

INDICE

Editorial 1

Minimización de emisiones de NO_x y hollín en procesos de combustión 2

Producción de hidrógeno y materiales de carbono nanoestructurados 7

Perspectiva sobre la producción de hidrógeno por métodos emergentes basados en energía solar y de alta temperatura 12

Preparation and activation of anthracene oil-based fibres . 18

RESEÑA. The World Conference on Carbon (Carbon2014) 21

RESEÑA. Congreso "8th International Symposium on Group Five Elements", Málaga 24-27 Junio 2014 22

II International Congress on Chemical Engineering. Madrid, 1 a 4 de Julio de 2014 23

Editor Jefe:

F. José Maldonado Hódar
Universidad de Granada

Editores:

Miguel Montes
INCAR. Oviedo

Patricia Álvarez
INCAR. Oviedo

Olga Guerrero
Universidad de Málaga

Jorge Bedia
Universidad Autónoma Madrid

M. Ángeles Lillo-Ródenas
Universidad de Alicante

Manuel Sánchez-Polo
Universidad de Granada

Isabel Suelves
ICB-CSIC, Zaragoza

Editorial

La producción de energía es vital para el desarrollo de los países y de sus gentes. Aunque la relevancia de las diferentes fuentes primarias de producción de energía varía en función del país y de la época considerada, las previsiones de la Agencia Internacional de la Energía consideran que el carbón va a seguir representando un papel muy importante durante, al menos, los próximos 50 años. Por otro lado, tanto las Administraciones como las personas en general, se encuentran cada vez más concienciados sobre el impacto medioambiental derivado de los procesos de producción de energía y que éste debe realizarse de forma sostenible. En este sentido, estamos asistiendo a la implantación de regulaciones cada vez más restrictivas en cuanto a la emisión de contaminantes, que conlleva a la investigación y el desarrollo de nuevas tecnologías que cumplan dichos criterios.

En el actual boletín del GEC se continúan mostrando los artículos del curso sobre *Tecnologías Avanzadas en la Generación Limpia de Energía* TAGLE-2013, organizada por el Grupo Español del Carbón (GEC), el Instituto de Carboquímica (ICB) del CSIC y el Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente (IQTMA) de la Universidad de Zaragoza, y que se celebró en Mayo de 2013 en Zaragoza. En este segundo bloque temático en que se dividió el curso se muestran los artículos sobre las técnicas actuales de minimización de NO_x y hollín en procesos de combustión, así como diferentes tecnologías de producción de H_2 .

La emisión de óxidos de nitrógeno (NO_x y N_2O) a la atmósfera genera importantes problemas medioambientales entre los que se encuentran la formación de lluvia ácida, el smog fotoquímico en los núcleos urbanos o la reducción del ozono en la estratosfera. Además, la emisión de hollín en forma de partículas respirables de pequeño tamaño puede tener importantes repercusiones en nuestra salud ya que están directamente asociados a procesos cancerígenos en los seres humanos. La eliminación conjunta de ambos contaminantes planteada

en el trabajo representa una solución novedosa al problema existente en los procesos de combustión.

Por otro lado, desde hace varios años se viene desarrollando la denominada economía del hidrógeno como un medio de desarrollo a largo plazo que cambie el actual sistema energético basado en combustibles fósiles a uno basado en el uso del hidrógeno. Sin embargo, dado que el hidrógeno no es una fuente de energía sino un vector energético, éste debe ser producido de forma sostenible y con bajo impacto medioambiental. En el presente boletín se muestran algunas de las tecnologías con mayor proyección en este sentido como la descomposición térmica del gas natural, o algunas tecnologías actualmente en fase de investigación que utilizan energía solar y de alta temperatura para su producción mediante termólisis directa del agua, ciclos termoquímicos de alta temperatura, procesos fotoelectrolíticos, fotocatalíticos o fotobiológicos.

En un futuro boletín finalizará la presentación de los trabajos correspondientes al curso TAGLE 2013 mostrando las diferentes tecnologías existentes para la captura de CO_2 en los procesos de generación de energía, con especial énfasis en aquellas donde España posee plantas a gran escala.

*M^a Jesús Lázaro Elorri
Francisco García Labiano
Javier Herguido Huerta*

Minimización de emisiones de NO_x y hollín en procesos de combustión.

Minimization of NO_x and soot emissions in combustion systems.

M. Abián, M.U. Alzueta*

Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Universidad de Zaragoza, C/ Mariano Esquillor, s/n, 50018 Zaragoza.

*Corresponding author: uxue@unizar.es

Resumen:

Actualmente, uno de los principales problemas medioambientales, derivado de la producción de energía en los distintos sistemas de combustión, es la emisión de óxidos de nitrógeno (NO_x) y materia particulada tipo hollín. Debido a los complejos mecanismos de formación de estos contaminantes de la atmósfera y las características específicas de los mismos, resulta muy difícil quemar un combustible evitando conjuntamente la emisión de hollín y NO_x, sin aplicar alguna técnica específica de control de los mismos. Aunque mediante las técnicas adecuadas es posible reducir tanto las emisiones de NO_x como de hollín a los niveles deseados, estas estrategias de minimización tradicional de NO_x y hollín están enfocadas a reducir uno de los contaminantes exclusivamente, o bien en la minimización de uno tras otro.

Puesto que es muy difícil en la mayoría de escenarios de combustión el evitar la presencia de hollín y NO_x, una estrategia de minimización de estos contaminantes puede ser el intentar aprovechar la sinergia de la formación conjunta de ambos.

La presente contribución pretende ofrecer una visión general de la problemática de minimización de NO_x y hollín en procesos de combustión y la posibilidad de planteamiento de la minimización conjunta de ambos contaminantes.

Abstract:

Combustion processes are typically considered as one of the main responsible of the emission to the atmosphere of important pollutants such as nitrogen oxides and soot. The formation of these pollutants is produced through complex mechanisms which involve specific conditions and thus, it is very difficult to burn a fuel avoiding the emission of both, soot and NO_x, without applying a specific control technique for each one. With the appropriate technique, the NO_x and soot emissions may be reduced at the desired levels, however the traditional strategies are focused to reduce exclusively one of them, or to successively minimize them.

