



Asociación de la  
**Plataforma Tecnológica Española  
del CO<sub>2</sub>**



***Transformando el CO<sub>2</sub> en oportunidades:  
tecnologías de captura, almacenamiento y usos del CO<sub>2</sub>***



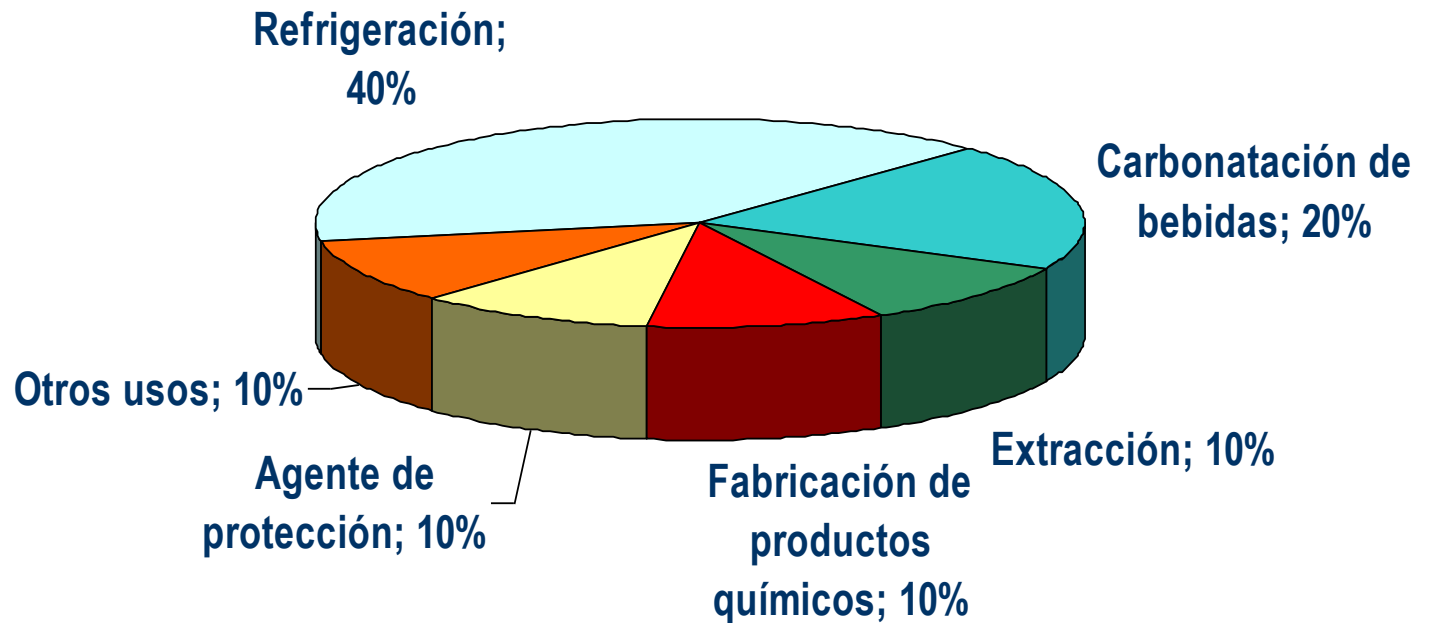
***Usos y transformación del CO<sub>2</sub>***



***Víctor A. de la Peña O'Shea***

***Santander, 03 Agosto 2023***

# Usos del CO<sub>2</sub>



Emisión de CO<sub>2</sub> de fuentes antropogénicas ~ 27 Gton/año

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

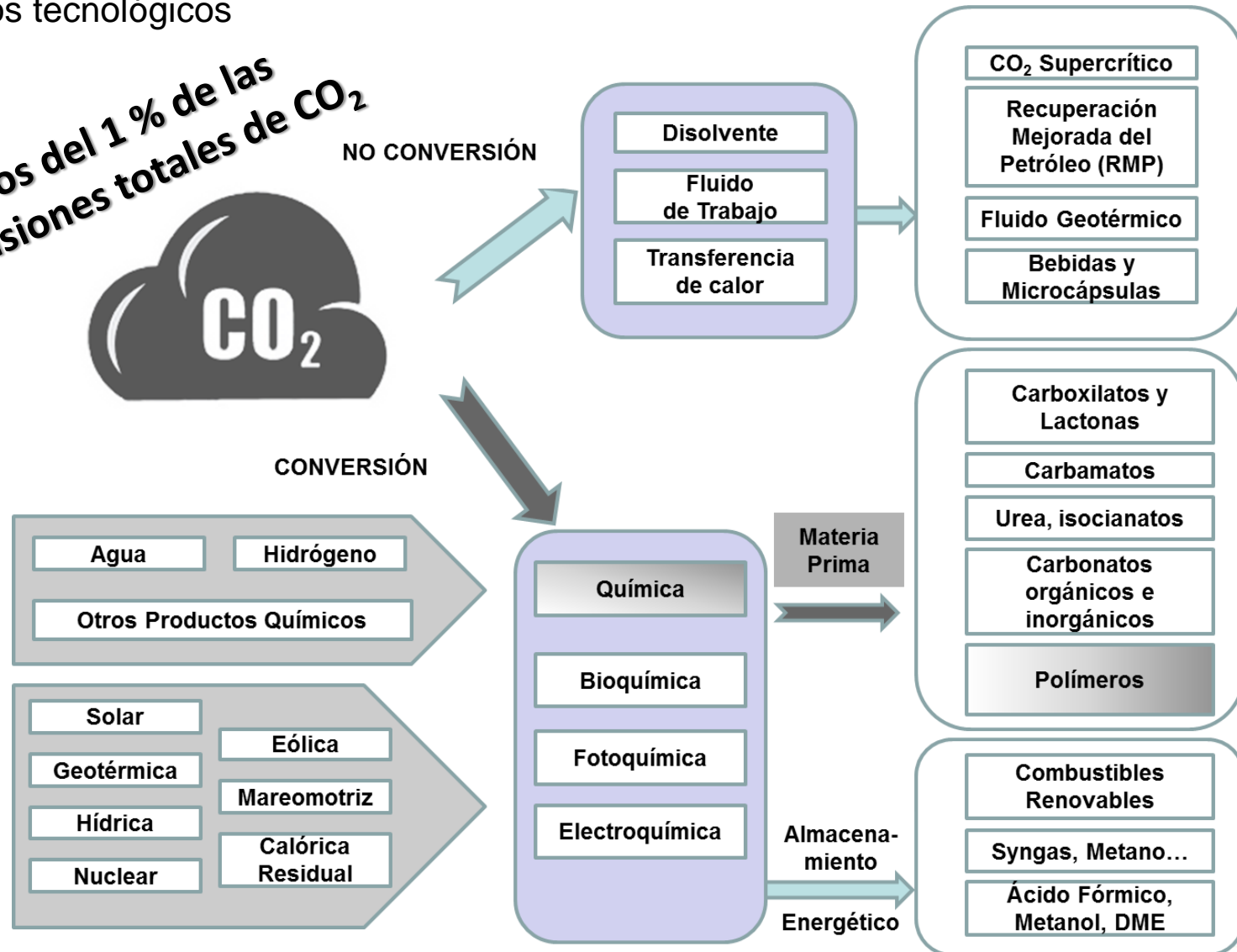
## 2. Usos tecnológicos o directos



# 1. Introducción

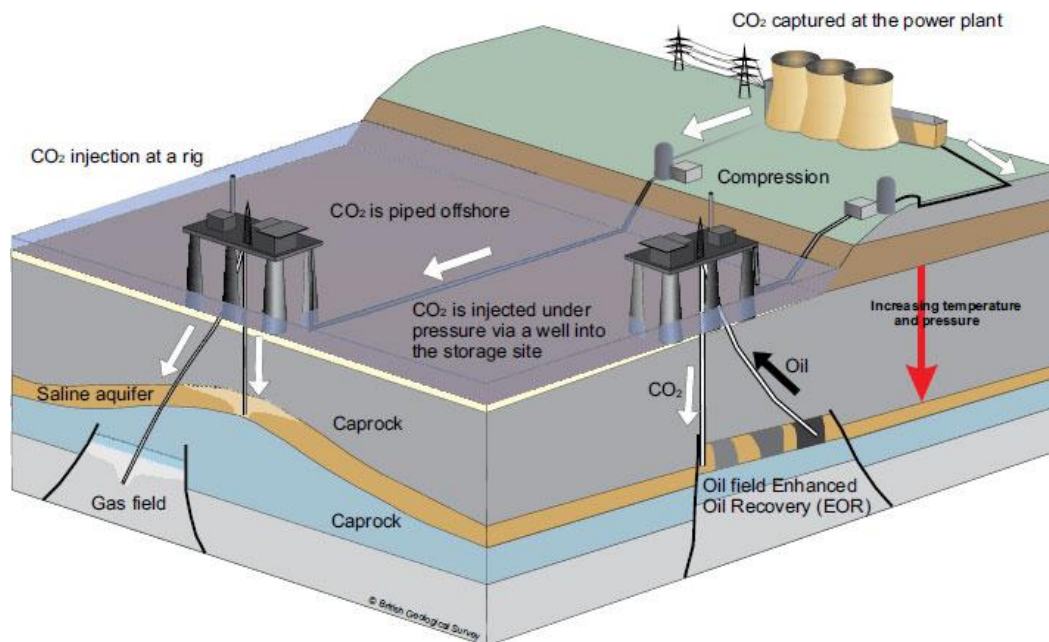
- 115 Mt/año de CO<sub>2</sub> son transformadas en productos químicos y 22 Mt/año en usos tecnológicos

Menos del 1% de las emisiones totales de CO<sub>2</sub>



## 2. Usos tecnológicos o directos

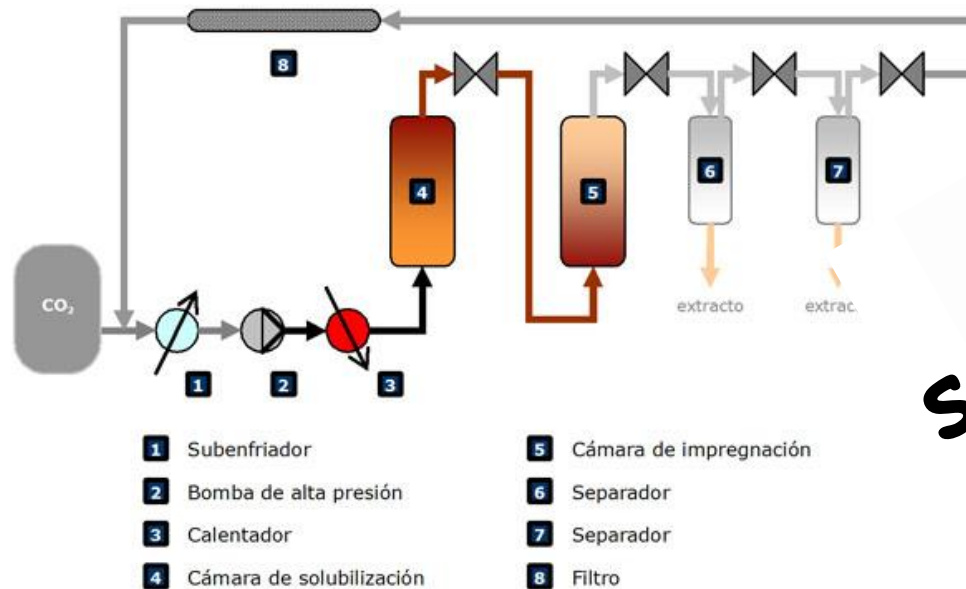
### Recuperación mejorada de petróleo (EOR)



- 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 CO<sub>2</sub>/año)
- Al tiempo que se extrae petróleo se almacena una parte del CO<sub>2</sub>

# Usos Tecnológicos o Directos

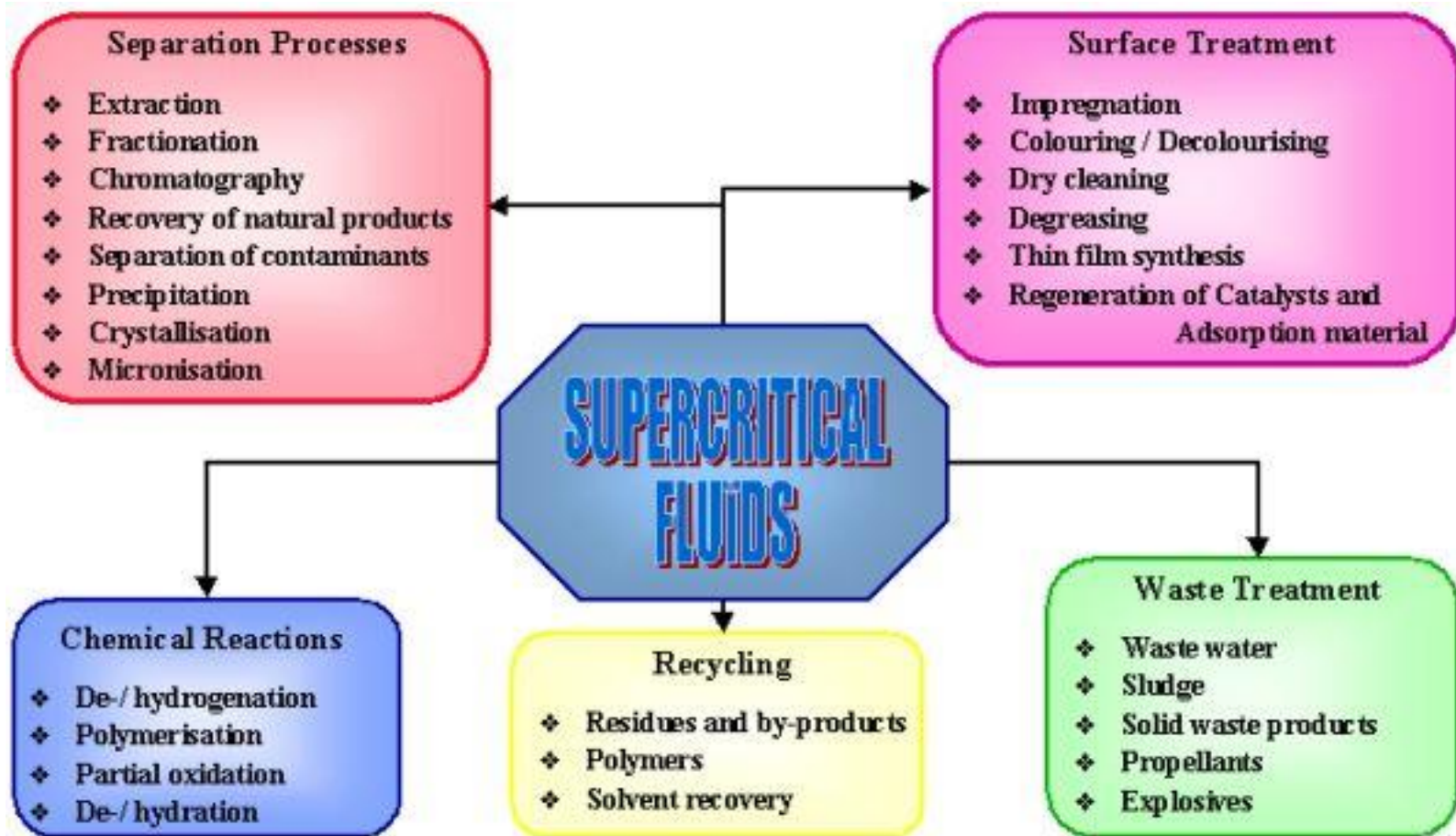
## Procesado con CO<sub>2</sub> supercrítico



- 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 CO<sub>2</sub> supercrítico









## 2. Usos tecnológicos o directos

---

### Procesado con CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>

#### ● Aguas potables

- Remineralización de aguas blandas
- Uso conjunto de CO<sub>2</sub> 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**

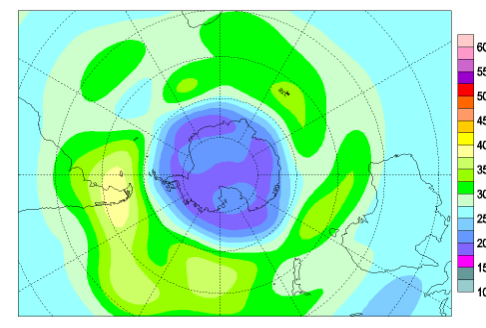


**No deja residuos / Aditivo alimentario**  
**Neutro organolépticamente / Sin intervalo de seguridad**  
**Reciclable conservación del producto / Aceptado en producción ecológica...**

## 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**
  - $\text{CH}_3\text{Br}$  (afecta a la capa de  $\text{O}_3$ )
  - Fosfina ( $\text{PH}_3$ )
  - Fluoruro de sulfurilo ( $\text{SO}_2\text{F}_2$ )
  - Otros: PPO, COS,  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $\text{CS}_2$ ...



### 3. Usos biológicos

- Capacidad natural de asimilación de CO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>

- Denominados autótrofos
- 4 vías descritas de biofijación del CO<sub>2</sub>:
  - **Ciclo de Calvin** (plantas, algas, bacterias)
  - **Ciclo reductivo del ácido cítrico** (bacterias)
  - **Vía reductiva del acetil-CoA** (bacterias)
  - **Ciclo del 3-hidroxiacetil-CoA** (bacterias)

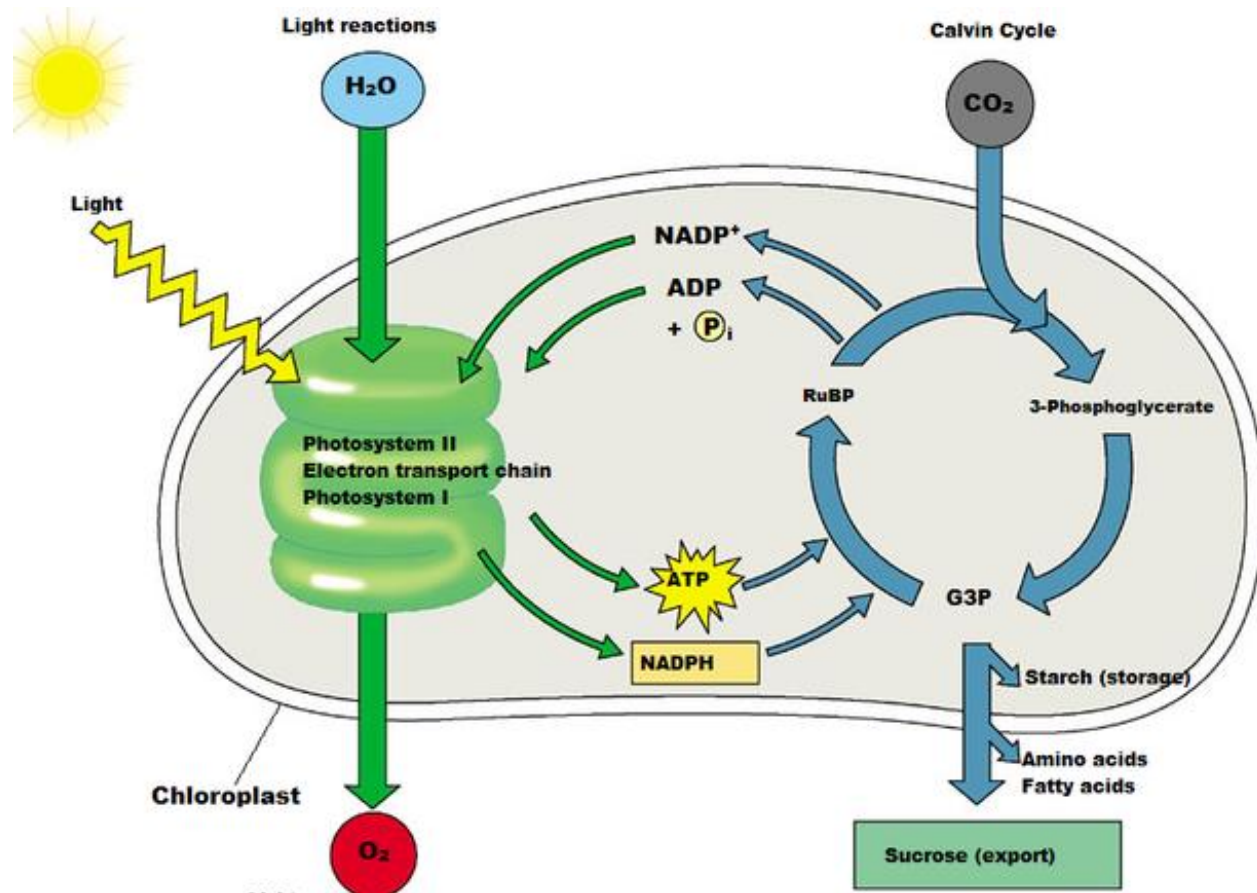
**Autótrofos:** fijan dióxido de carbono en moléculas orgánicas

**Heterótrofos:** usan como fuente de carbono moléculas orgánicas



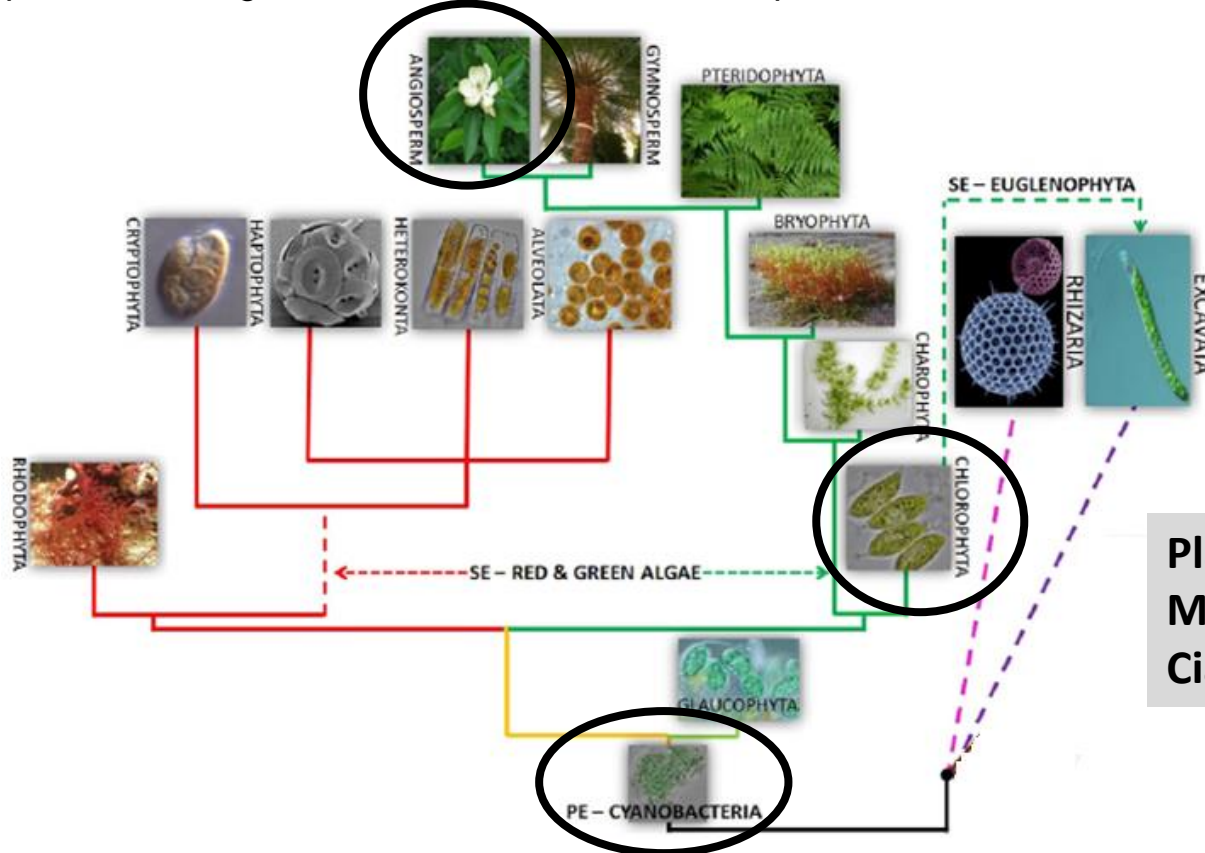
### 3. Usos biológicos

- En el ciclo de Calvin se fija  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  se usan comercialmente
- Los más utilizados son aquellos que tradicionalmente se usan en actividades productivas: agricultura, nutraceúticos, biocompuestos de alto valor añadido...

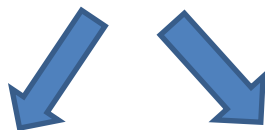


Plantas  
Microalgas  
Cianobacterias

### 3. Usos biológicos

#### Cultivos de plantas superiores

Suministro controlado de CO<sub>2</sub> se ha ensayado en especies vegetales de uso alimentario

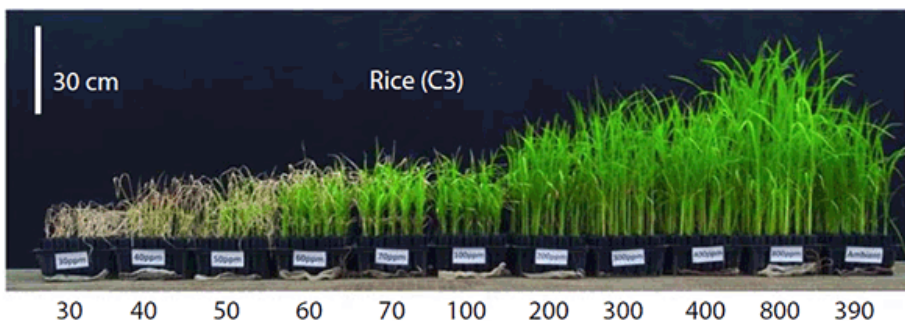


Fertirrigación carbónica

Enriquecimiento ambiental de CO<sub>2</sub>



- 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 CO<sub>2</sub> sobre la productividad



### 3. Usos biológicos

#### Cultivos de plantas superiores: Fertirrigación carbónica

##### Suministro de CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>

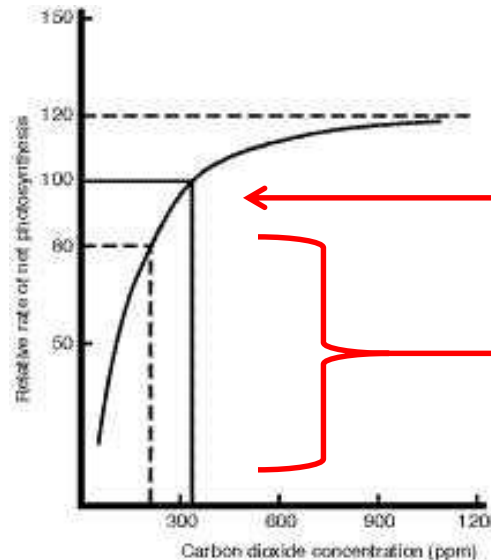


### 3. Usos biológicos

#### Cultivos de plantas superiores: Enriquecimiento ambiental de CO<sub>2</sub>

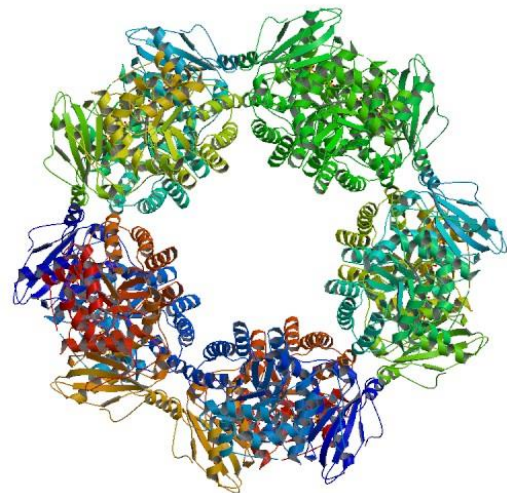
##### Incremento artificial de la concentración de CO<sub>2</sub> en el ambiente de los cultivos

- CO<sub>2</sub> en la atmósfera = 0,04 %
- Enzima Rubisco funciona a estas bajas concentraciones
- Aumentos de la concentración de CO<sub>2</sub> en el ambiente la productividad aumenta hasta límite de saturación (+20 %)



← Aumento controlado de CO<sub>2</sub>  
← Concentración en atmósfera

← Concentraciones posibles en invernaderos sin ventilación y sin suministro





### 3. Usos biológicos

#### Cultivos de plantas superiores: Enriquecimiento ambiental de CO<sub>2</sub>



##### Fuentes de CO<sub>2</sub>:

- 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<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, 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:

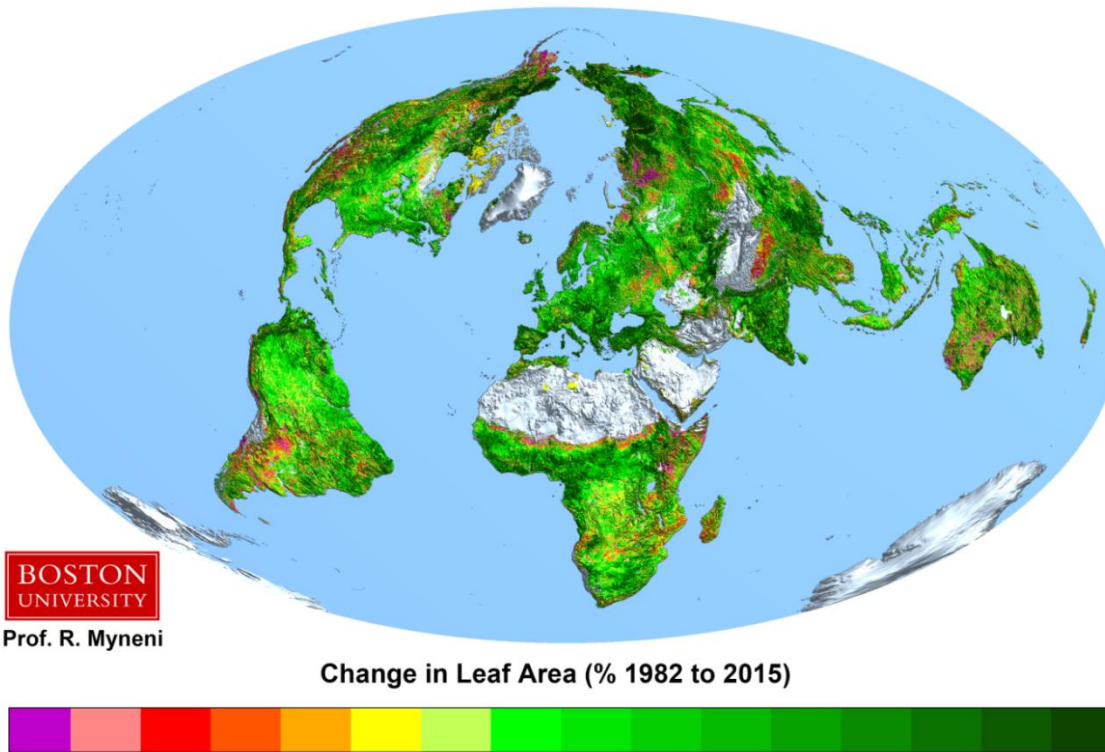
- Tecnología apropiada para cultivos vegetales con un alto valor añadido: ornamental



### 3. Usos biológicos

#### Cultivos de plantas superiores: Enriquecimiento ambiental de CO<sub>2</sub>

- El efecto observado en los invernaderos enriquecidos en CO<sub>2</sub> se ha observado también a nivel global en el planeta: “The Greening of the Earth”



BOSTON  
UNIVERSITY

Prof. R. Myneni

Change in Leaf Area (% 1982 to 2015)

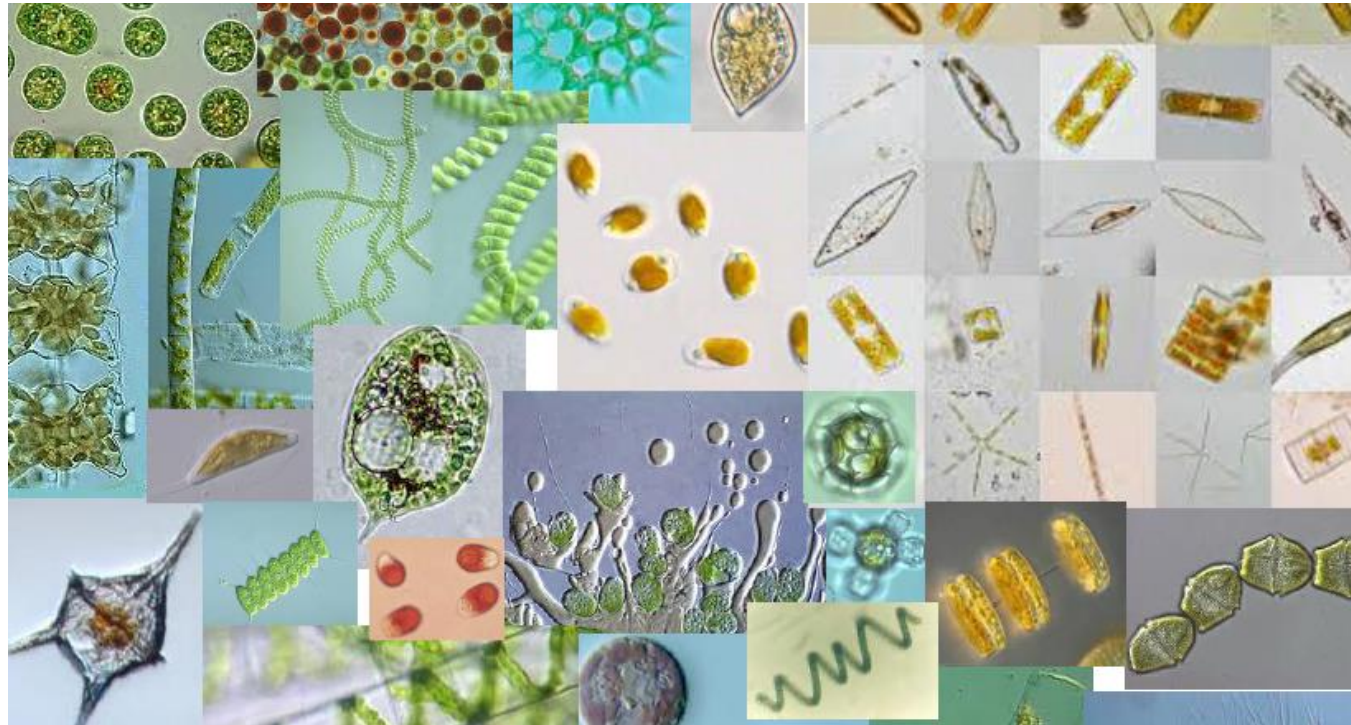


El aumento de la concentración de CO<sub>2</sub> ha provocado un aumento del porcentaje de zonas cubiertas de vegetación

### 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

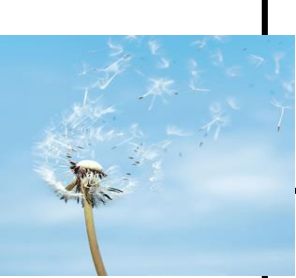
## Cultivos de microalgas

Esquema de clasificación de los diferentes grupos de algas



Dominio	División	Nombre común	Hábitat (*)
<b>Prokaryota</b>	Cyanophyta	Algas verde-azuladas	M/C/T/S
	Prochlorophyta	--	M/n.d./n.d./S
<b>Eukaryota</b>	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

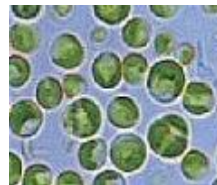


# 3. Usos biológicos

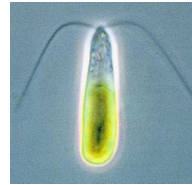
## Cultivos de microalgas



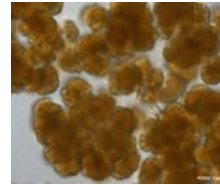
Algunas especies de microalgas se cultivan con fines comerciales: nutraceúticos, acuicultura...



