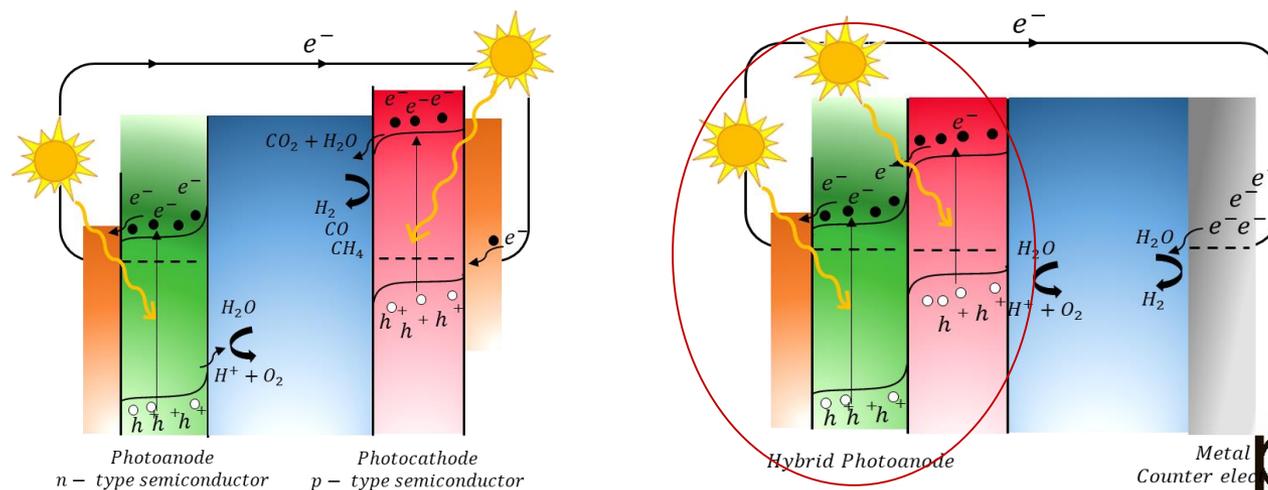
CHALLENGES:

- ✗ High overpotential for water oxidation;
- ✗ Poor electronic conductivity.

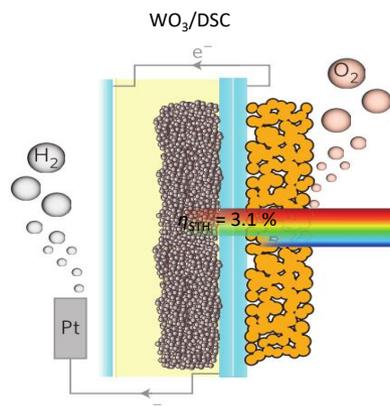


2. Conversión foto(electro)catalítica

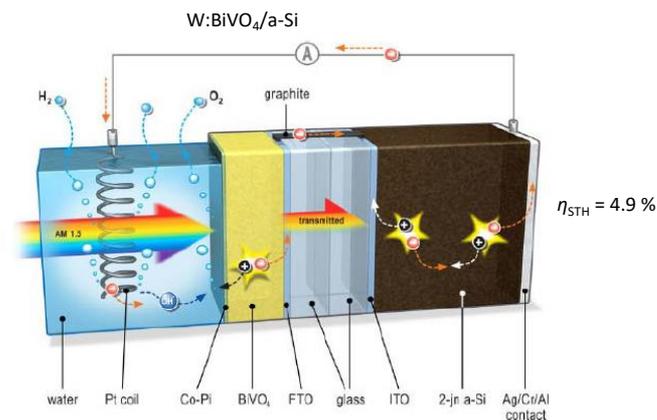
- ✓ El dopaje de semiconductores inorgánicos modifica la energía de rango de banda y las posiciones de energía de banda
- ✓ Usar un sensibilizador orgánico para inyectar carga en el semiconductor principal.
- ✓ Utilizando ambos electrodos fotoactivos o un fotoelectrodo híbrido para absorber diferentes partes del espectro solar en una configuración de celda TAMDEM, cuyas bandas de energía son capaces de impulsar una transferencia de carga eficiente.