Since it is very difficult to avoid the formation of soot and NO_x in most combustion systems, a strategy to minimize these contaminants could be to take the advantage of the synergy between the combustion schemes of both compounds.

The present work aims to briefly describe the problematic related to the reduction of NO_x and soot emissions in combustion processes and to give an approach to the possibility of a joint minimization of both pollutants.

1. Problemática medioambiental.

La emisión de importantes contaminantes atmosféricos es uno de los principales problemas

medioambientales derivado de la producción de energía en los distintos sistemas actuales de combustión. Existe un gran número de contaminantes atmosféricos con distintos efectos en la atmósfera, entre los que destacan los óxidos de nitrógeno (NO_x y N₂O) y la materia particulada (tipo hollín).

Existen numerosas razones por las que los óxidos de nitrógeno y el hollín son considerados contaminantes. Los óxidos de nitrógeno son gases de carácter ácido que contribuyen a la lluvia ácida, a la generación de smog fotoquímico en los núcleos urbanos y a la reducción del ozono en la estratosfera. Así mismo, los óxidos de nitrógeno son gases irritantes que pueden provocar efectos dañinos en el sistema respiratorio de los seres vivos. Por su parte, el hollín es un contaminante liberado a la atmósfera en forma de partículas respirables de pequeño tamaño, PM10 y PM2.5, que, debido a sus características químicas al actuar como núcleo de condensación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), está asociado a efectos cancerígenos en los humanos. Además, el hollín produce problemas de ensuciamiento en los equipos al formar depósitos sólidos, empeorando el funcionamiento del sistema de combustión.

2. Formación y control de NO_x y hollín en sistemas de combustión

La combustión completa y eficiente sin penalización energética en forma de inquemados y hollín es el objetivo principal de un proceso de combustión. En un escenario compatible con el medio ambiente, la reducción de emisiones de óxidos de nitrógeno y hollín se plantea como un objetivo medioambiental y operacional prioritario. En este sentido, conocer los mecanismos de formación de estos contaminantes es el primer paso para poder plantear estrategias de reducción de los mismos, desde el punto de vista de poder alcanzar un compromiso entre eficiencia óptima del sistema de combustión y mínima emisión de contaminantes atmosféricos. Debido a las condiciones específicas de formación de NO y hollín, las técnicas tradicionales de minimización de estos contaminantes se han centrado fundamentalmente en la reducción exclusiva de cada uno de ellos, o bien en la reducción de uno tras otro.

Los óxidos de nitrógeno, NO y NO₂, a cuya suma se denomina NO_x, se generan principalmente en procesos de combustión a alta temperatura, tanto a partir del nitrógeno del aire de combustión (mecanismo de NO térmico o de Zeldovich [1] y mecanismo de Fenimore [2]) como a partir del nitrógeno contenido en el combustible, siendo éste el mecanismo de formación de NO más importante en el caso de combustibles sólidos. En condiciones de combustión la formación de la especie NO está termodinámicamente favorecida frente a la especie NO₂, y por tanto se suele hacer referencia de forma

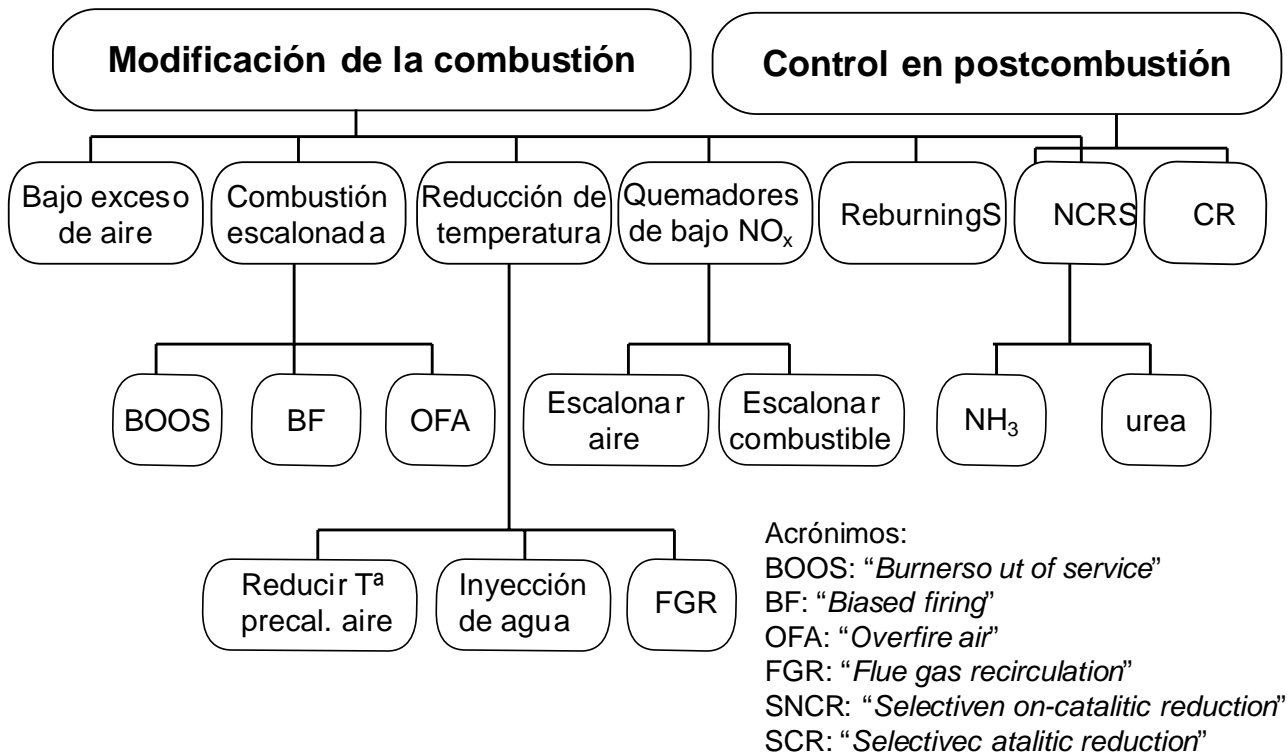


Figura 1. Técnicas de control de óxidos de nitrógeno en procesos de combustión.