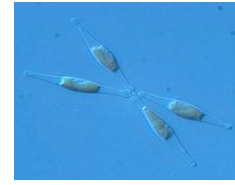
*Neochloris*



*Dunaliella*



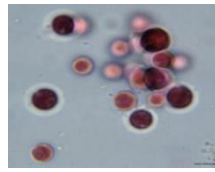
*Botryococcus*



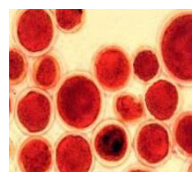
*Phaeodactylum*



*Scenedesmus*



*Porphyridium*



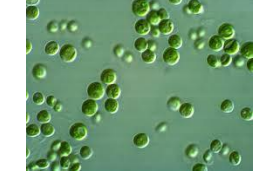
*Haematococcus*



*Neochloris*



*Spirulina*

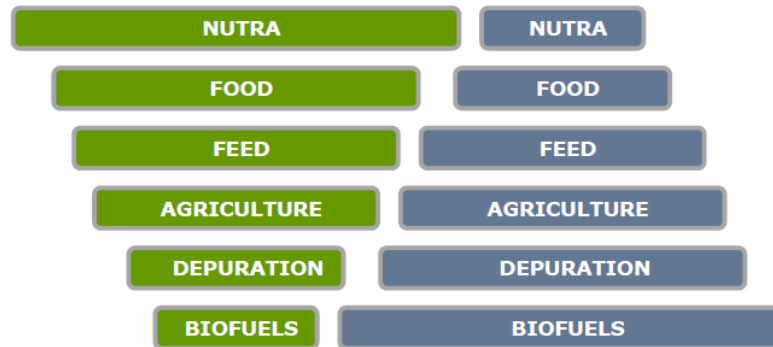


*Chlorella*

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



Market economic margin




Market volume




### 3. Usos biológicos

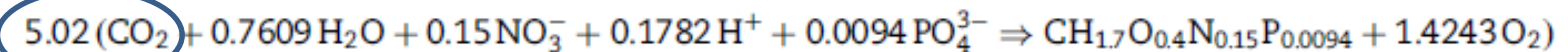
#### Cultivos de microalgas




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



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



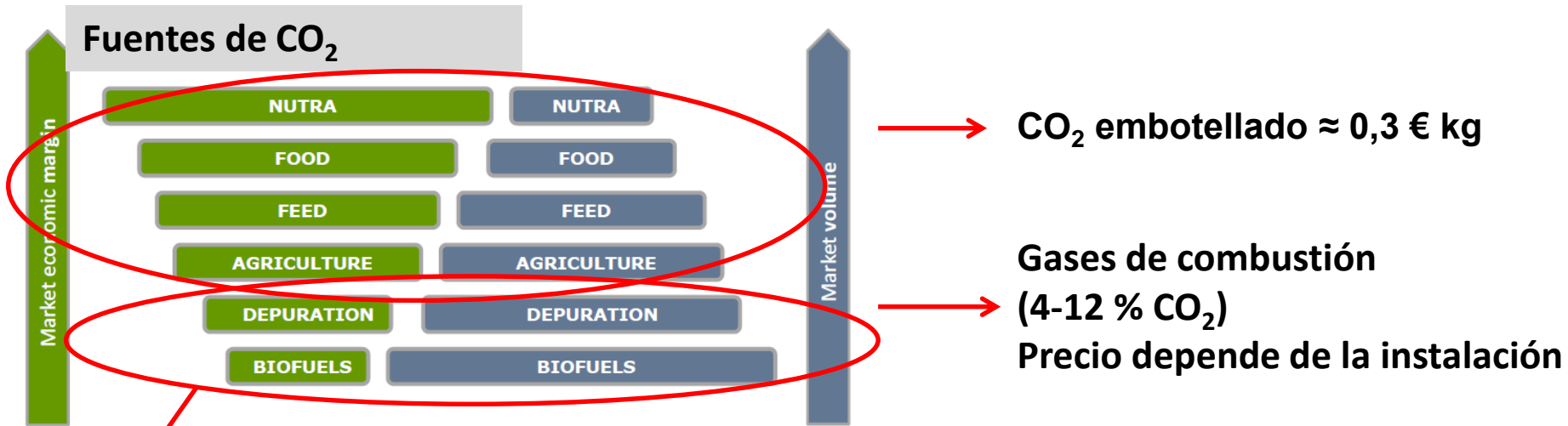
- 
- Las necesidades de CO<sub>2</sub> pueden variar en función de las cepas de microalgas, las condiciones del cultivo y las fuentes de nitrógeno.
  - Las relaciones estequiométricas estudiadas en laboratorio indican una relación 1,83 kg CO<sub>2</sub> por kg de biomasa
  - En instalaciones reales se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

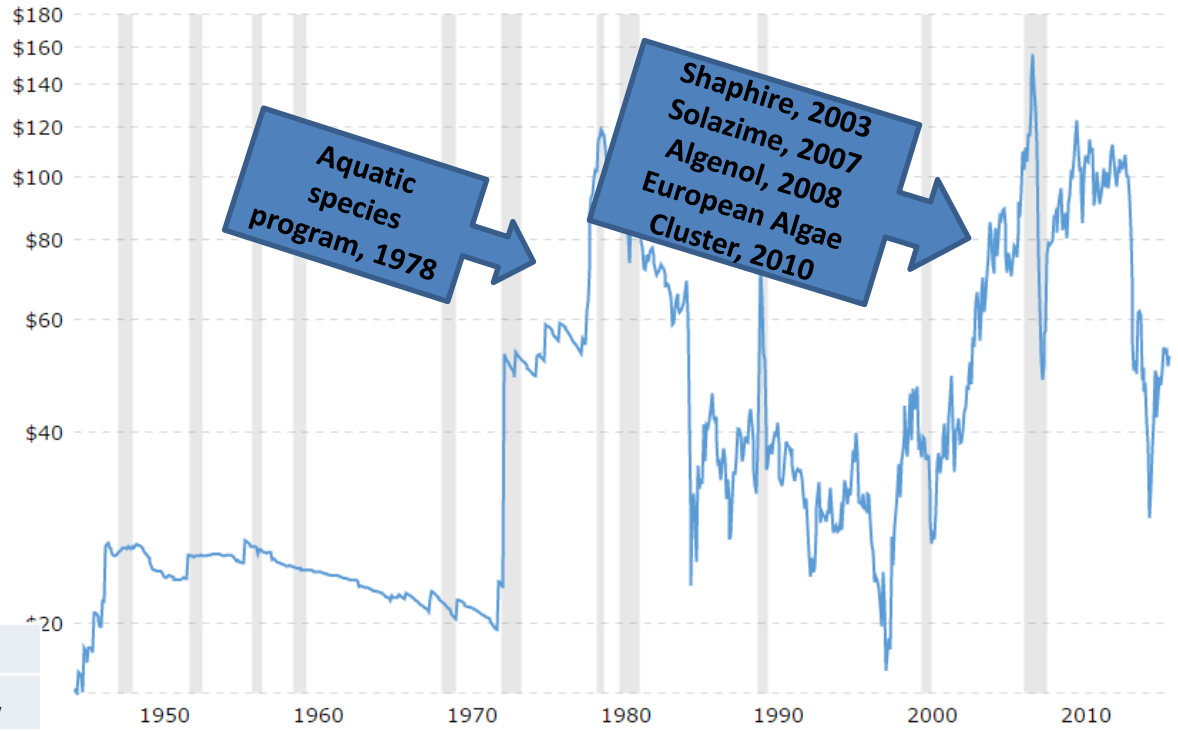


# 3. Usos biológicos

## 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

Ación 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/m<sup>3</sup>



Flat panel

20-40  
W/m<sup>3</sup>



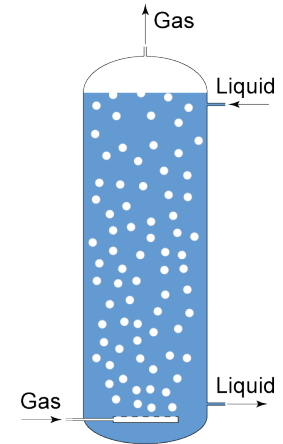
Tubular

500-1000  
W/m<sup>3</sup>

### 3. Usos biológicos

#### Cultivos de microalgas

##### Suministro de CO<sub>2</sub>



Sistemas cerrados garantizan máxima disolución del CO<sub>2</sub>

La disolución del CO<sub>2</sub> 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

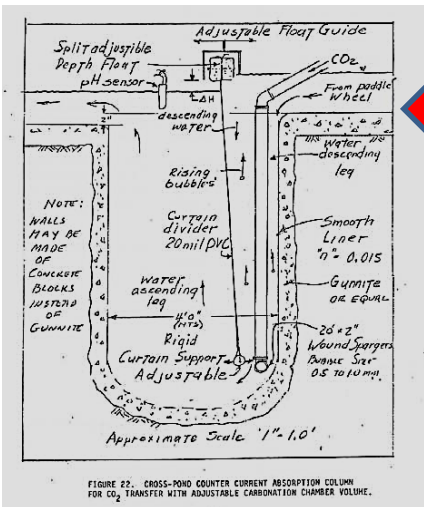
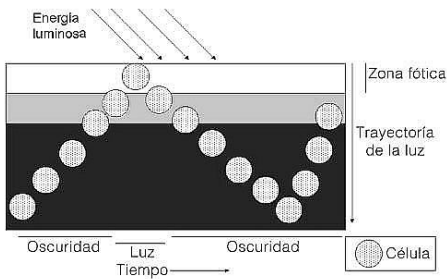




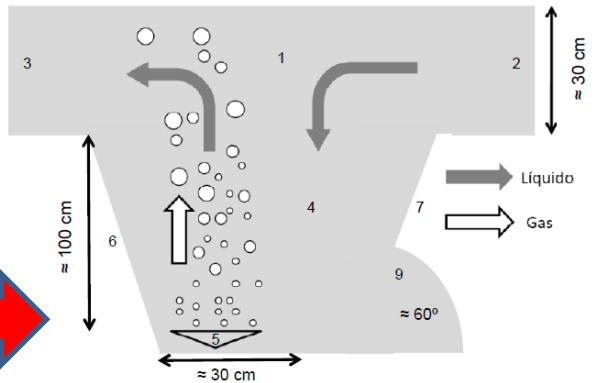
# 3. Usos biológicos

## Cultivos de microalgas

- Reactores *raceway* necesitan baja profundidad para garantizar suministro de luz a las células (máx. 0,4 m)
- Disolución de CO<sub>2</sub> necesita más de 1 m para aumentar tiempo de residencia de burbujas



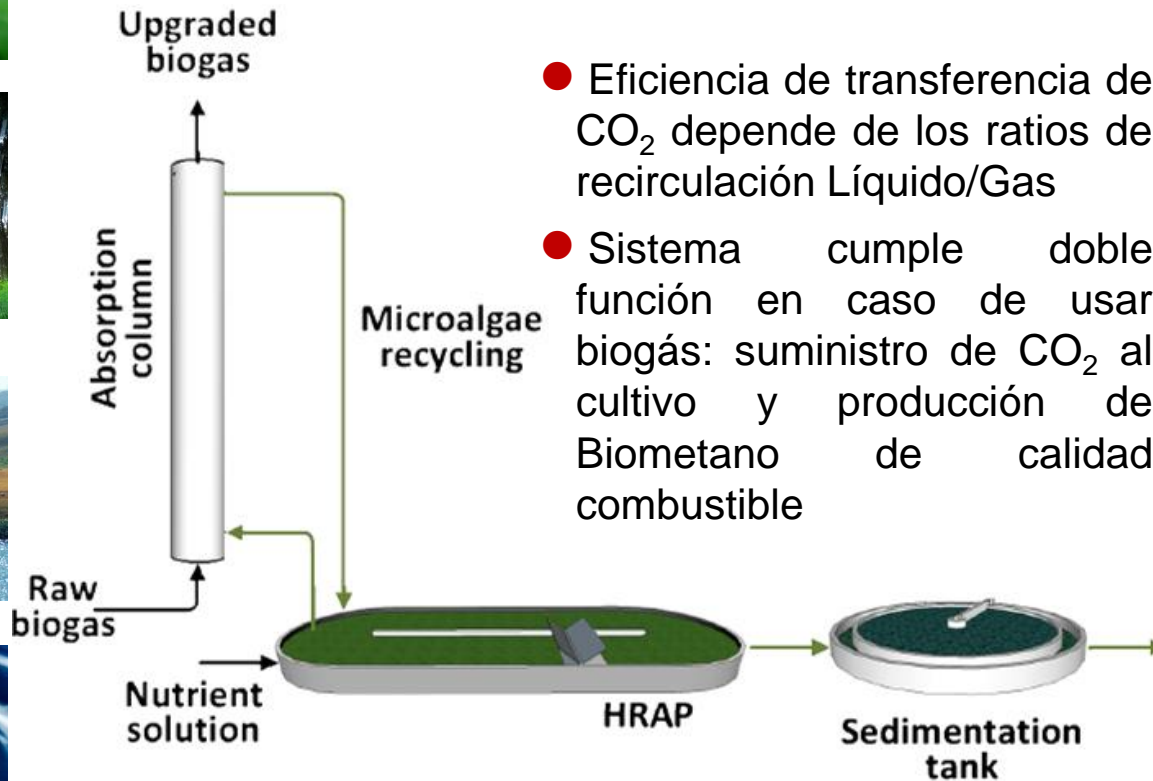
- **Primeros diseños de sistemas de carbonatación (1985)**
- **Inyección en contracorriente**
- **Aprox. 1 m profundidad**
- **Sistemas mejorados sin contracorriente**
- **Difusores de burbuja fina**
- **Convección natural creada por el gas**



# 3. Usos biológicos

## Cultivos de microalgas

- Aporte de CO<sub>2</sub> mediante columnas de burbujeo con recirculación de gas de combustión o biogás (4 - 35 % de CO<sub>2</sub>)



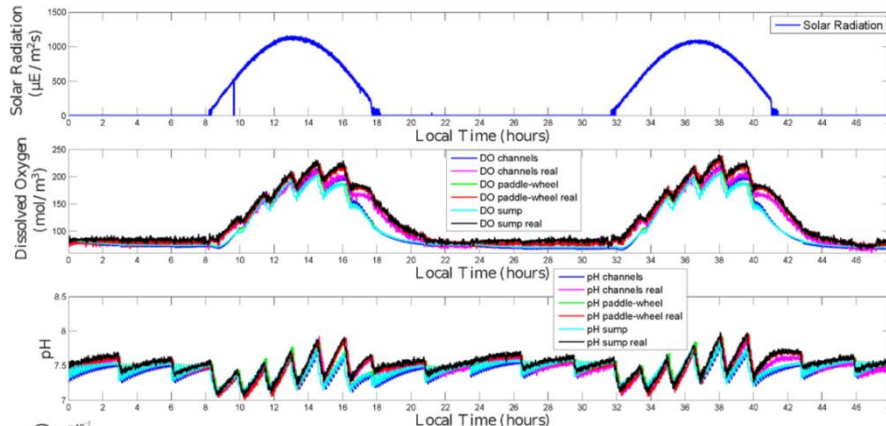
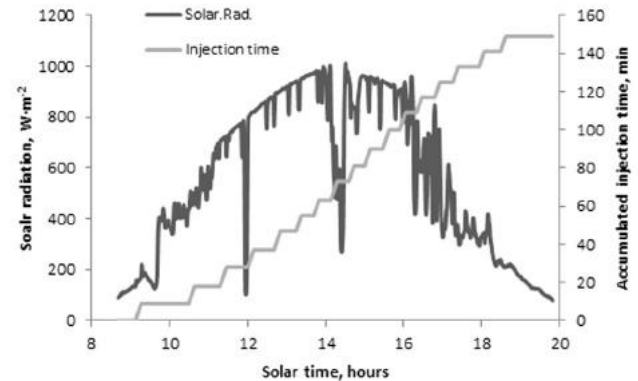
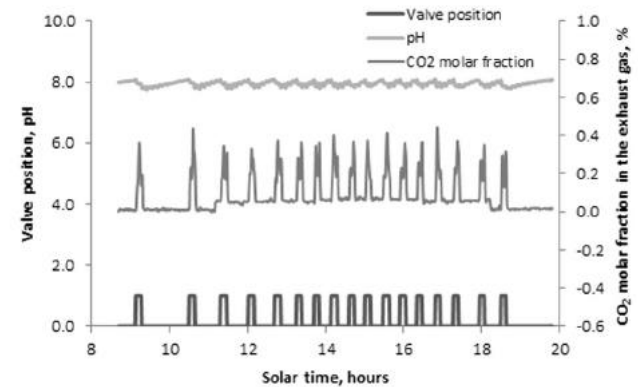
- Eficiencia de transferencia de CO<sub>2</sub> depende de los ratios de recirculación Líquido/Gas
- Sistema cumple doble función en caso de usar biogás: suministro de CO<sub>2</sub> al cultivo y producción de Biometano de calidad combustible



# 3. Usos biológicos

## Cultivos de microalgas

- Inyección de CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> mediante gases de combustión limita las concentraciones de O<sub>2</sub> acumulado en los reactores.
- Evita problemas de fotorrespiración

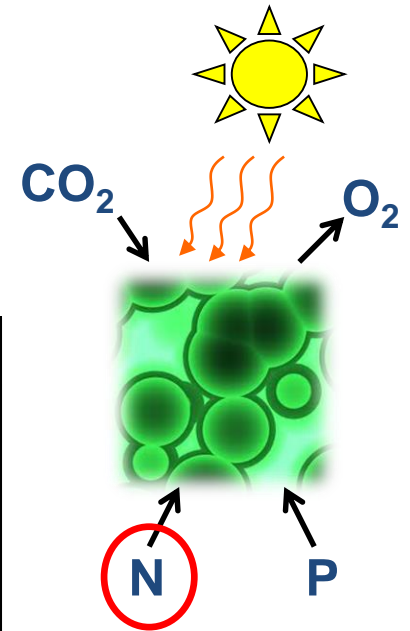


- Sistemas de control predictivo permiten optimizar la adición de CO<sub>2</sub> en función de la demanda diaria.

### 3. Usos biológicos

#### Cultivos de microalgas

- Las aplicaciones energéticas de las microalgas (generación de biocombustibles) pueden simultanearse con procesos de captación de  $\text{CO}_2$  y depuración de aguas residuales
- Alta productividad por unidad de superficie implica alta demanda de fertilizantes (N y P)



#### Huella energética del uso de fertilizantes

Contenido energético biomasa de microalgas	5-7	kWh/kg
Coste producción de fertilizante Nitrogenado	12-15	kWh/kg N
Contenido de Nitrógeno en biomasa	5-9	%
Gasto energético aporte de N		
% recuperación energía	25	77.0 %
% recuperación energía	50	38.6 %
% recuperación energía	100	19.0 %

- Disponibilidad de N en aguas residuales
- Gasto energético derivado de la eliminación de N:
  - Contenido en N aguas residuales 25-70  $\text{g/m}^3$
  - 1,2-4 kWh/kg N

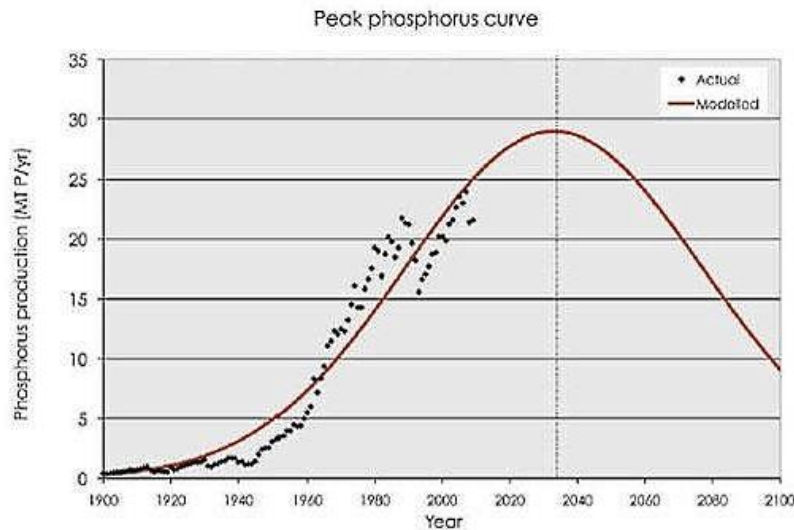
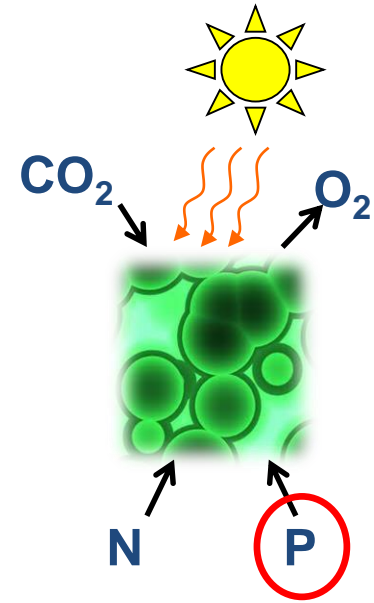




# 3. Usos biológicos

## Cultivos de microalgas

- 1 kg Microalgas → 2 kg CO<sub>2</sub> → 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.

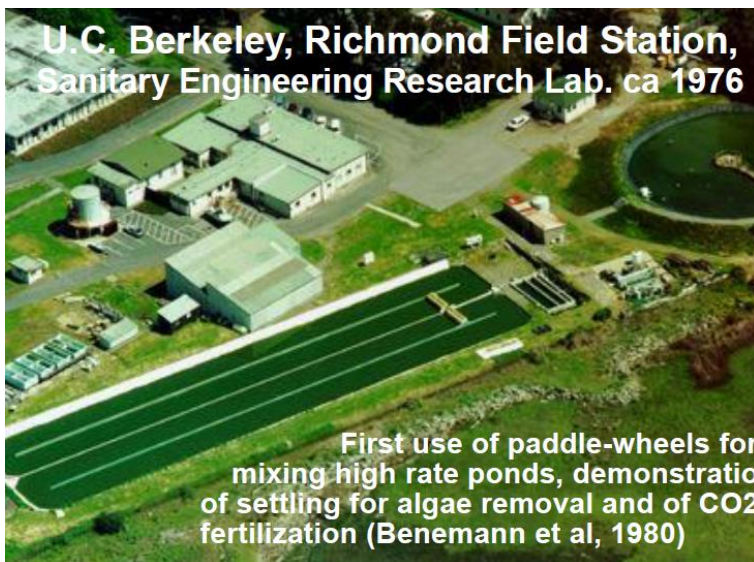


- Disponibilidad de P en aguas residuales
- Contenido en P aguas residuales 4 - 12 g/m<sup>3</sup>

### 3. Usos biológicos

#### Cultivos de microalgas

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



Aporte de CO<sub>2</sub> externo puede mejorar el proceso:

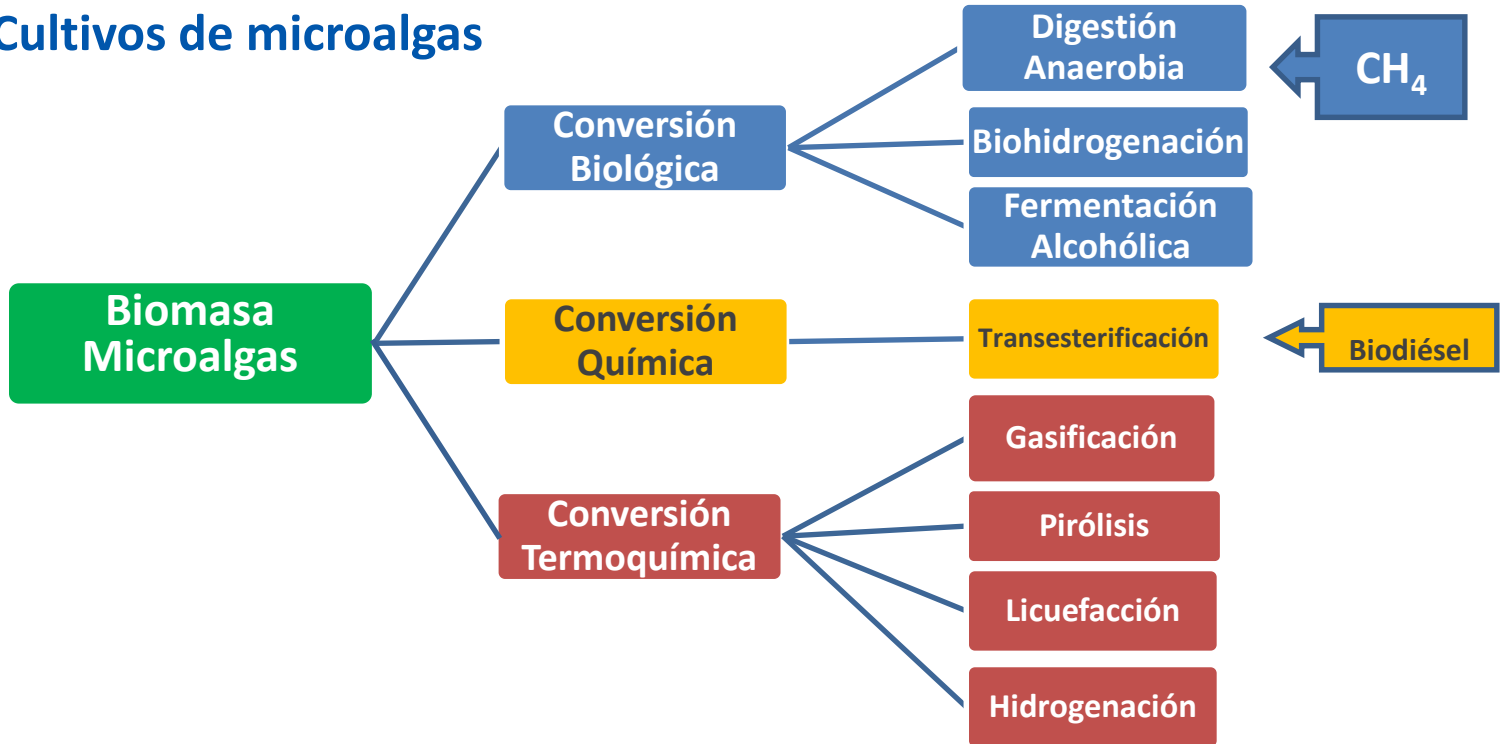
- Microalgas C : N : P = 50 : 8 : 1
- Agua residual C : N : P = 20 : 8 : 1

Suplemento externo de CO<sub>2</sub> incrementa productividad de biomasa, eliminación de N y P

Fuentes de CO<sub>2</sub> limitadas en las proximidades de las estaciones depuradoras: biogás, sistemas de cogeneración, calderas...