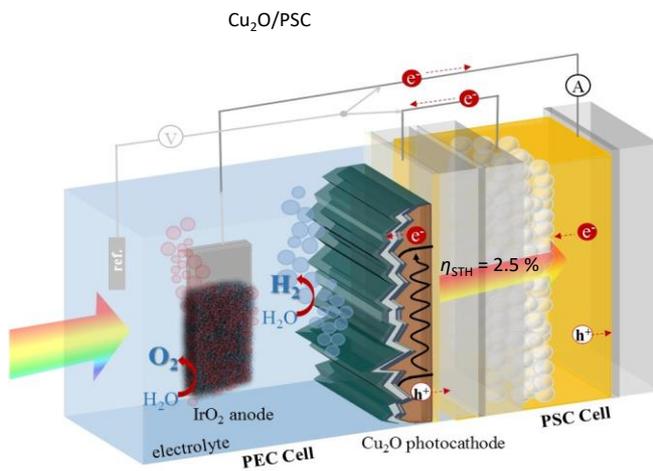
2. Conversión foto(electro)catalítica



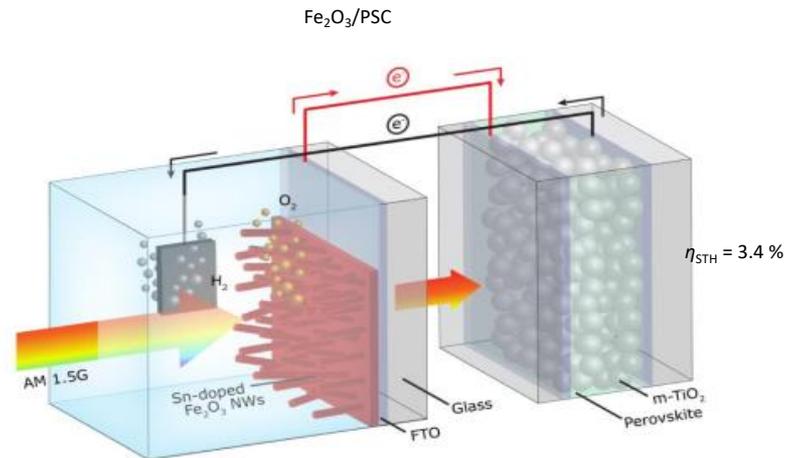
Brillet, *et. al.*, Nature Photonics, 2012.



Abdi, *et. al.*, Nature Communications, 2013.



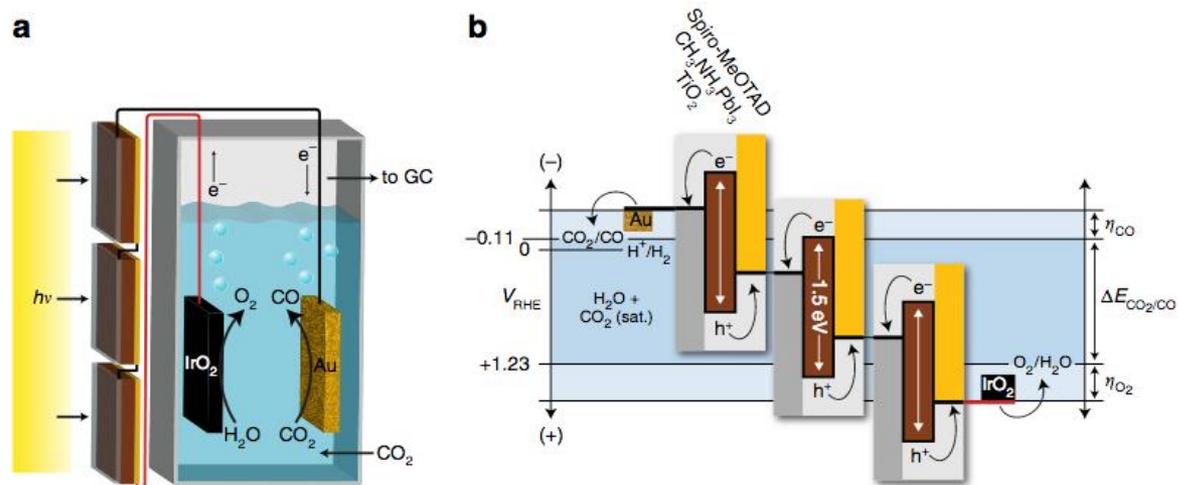
Dias, *et. al.*, Advanced Energy Materials, 2015.



Gurudayal, *et. al.*, ChemSusChem, 2017.

2. Conversión foto(electro)catalítica

STF efficiency of 6,5 % with a selectivity to CO of 7 %



Dispositivo de reducción de CO₂ mediante luz solar

- Esquema del dispositivo que combina la energía fotovoltaica con una celda electroquímica.
- Diagrama de energía generalizado para transformar CO₂ en CO con tres células solares de perovskita. La serie fotovoltaica conectada produce un voltaje suficiente para superar la suma de la energía libre de reacción y los sobrepotenciales de reacción en los electrodos.

ARTICLE

Received 22 Jan 2015 | Accepted 27 Apr 2015 | Published 11 Jun 2015

DOI: [10.1038/ncomms8326](https://doi.org/10.1038/ncomms8326)