Figure 1. Nitrogen oxides control techniques in combustion processes.

exclusiva al NO al hablar de emisiones de NO_x en procesos de combustión. La concentración de NO₂ presente en los gases de combustión es, en general, inferior al 5 % del total de los niveles de NO_x [3].

Teniendo en cuenta los distintos mecanismos de formación de NO, para minimizar las emisiones de óxidos de nitrógeno el primer paso lógico es optimizar las condiciones de operación del proceso de combustión: exceso de aire, temperatura, tipo de combustible, etc. Y, si estas medidas no son suficientes, se pueden aplicar una gran variedad de técnicas de control de NO_x mediante modificaciones de la combustión o en post-combustión, esquematizadas en la Figura 1.

En esta línea de investigación es interesante destacar la técnica de reburning [4] para la reducción de NO. Este proceso se basa en la posibilidad de reacción del NO en las zonas ricas en combustible de los sistemas de combustión con radicales hidrocarburo (HCs), conduciendo a la formación de compuestos nitrogenados intermedios como cianuro de hidrógeno (HCN) y amoníaco (NH₃) que posteriormente son oxidados a N₂ molecular y eventualmente NO.

El estudio de la interacción entre hidrocarburos gaseosos y óxidos de nitrógeno ha sido, y sigue siendo, un tema de investigación relevante para el estudio de estrategias de minimización de NO_x. En general, se ha identificado que, bajo condiciones de déficit de oxígeno, la interacción entre los hidrocarburos y las especies nitrogenadas, transcurre principalmente a través de la reacción de NO con radicales CH₁ y HCCO [5].

El hollín se forma en el interior de las cámaras de combustión, preferentemente cuando se tienen zonas ricas en combustible y altas temperaturas [6], debido a la combustión incompleta del combustible. Por ello, la formación de hollín se puede considerar

como una medida de la ineficiencia del sistema de combustión.

En las últimas décadas, se ha dedicado un gran esfuerzo al estudio de los procesos de formación de hollín, impulsado por una legislación cada vez más restrictiva en relación a la emisión de materia particulada. No obstante, todavía existen grandes incertidumbres en las áreas de conocimiento sobre dichos procesos de formación, crecimiento y oxidación de hollín [7]. La Figura 2 muestra una representación esquemática del proceso de oxidación-pirólisis de hidrocarburos con formación de hollín.

En general, la teoría más aceptada sobre la formación de hollín es la propuesta por Haynes y Wagner en 1981 [6], según la cual, la pirólisis de hidrocarburos produce hidrocarburos más pequeños, en particular acetileno. El paso inicial es la formación de las primeras especies aromáticas a partir de estos hidrocarburos alifáticos, seguido por la adición de otros aromáticos y especies alquílicas más pequeñas para formar hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) más grandes. El crecimiento continuado de estos PAH conduce a la generación de las más pequeñas partículas de soot identificables que tienen diámetros del orden de 1 nm y masas de alrededor de 500-2000 uma [9]. Finalmente, las partículas de hollín se aglomeran en las típicas estructuras de agregados en cadena.

Para minimizar e incluso evitar la formación de hollín en un sistema de combustión y, por tanto, conseguir una combustión lo más eficiente posible, la aproximación tradicional aplicada es la llamada "regla de las 3 Ts" que, básicamente, consiste en llevar a cabo una combustión en exceso de oxígeno a elevada temperatura (> 1100 °C), con un buen contacto entre combustible y oxígeno (elevada Turbulencia) y con un alto Tiempo de residencia