### 3. Usos biológicos

#### Cultivos de microalgas

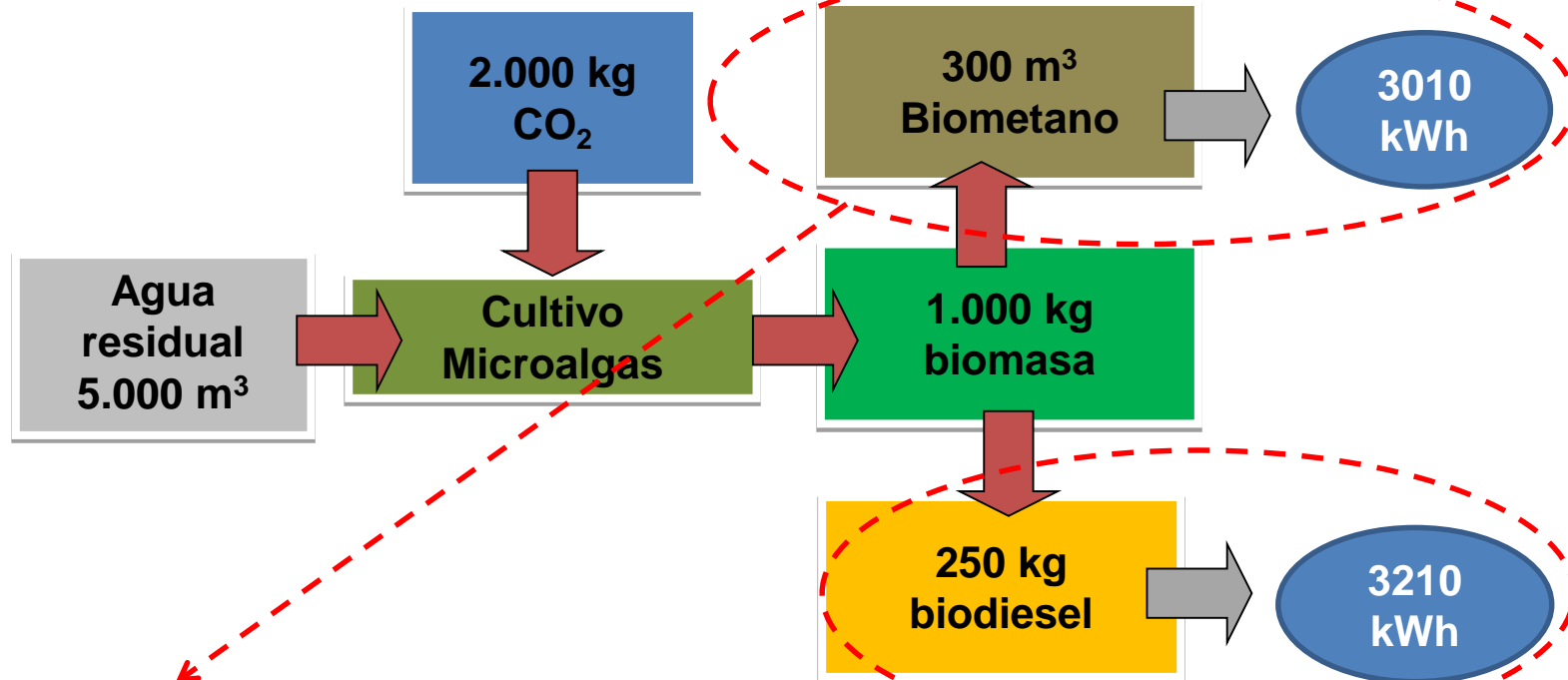


- Múltiples vías de conversión de la biomasa de microalgas en bioenergía
- Biogás y biodiesel son las tecnologías que han demostrado mayor desarrollo
- H<sub>2</sub> y Etanol bajos rendimientos energéticos
- Vía termoquímica buenos rendimientos pero combustibles poco convencionales: bio-oil, gas de síntesis.

### 3. Usos biológicos

#### Cultivos de microalgas

- Producción energética combinada con depuración de aguas residuales y captación de CO<sub>2</sub>:

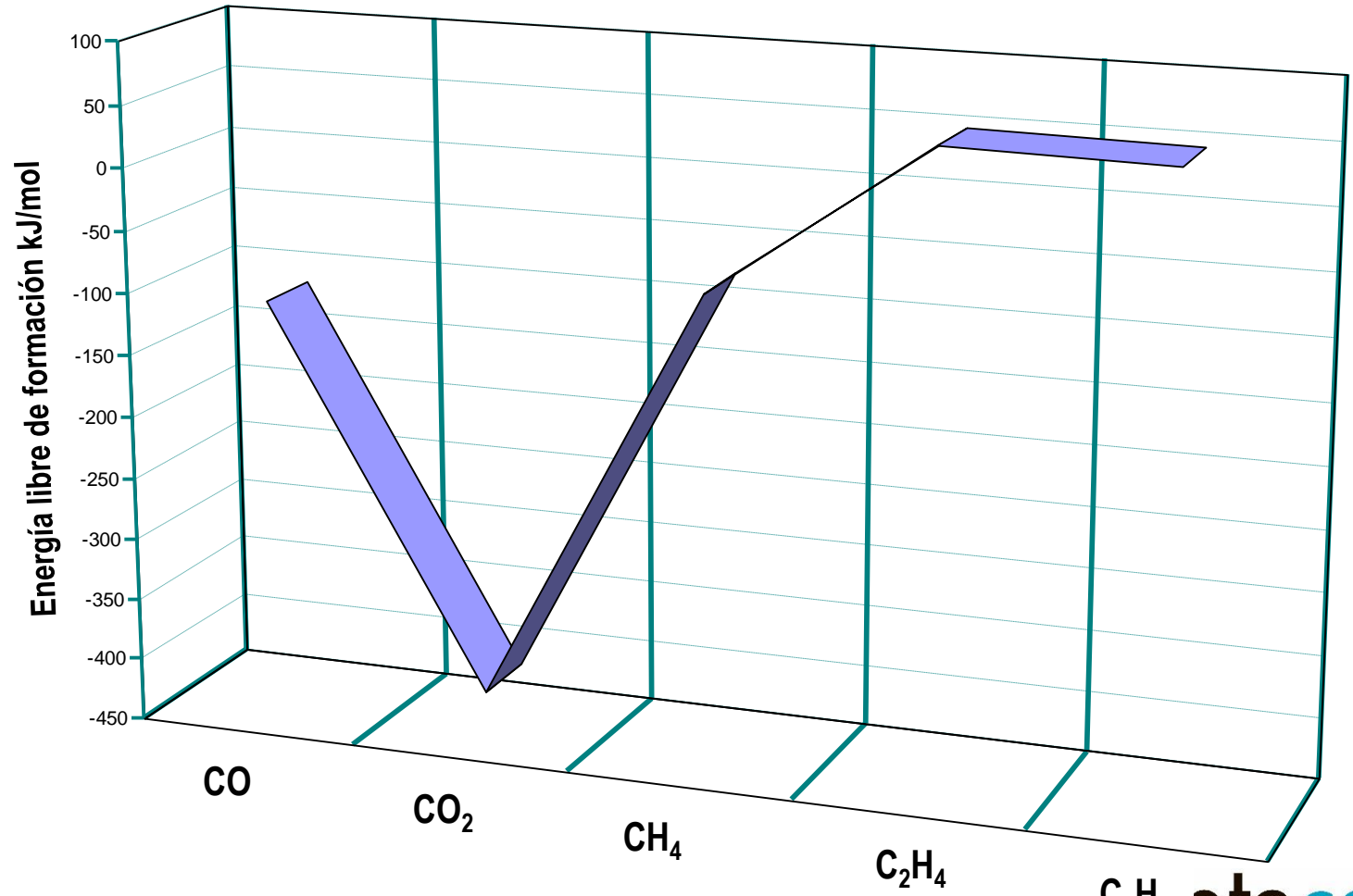


- Posible en digestores convencionales
- Necesidad concentración biomasa del cultivo 10 – 20 X

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

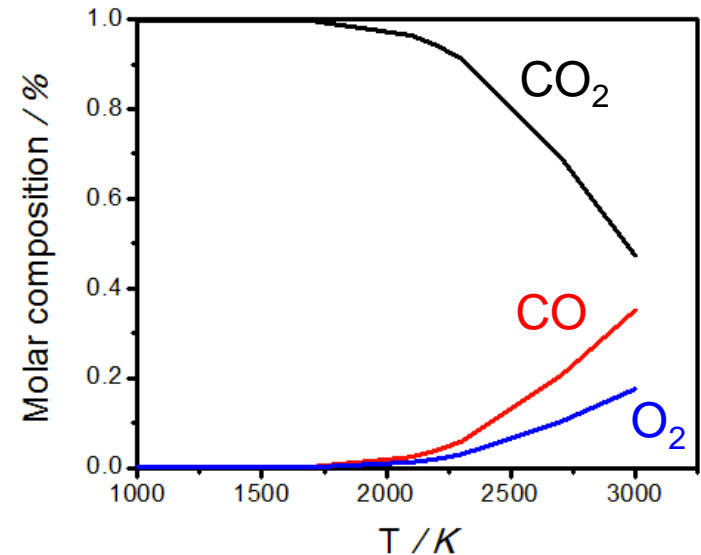
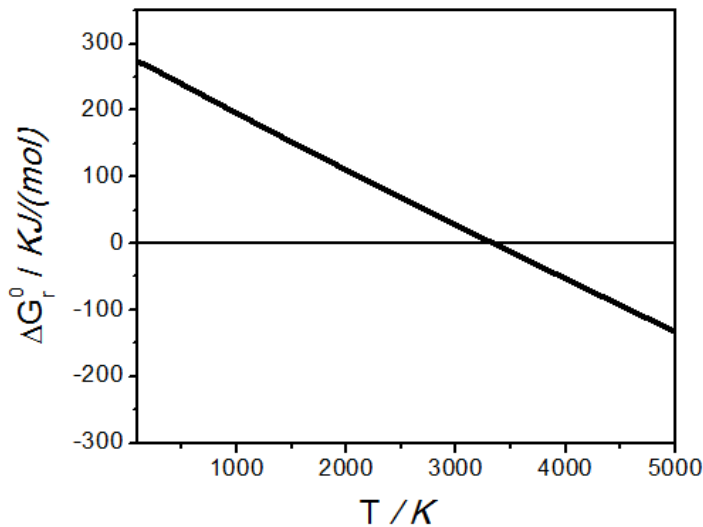
# Usos del CO<sub>2</sub>

## Aspectos energéticos



# 1. Procesos catalíticos

## Descomposición térmica del CO<sub>2</sub> sin catalizador



SIN Catalizador:

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

# 1. Procesos catalíticos

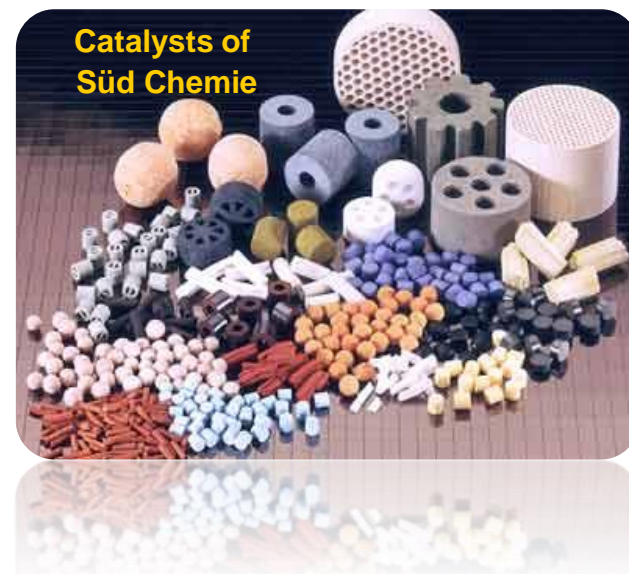
## *What is a catalyst?*

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

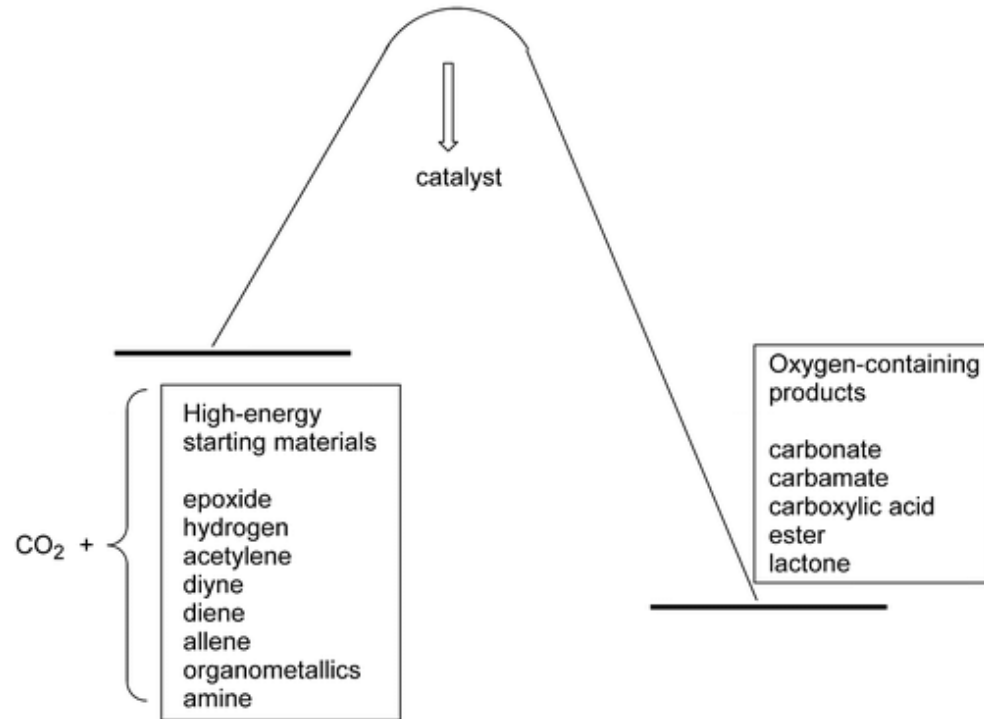
There exists homogeneous (in solution), biological or enzymatic (proteins) and heterogeneous (solids)





# 1. Procesos catalíticos

## Descomposición térmica del CO<sub>2</sub> 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.

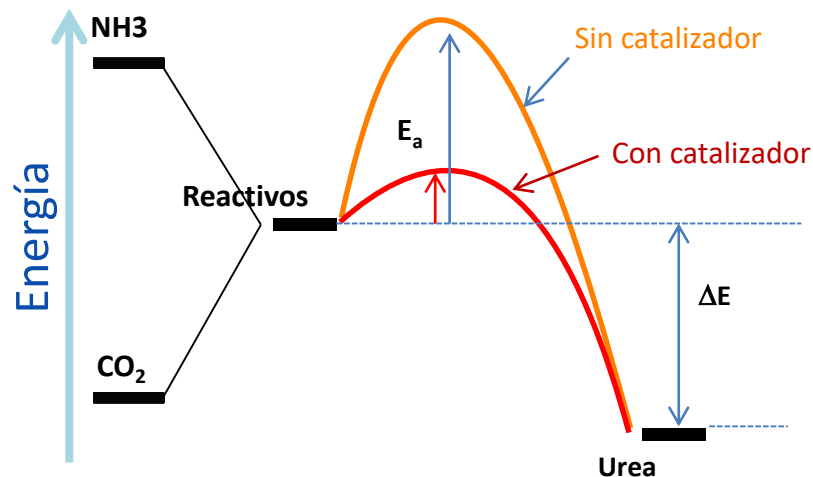
De esta manera se facilita el proceso



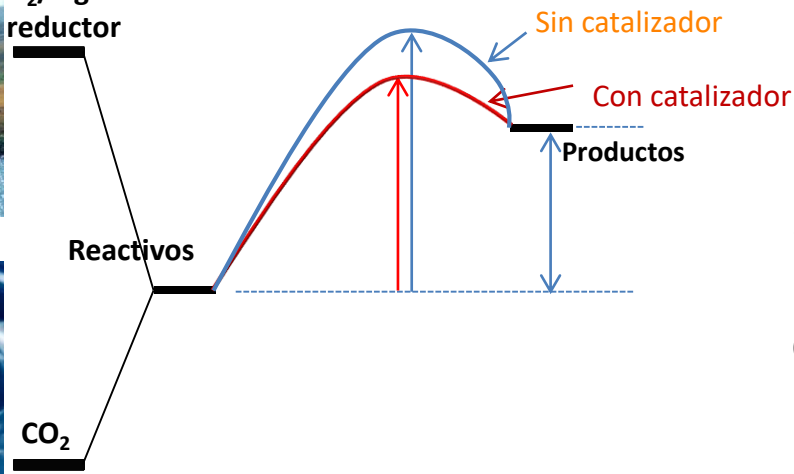
# 1. Procesos catalíticos

El C conserva su estado de oxidación (+4) ("*Química n+1*"): y el CO<sub>2</sub> se incorpora en la nueva molécula íntegramente:

- Escala industrial: ureas (RRNCONRR)
- Escala I+D a partir de CO<sub>2</sub>: carboxilatos y lactonas (RCOOR), carbamatos (RRNCOOR), isocianatos (RNCO), y carbonatos [ROC(O)OR].



H<sub>2</sub>/ agente reductor







**Reacciones de reducción:** el átomo de C se reduce pasando a estados de oxidación inferiores (desde +4 a -4): HCOO<sup>-</sup> (formiatos), [C(O)O]<sub>2</sub><sup>2-</sup> (oxalatos), H<sub>2</sub>CO (formaldehído), CO, CH<sub>3</sub>OH and CH<sub>4</sub>.



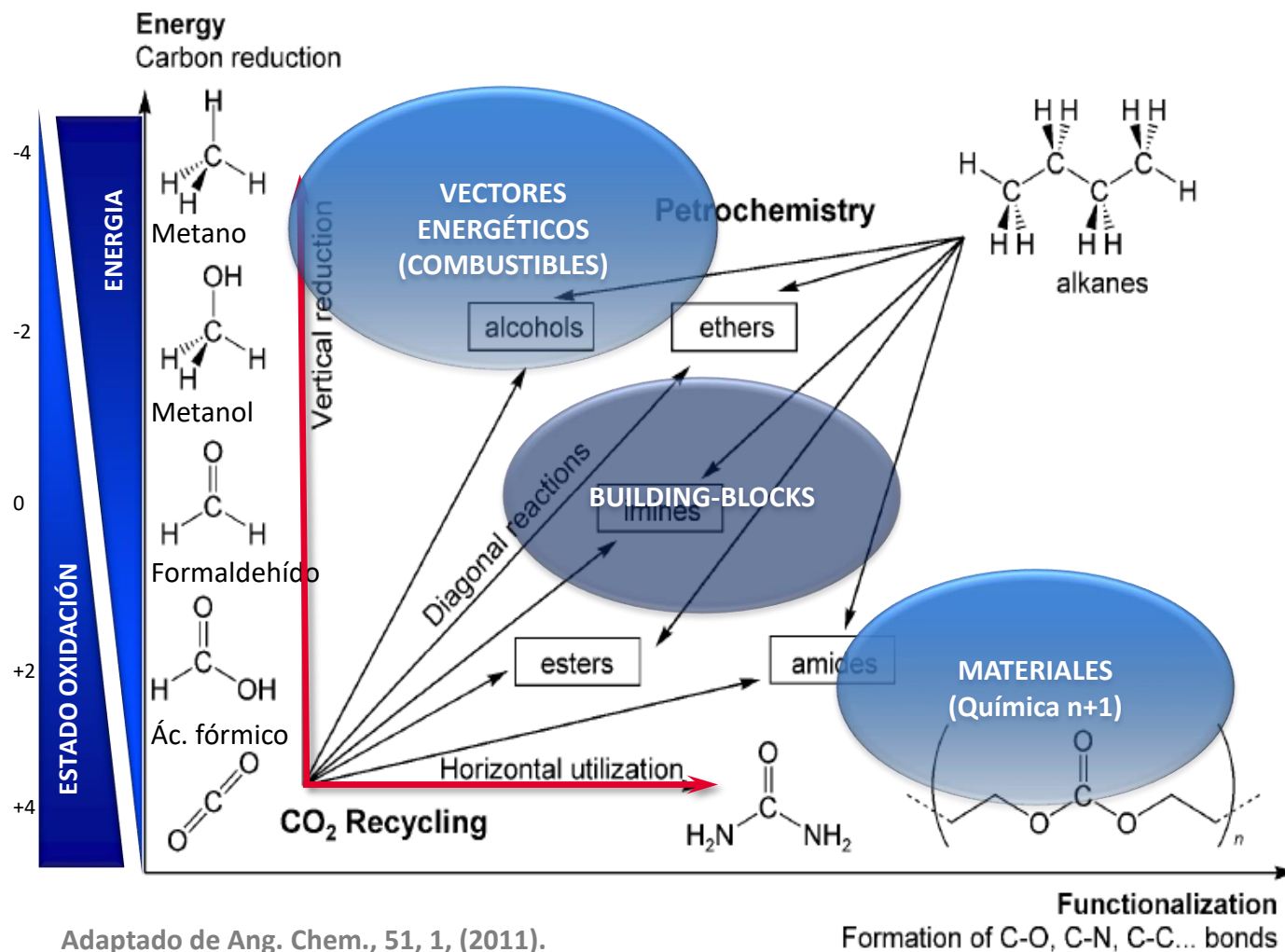
# 1. Procesos catalíticos

---



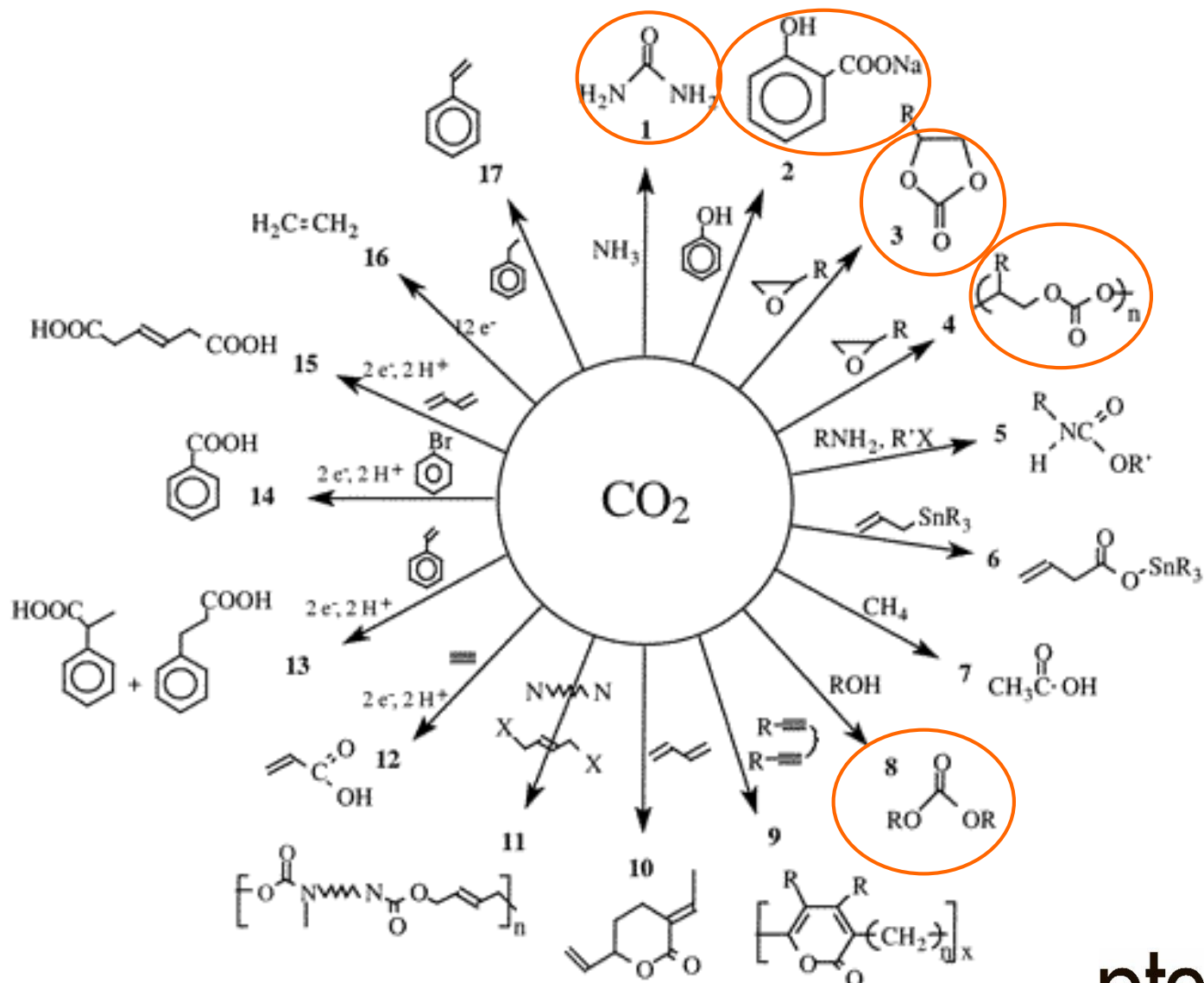
Tipo de proceso	Productos típicos
<b>Químico</b>	Carbonatos orgánicos, carbamatos, hidrocarburos, metanol, etanol, gas síntesis, metano, hidrocarburos, metanol, polímeros, etc.
<b>Foto(electro)catalítica</b>	CO, HCO <sub>2</sub> H, CH <sub>4</sub>
<b>Electroquímico</b>	CO, HCO <sub>2</sub> H, MeOH, metano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

# 1. Procesos catalíticos



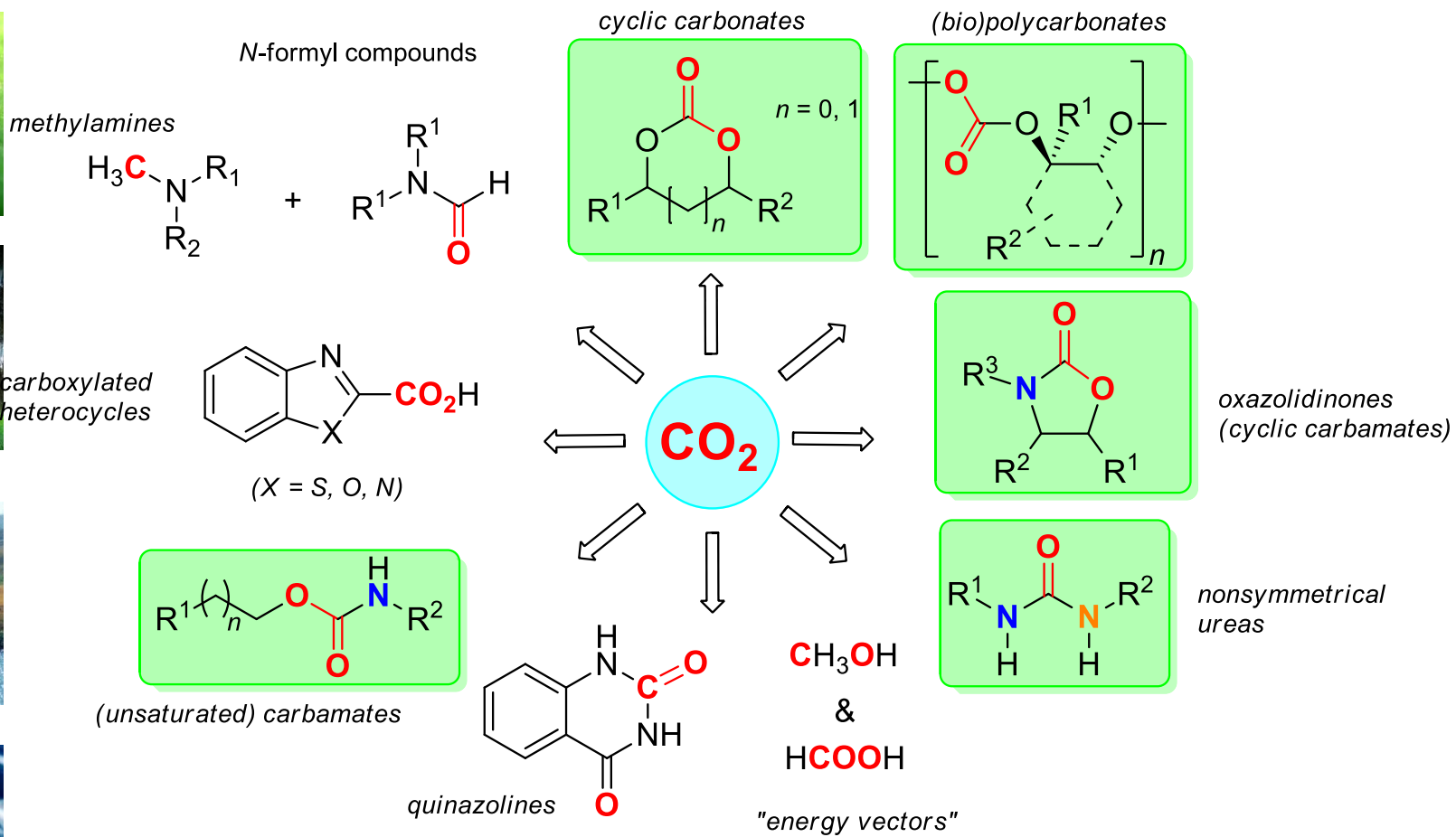
Adaptado de Ang. Chem., 51, 1, (2011).