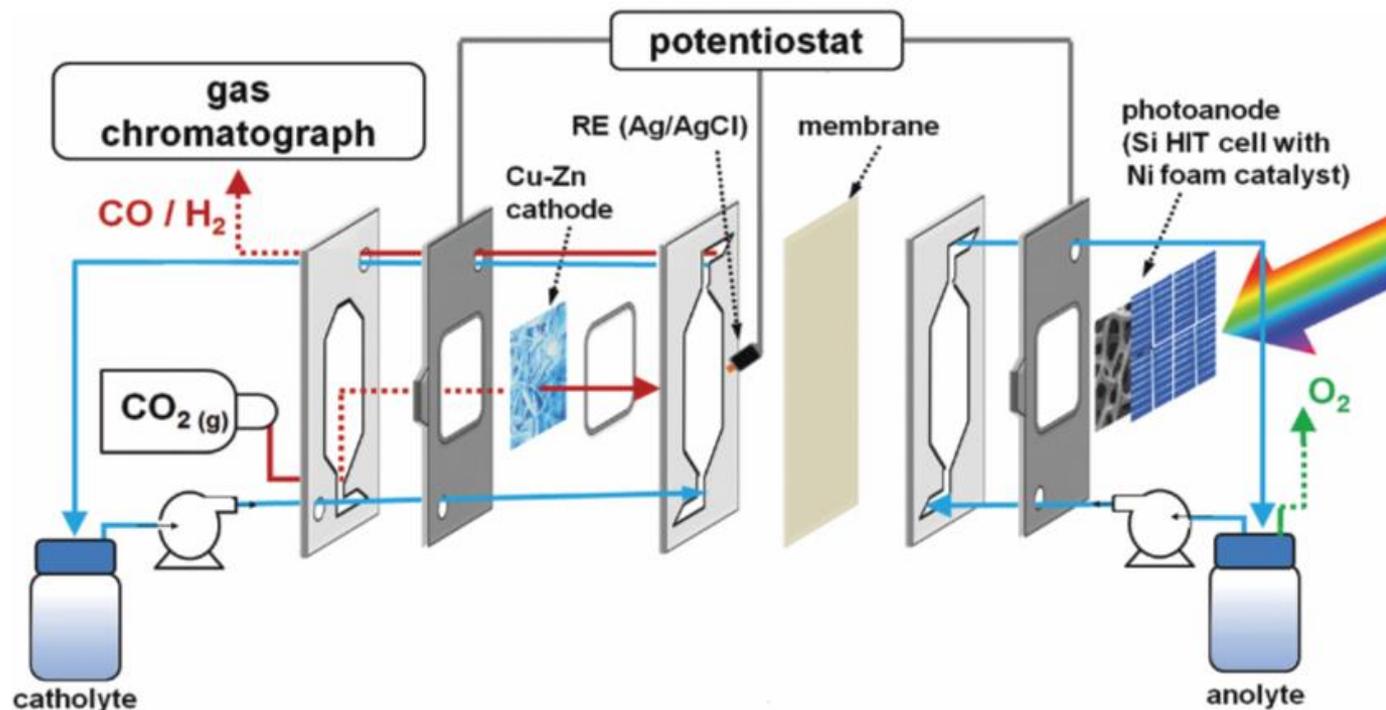
OPEN

Efficient photosynthesis of carbon monoxide from CO₂ using perovskite photovoltaics

Marcel Schreier¹, Laura Curvat¹, Fabrizio Giordano¹, Ludmilla Steier¹, Antonio Abate¹, Shaik M. Zakeeruddin¹, Jingshan Luo¹, Matthew T. Mayer¹ & Michael Grätzel¹

2. Conversión foto(electro)catalítica

STF efficiency of 4.5 % with a selectivity to CO of up to 67 %



Energy &
Environmental
Science



PAPER

View Article Online
View Journal



Cite this: DOI: 10.1039/c7ee01747b

A prototype reactor for highly selective solar-driven CO₂ reduction to synthesis gas using nanosized earth-abundant catalysts and silicon photovoltaics†

Félix Urbain,^a Pengyi Tang,^b Nina M. Carretero,^a Teresa Andreu,^{b,c} Luis G. Gerling,^a Cristóbal Voz,^a Jordi Arbiol,^b and Joan Ramon Morante^{b,c}

2. Conversión foto(electro)catalítica



Operation under concentrated sunlight





1. Conversión foto(electro)química

Conclusiones y perspectiva futura

- Conversión foto(electro)química de CO_2 → opción atractiva y prometedora



- Combustibles y productos con valor añadido con condiciones suaves de operación
- +
- Almacenamiento químico de electricidad de fuentes renovables intermitentes (solar, eólica)

- En los últimos años → interés en aumento, creciente número de estudios de investigación sobre la valorización electroquímica de CO_2 .
- Enfocada en aproximaciones para la reducción directa de CO_2 (hacia CO, metanol, formiato...) → mayor nivel de desarrollo que aproximaciones para electrosíntesis.
- Pero... la madurez de la tecnología foto(electro)química de CO_2 está aún lejos de alcanzar los requerimientos para comercialización