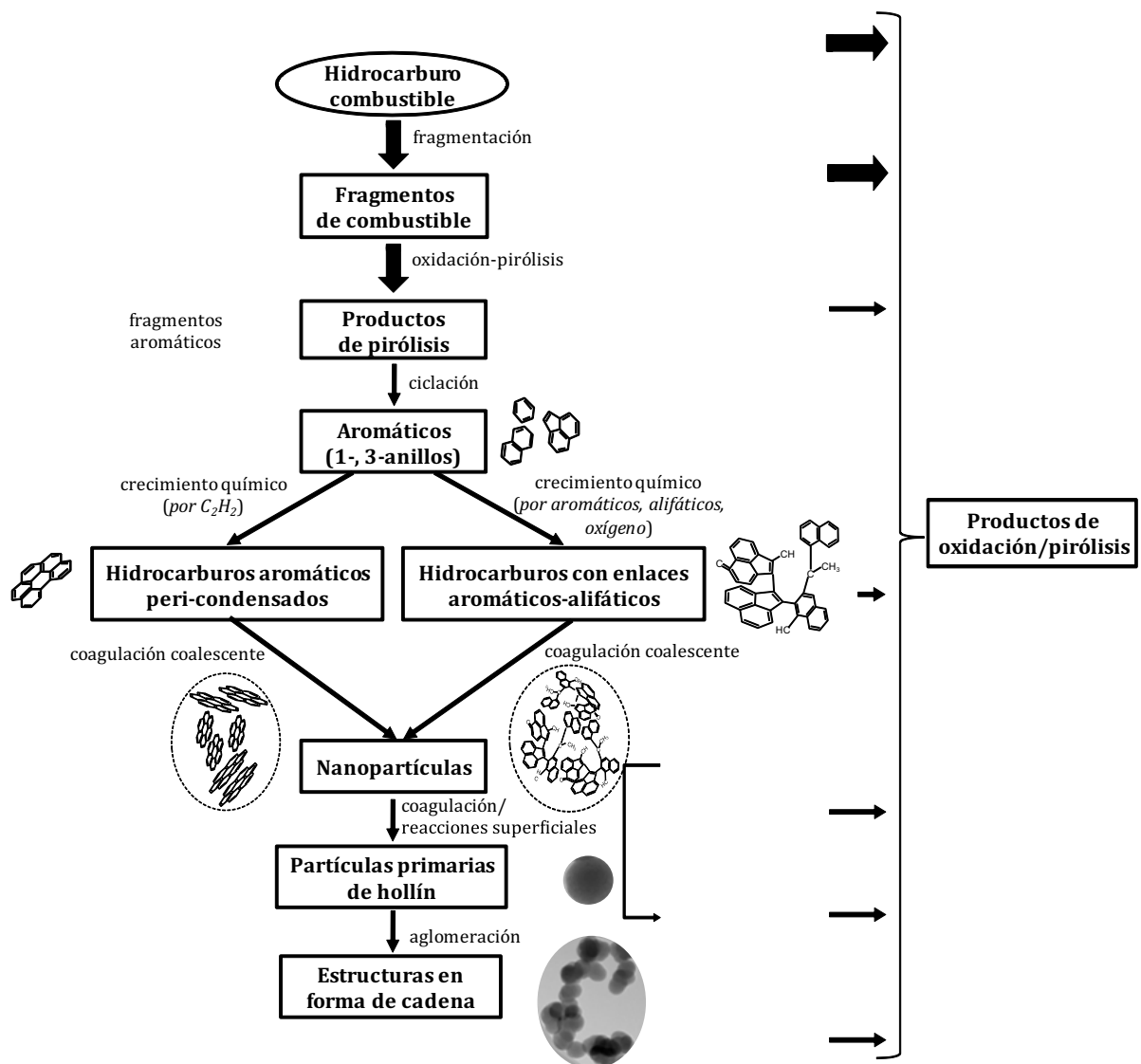


Figura 2. Representación esquemática de las rutas de oxidación y pirólisis para hidrocarburos combustibles (adaptada de D'Anna, 2008 [8]).

Figure 2. Schematic representation of the oxidation and pyrolysis routes for hydrocarbon fuels (adapted from D'Anna, 2008 [8]).

de los gases ($> 2s$). Con estas condiciones de operación se puede obtener una mínima formación de hollín pero, por el contrario, teniendo en cuenta los mecanismos de formación de NO_x , la formación de este contaminante va a estar maximizada. Por tanto, se plantea la problemática de alcanzar una combustión eficiente y evitar inquemados a la vez que minimizar la formación de NO_x .

En este campo de estudio enfocado a la minimización simultánea de las emisiones de NO_x y hollín mediante modificaciones de la combustión es donde actualmente se está dedicando un gran esfuerzo de investigación.

Otras alternativas planteadas para la minimización de hollín incluyen: la adición de inhibidores catalíticos o no-catalíticos en calderas de combustión de combustibles tradicionales, el uso de diluyentes, el cambio de combustible (aditivos oxigenados), etc.

3. Estrategias de minimización conjunta de NO_x y hollín

Puesto que es muy difícil en la mayoría de escenarios de combustión el evitar la presencia de hollín y NO_x , una estrategia de minimización de estos contaminantes puede ser el intentar

aprovechar la sinergia de la formación conjunta de ambos. En este contexto, puede ser interesante considerar estrategias tales como la recirculación de flujo de gas. La técnica de recirculación del flujo de gas de salida (conocida también como FGR, "Flue Gas Recirculation") es una alternativa interesante para controlar las emisiones de NO_x en diferentes procesos de combustión (Figura 1) tales como: motores de combustión interna [e.g. 10] o calderas de combustión [e.g. 11]. Cuando se aplican técnicas de recirculación del flujo de gas de salida, los reactivos se precalientan y se diluyen con los gases de combustión recirculados: principalmente CO_2 y agua, con concentraciones menores de oxígeno, CO y contaminantes como NO_x , de modo que tanto los óxidos de nitrógeno como los precursores de hollín pueden interaccionar dentro de la cámara de combustión, pudiendo dar lugar a una sinergia de reducción de ambos contaminantes.

En este sentido, y dado que como se ha indicado anteriormente, el NO puede reaccionar con radicales hidrocarburo (HCs), a través de reacciones de tipo reburning en zonas reductoras de la cámara de combustión, las reacciones, involucradas en la reducción de NO , pueden estar en competencia

con las rutas de reacción típicas que conducen a la formación de hollín y, por lo tanto, la presencia de NO y su propia reducción puede modificar las emisiones finales de hollín.

Un ejemplo de aprovechamiento de sinergias de reducción de ambos contaminantes se muestra a partir del análisis de la influencia de la presencia y concentración de los óxidos de nitrógeno (NO y NO₂), durante la pirólisis de etileno, sobre la formación de hollín y principales productos, en un estudio llevado a cabo a escala de laboratorio [12]. Los resultados de este estudio se examinaron para evaluar la eficacia de cada uno de los óxidos de nitrógeno en disminuir o promover la formación de hollín, para analizar la posible reducción de los óxidos de nitrógeno, y para identificar los principales caminos de reacción involucrados en la conversión de los óxidos de nitrógeno y del etileno en función de la presencia de los diferentes óxidos de nitrógeno. La Figura 3 muestra, a modo de ejemplo, los principales resultados obtenidos de la cantidad total de hollín producido a 1475 K junto con los resultados de formación de CO y HCN, en función de la concentración inicial de óxido de nitrógeno, para cada una de las mezclas etileno-óxido de nitrógeno consideradas en este estudio.

Como se puede observar en la Figura 3, la presencia y concentración de un determinado óxido de nitrógeno durante el proceso de formación de hollín puede modificar las emisiones de hollín. En concreto, en ambos casos (NO y NO₂) la reducción de formación de hollín es más acusada cuanto mayor es la concentración de óxido de nitrógeno considerada. La conversión de etileno en presencia de los óxidos de nitrógeno hacia CO y HCN a través de reacciones de oxidación y reburning involucradas en la reducción de los propios óxidos de nitrógeno provoca la eliminación de carbono de los caminos de reacción que llevan a la formación de hollín. Por lo tanto, para una temperatura dada, se observan mayores valores de la suma de CO y HCN cuanto menor es la cantidad de hollín formada (Figura 3).