## 2. Procesos catalíticos químicos



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

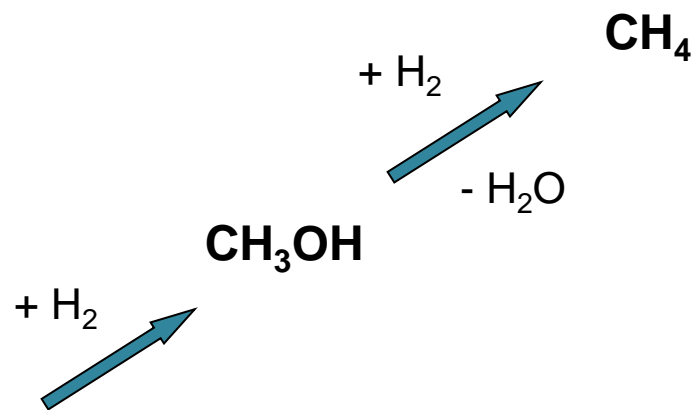
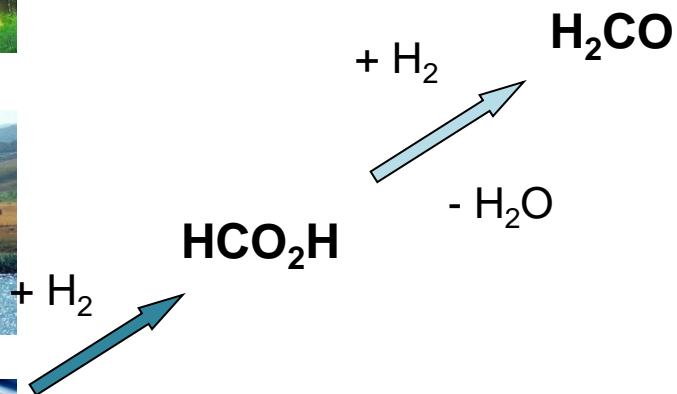
# 1. Procesos catalíticos



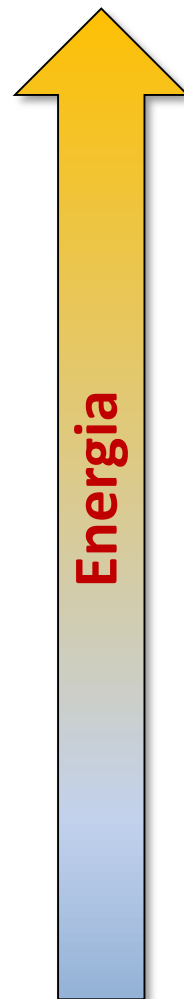
# 1. Procesos catalíticos



  
**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 CO<sub>2</sub>



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



### Procesos en desarrollo

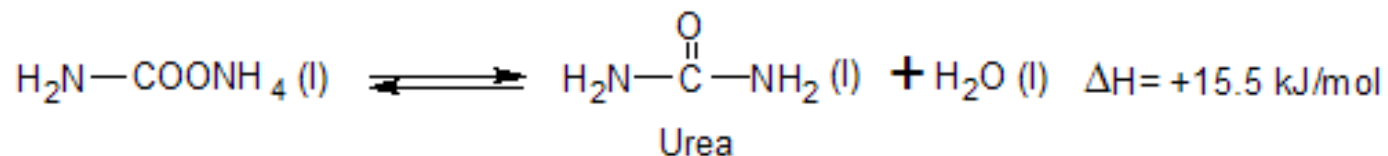
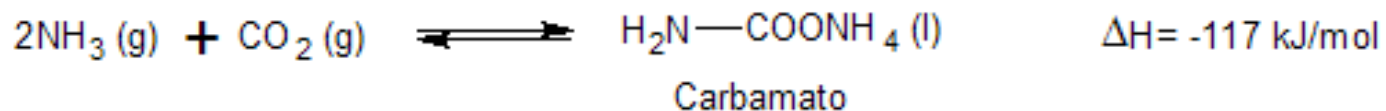
Varias reacciones orgánicas

Producción de carbonatos orgánicos



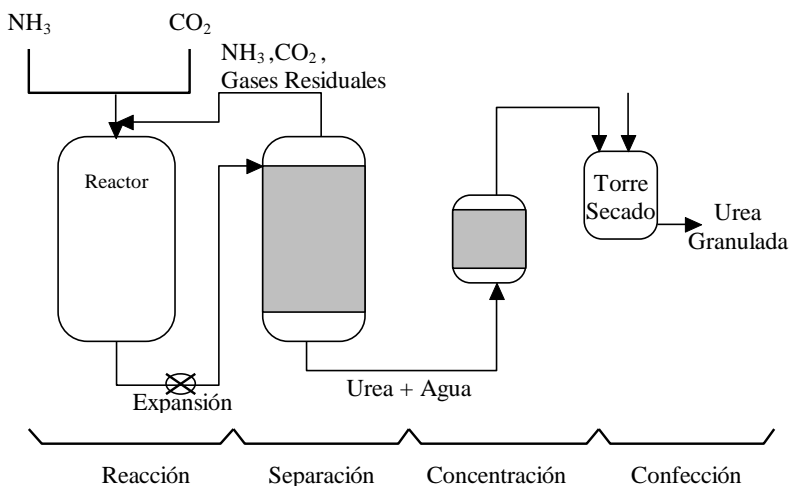
## 2. Procesos catalíticos químicos

### Proceso industrial: (I) Urea



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

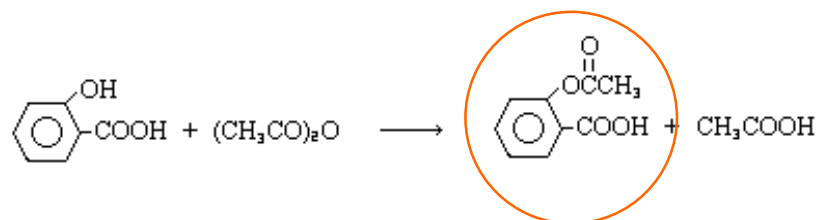
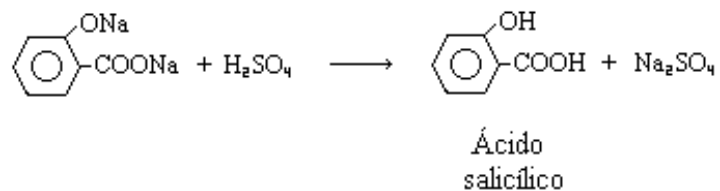
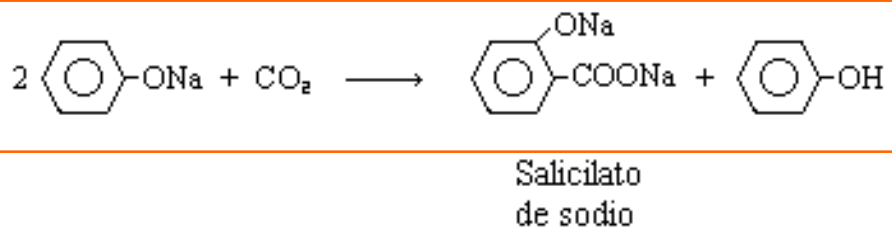
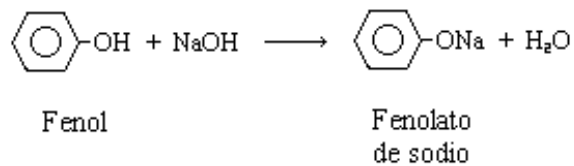
**En 2002: 110 millones de ton.**





## 2. Procesos catalíticos químicos

### Proceso industrial: (II) Ácido acetilsalicílico



### Reacción de Kolbe-Schmitt

125 °C, 100 bar

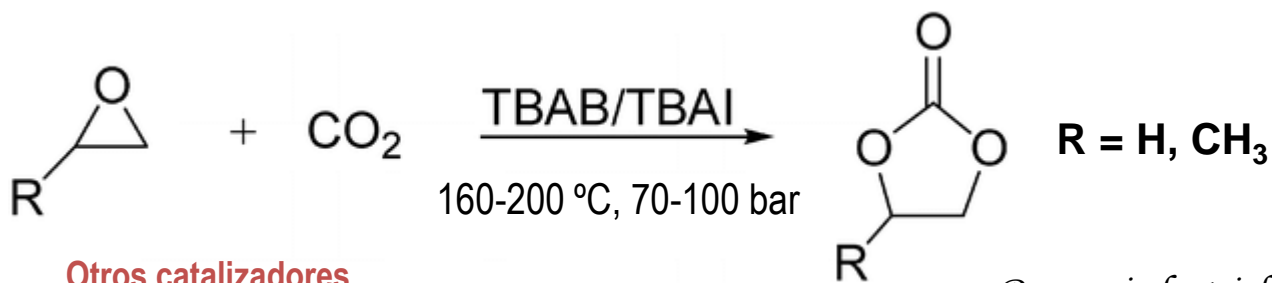
*Proceso industrializado desde 1869*



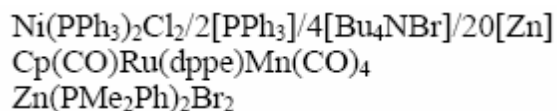
Aspirina en 1899

## 2. Procesos catalíticos químicos

### Proceso industrial: (III) Carbonatos cíclicos y policarbonatos

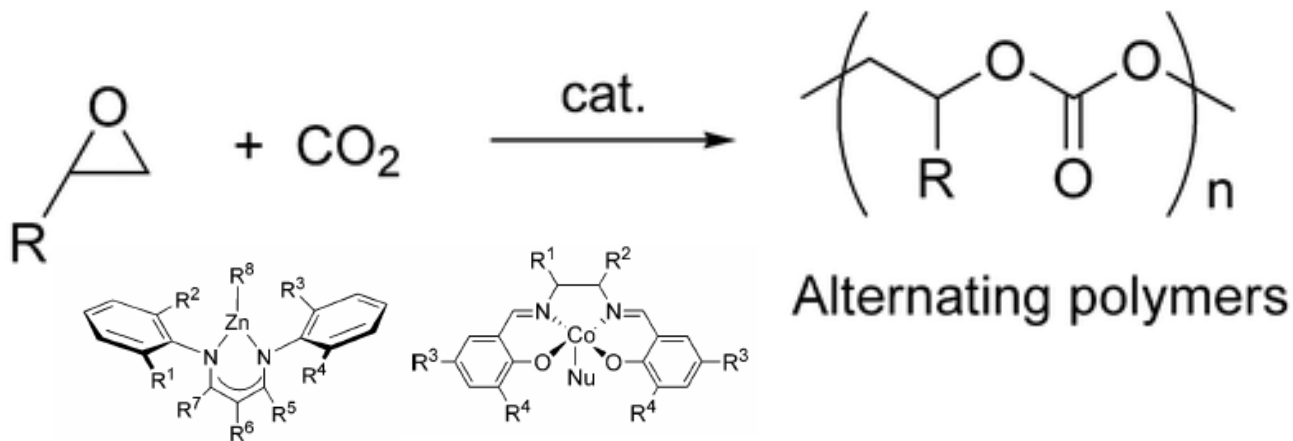


#### Otros catalizadores



*Proceso industrializado desde 1953*

*Chemische Werke Hüls*

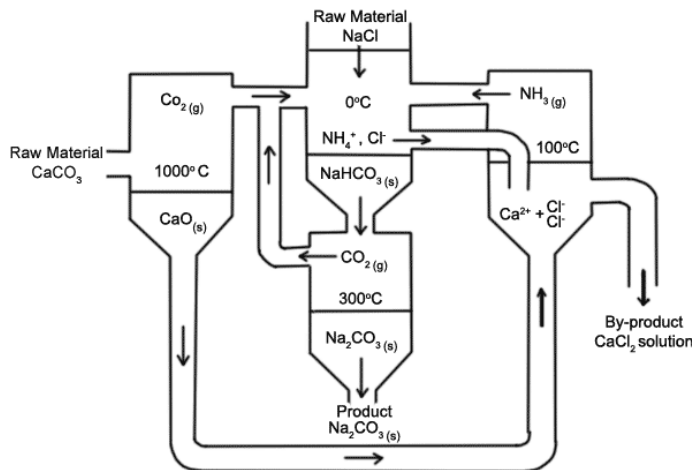
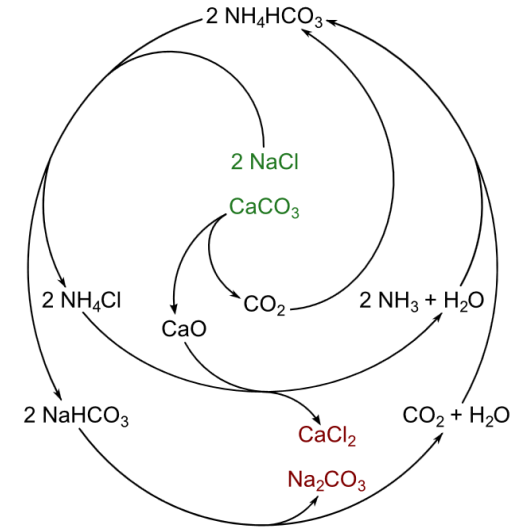
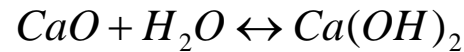
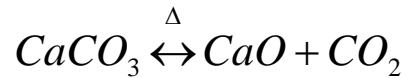
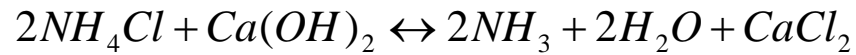
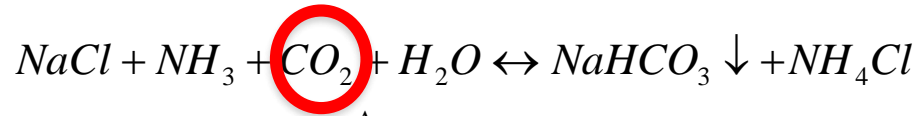


*T. Sakakura y col. Chem. Rev. 2007, 107, 2365-2387*

## 2. Procesos catalíticos químicos

### Proceso industrial: (IV) Carbonatos y bicarbonatos inorgánicos

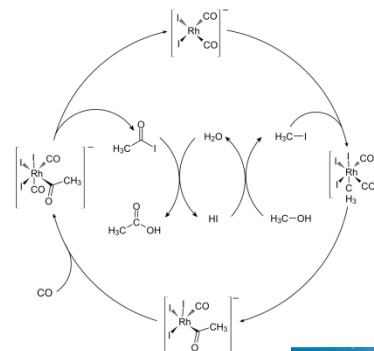
- Proceso Solvay



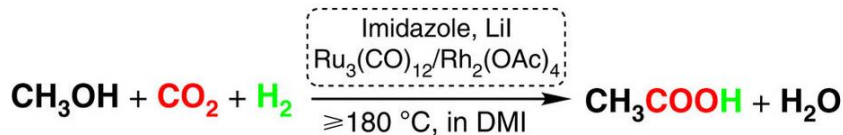
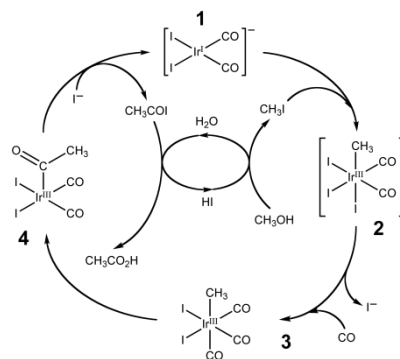
## 2. Procesos catalíticos químicos

- Ácido acético

### Proceso Monsanto

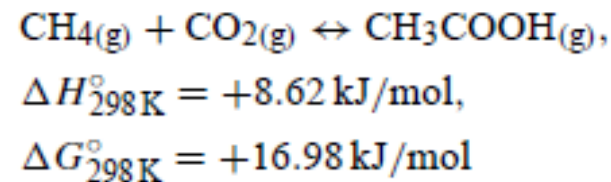


### Proceso Cativa



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

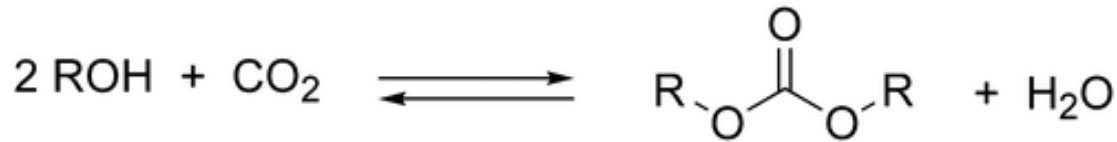
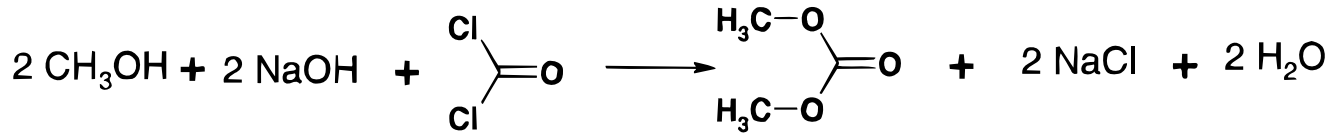
$$\Delta G_{298K}^\circ = -66.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



## 2. Procesos catalíticos químicos

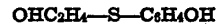
### Proceso industrial: (IV) Carbonatos y bicarbonatos inorgánicos

- Alcoholisis de fosgeno



small whole number.

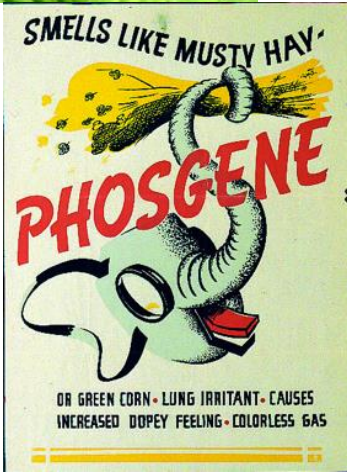
In the practice of the invention an hydroxy compound is reacted with a polyhaloformate. The polyhaloformates of the following hydroxy compounds are suitable for the reaction: glycols, glycerols, polyglycols or polyglycerols, such as the alkylene glycols, for example, ethylene glycol, trimethylene glycol, 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,  $\alpha$ -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-

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.

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, 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, 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 effective.

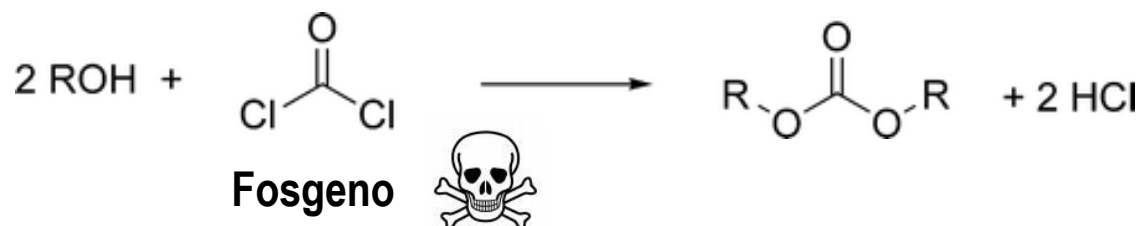


## 2. Procesos catalíticos químicos

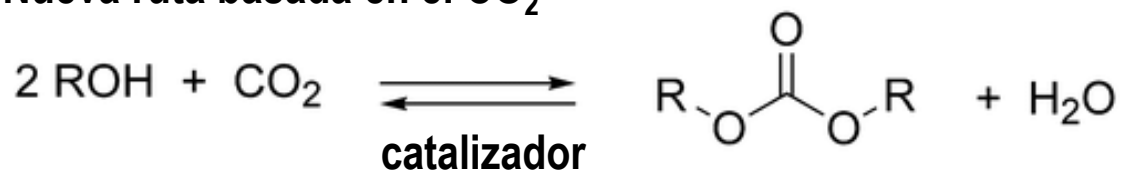
### Proceso industrial: (IV) Carbonatos y bicarbonatos inorgánicos

- Síntesis de dimetilcarbonato

Ruta convencional



Nueva ruta basada en el CO<sub>2</sub>



ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

Cu-Ni/ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>

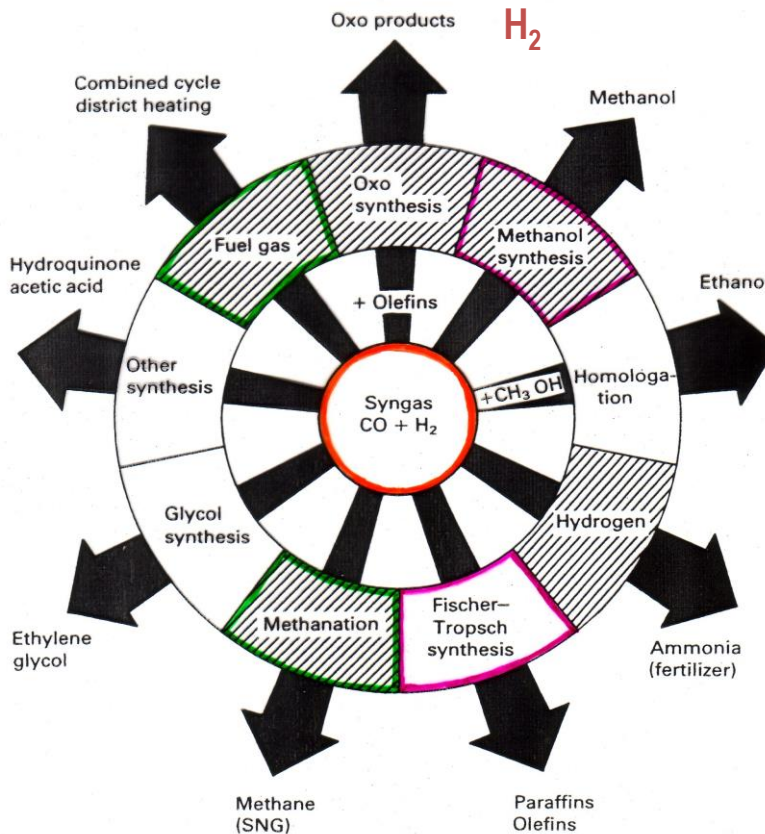
Bu<sub>2</sub>Sn(OMe)<sub>2</sub>

Eliminación de agua

Presión de CO<sub>2</sub>

# 3. Procesos termocatalíticos

## Proceso industrial: Hidrogenación catalítica de CO<sub>2</sub>



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



### 3. Procesos termocatalíticos

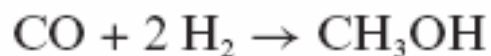
---

Proceso industrial: Hidrogenación catalítica de CO<sub>2</sub>



Metanol

El CO<sub>2</sub> se emplea como aditivo en la síntesis industrial de metanol a partir de CO



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



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



CO<sub>2</sub>: hasta un 30 % del C total

Catalizador: Cu-ZnO

T = 250-300 °C

P = 5-10 MPa

*Producto a gran escala*





# Conversión de CO<sub>2</sub>: Vectores energéticos

---



## Hidrogenación catalítica del CO<sub>2</sub>

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 CO<sub>2</sub> sin contaminantes
- ❖ H<sub>2</sub> barato

# Conversión de CO<sub>2</sub>: Vectores energéticos

## Hidrogenación de CO<sub>2</sub> a metanol

### CO<sub>2</sub> 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

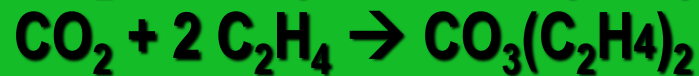
Eficiencia de proceso más elevada

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 CO<sub>2</sub>: Vectores energéticos

## Formación de dimetil- y etil-carbonatos



- ILs como catalizadores mucho más efectivos que los sistemas convencionales



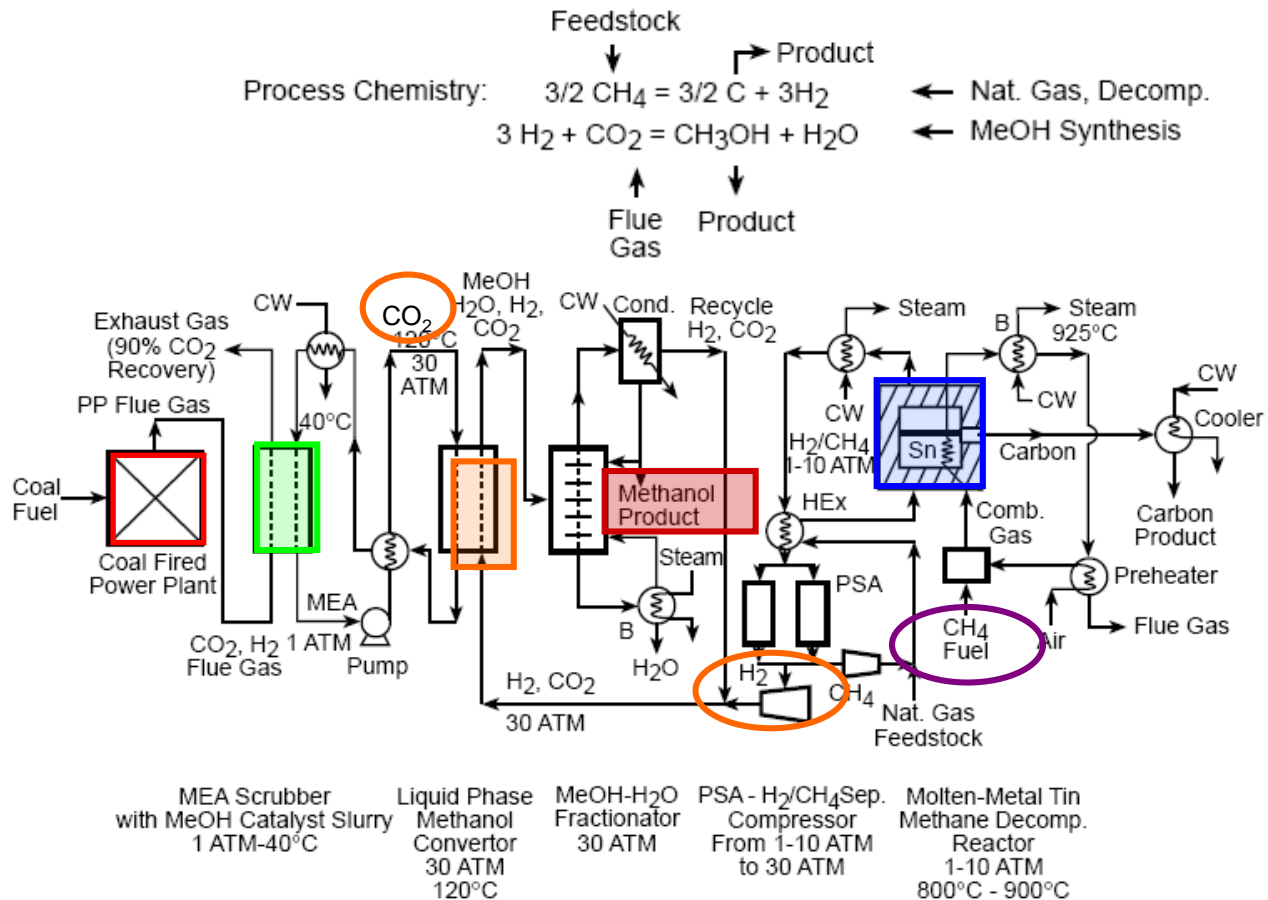
Utilizando un sistema circulante KIST construyó una planta piloto de 30 kg/día de DMC

# 3. Procesos termocatalíticos

## Proceso industrial: Hidrogenación catalítica de CO<sub>2</sub>

### Metanol: Proceso CARNOL

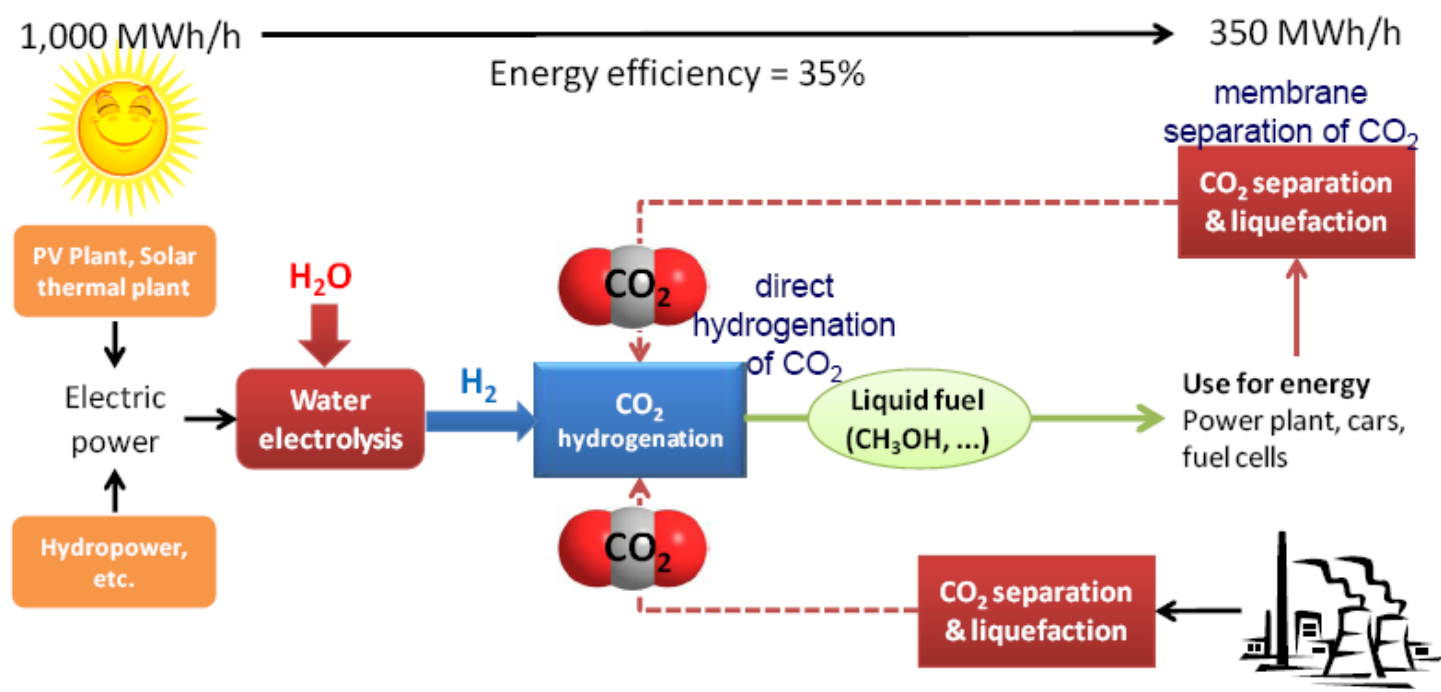
\*Procesos en desarrollo



### 3. Procesos termocatalíticos

#### Proceso industrial: Hidrogenación catalítica de CO<sub>2</sub>

#### Hidrocarburos



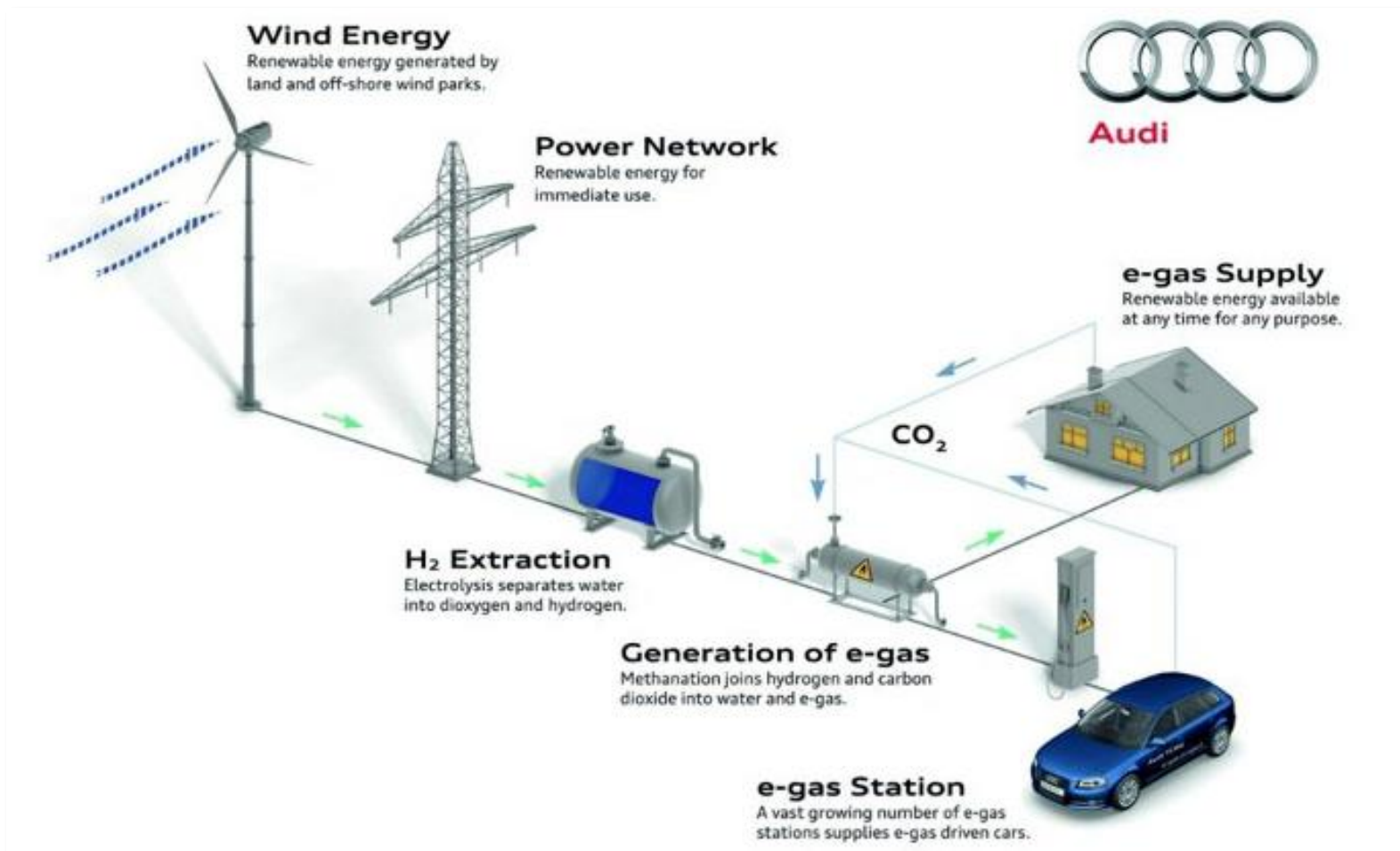
Propuesta del proyecto de colaboración NIRE/RITE (Japón) para la hidrogenación catalítica del CO<sub>2</sub> empleando energías renovables

M. Saito, y col. Appl. Orgnaometal. Chem. 14, 763-772 (2000)

### 3. Procesos termocatalíticos

Proceso industrial: Hidrogenación catalítica de CO<sub>2</sub>

Hidrocarburos: Proyecto e-gas Audi

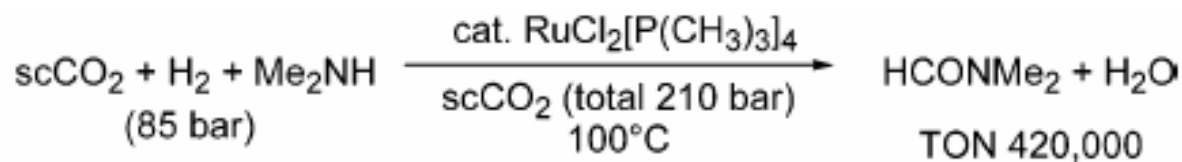
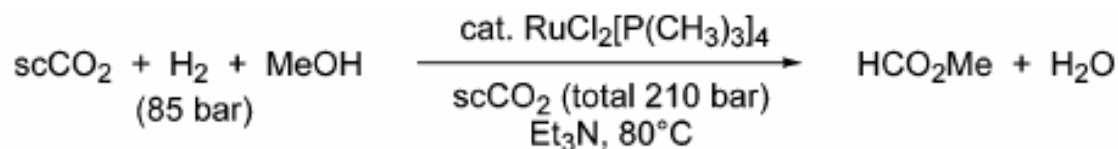
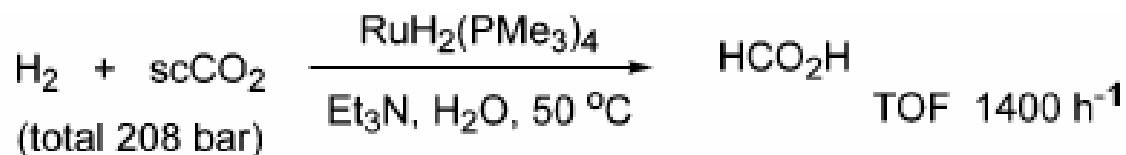
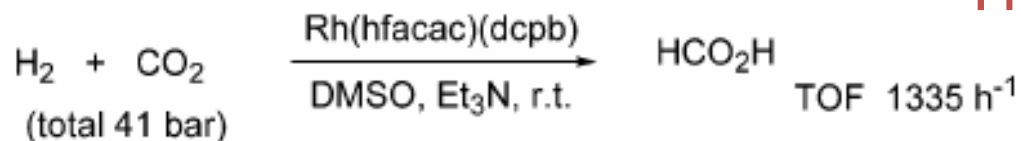


### 3. Procesos termocatalíticos

Proceso industrial: Hidrogenación catalítica de CO<sub>2</sub>

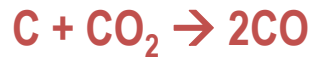
Otras reacciones de hidrogenación. Catálisis homogénea

**\*Procesos en desarrollo**



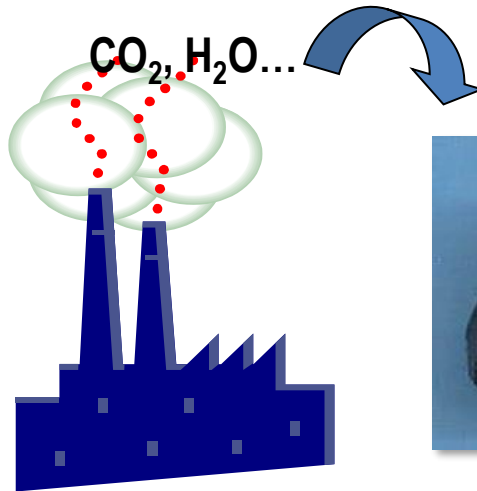
### 3. Procesos termocatalíticos

#### Gasificación de carbón: Activación de carbones



Producción de combustibles

**\*Producto a gran escala**



**CARBÓN ACTIVADO**



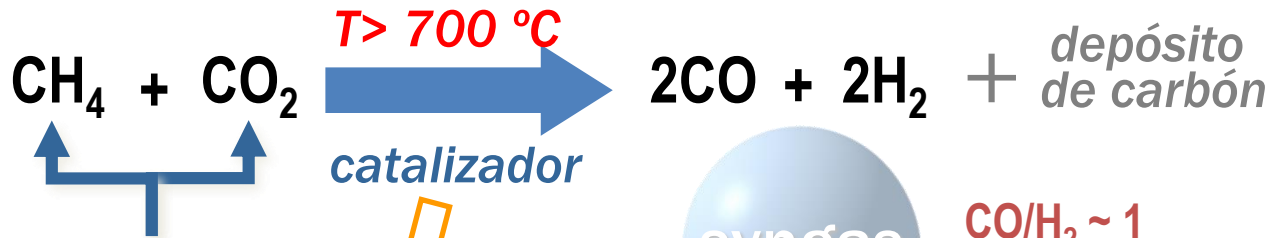


### 3. Procesos termocatalíticos

#### Reformado

Productos obtenidos industrialmente

#### Reformado seco de metano



CO/H<sub>2</sub> ~ 1

Apropiada para síntesis Fischer-Tropsch

Fuentes de gas natural ricas en CO<sub>2</sub>  
Biogas

Ni, Co  
Pt, Rh

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>,...