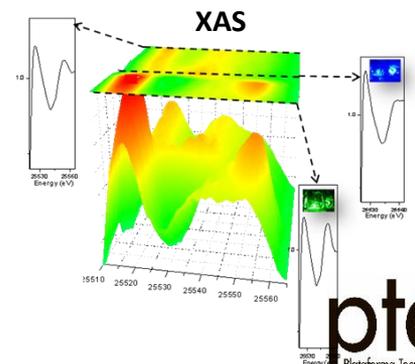
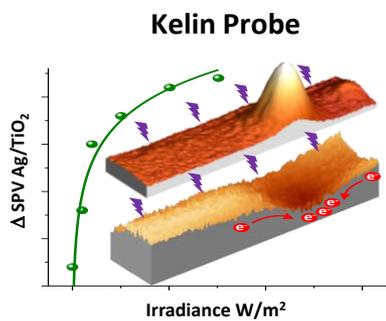
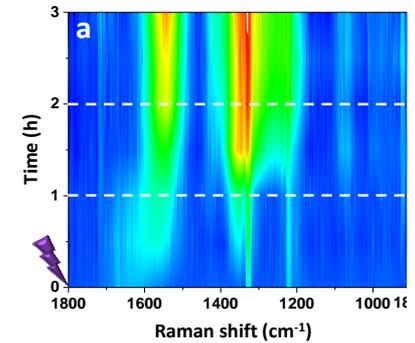
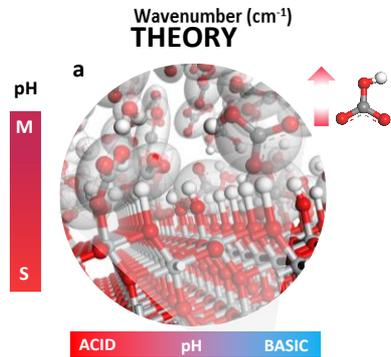
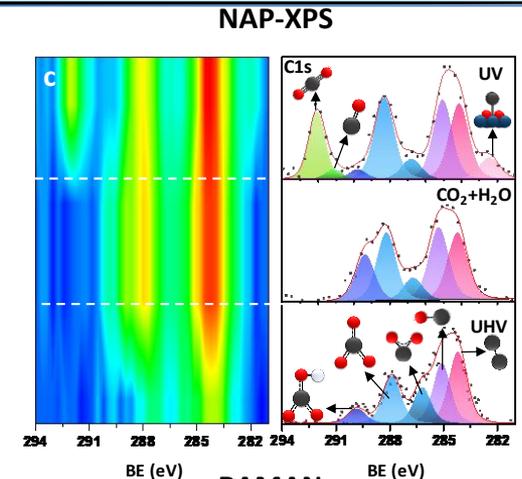
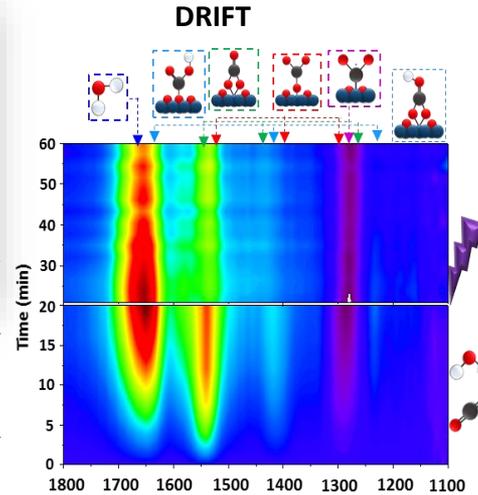


1. Conversión foto(electro)química

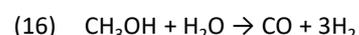
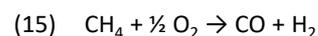
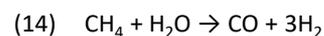
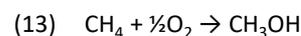
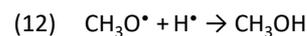
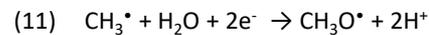
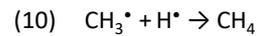
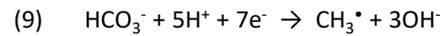
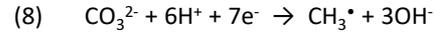
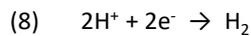
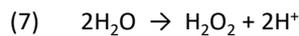
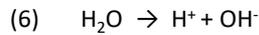
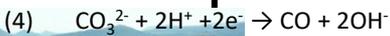
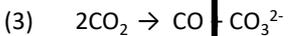
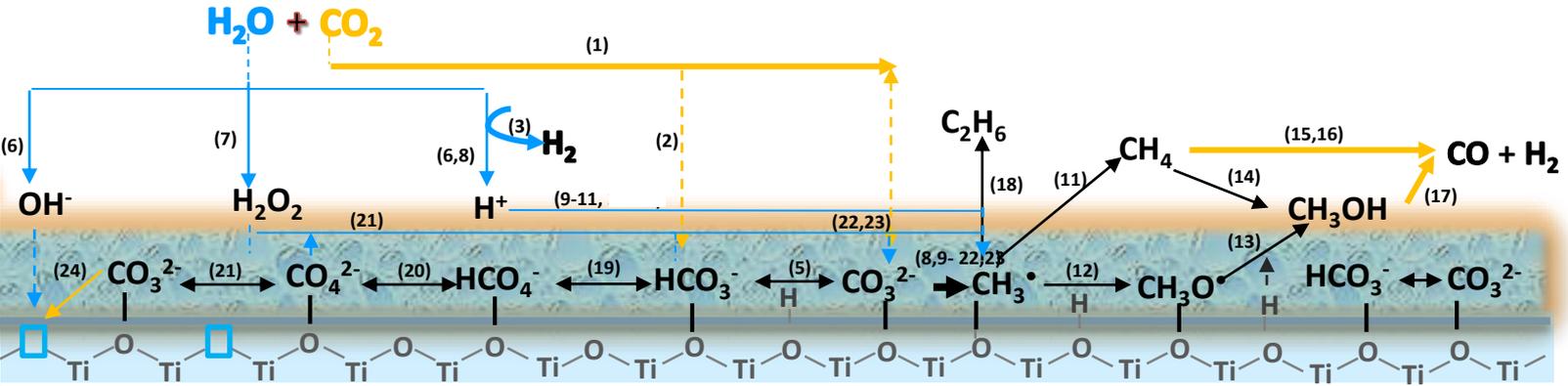
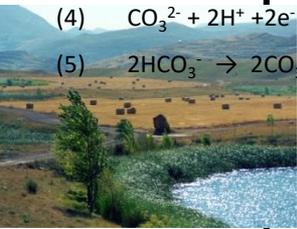
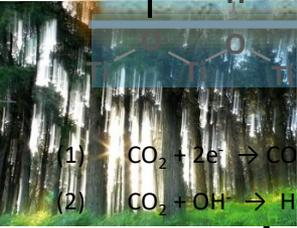
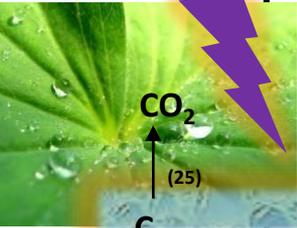
Conclusiones y perspectiva futura