Mediante modelado cinético químico se pueden determinar las principales reacciones involucradas en el proceso de reducción de los óxidos de nitrógeno (Figura 4) y que, como se ha visto, interfieren en la formación de hollín en este estudio. Cabe destacar que independientemente de que los radicales HCCO han sido identificados, en general, como los principales radicales involucrados en la reducción de NO a partir de hidrocarburos en reacciones de

tipo reburning, a altas temperaturas y para muy baja concentración de oxígeno, cuando se aceleran las reacciones de pirólisis, los radicales de hidrocarburos intermedios, como C₂H, CH₂ o CH, formados a través de este tipo de reacciones, también juegan un papel importante [13, 14].

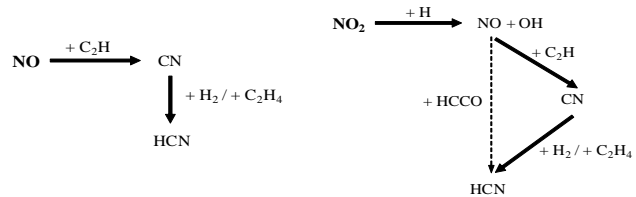


Figura 4. Secuencia de reacciones para la reducción de NO y NO₂.

Figure 4. Reaction scheme for the reduction of NO and NO₂.

En presencia de NO, el análisis de los caminos de reacción indica que el NO reacciona principalmente con radicales C₂H, formados a partir de la conversión de etileno, en reacciones de tipo reburning, dando lugar a la posterior formación de HCN y CO. Y en el caso del NO₂, a las temperaturas de reacción estudiadas, éste se convierte principalmente a NO y radicales OH, que a su vez están involucrados en reacciones de tipo reburning y de oxidación respectivamente, dando lugar a la formación de HCN y CO. En este caso, el NO formado reacciona principalmente con radicales C₂H, pero también con radicales HCCO generados a partir de reacciones de oxidación de hidrocarburos a través de su interacción con los radicales OH procedentes de la conversión del NO₂.

Este estudio muestra la capacidad de los óxidos de nitrógeno para modificar el proceso de conversión del combustible y, por tanto, para inhibir la formación de hollín en función de las condiciones de operación específicas, poniendo de manifiesto la posibilidad de minimización conjunta de emisiones de hollín y NO_x en procesos de combustión mediante el aprovechamiento de sinergias de reducción de ambos contaminantes a través de la optimización y el desarrollo de estrategias basadas en técnicas de recirculación del flujo de gas (FGR).

5. Agradecimientos

Este trabajo es parte de la actividad investigadora del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) de la Universidad de Zaragoza. Las autoras agradecen la financiación disponible al Gobierno de Aragón y al MINECO y FEDER (Proyecto CTQ2012-34423).

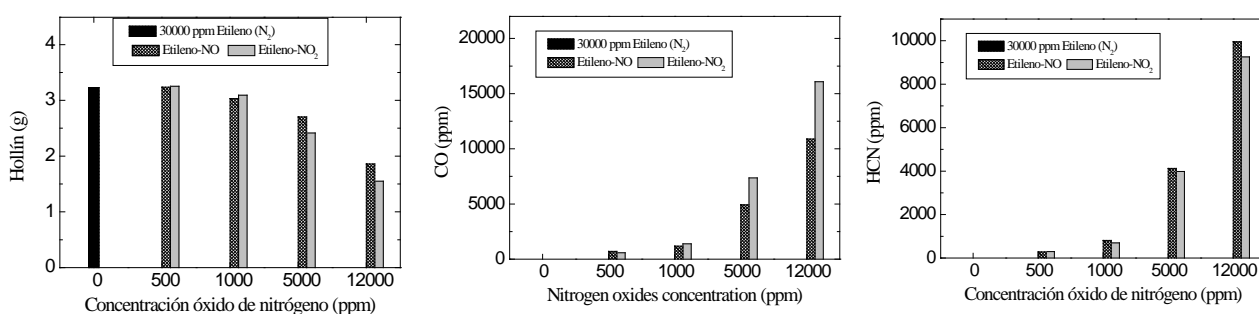


Figura 3. Cantidad total de hollín recogido en la pirólisis de C₂H₄ en atmósfera de N₂ y en la pirólisis de las diferentes mezclas de C₂H₄-óxido de nitrógeno, y resultados de formación de CO y HCN en función de la concentración inicial de óxido de nitrógeno a 1475 K. [12]

Figure 3. Amount of soot collected in the pyrolysis of C₂H₄ in N₂ atmosphere and in the different C₂H₄-nitrogen oxide mixtures pyrolysis, together with the CO and HCN results, as function of the inlet nitrogen oxide concentration at 1475 K. [12]