+ promotores (K<sub>2</sub>O, CaO, SrO...)

Ni-Co-Al-Mg-O composite, Ni<sub>0.03</sub>Mg<sub>0.97</sub>O



# The sustainable Energy Era

**1.2 x 10<sup>5</sup> TW reaches the Earth**

**36,000 TW reaches continents**

**Energy used: 16 TW**

**Annual Energy Production:**

**4.6 x 10<sup>20</sup> J =**

**1 hr sunlight**



**The Sun**  
**Nuclear Reactor**  
**149 600 000 km**  
**From Earth**

**Global Oil Supply:**

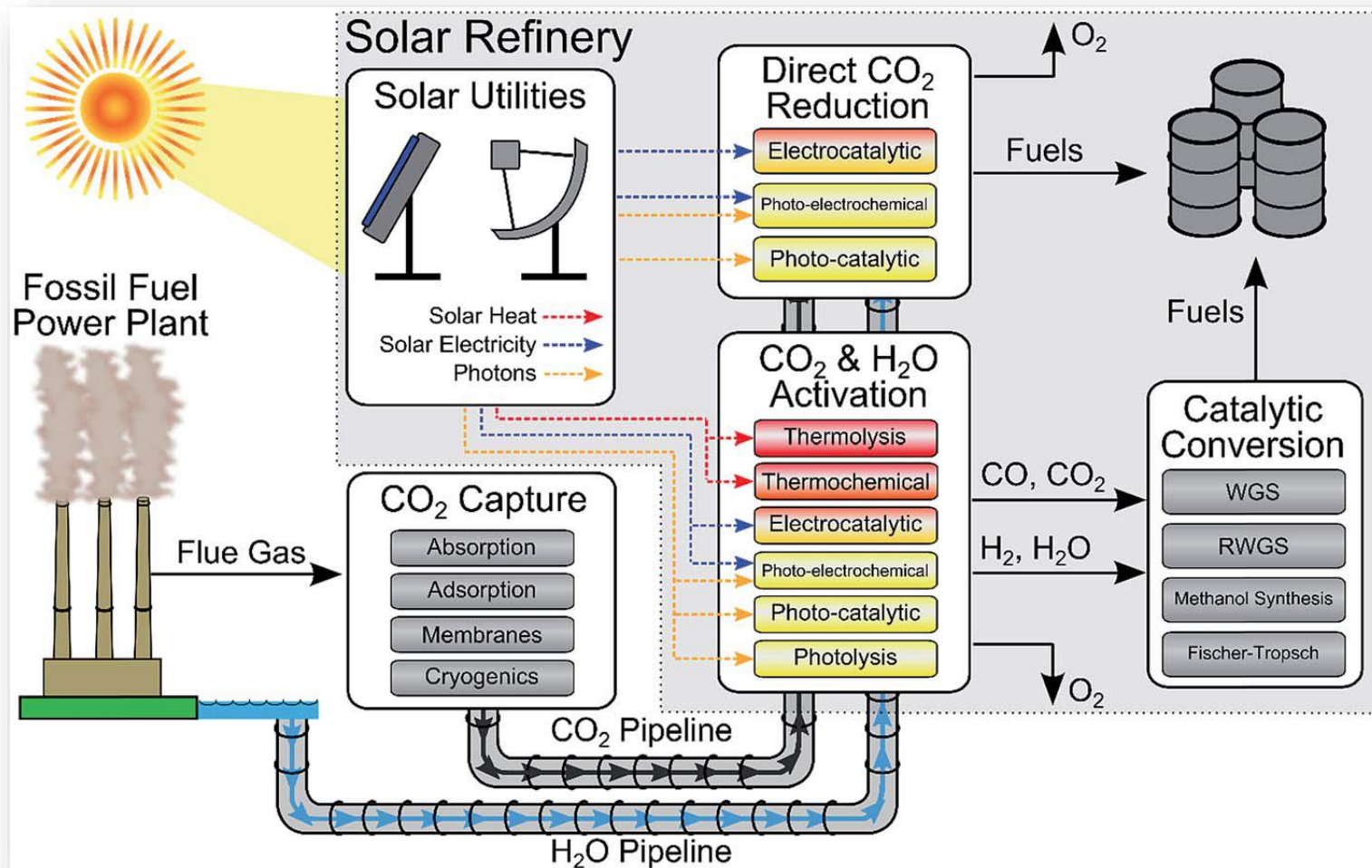
**3 billion (=Tera) barrels**

**1.7 x 10<sup>22</sup> J =**

**1.5 day of sunlight**

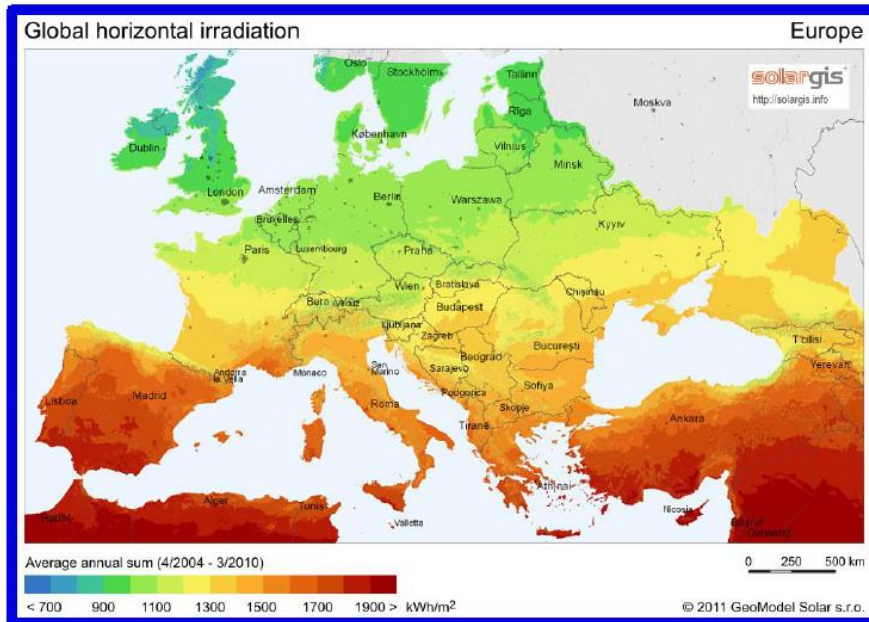
**Our Planet is Energy Rich!**

## 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  
 $5.5 \times 10^{15}$  kWh/year

EU primary energy consumption  
 $1.8 \times 10^{13}$  kWh/year\*

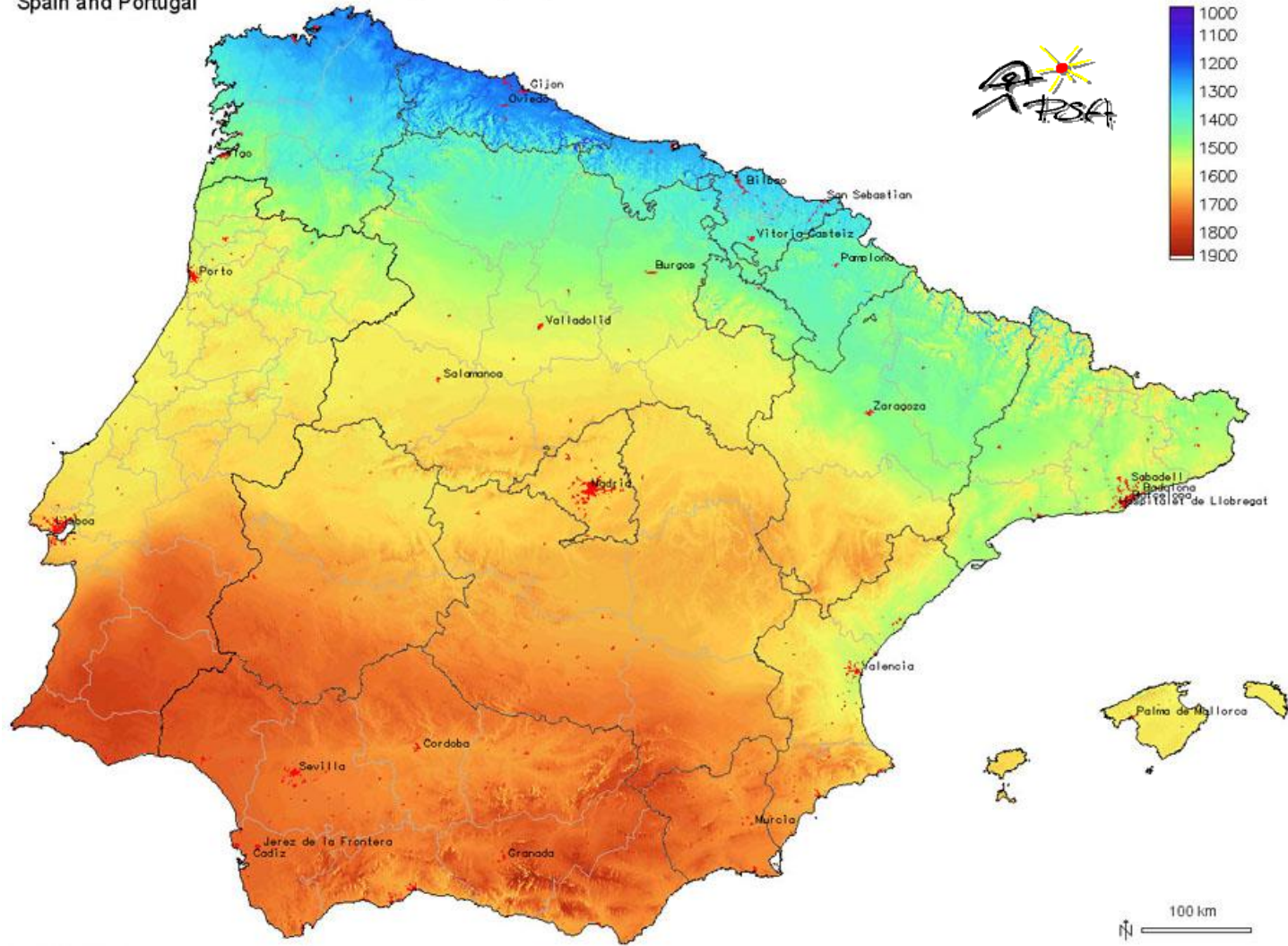


0.3% of the solar input

\*Eurostat, 2019

# SOLAR RESOURCES

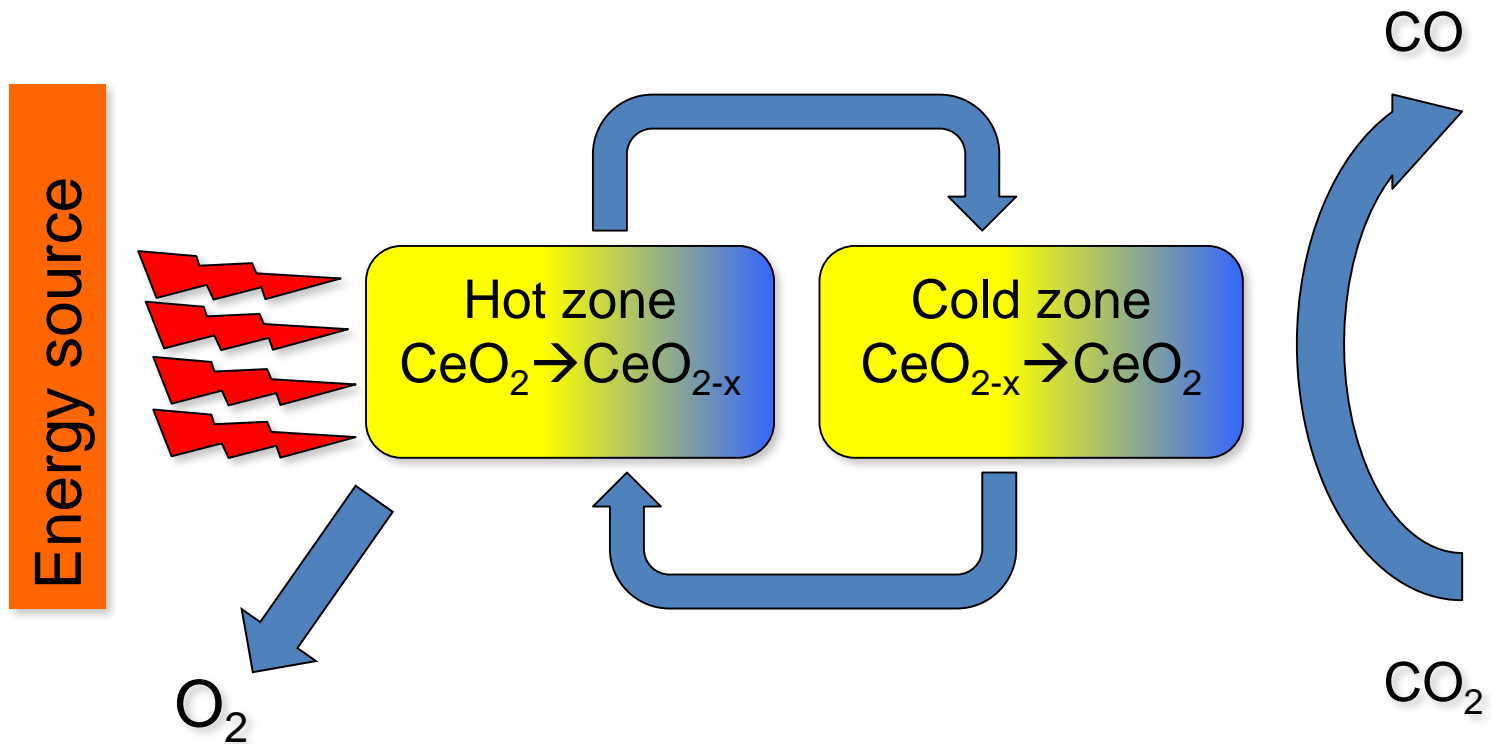
Yearly total of global horizontal irradiation [kWh/m<sup>2</sup>/year]  
Spain and Portugal



### 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**

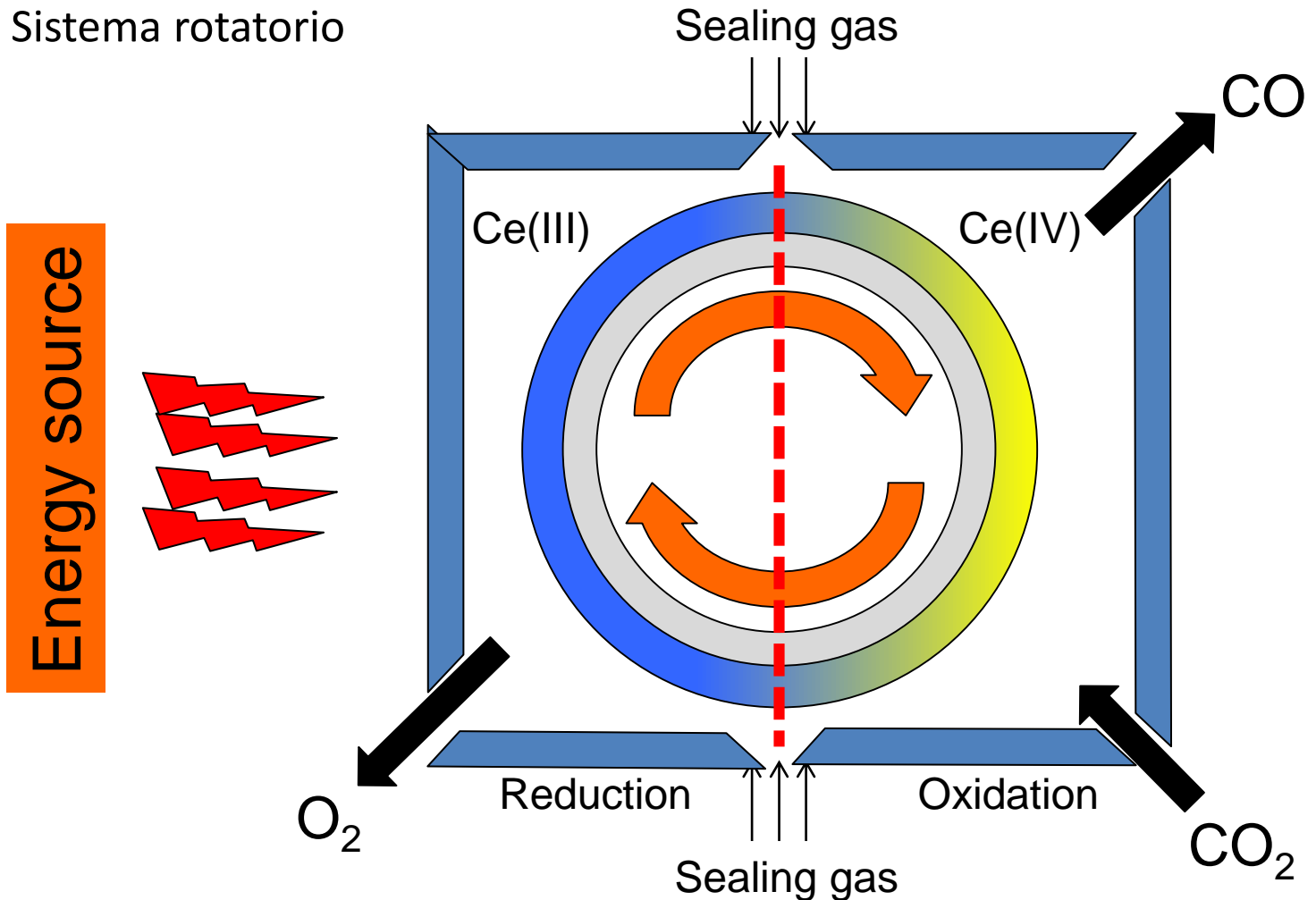


**Sistemas solares de concentración**

### 3. Procesos termocatalíticos

#### Proceso Redox cycling: Rotary reactor

Sistema rotatorio



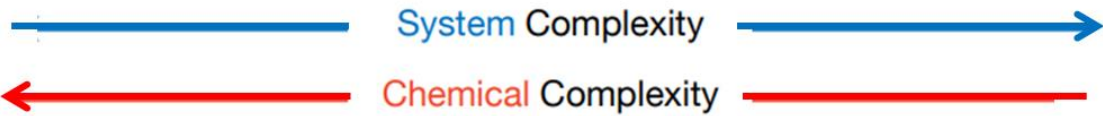
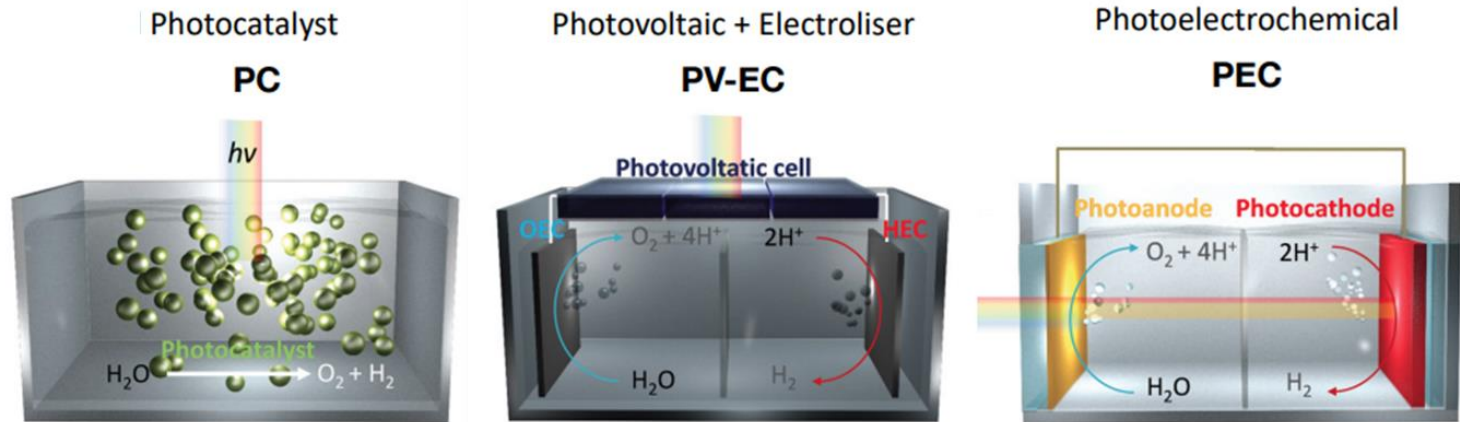
H. Kaneko et al. , *Energy & Fuels*, 2007, 21, 2287-2293.

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



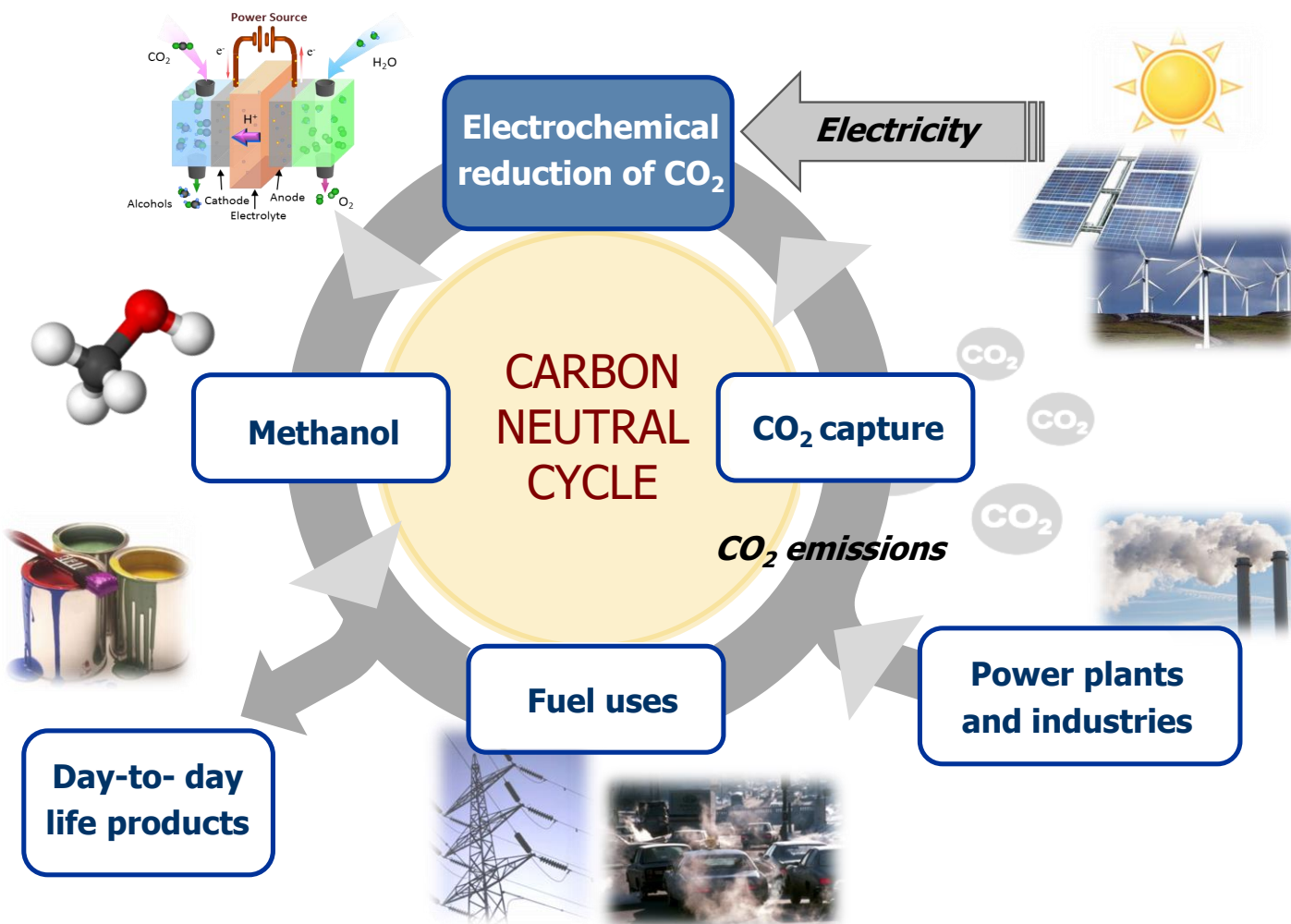
# Solar Fuels

## Photo(electro)chemical devices



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

# Conversión de CO<sub>2</sub>: Electroquímica



# Conversión de CO<sub>2</sub>: Electroquímica

## 2.1. Electroreducción directa de CO<sub>2</sub>

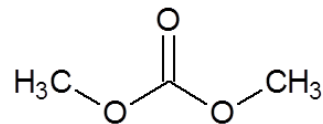
Para obtener hidrocarburos, combustibles, alcoholes...