- Se necesitan grandes esfuerzos de investigación:
 - Explorando nuevos materiales electrocatalíticos
 - Optimizando configuración del electrodo
 - Optimizando diseño del reactor
 - Medios de reacción innovadores (p.e. líquidos iónicos)
 - Mayor conocimiento, tanto mediante aproximaciones experimentales como de modelado teórico, del mecanismo de reacción del CO_2 , caminos e intermedios involucrados
 - Las cargas ambientales del proceso ER-PV son actualmente muy elevadas respecto a la referencia comercial. Se debe fundamentalmente al consumo de vapor para obtener un producto de pureza comercial por la baja concentración a la salida del reactor.
 - Un proceso sostenible requiere no solo utilizar solar PV sino también reutilizar los electrolitos, y asegurar una vida elevada del electrodo y por supuesto maximizar la concentración de producto.
- 
- 
- 
- 

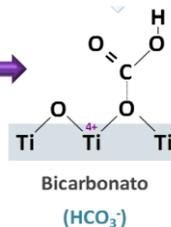
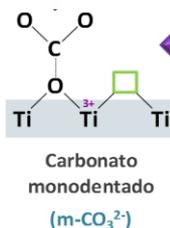
Photo(electro)catalyst design



CO₂ Photoreduction

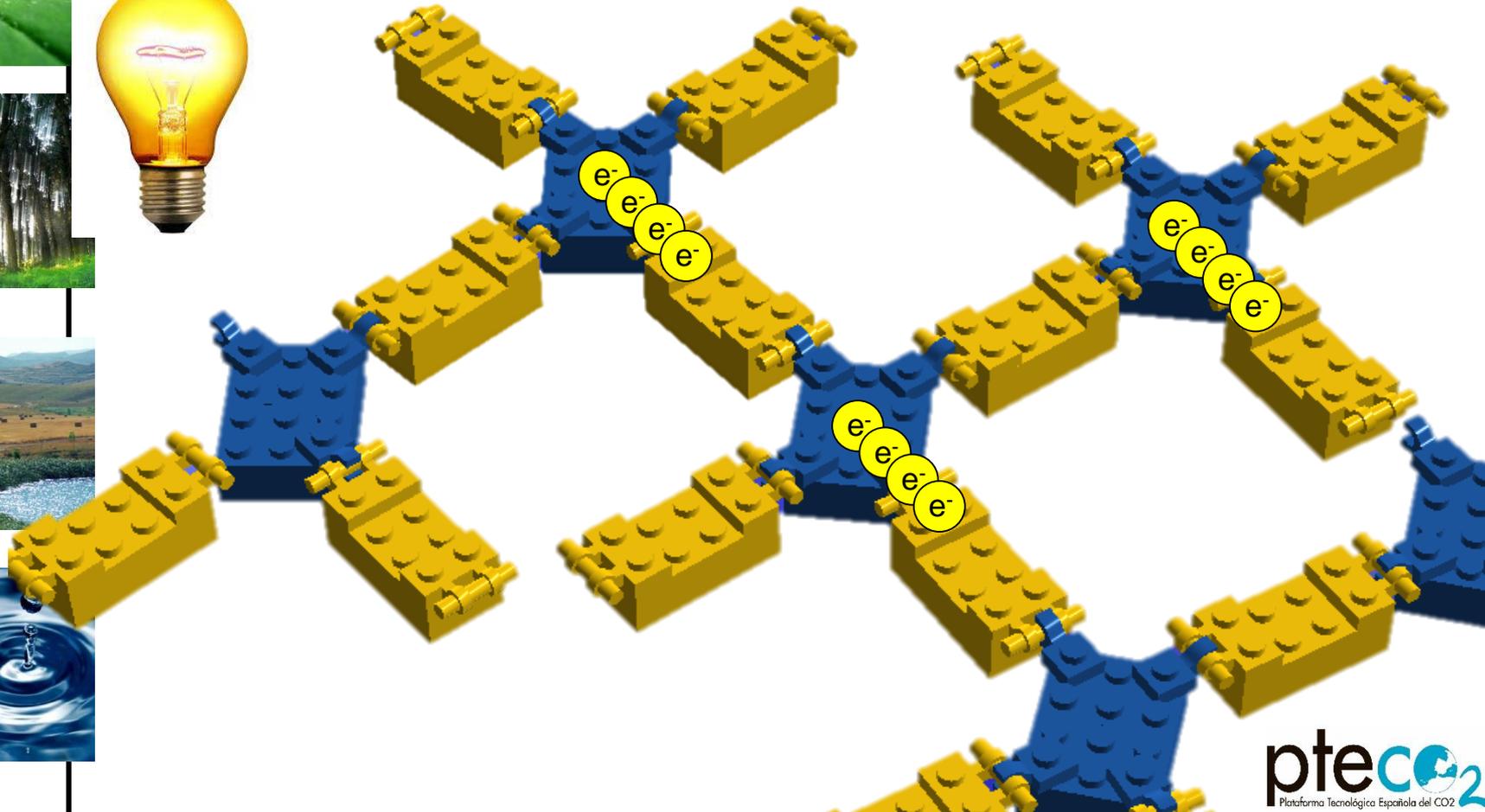


Carbonato
bidentado
(b-CO₃²⁻)



Conjugated Polymers

Conjugated Porous Polymers as result of the reaction of at least a monomer with more than two reactants groups.



CPPs

Synthesis of building blocks based on photoactive moieties

BODIPY ANALOGS

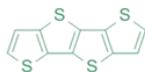


BODIPY

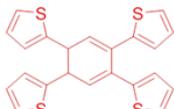


BOPHY

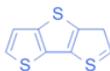
ACENES



TTTT



TPhT

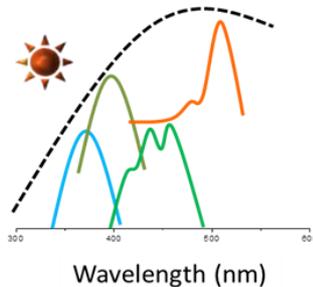
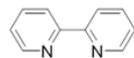
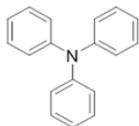


DTT



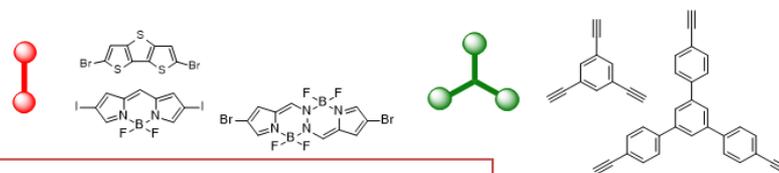
TBT

Amine as DONOR

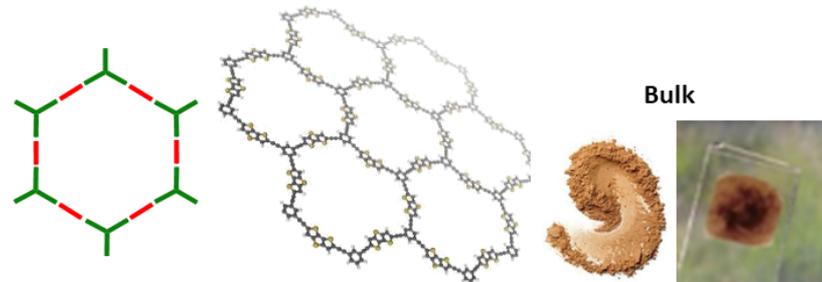


CONJUGATED POLYMERS DESIGN

Synthesis of Building Block MONOMERS

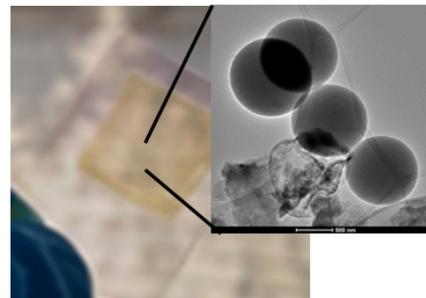


Conjugated Porous Polymers (CPCs & COFs)

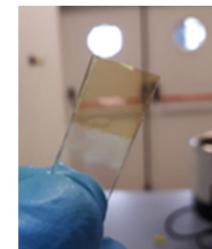


Nanostructured Conjugated Porous Polymers (NanoCPCs)