6. Bibliografía

- [1] Zeldovich J. The oxidation of nitrogen in combustion and explosions. *Acta physicochimica* 1946; 21:577-628.
- [2] Fenimore CP. Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flame. *Proceedings of the Combustion Institute* 1972; 13:373-379.
- [3] Lissianski VV, Zamansky VM, Gardiner (Jr) WC. Introduction to combustion chemistry modeling. In: *Gas-Phase Combustion Chemistry*, Gardiner (Jr) W.C. (Ed.), Springer-Verlag, New York 1999 p. 1-123.
- [4] Wendt JOL, Sternling CV, Matoyich MA. Reduction of sulfur trioxide and nitrogen oxides by secondary fuel injection. *Proceedings of the Combustion Institute* 1973; 14:897-904.
- [5] Glarborg P, Alzueta MU, Dam-Johansen K, Miller JA. Kinetic modeling of hydrocarbon/nitric oxide interactions in a flow reactor. *Combustion and Flame* 1998; 115:1-27.
- [6] Haynes BS, Wagner HGg. Soot formation. *Progress in Energy and Combustion Science* 1981; 7:229-273.
- [7] Wang H. Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames. *Proceedings of the Combustion Institute* 2011; 33: 41-67.
- [8] D'Anna A. Particle inception and growth: Experimental evidences and a modeling attempt. In: *Combustion Generated Fine Carbonaceous Particles*, Bockhorn et al. (Eds.), KIT Scientific Publishing, Karlsruhe 2008 p. 287-319.
- [9] Richter H, Howard JB. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot-a review of chemical reaction pathways. *Progress in Energy and Combustion Science* 2000; 26:565-608.
- [10] Muncrief RL, Rooks CW, Cruz M, Harold MP. Combining biodiesel and exhaust gas recirculation for reduction in NO_x and particulate emissions. *Energy & Fuels* 2008; 22:1285-1296.
- [11] Littlejohn AJ, Tonse S, Castaldini C, Cheng R. Laboratory investigations of an ultra low NO_x premixed combustion concept for industrial boilers. *Proceedings of the Combustion Institute* 2002; 29:1115-1121.
- [12] Abián M, Peribáñez E, Millera A, Bilbao R, Alzueta M.U. Impact of nitrogen oxides (NO, NO₂, N₂O) on the formation of soot. *Combustion and Flame* 2014; 161:280-287.
- [13] Bilbao R, Millera A, Alzueta MU. Influence of the temperature and oxygen concentration on NO_x reduction in the natural gas reburning process. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1994; 33:2846-2852.
- [14] Bilbao R, Alzueta MU, Millera A. Experimental study of the influence of the operating variables on natural gas reburning efficiency. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1995; 34:4531-4539.

Producción de hidrógeno y materiales de carbono nanoestructurados.

Production of hydrogen and nanostructured carbon materials.

I. Suelves, J.L. Pinilla, S. Llobet, D. Torres, M.J. Lázaro, R. Moliner

Instituto de Carboquímica, CSIC, C/ Miguel Luesma Castán, n.4, 50018 Zaragoza.

Resumen

El hidrógeno no es una fuente de energía sino un vector energético y por tanto es tan limpio como el proceso por el que haya sido generado. A nivel industrial se produce mayoritariamente mediante reformado con vapor de metano. La producción de hidrógeno mediante descomposición catalítica de metano, puede ser una alternativa al reformado en instalaciones descentralizadas donde la captura y el almacenamiento de CO₂ no serían rentables económicamente. Este proceso produce en un único paso una fracción gaseosa compuesta de hidrógeno y metano no convertido y carbono de alto valor añadido. Durante los últimos años se ha profundizado en el estudio de diferentes aspectos, entre otros, el desarrollo de catalizadores, el escalado del proceso y la aplicación de los materiales de carbono producidos.

Abstract

Hydrogen is not an energy source but an energy carrier and therefore it is as clean as the process used to generate it. Industrially is mainly produced by steam reforming of methane. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane is an interesting alternative to reforming, especially in decentralized installations where the capture and storage of CO₂ would not be economically profitable. This process occurs in a single step, producing a gaseous fraction formed by hydrogen and unconverted methane and a high added value carbon. In recent years different aspects have been deeply studied: the development of catalysts, the scaling up of the process and the possible uses of the carbon materials, among others.

1. Situación energética. Economía del hidrógeno

El consumo de energía primaria sigue reflejando un peso significativo del petróleo y el resto de combustibles fósiles, debido fundamentalmente al costo del desarrollo de las energías renovables y a los problemas asociados a la seguridad de la energía nuclear. Según las previsiones de la Agencia Internacional de la Energía [1], las perspectivas de crecimiento de la demanda mundial de energía primaria siguen indicando la misma tendencia en el corto y medio plazo. Sin embargo, la infraestructura energética basada en los combustibles fósiles tiene dos retos fundamentales, la sostenibilidad y el impacto ambiental. La llamada economía del hidrógeno es un concepto que puede definirse como un esfuerzo a largo plazo para cambiar el actual sistema energético a uno que utilice la energía de forma efectiva y limpia. El objetivo final es la transición desde una infraestructura basada en combustibles fósiles a otra basada en el hidrógeno. Se pretende que se pueda combinar la limpieza del hidrógeno y la eficiencia de las pilas de combustible como dispositivo para transformar la energía en electricidad y calor.

Sin embargo, el hidrógeno no es una fuente de energía, sino un vector energético; es tan limpio como

lo sea el proceso por el que haya sido generado. El transporte y almacenamiento de H₂ es caro y complejo (baja densidad volumétrica de energía y muy baja temperatura de licuefacción, 20 K) y aunque seguro en espacios abiertos, es un gas peligroso en espacios confinados (tiende a acumularse en zonas altas y es altamente inflamable). La búsqueda de nuevos sistemas de almacenamiento y la implantación de códigos y estándares para su uso debería ayudar a superar estos aspectos negativos en un futuro próximo. Entre los aspectos positivos para su utilización destaca el hecho de que tiene la mayor densidad másica de energía de entre todos los combustibles y que las únicas emisiones que llevaría asociada su utilización en motores de combustión interna serían los óxidos de nitrógeno. En pilas de combustible de baja temperatura las emisiones serían nulas. Además, permitiría la integración de las fuentes de energía renovables (intermitentes) en el sistema energético actual.

2. Producción de hidrógeno

La producción anual de H₂ se cifra en torno a 0.1 Gton, más del 90% obtenida por reformado de combustibles fósiles, sobre todo gas natural, debido a su mejor ratio H/C. Puede producirse a partir de distintas materias primas y fuentes de energía y por diversos procedimientos. Se pueden utilizar como fuentes de energía tanto renovables: eólica, fotovoltaica, solar de alta temperatura o biomasa, como energía nuclear o combustibles fósiles. La utilización de energías renovables supone un alto coste y compite con la descarga de energía eléctrica a la red, la utilización de energía nuclear implica altos costos de seguridad y superar la falta de aceptación social, mientras que la utilización de recursos fósiles (carbón, gas natural) exige la descarbonización para evitar el traslado del foco de contaminación al punto de producción.