## 2.2. Electrosíntesis usando CO<sub>2</sub> como reactivo

Encontrar nuevas rutas para sintetizar productos de alto valor añadido

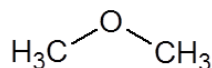
*Desired product*

- Dimethyl carbonate (DMC)

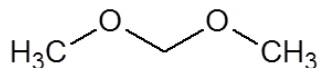


*By-products*

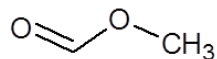
- Dimethyl ether (DME)



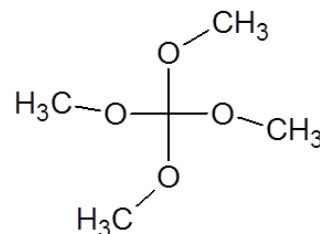
- Dimethoxymethane (DMM)



- Methyl formate (MF)



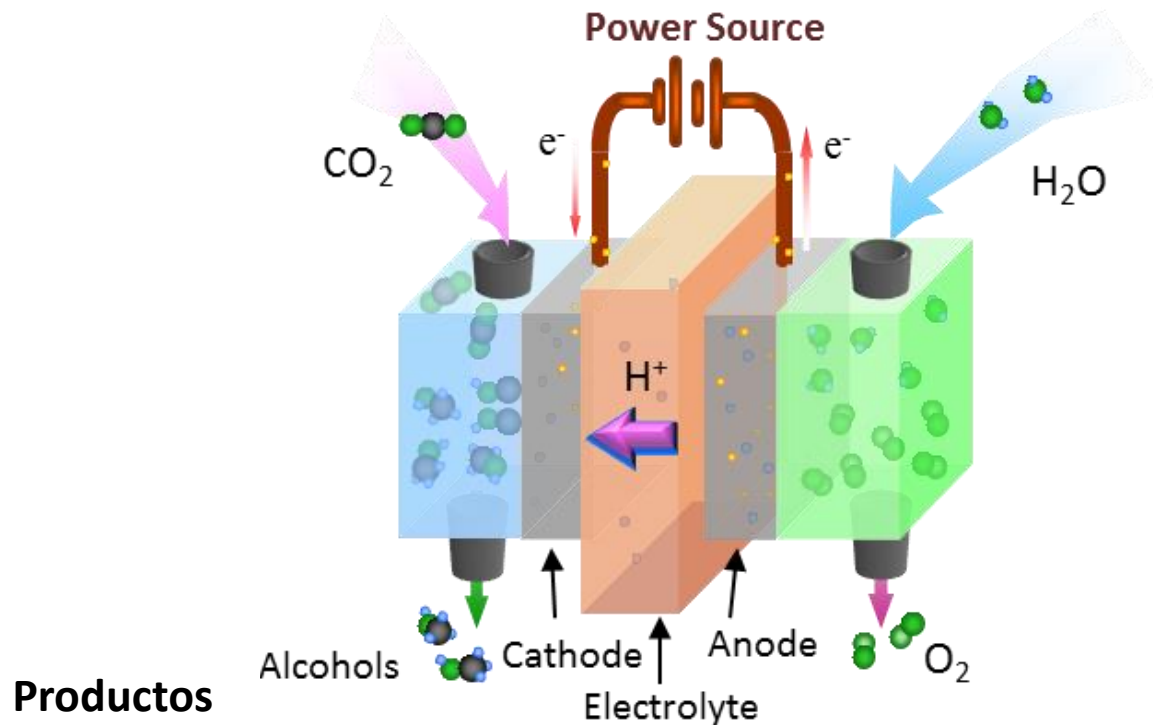
- Tetramethyl orthocarbonate (OC)



# 1. Conversión electroquímica

## Ideas generales

- La valorización electroquímica de  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$

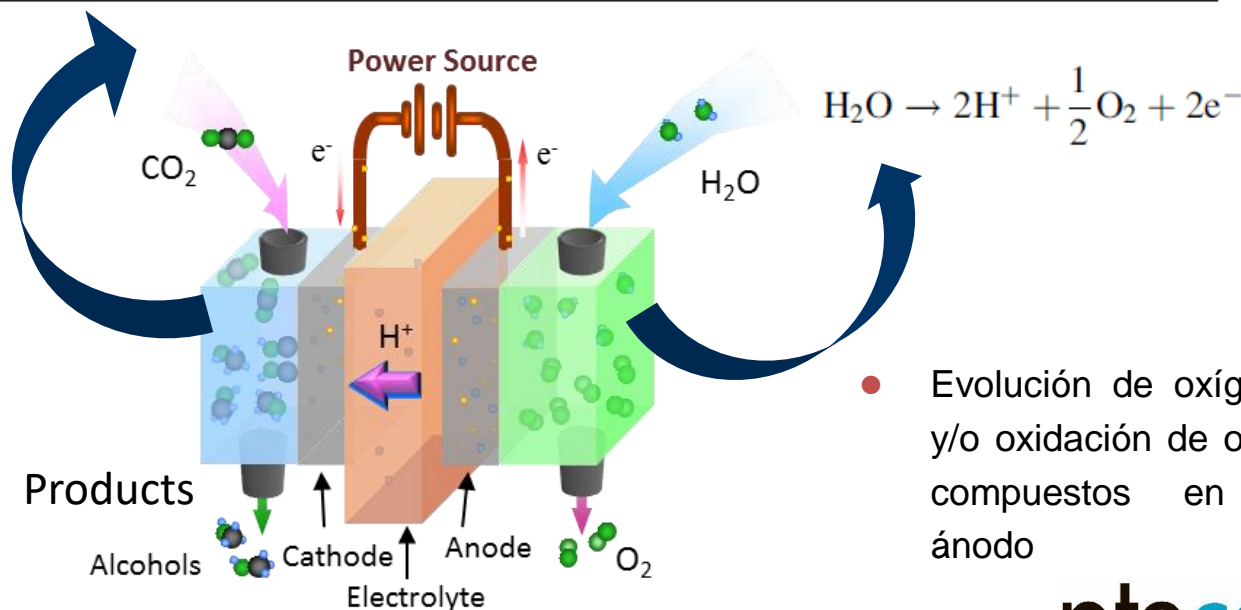


Fuente: [http://www.jst.go.jp/act-c/en/research\\_area/ongoing/umeda\\_en.html](http://www.jst.go.jp/act-c/en/research_area/ongoing/umeda_en.html)

# 1. Conversión electroquímica

## Ideas generales

No.	CO <sub>2</sub> 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

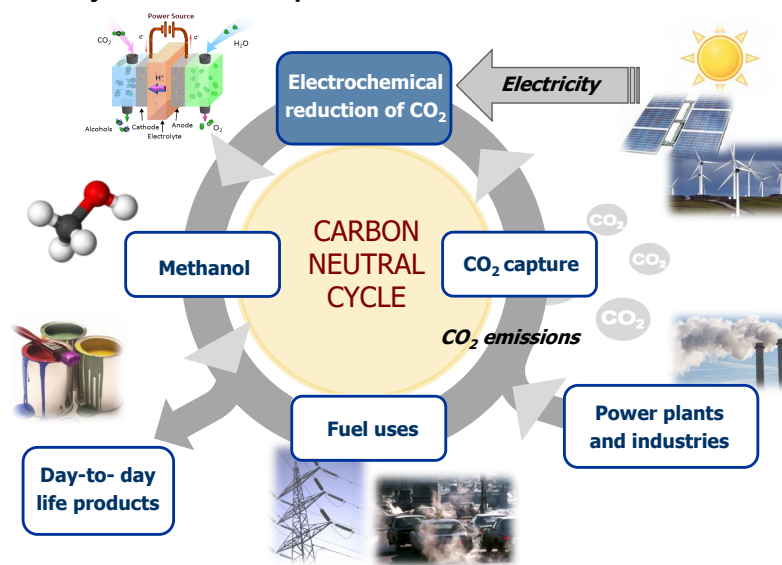


- Potenciales de eq. para reducción de CO<sub>2</sub> están en el mismo rango que la reacción de evolución de hidrógeno (HER)
- En realidad, la reducción de CO<sub>2</sub> no ocurre hasta que se aplica un potencial mucho más negativo

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

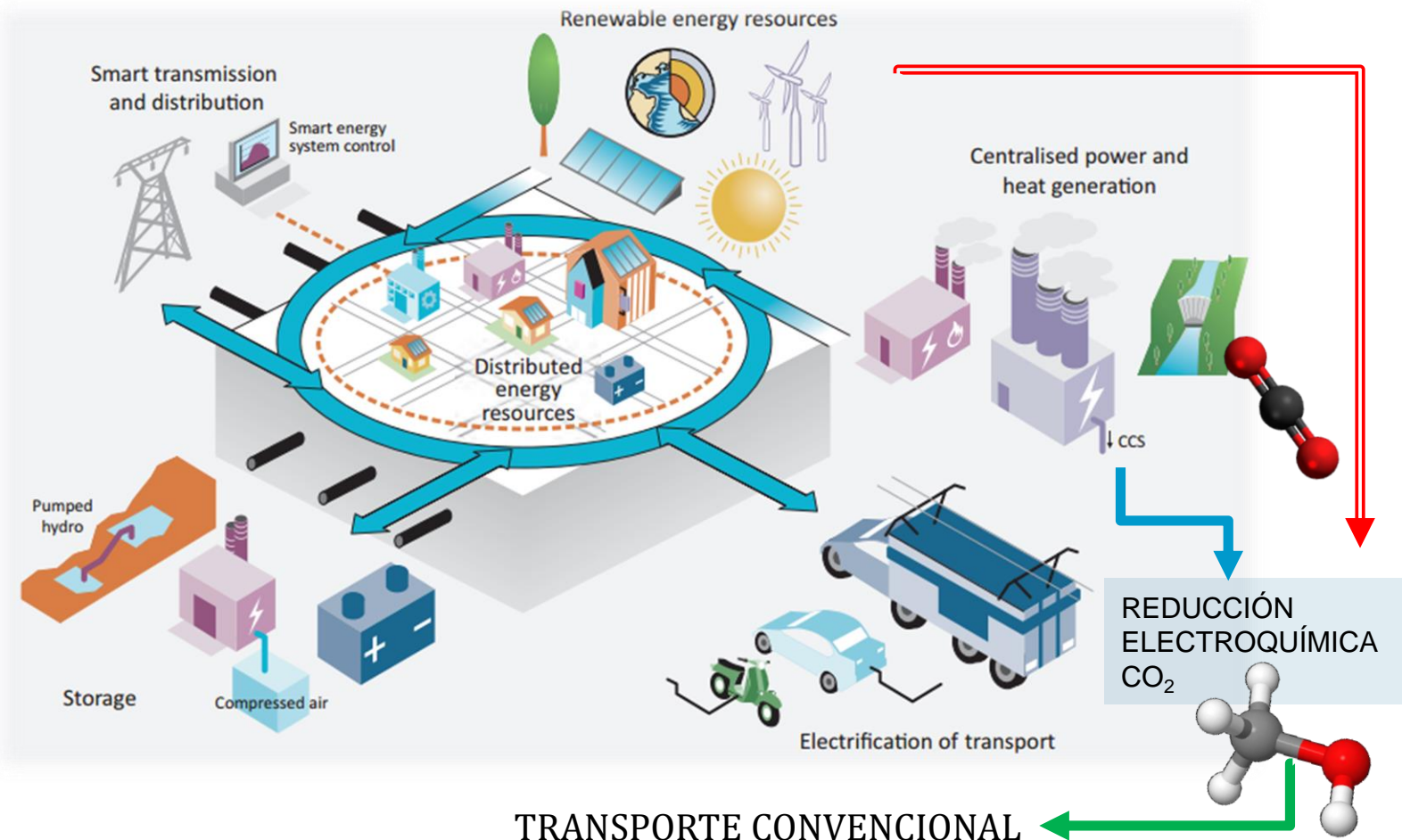
# 1. Conversión electroquímica

- Conversión electroquímica de  $\text{CO}_2$  → particularmente atractiva
  - Gran ventaja → condiciones de operación: la conversión electroquímica de  $\text{CO}_2$  puede realizarse a temperatura y presión ambiente.
  - Requisito clave → electricidad usada para convertir el  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$



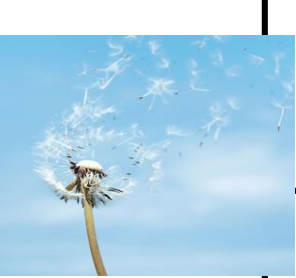
# 1. Conversión electroquímica

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



TRANSPORTE CONVENCIONAL

Fuente: [iea.org](http://iea.org)



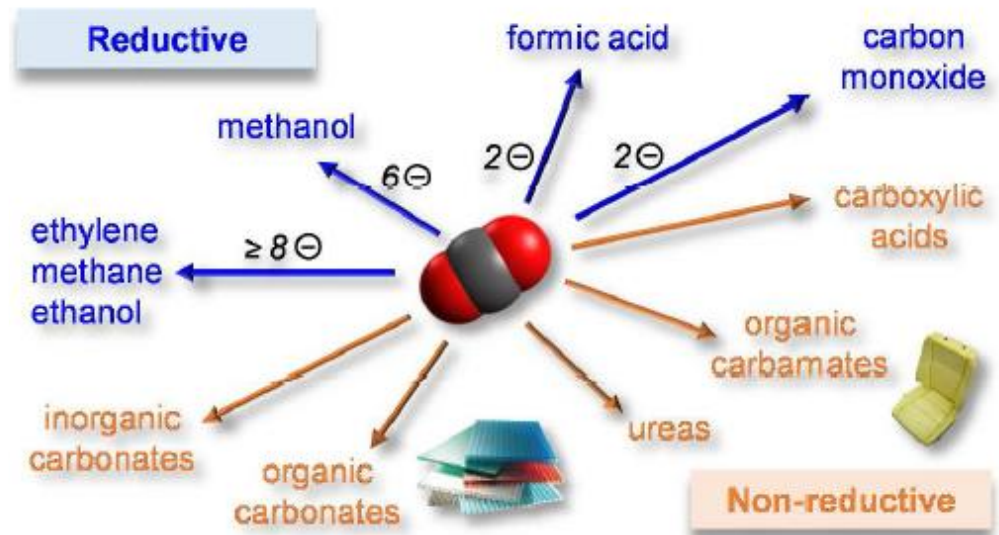
# 1. Conversión electroquímica

- Dos vías electroquímicas genéricas para utilizar CO<sub>2</sub>:



## Reducción electroquímica directa de CO<sub>2</sub>

Para obtener hidrocarburos, alcoholes, combustibles...



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



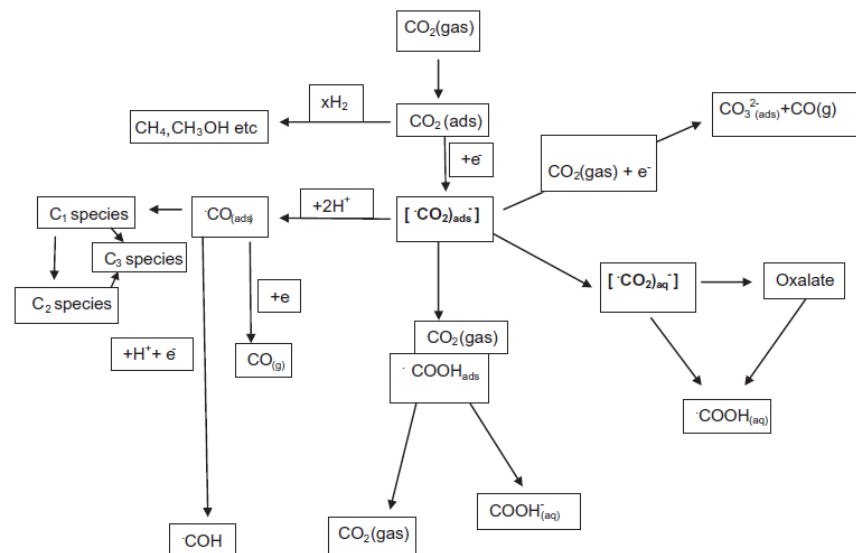
## Electrosíntesis usando CO<sub>2</sub> como reactivo

Para encontrar nuevas rutas de síntesis de compuestos con valor añadido (p.e. ácidos carboxílicos, carbonatos orgánicos...) que implican el uso de CO<sub>2</sub> como uno de los reactivos



# 1. Conversión electroquímica

- Investigación en la reducción electroquímica heterogénea directa de  $\text{CO}_2$  ha demostrado que se pueden obtener diferentes productos.

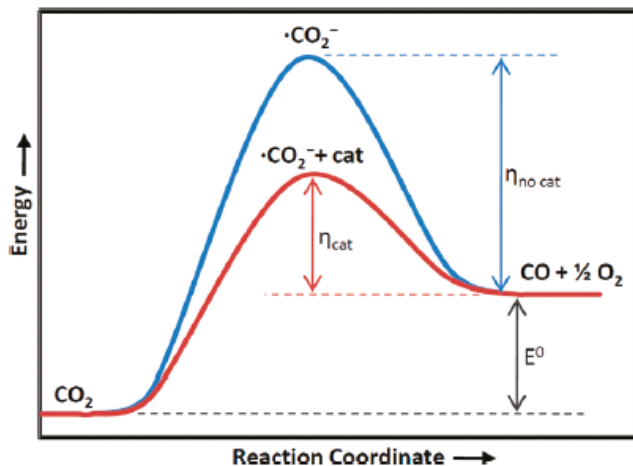


Fuente *New and Future Developments in Catalysis. Activation of Carbon Dioxide. Chapter 10 - Electro-Catalytic Reduction of Carbon Dioxide (B. Viswanathan)*

- El rendimiento y el tipo de formas reducidas de  $\text{CO}_2$  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 $\text{CO}_2$ – Naturaleza del material de electrodo: electrocatalizadores

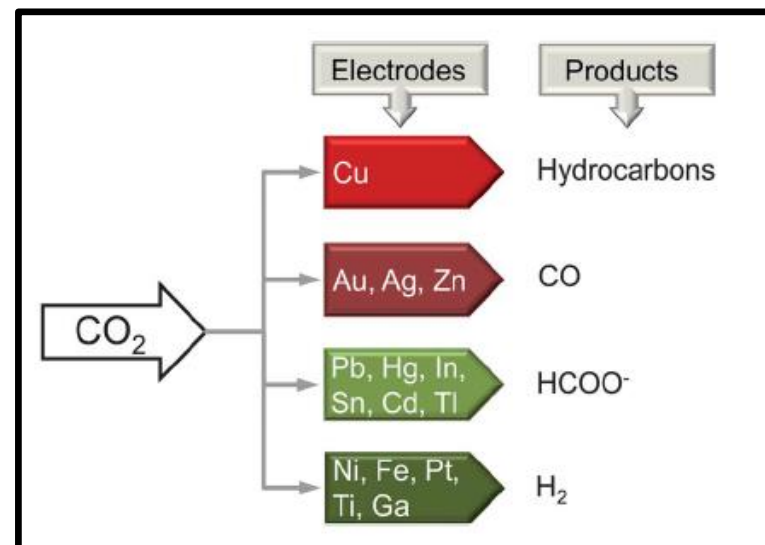


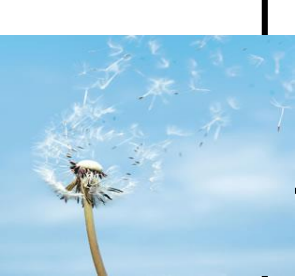
Fuente: D.T. Whipple, P.J.A. Kenis, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2010, 3451-8

- 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.

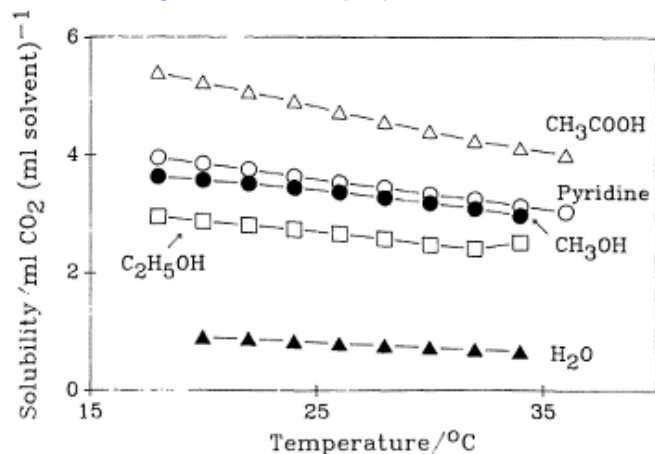
- Esquema de reacción cualitativo para conversión de  $\text{CO}_2$  → necesidad de catalizadores para reducir la energía de intermedios y mejorar la eficiencia de la conversión.



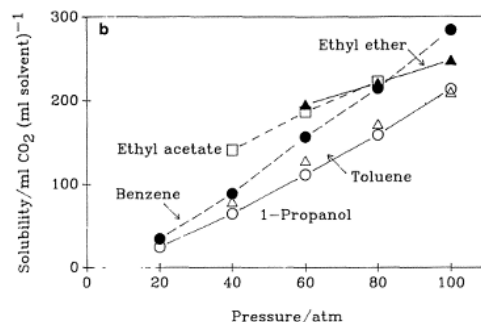
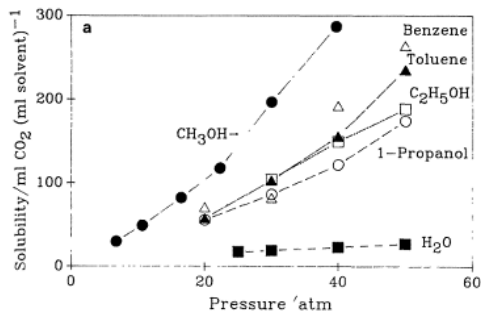


# 1. Conversión electroquímica

## Reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> – Condiciones de temperatura (T) y presión (P)

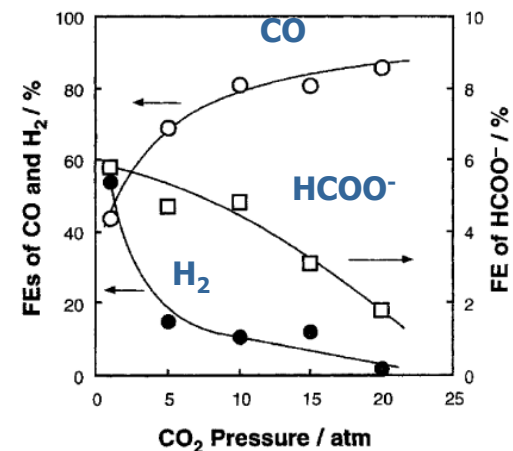


- Variación de la solubilidad de CO<sub>2</sub> con T para diversos disolventes usados en electroquímica



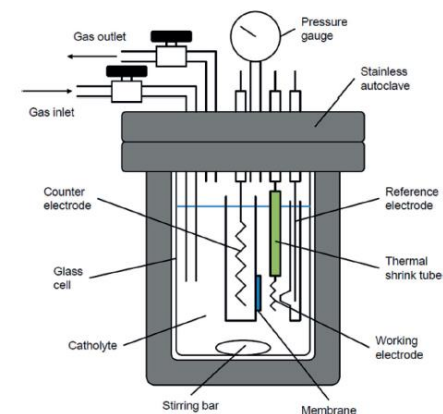
- Variación de la solubilidad de CO<sub>2</sub> con la presión para diversos disolventes a T=20 °C (a) y 60 °C (b)

**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 CO<sub>2</sub>

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



- Reactor a alta presión para electro-reducción de CO<sub>2</sub>



# 1. Conversión electroquímica

## Reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> – Medio de reacción: influencia del disolvente





- 
- 
- 
- 
- El disolvente tiene también una gran influencia en la electro-reducción de CO<sub>2</sub>:
  - **Medios acuosos:**
    - **Principales ventajas:** agua es barata, respetuosa con el medioambiente...
    - **Desventajas:** baja solubilidad del CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> (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 CO<sub>2</sub>

TABLE 2.4

Solubility of CO<sub>2</sub> in Various Solvents

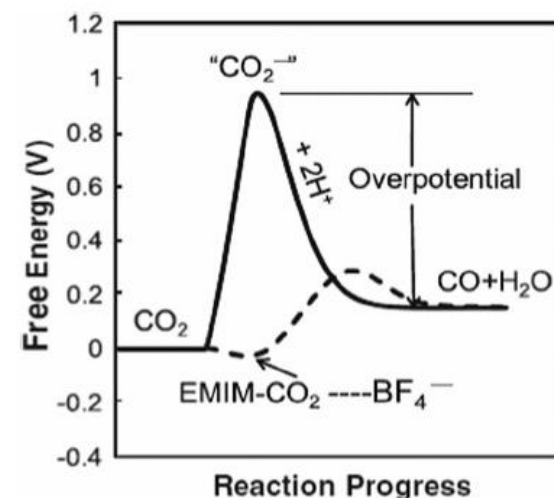
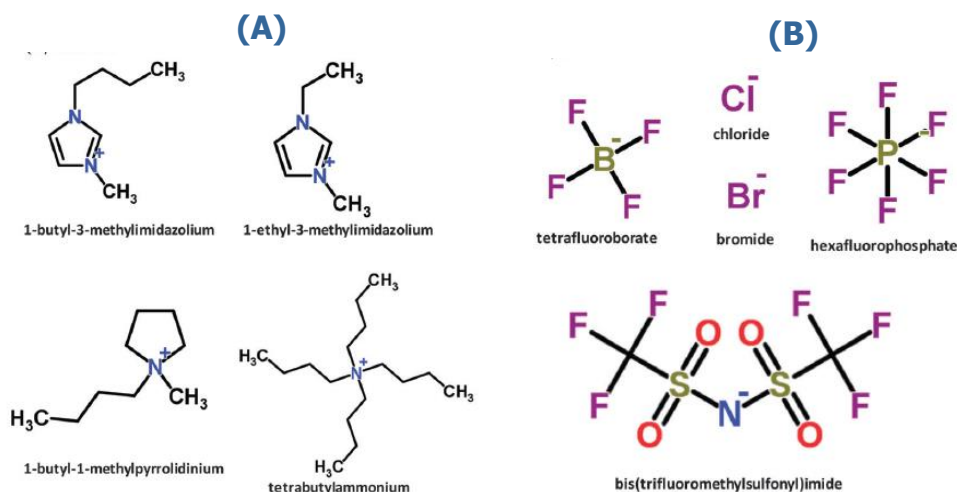
Solvent	CO <sub>2</sub> Concentration (M)
Water	0.033
Methanol	0.06
Dimethylsulfoxide (DMSO)	0.135
Propylene carbonate (PPC)	0.14
<i>N,N</i> -Dimethylformamide (DMF)	0.175
Tetrahydrofuran (THF)	0.211
Acetonitrile (AN)	0.28

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 CO<sub>2</sub> – Medio de reacción: influencia del disolvente

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



Estructuras de algunos cationes (A) y

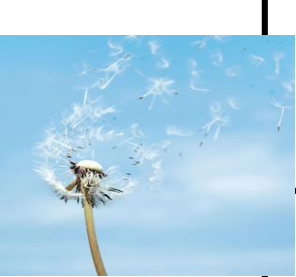
aniones (B) de los ILs comunes

Fuente: M. Alvarez-Guerra, J. Albo, E. Alvarez-Guerra, A. Irabien, *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8, 270-289

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

<sup>1</sup> 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.

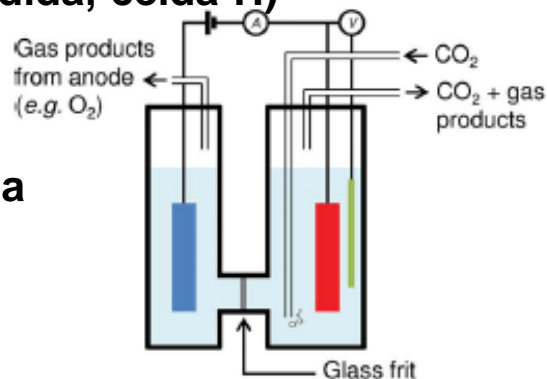
<sup>2</sup> J. Medina-Ramos, J. L. DiMeglio, J. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 8361-8367.



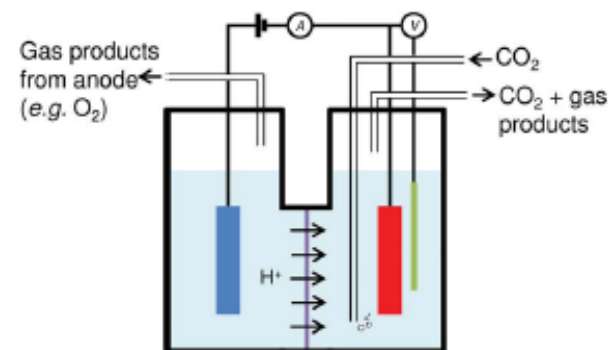
# 1. Conversión electroquímica

## Reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> – Configuración de celda electroquímica

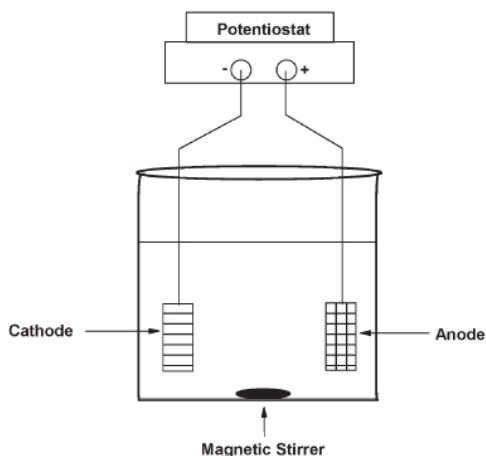
Celda de dos compartimentos (dividida, celda-H)



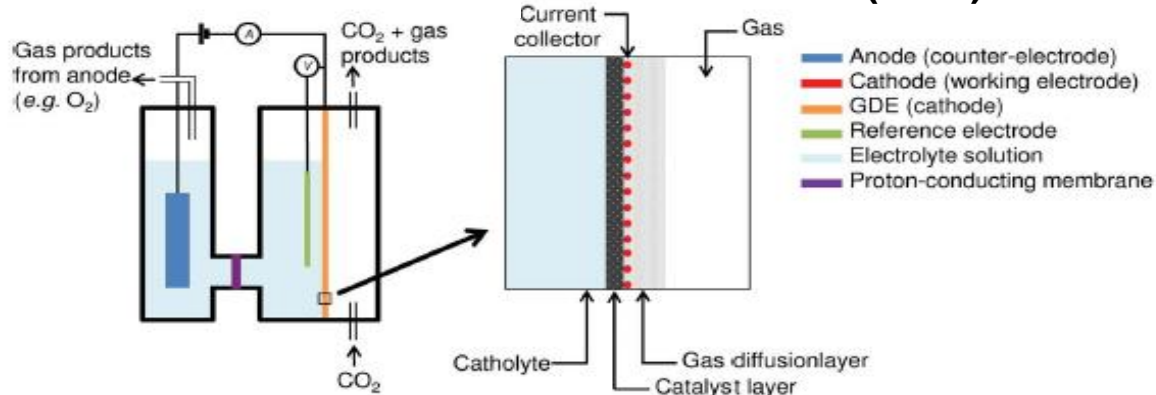
Celda con electrodos separados por membrana intercambiadora de H<sup>+</sup>



Típica celda no dividida



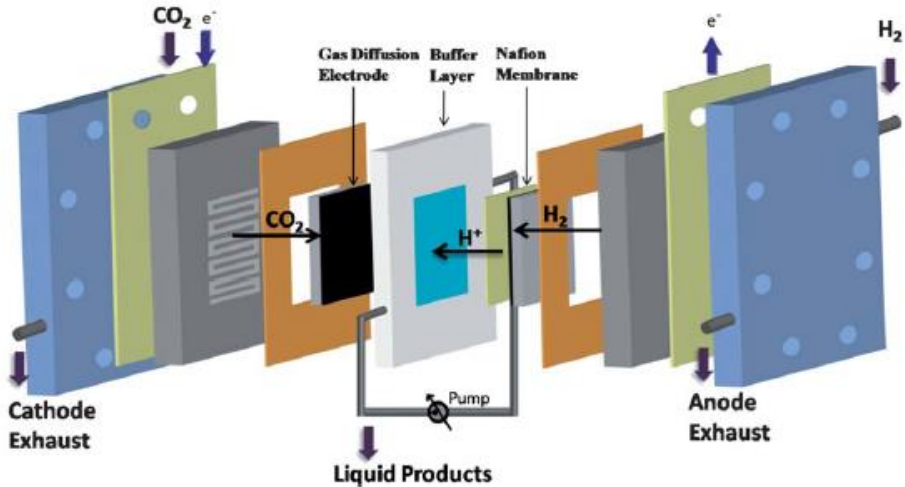
Celda con Electrodo de Difusión de Gas (GDE)



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

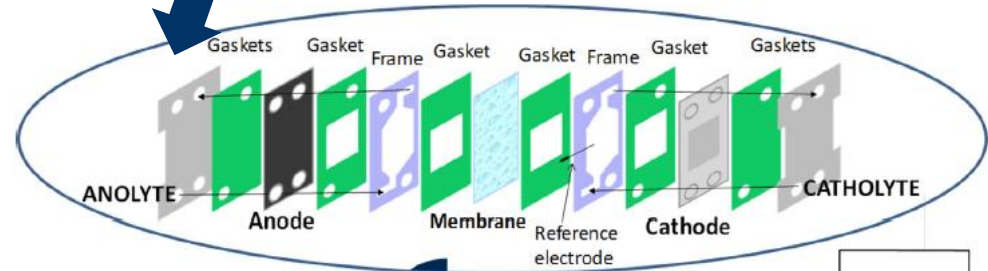


Ejemplo de celda electroquímica completa basada en una configuración PEMFC (“Proton Exchange Membrane Fuel Cell”) incluyendo “capa buffer”

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

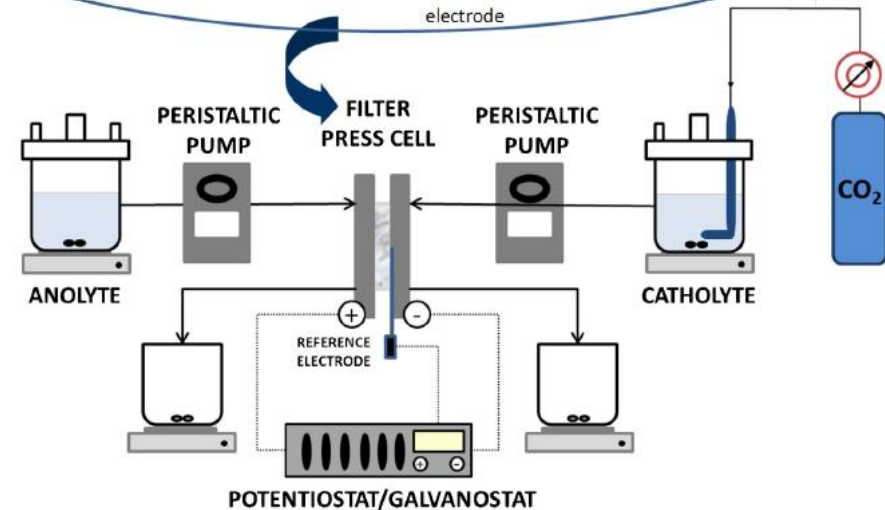
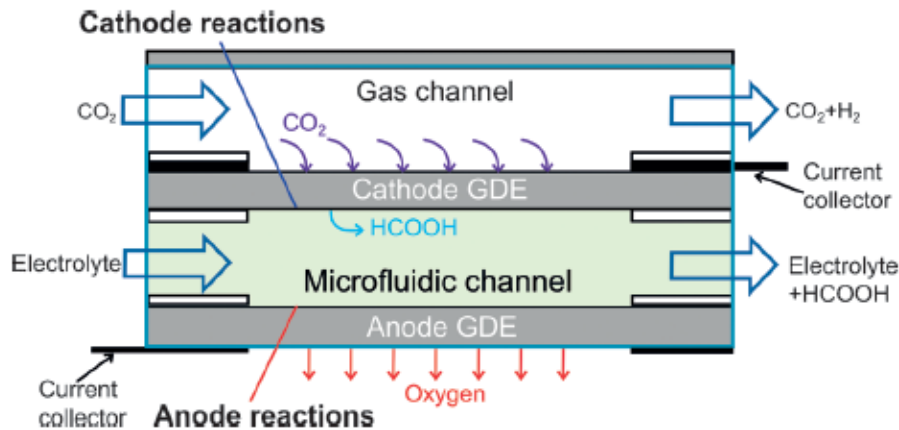
Ejemplo de sistema en continuo con celda tipo filtro prensa (“flow cell”) y compartimentos catódico y anódico separados por membrana de Nafion