Miniemulsion

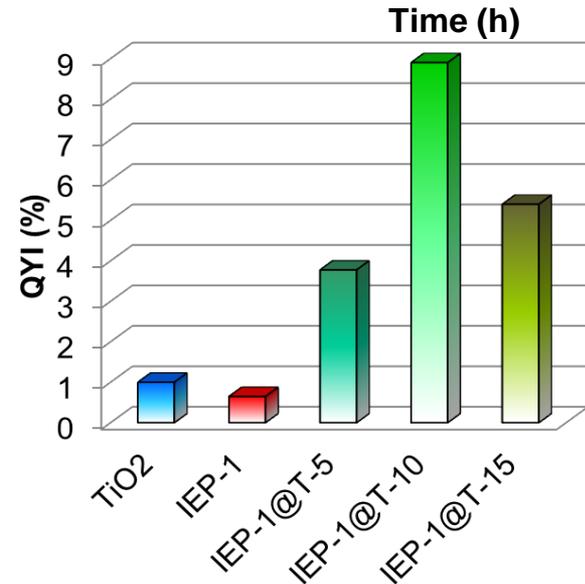
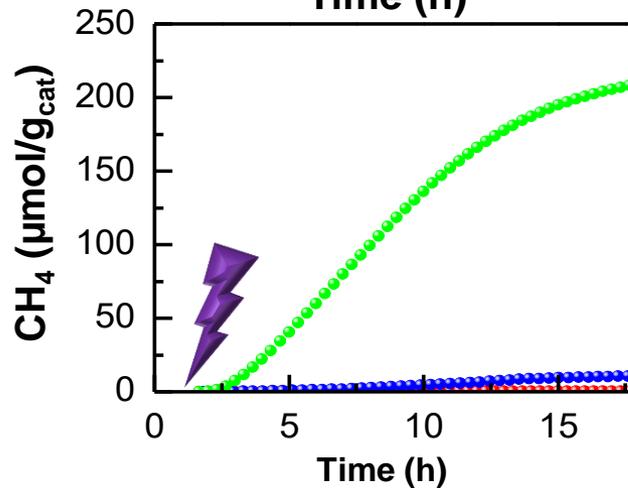
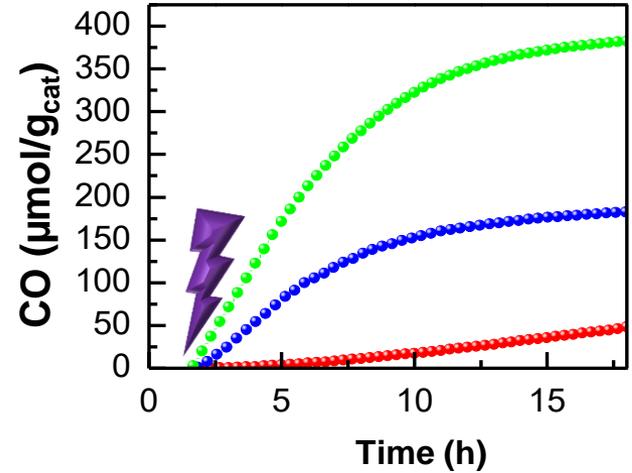
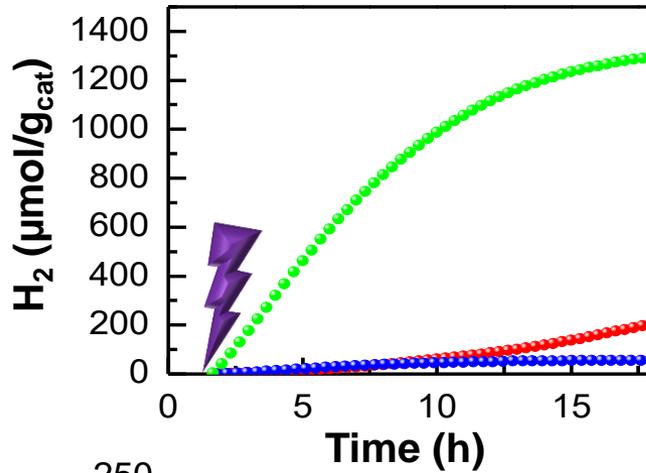