Los procesos de producción abarcan desde la termólisis de la molécula de agua mediante energía térmica, la electrolisis que divide la molécula de agua mediante energía eléctrica o los procesos termoquímicos como el reformado y gasificación de combustibles orgánicos y fósiles, emitiendo CO₂ en este caso. A nivel industrial el proceso empleado es el reformado con vapor de metano. El carbono contenido en la alimentación se oxida a CO mientras que se libera el hidrógeno contenido en el fuel y en el agua. En una etapa posterior el CO se hace reaccionar con más vapor dando lugar a CO₂ y más hidrógeno. Es una tecnología desarrollada, con eficiencias entre el 60 y el 70%, que habitualmente se lleva a cabo utilizando catalizadores de níquel, a temperaturas entre 800 y 900°C y a presiones alrededor de 2.5 MPa, lo que requiere una considerable cantidad de energía ya que se trata de una reacción endotérmica. En las plantas convencionales esta energía se obtiene de quemar una parte del gas natural.

La descomposición térmica del gas natural, en

hidrógeno y carbono, con la captura del carbono como un producto sólido de alto valor comercial, se ha presentado en los últimos años como un proceso alternativo para la producción de hidrógeno basada en recursos fósiles [2]. No se produce CO, por lo que la obtención del H₂ de alta pureza requerido para pilas de combustible es más simple. También puede aplicarse para descomponer otros hidrocarburos por ejemplo de tipo residual y a la conversión de biomasa.

3. Descomposición catalítica de hidrocarburos

La producción de hidrógeno mediante descomposición de metano, puede ser una alternativa al reformado en instalaciones descentralizadas de tamaño pequeño o mediano y ubicadas cerca de los centros de distribución, donde la captura y el almacenamiento de CO₂ no serían rentables económicamente. Produce en un único paso carbono como un producto sólido con un alto valor comercial y una fracción gaseosa compuesta de hidrógeno y metano no convertido. Dicha fracción gaseosa puede ser separada para producir H₂ puro que se alimentaría a una pila de combustible o puede ser utilizada directamente en un Motor de Combustión Interna.

Una parte de la investigación desarrollada por el Grupo de Conversión de Combustibles del Instituto de Carboquímica en este campo ha sido presentada en números anteriores del Boletín del GEC [3,4], por lo que aquí se resumirán los aspectos más

relevantes de la misma, así como las nuevas líneas de desarrollo.

La cinética de la descomposición térmica de metano se incrementa considerablemente utilizando catalizadores, lo que se denomina Descomposición Catalítica (DC). La mayor ventaja de este proceso radica en la mayor flexibilidad en la selección de las características del carbono producido, las cuales pueden variarse en función del catalizador y las condiciones de operación utilizadas [5,6]. Se han ensayado dos tipos diferentes de catalizadores, metálicos y carbonosos. Los catalizadores basados en materiales carbonosos (carbónes activos y negros de humo), pueden ser utilizados a temperaturas superiores y no presentan problemas de envenenamiento por la presencia de azufre en la alimentación, si bien son menos activos y el carbono producido no presenta ordenación en forma de nanofilamentos.

En cuanto a los catalizadores metálicos, el níquel es la fase metálica más utilizada debido a su alta actividad por centro metálico superficial y a su estabilidad. El principal inconveniente que presenta es que la temperatura de operación a la que se puede llevar a cabo la reacción está limitada a temperaturas cercanas a 700° C, puesto que a mayores temperaturas se produce la rápida desactivación del catalizador. Esto implica que la concentración máxima de H₂ que se puede obtener viene determinada por el equilibrio termodinámico a dicha temperatura.