*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 CO<sub>2</sub> – Parámetros de seguimiento del proceso de electro-reducción:

- 
- 
- 
- 
- Densidad de corriente (j) (mA cm<sup>-2</sup>):
    - Medida de la velocidad de conversión → corriente eléctrica dividida por superficie geométrica del cátodo (p. ej.: mA cm<sup>-2</sup>).
  - 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<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>)

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

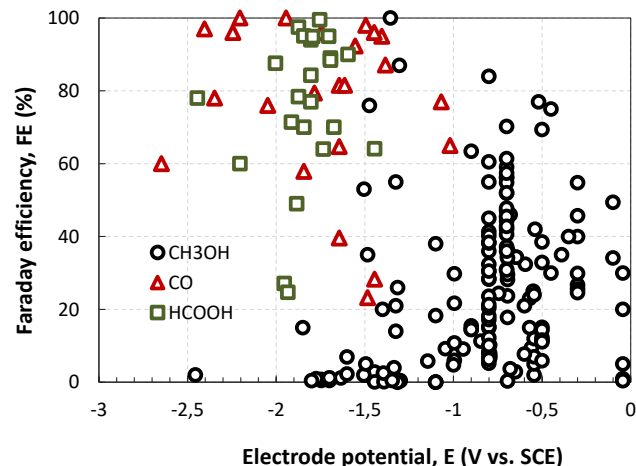
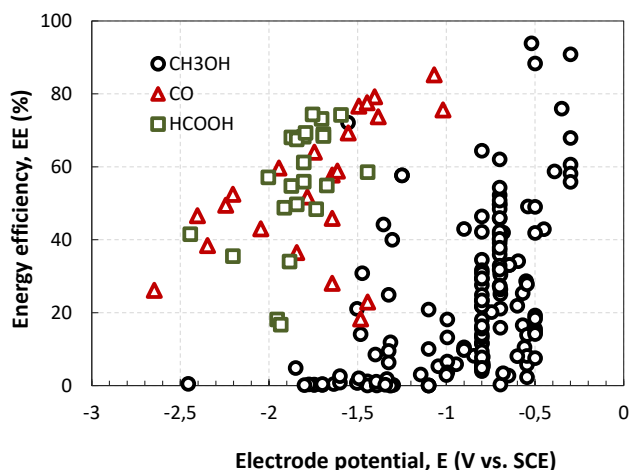
$$EE = \frac{E^{\circ}}{E^{\circ} + \eta} \times FE$$

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



# 1. Conversión electroquímica

- Gran interés en la investigación especialmente hacia CO, metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), formiato/ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ )

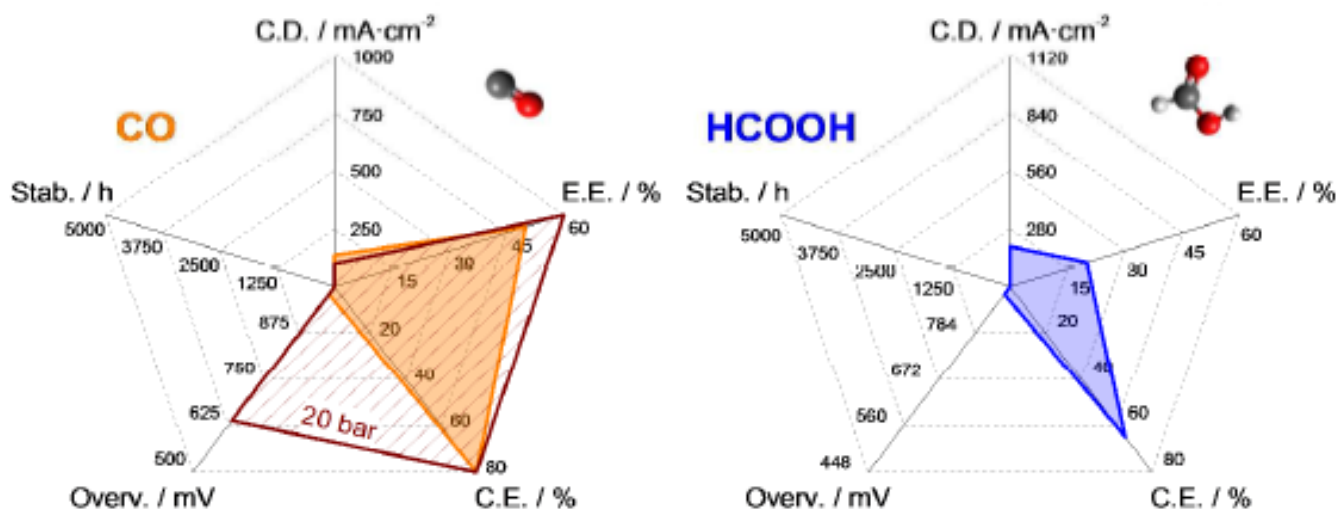


- La optimización de todos los parámetros de evaluación (eficiencia energética, eficiencia faradaica, densidad de corriente...) simultáneamente es un reto

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...



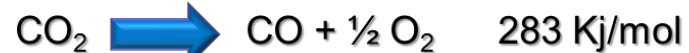
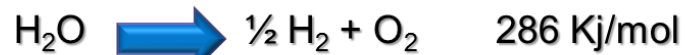
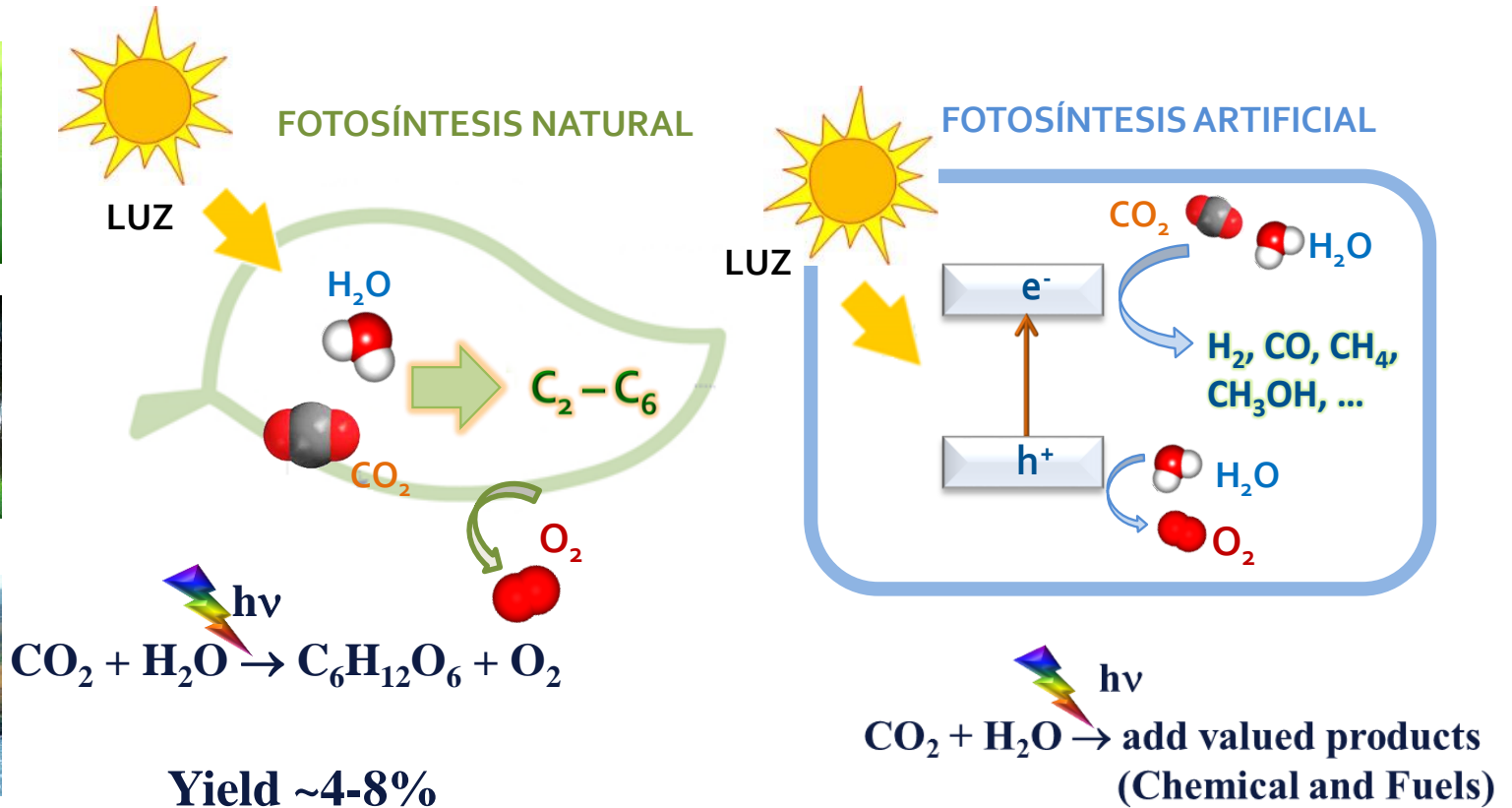
Fuente: A.J. Martín, G.O. Larrazábal, J. Pérez-Ramírez, *Green Chem.*, 2015, 17, 5114-5130

Ejemplos de valores representativos del estado del arte de electro-reducción de CO<sub>2</sub> hacia productos relevantes. *Stab*: estabilidad; *Overv.*= sobrepotencial; *C.D.*=densidad de corriente; *C.E.*= eficiencia faradaica; *E.E.*: eficiencia energética.

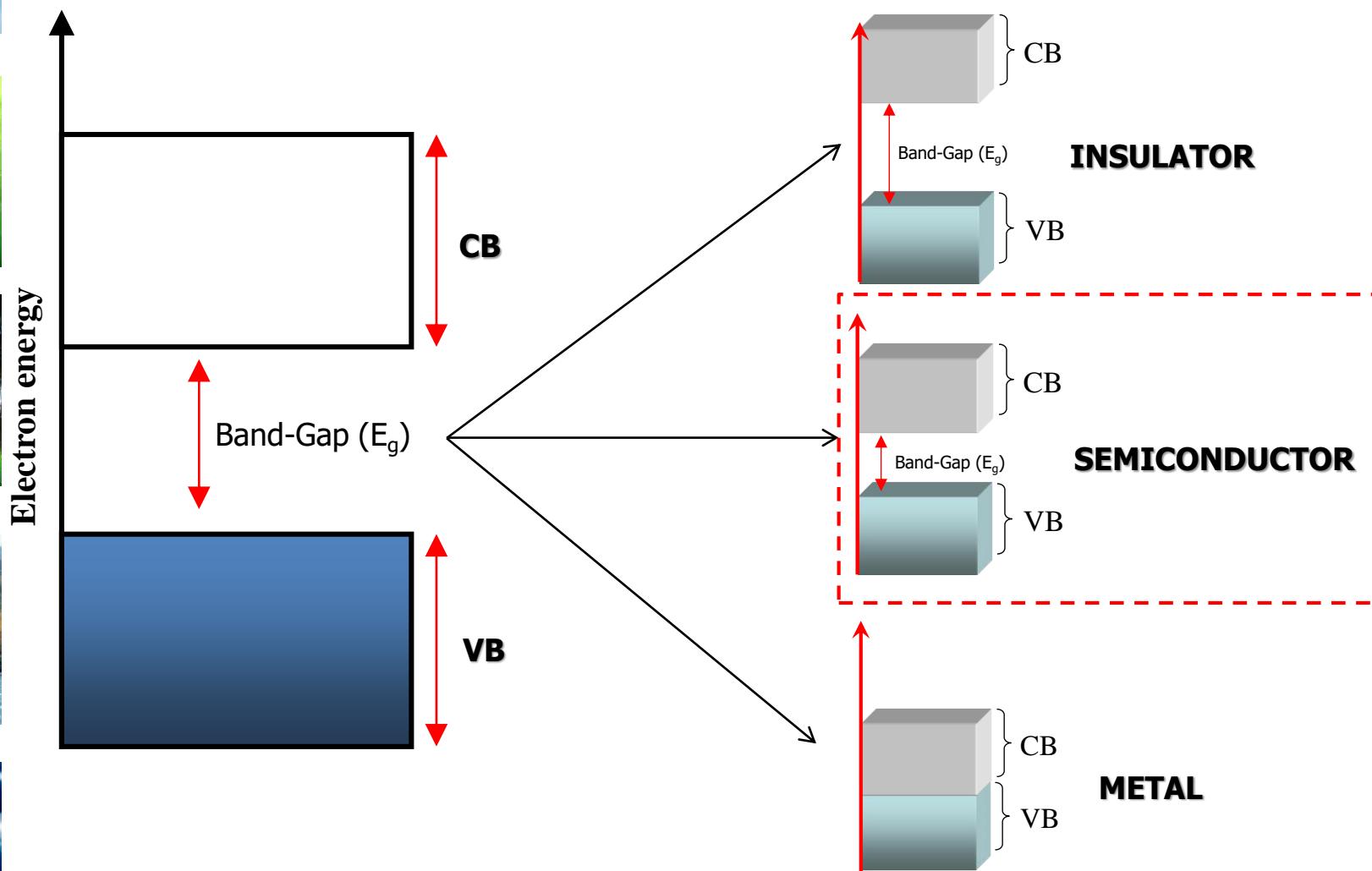
- La optimización de todos los parámetros de evaluación (eficiencia energética, eficiencia faradaica, densidad de corriente...) simultáneamente es un reto ... hay que asegurar la sostenibilidad ambiental de estos procesos (p.e., balance de carbono global positivo, i.e., que sus emisiones de CO<sub>2</sub> eq. no sean mayores que la cantidad de CO<sub>2</sub> ahorrada) → **ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA**

## 2. Conversión foto(electro)catalítica

### Fotosíntesis artificial: Esquema del proceso



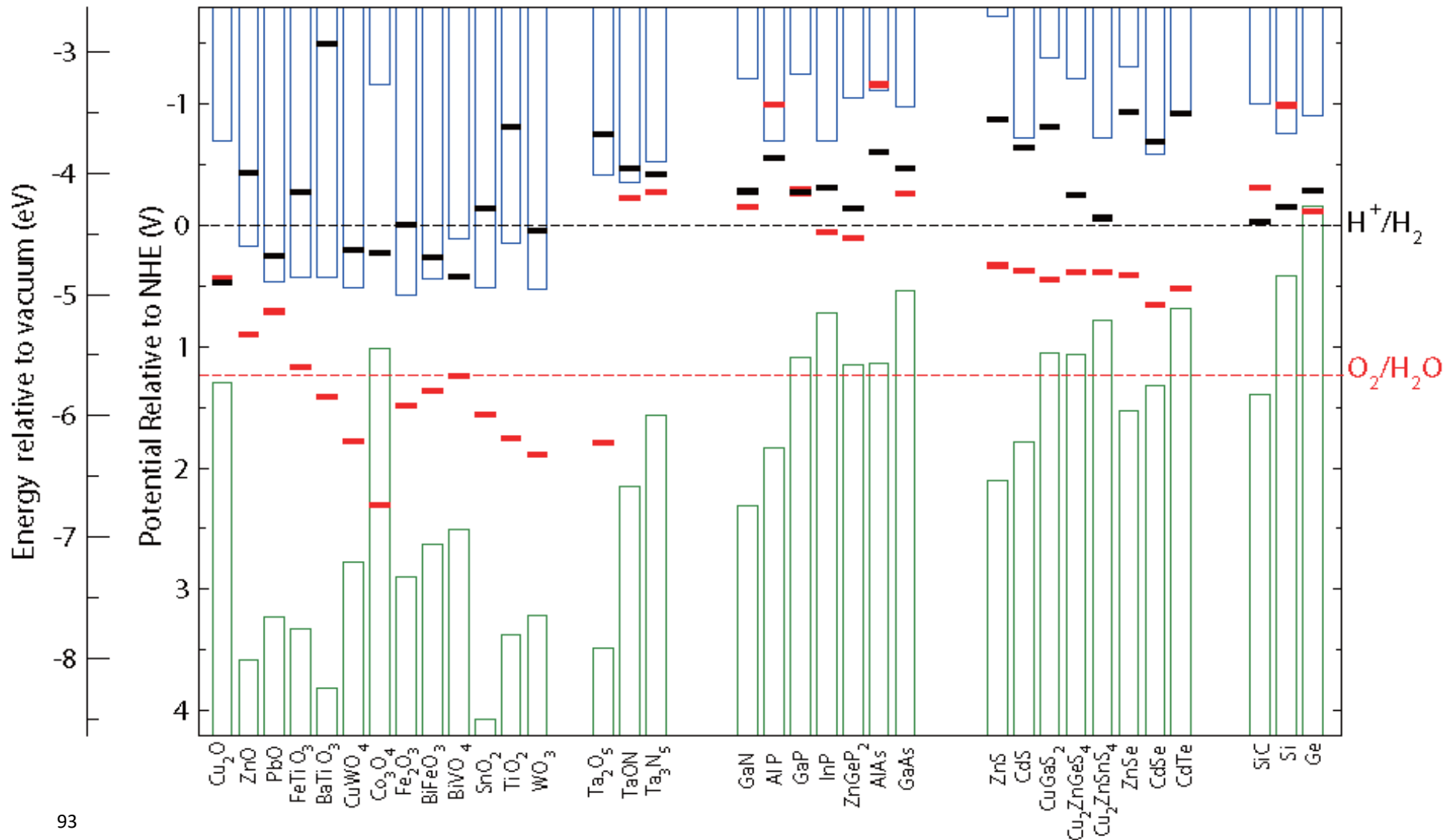
## 2. Conversión foto(electro)catalítica



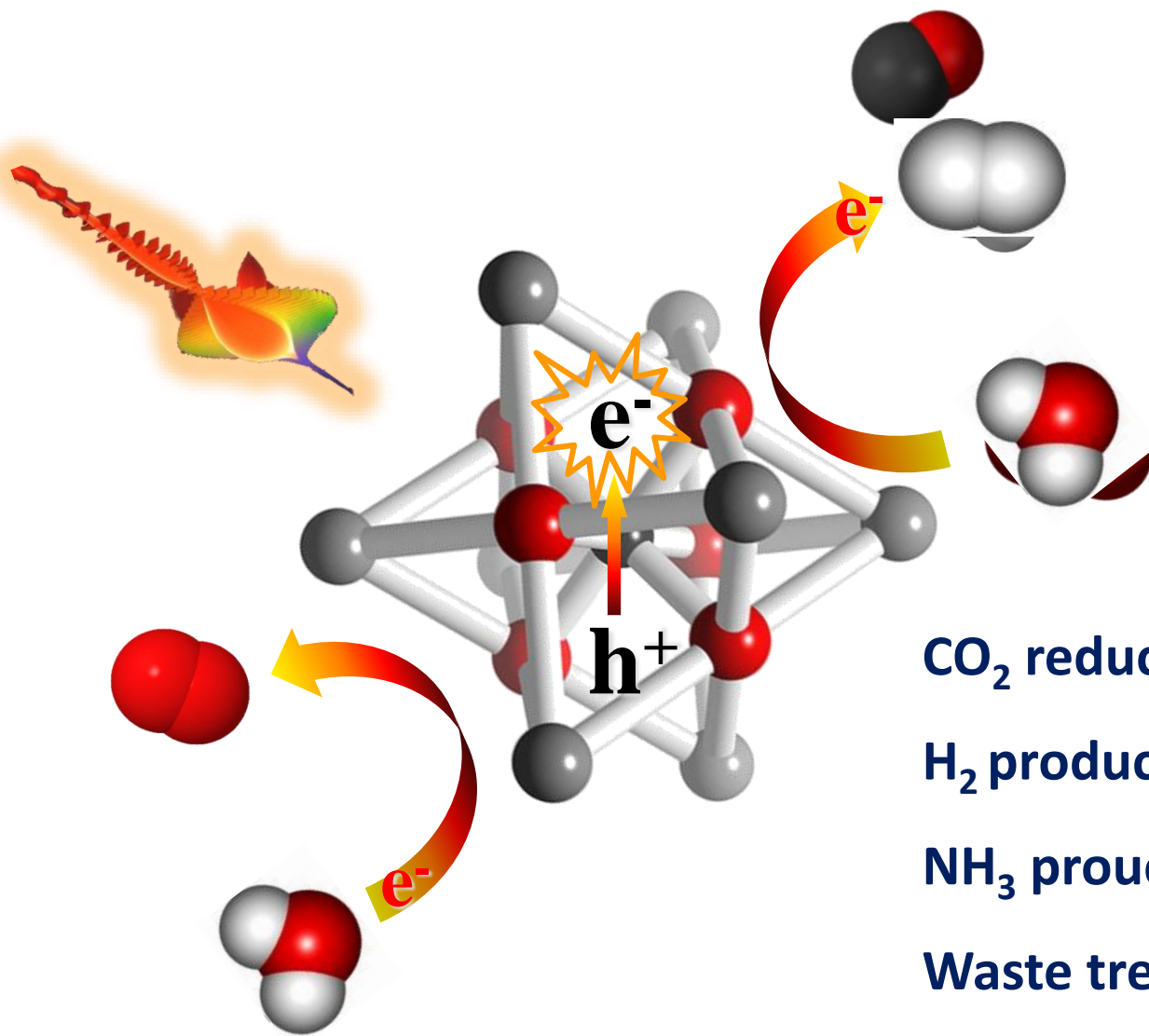


## 2. Conversión foto(electro)catalítica

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



## 2. Conversión foto(electro)catalítica



**CO<sub>2</sub> reduction**

**H<sub>2</sub> production**

**NH<sub>3</sub> 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



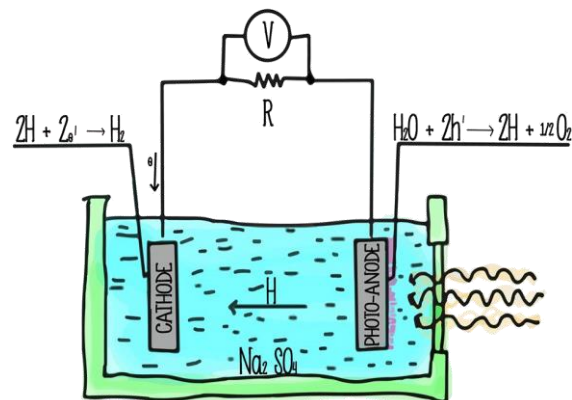
### Principales retos de la tecnología:

- 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

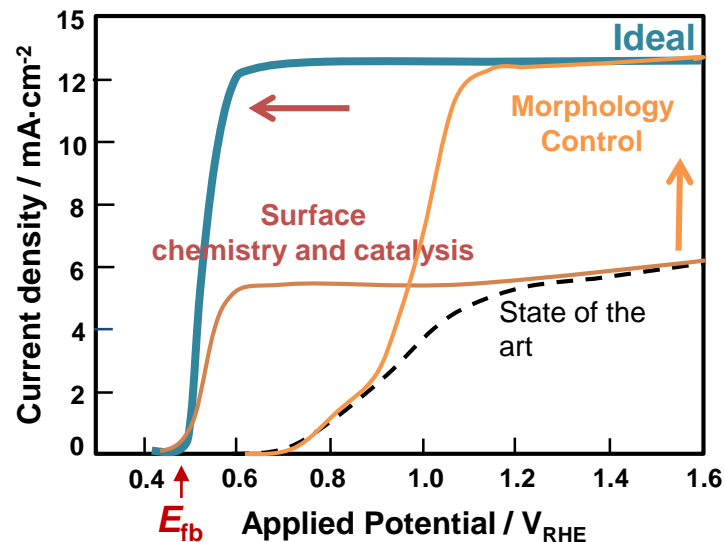
### ADVANTAGES:

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



### CHALLENGES:

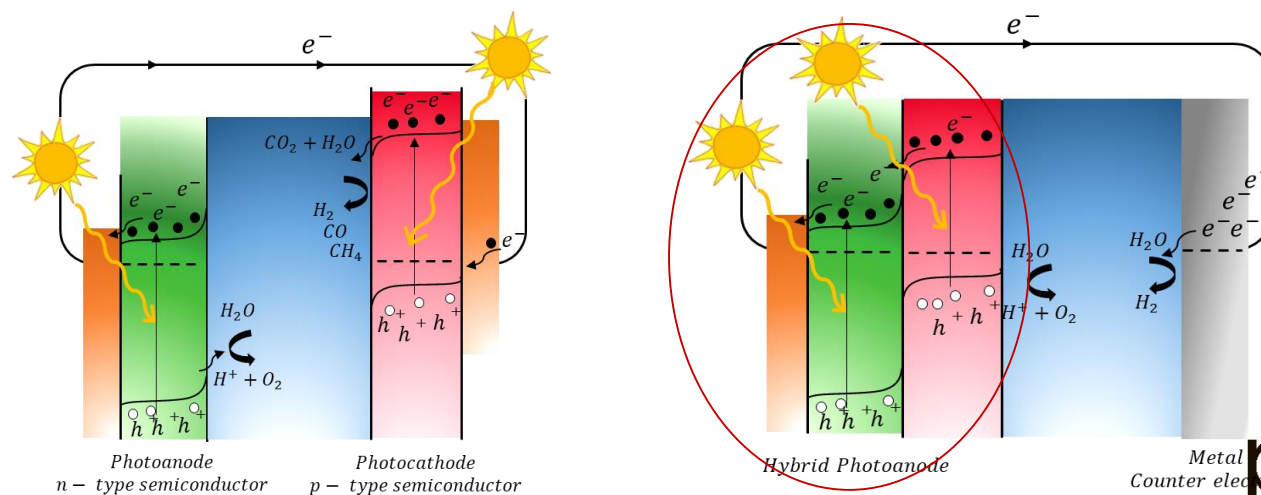
- ✗ High overpotential for water oxidation;
- ✗ Poor electronic conductivity.



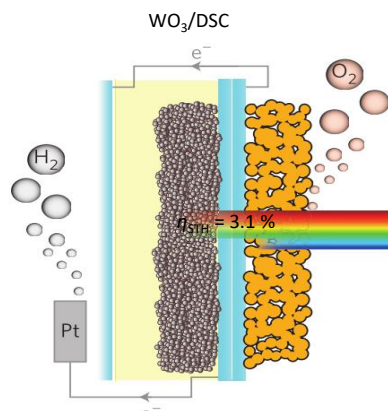


## 2. Conversión foto(electro)catalítica

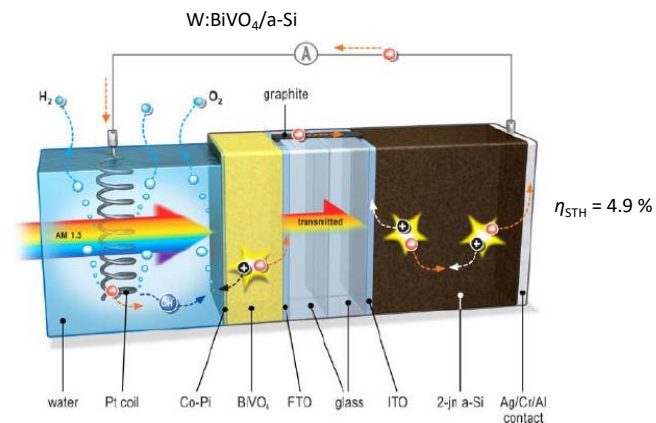
- ✓ El dopaje de semiconductores inorgánicos modifica la energía de rango de banda y las posiciones de energía de banda
- ✓ Usar un sensibilizador orgánico para inyectar carga en el semiconductor principal.
- ✓ Utilizando ambos electrodos fotoactivos o un fotoelectrodo híbrido para absorber diferentes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



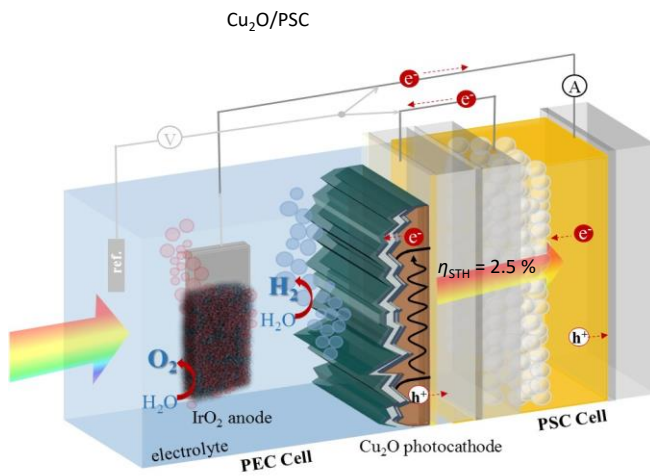
## 2. Conversión foto(electro)catalítica



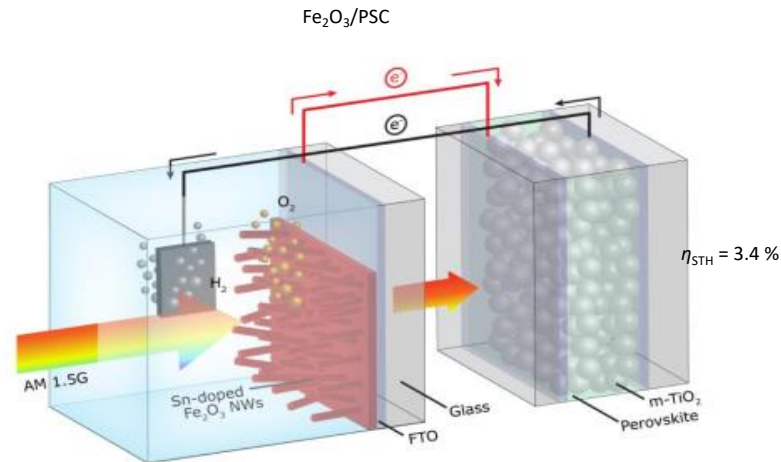
Brillet, *et. al.*, Nature Photonics, 2012.