Electropolymerization



Hybrid systems

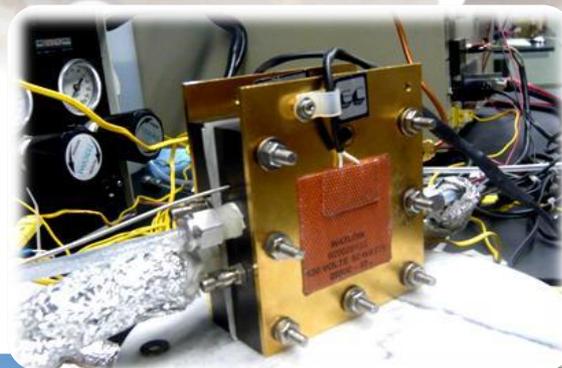
CO₂ PHOTOREDUCTION



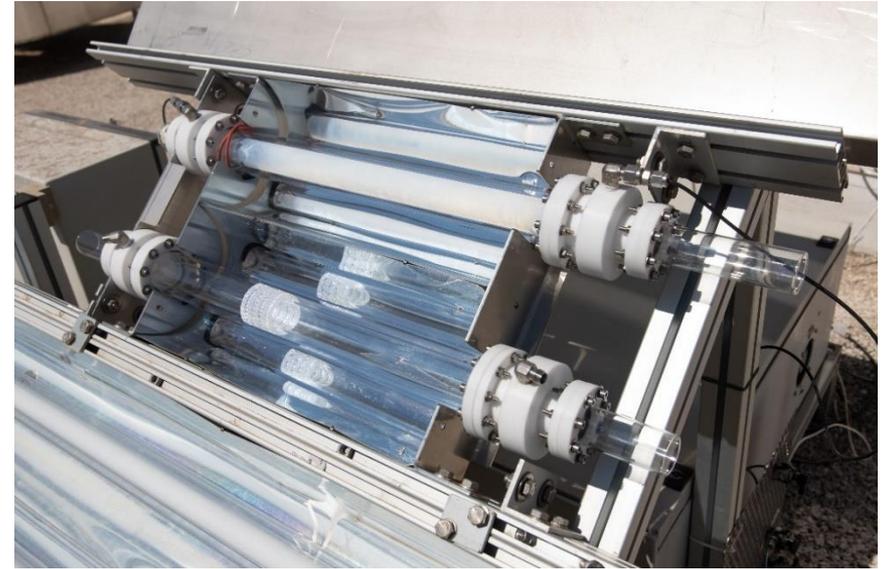
Patent n^o: ES201730445

2. Conversión foto(electro)catalítica

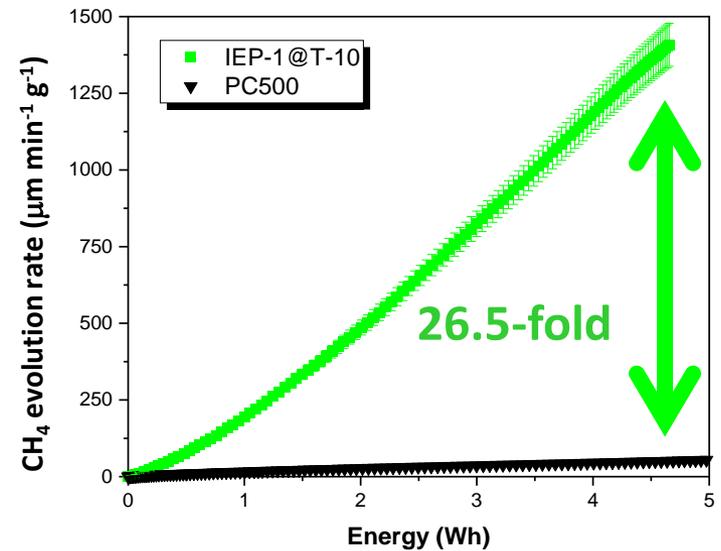
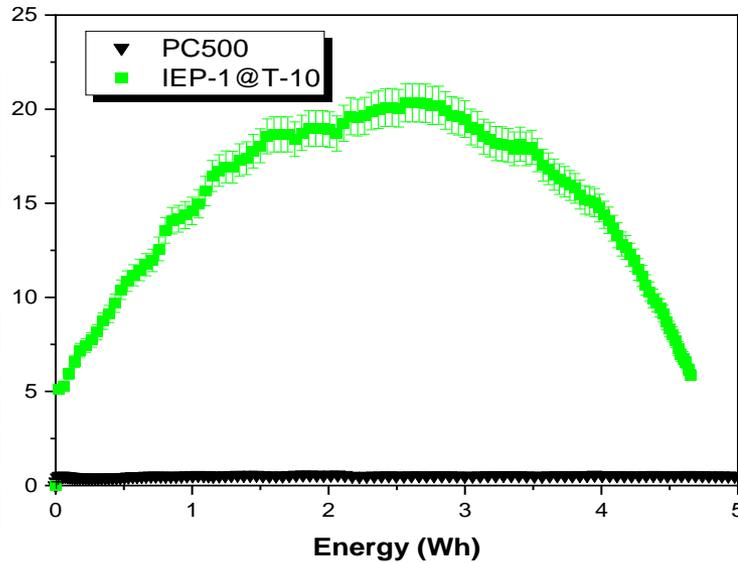
Semiconductor (Catalizador): Ejemplos



Solar Reactor



CH₄ evolution rate ($\mu\text{m min}^{-1} \text{g}^{-1}$)





Photocatalytic Reduction of CO₂



Still a long way to go !



Asociación de la
**Plataforma Tecnológica Española
del CO₂**



***Transformando el CO₂ en oportunidades:
tecnologías de captura, almacenamiento y usos del CO₂***



Usos y transformación del CO₂



Víctor A. de la Peña O'Shea

Santander, 03 Agosto 2023