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



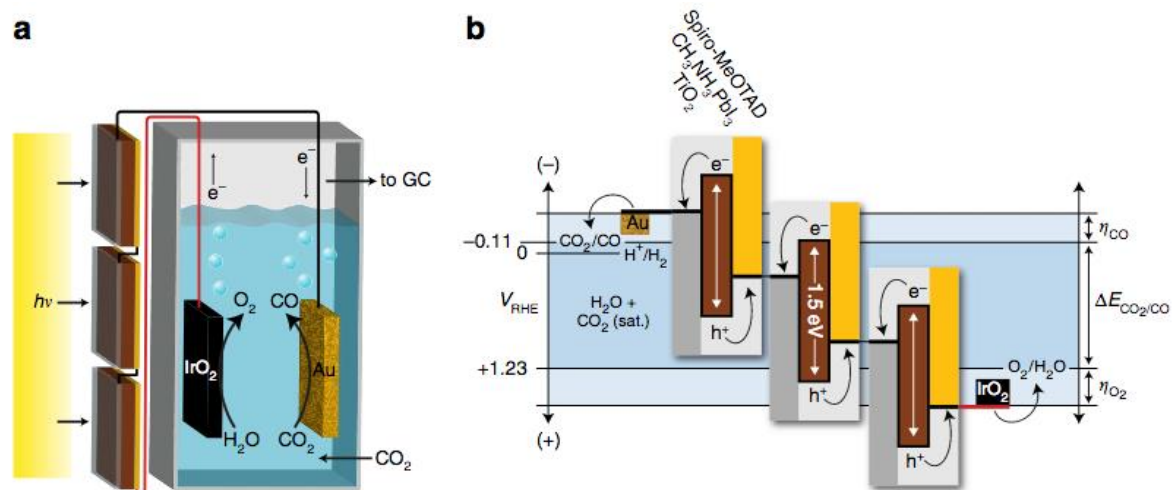
Dias, *et. al.*, Advanced Energy Materials, 2015.



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 $\text{CO}_2$ mediante luz solar

- Esquema del dispositivo que combina la energía fotovoltaica con una celda electroquímica.
- Diagrama de energía generalizado para transformar  $\text{CO}_2$  en  $\text{CO}$  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)

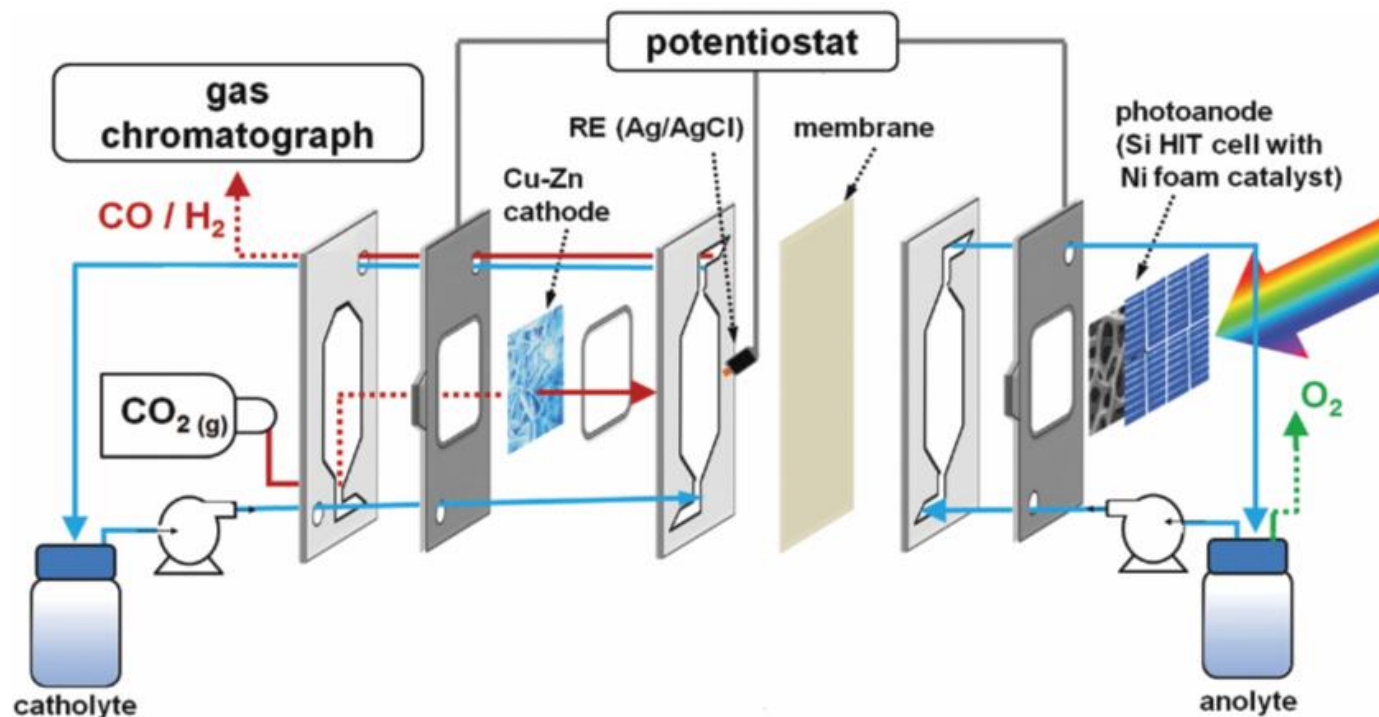
OPEN

## Efficient photosynthesis of carbon monoxide from $\text{CO}_2$ using perovskite photovoltaics

Marcel Schreier<sup>1</sup>, Laura Curvat<sup>1</sup>, Fabrizio Giordano<sup>1</sup>, Ludmilla Steier<sup>1</sup>, Antonio Abate<sup>1</sup>, Shaik M. Zakeeruddin<sup>1</sup>, Jingshan Luo<sup>1</sup>, Matthew T. Mayer<sup>1</sup> & Michael Grätzel<sup>1</sup>

## 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 CO<sub>2</sub> reduction to synthesis gas using nanosized earth-abundant catalysts and silicon photovoltaics†

Félix Urbain,<sup>a</sup> Pengyi Tang,<sup>b</sup> Nina M. Carretero,<sup>a</sup> Teresa Andreu,<sup>c</sup> Luis G. Gerling,<sup>d</sup> Cristóbal Voz,<sup>d</sup> Jordi Arbiol,<sup>e</sup> and Joan Ramon Morante<sup>bc</sup>

# 2. Conversión foto(electro)catalítica



Operation under concentrated sunlight





# 1. Conversión foto(electro)química

---

## Conclusiones y perspectiva futura

- Conversión foto(electro)química de  $\text{CO}_2$  → 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  $\text{CO}_2$ .
- Enfocada en aproximaciones para la reducción directa de  $\text{CO}_2$  (hacia CO, metanol, formiato...) → mayor nivel de desarrollo que aproximaciones para electrosíntesis.
- Pero... la madurez de la tecnología foto(electro)química de  $\text{CO}_2$  está aún lejos de alcanzar los requerimientos para comercialización









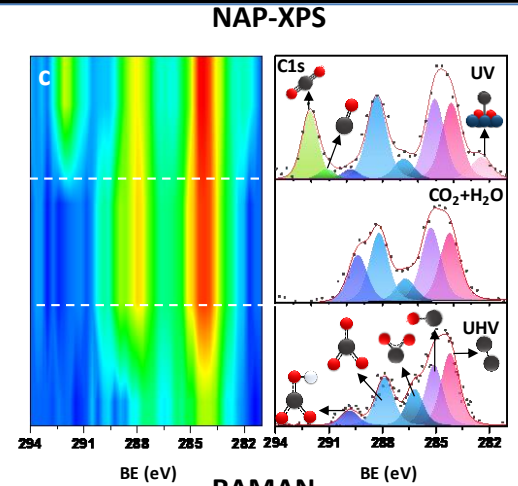
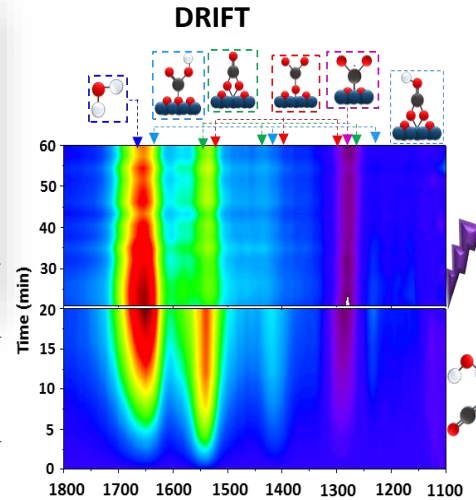
# 1. Conversión foto(electro)química

---

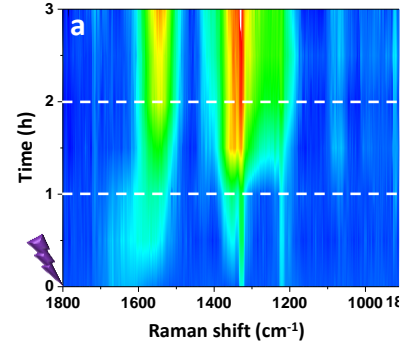
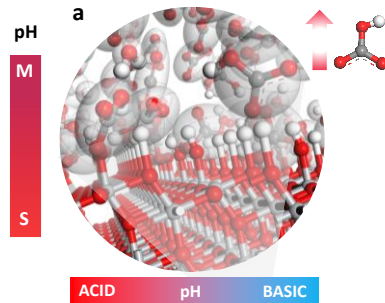
## Conclusiones y perspectiva futura

- 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  $\text{CO}_2$ , 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.
- 
- 
- 
- 

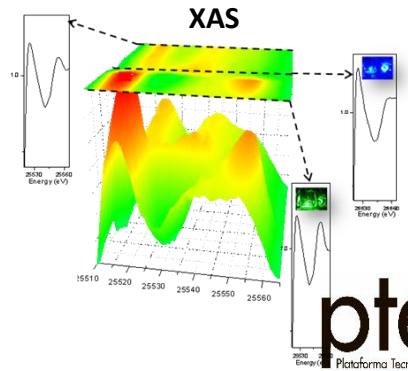
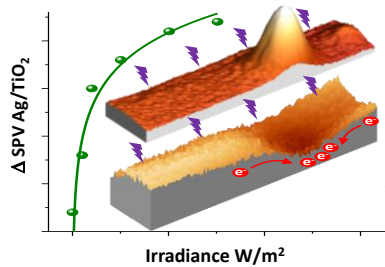
# Photo(electro)catalyst design



**Wavenumber (cm<sup>-1</sup>) THEORY**

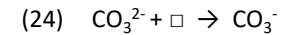
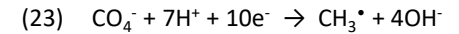
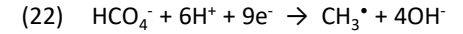
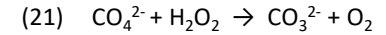
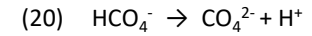
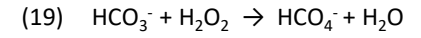
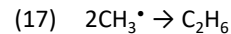
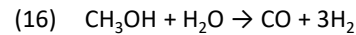
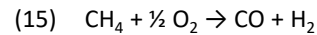
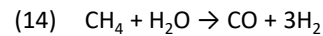
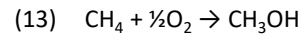
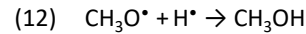
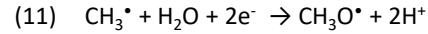
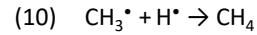
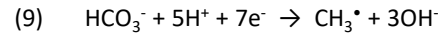
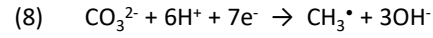
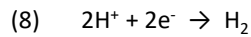
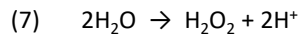
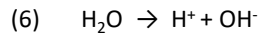
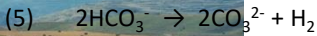
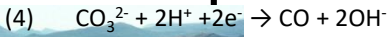
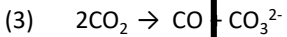
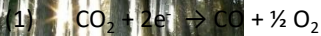
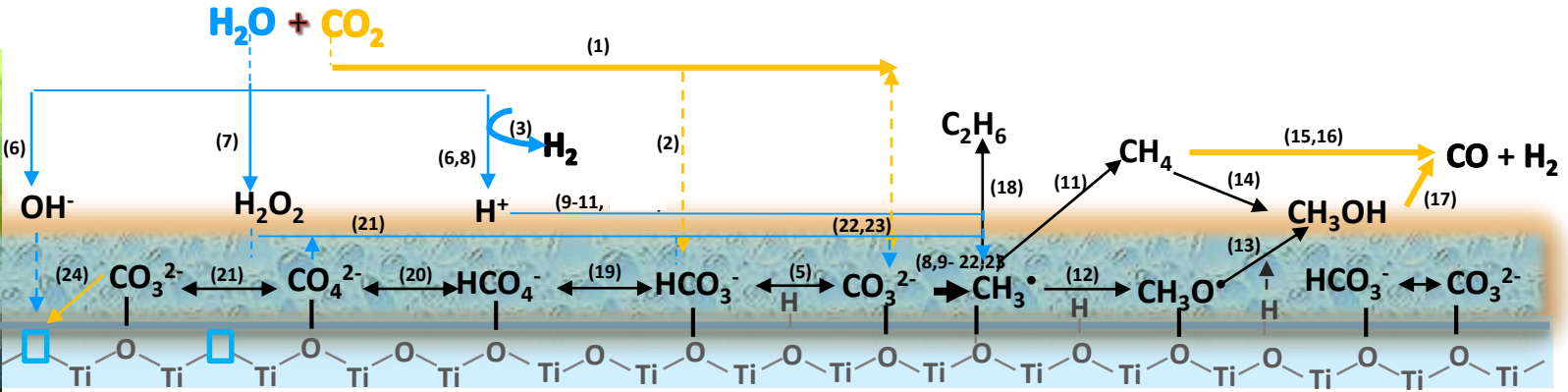
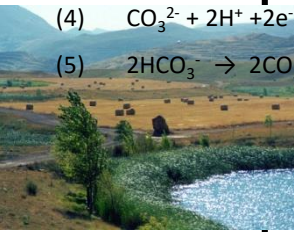
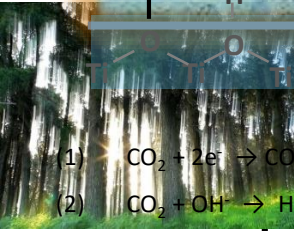
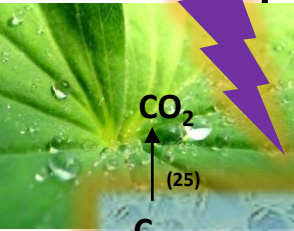


**Kelin Probe**





# CO<sub>2</sub> Photoreduction



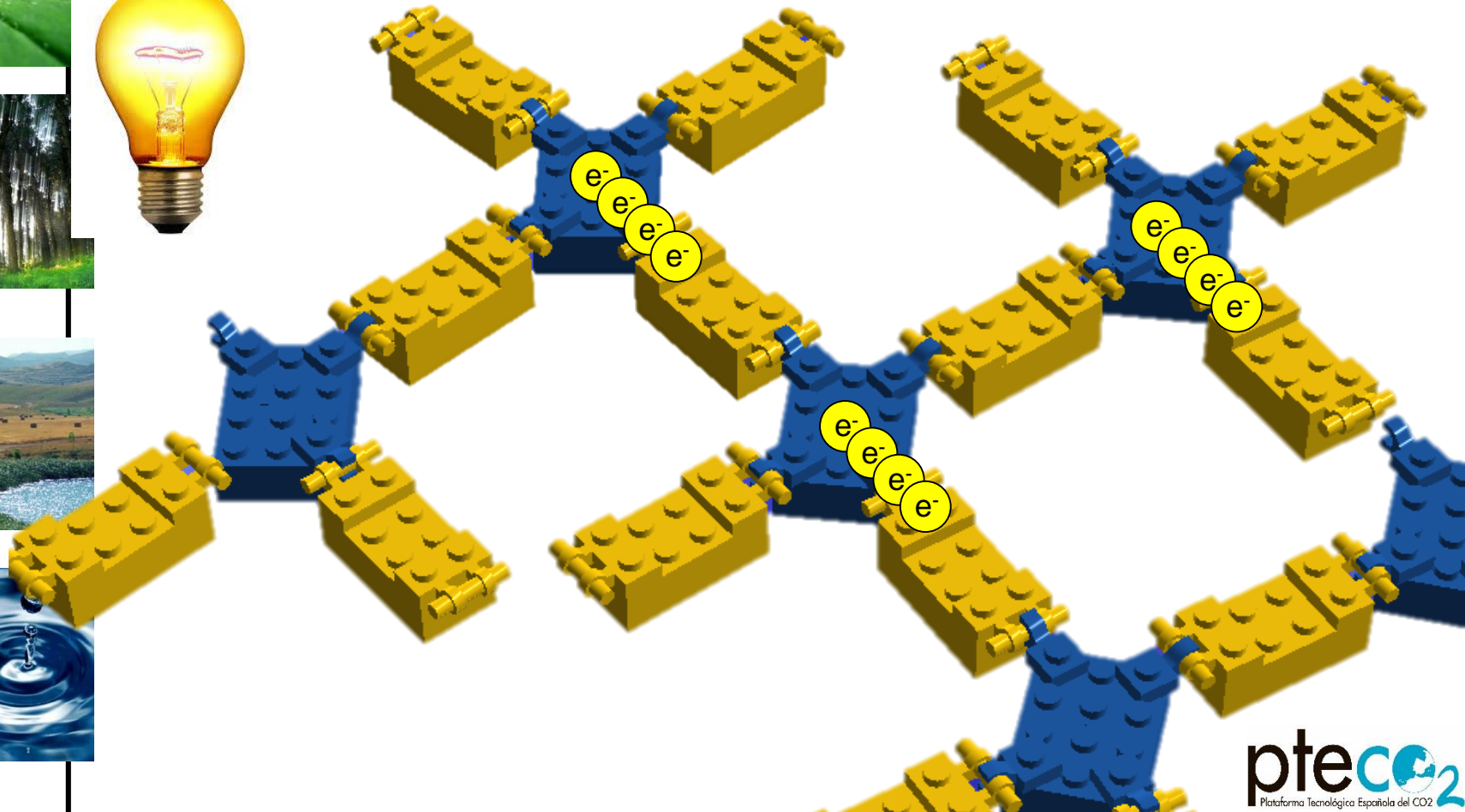
Carbonato  
bidentado  
(b-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)

Carbonato  
monodentado  
(m-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)

Bicarbonato  
(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

# Conjugated Polymers

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



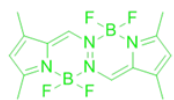
# CPPs

## Synthesis of building blocks based on photoactive moieties

### BODIPY ANALOGS

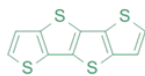


BODIPY

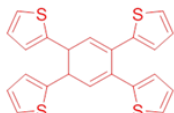


BOPHY

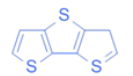
### ACENES



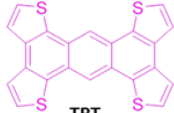
TTT



TPhT

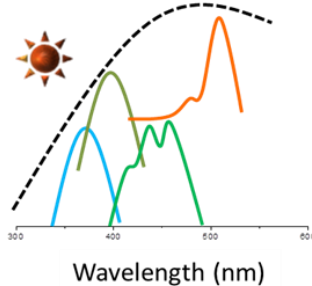
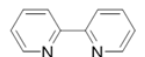
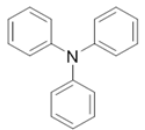


DTT



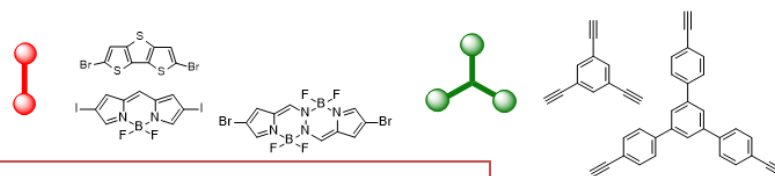
TBT

### Amine as DONOR

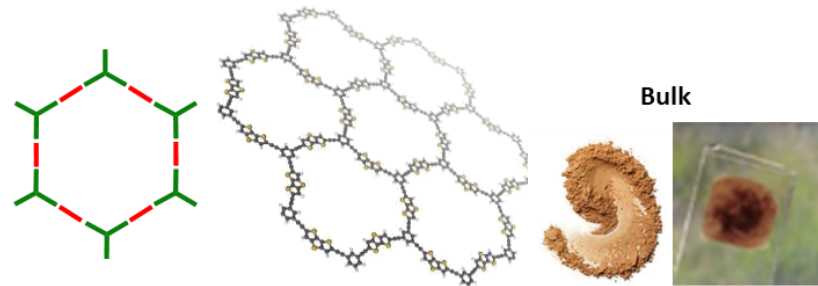


## CONJUGATED POLYMERS DESIGN

### Synthesis of Building Block MONOMERS

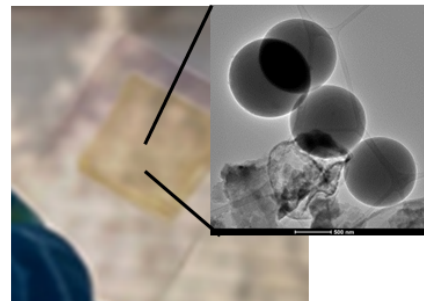


### Conjugated Porous Polymers (CPCs & COFs)

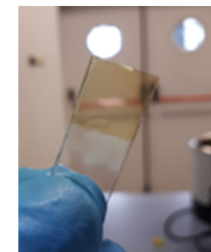


### Nanostructured Conjugated Porous Polymers (NanoCPCs)

#### Miniemulsion

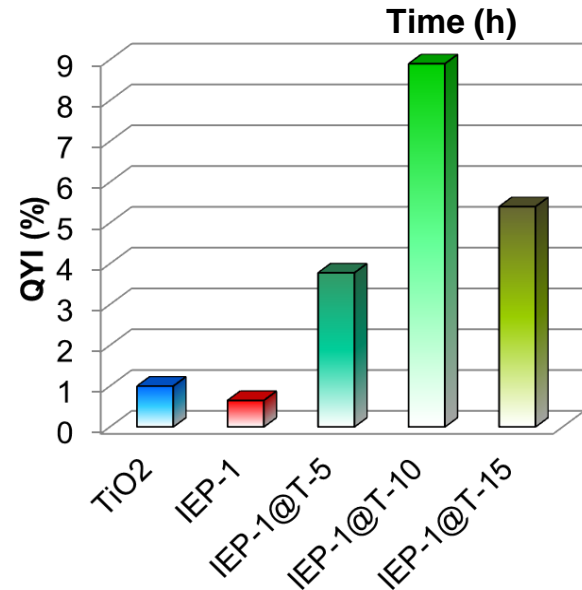
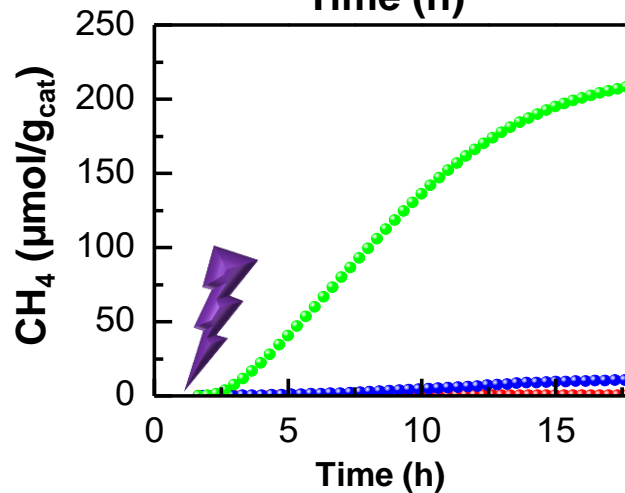
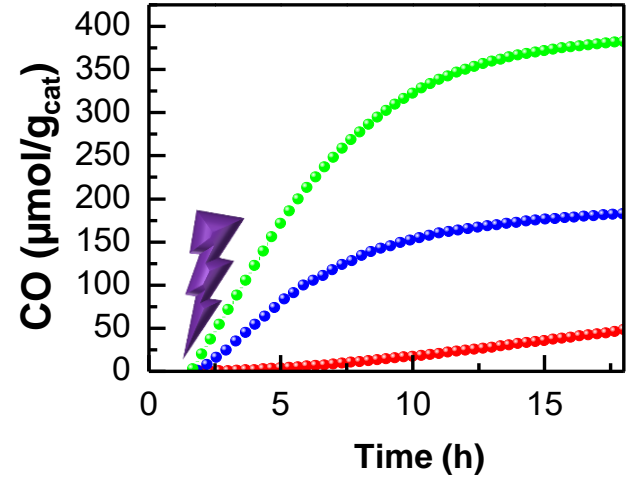
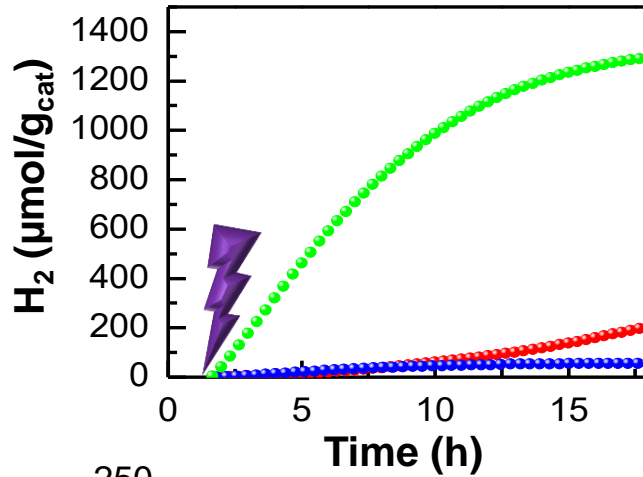


#### Electropolymerization



# Hybrid systems

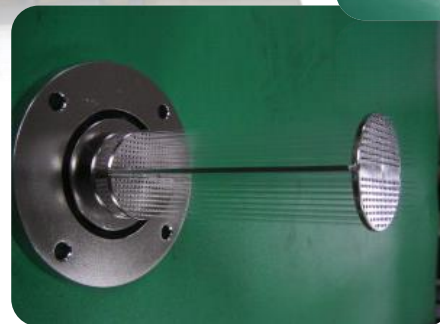
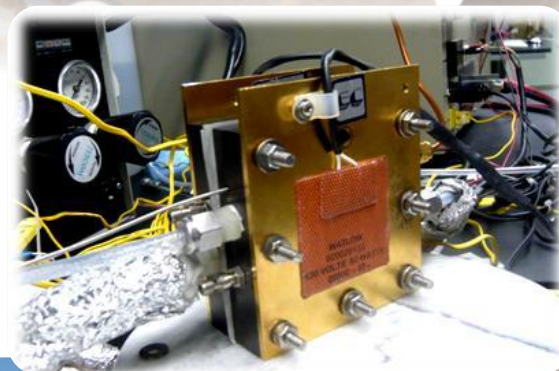
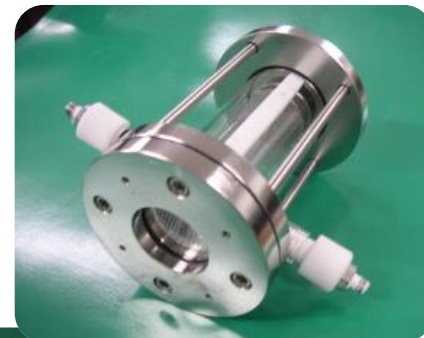
## CO<sub>2</sub> PHOTOREDUCTION



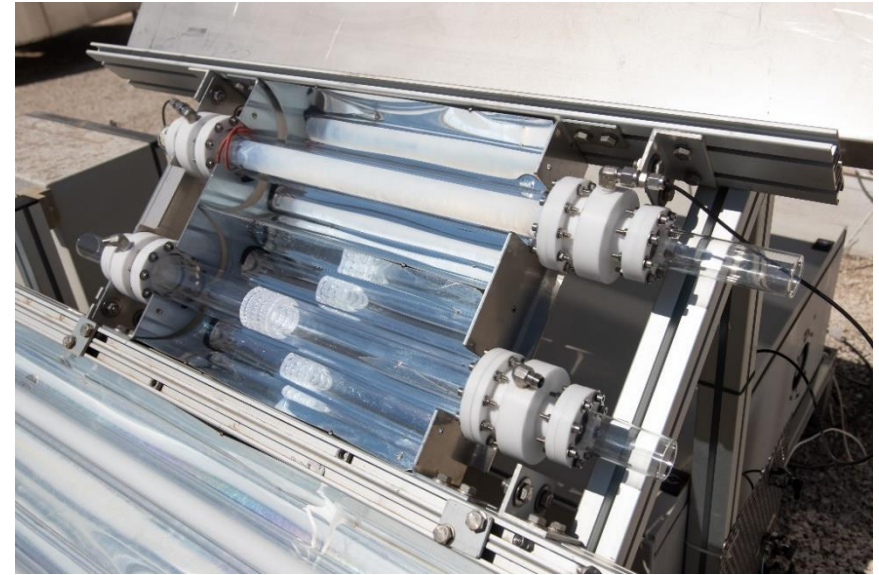
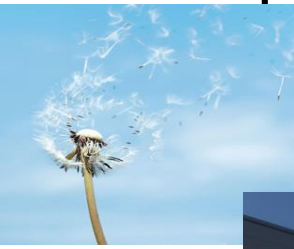
Patent n<sup>o</sup>: ES201730445

## 2. Conversión foto(electro)catalítica

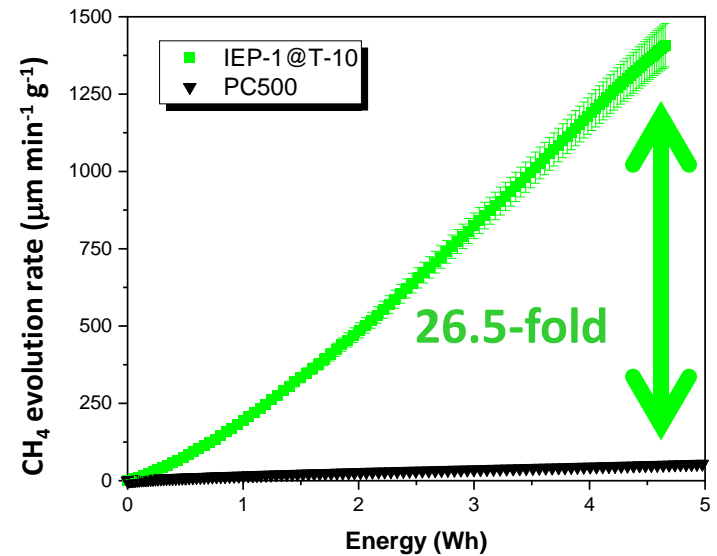
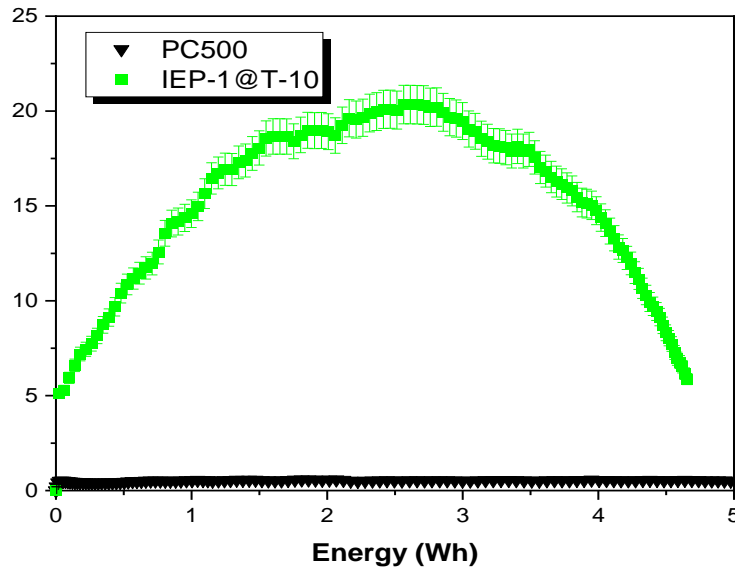
### Semiconductor (Catalizador): Ejemplos



# Solar Reactor



CH<sub>4</sub> evolution rate ( $\mu\text{m min}^{-1} \text{g}^{-1}$ )





## Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub>



**Still a long way to go !**



# Asociación de la **Plataforma Tecnológica Española del CO<sub>2</sub>**

***Transformando el CO<sub>2</sub> en oportunidades:  
tecnologías de captura, almacenamiento y usos del CO<sub>2</sub>***

***Usos y transformación del CO<sub>2</sub>***

***Víctor A. de la Peña O'Shea***

***Santander, 03 Agosto 2023***