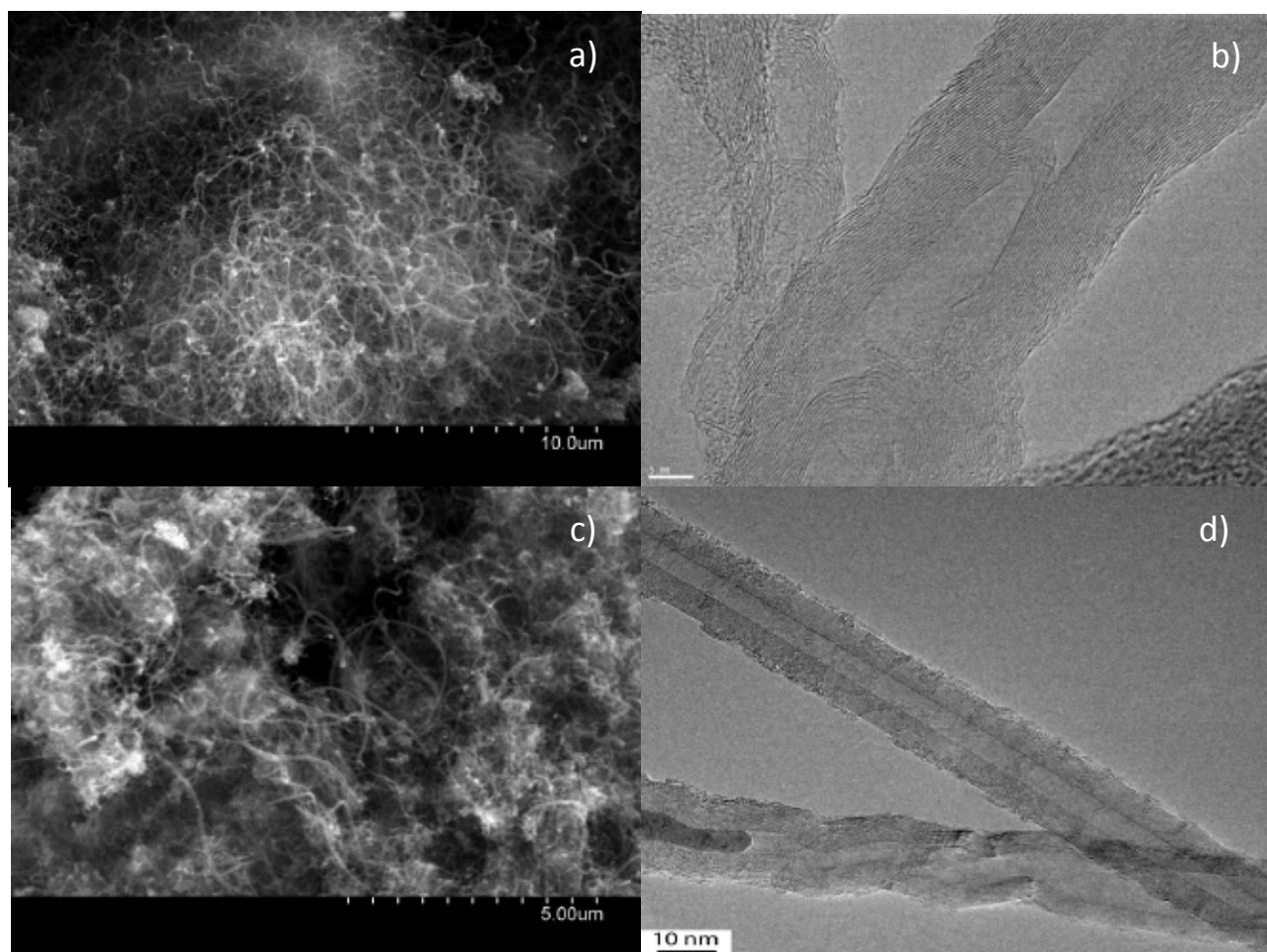


Figura 1. Micrografías TEM del carbono depositado sobre diferentes catalizadores: a-b) Ni/Al₂O₃, T: 700°C; WHSV: 12 l_Ng_{cat}⁻¹h⁻¹; c-d) FeMo/MgO; T: 750°C, WHSV: 1.5 l_Ng_{cat}⁻¹h⁻¹

Figure 1. TEM micrographs of the carbón deposited over different catalysts: a-b) Ni/Al₂O₃, T: 700°C; WHSV: 12 l_Ng_{cat}⁻¹h⁻¹; c-d) FeMo/MgO; T: 750°C, WHSV: 1.5 l_Ng_{cat}⁻¹h⁻¹

Los catalizadores basados en hierro operan de forma efectiva en un rango mayor de temperaturas aunque con menor eficacia. Además, los materiales carbonosos que se generan presentan propiedades diferentes a los obtenidos con catalizadores de Ni. En la Figura 1 se muestran algunos ejemplos de los materiales obtenidos con catalizadores de Ni y Fe en un reactor de lecho rotatorio, usando diferentes condiciones de operación.

Uno de los principales problemas operacionales es que el reactor se tapona completamente por la deposición de carbono y la vía de paso del gas reactante se bloquea. Para mantener la actividad catalítica en un proceso continuo, tanto el carbono depositado como el catalizador utilizado han de ser retirados del reactor tras un cierto tiempo de residencia. El reactor de lecho fluidizado es el más apropiado para una operación a gran escala ya que proporciona un flujo constante de sólidos en la zona de reacción, lo que lo hace particularmente apropiado para la continua adición y retirada de partículas de carbono. Además, se han propuesto otras configuraciones basadas en un reactor de lecho rotatorio que permiten alcanzar concentraciones incluso superiores a las del lecho fluidizado, junto con un comportamiento catalítico más estable y una distribución de tamaños y diámetros de las nanofibras más homogénea.

Otro de los aspectos que todavía se están estudiando es cómo llevar a cabo el aporte de calor para el proceso, ya que se trata de una reacción moderadamente endotérmica. Se han planteado diferentes alternativas: quemar una parte del carbono generado, una parte del metano aportado al sistema o bien del hidrógeno producido o también mediante fuentes alternativas como la energía solar. Realizando el aporte energético mediante la combustión de parte del carbono producido se alcanzaría la mayor producción de hidrógeno y el mayor rendimiento

térmico, aunque las emisiones de CO_2 por mol de CH_4 alimentado al sistema sean más altas. Mediante la combustión de una parte del hidrógeno, se alcanzaría el menor valor de rendimiento térmico, si bien las emisiones de CO_2 serían nulas. Una solución de compromiso se alcanza mediante la combustión de parte del metano alimentado al sistema. Por otra parte, la utilización de fuentes alternativas como la energía solar permitiría mantener la elevada producción de carbono e hidrógeno junto a un alto rendimiento térmico y emisiones de CO_2 nulas. Las energías renovables presentan como característica específica su generación distribuida e intermitente, de modo que la producción de hidrógeno a partir de las mismas se presenta habitualmente como un procedimiento para amortiguar las variaciones. La descarbonización de hidrocarburos utilizando energías renovables permitiría un uso combinado de energía fósil y renovable para aportar el calor de reacción, de modo que puede planificarse una transición gradual desde la utilización de la energía térmica de origen fósil a la implantación de una energía renovable. En la actualidad los procesos de craqueo solar de gas natural se están llevando a cabo a temperaturas alrededor de 2000° . Dichas temperaturas podrían reducirse siempre que se utilizará un catalizador, lo que es particularmente importante para el diseño de instalaciones solares comerciales en las que deben optimizarse el rendimiento de energía solar capturada y su costo. Gracias a la colaboración con la Plataforma Solar de Almería (CIEMAT), se ha investigado la utilización de catalizadores en distintas condiciones de reacción, en un horno solar rotatorio análogo al sistema experimental utilizado en las instalaciones del ICB, en el que se aporta la energía mediante un horno eléctrico. Los resultados muestran que es posible la obtención de una corriente gaseosa formada por hidrógeno y metano sin reaccionar junto a un producto sólido depositado sobre el catalizador, con

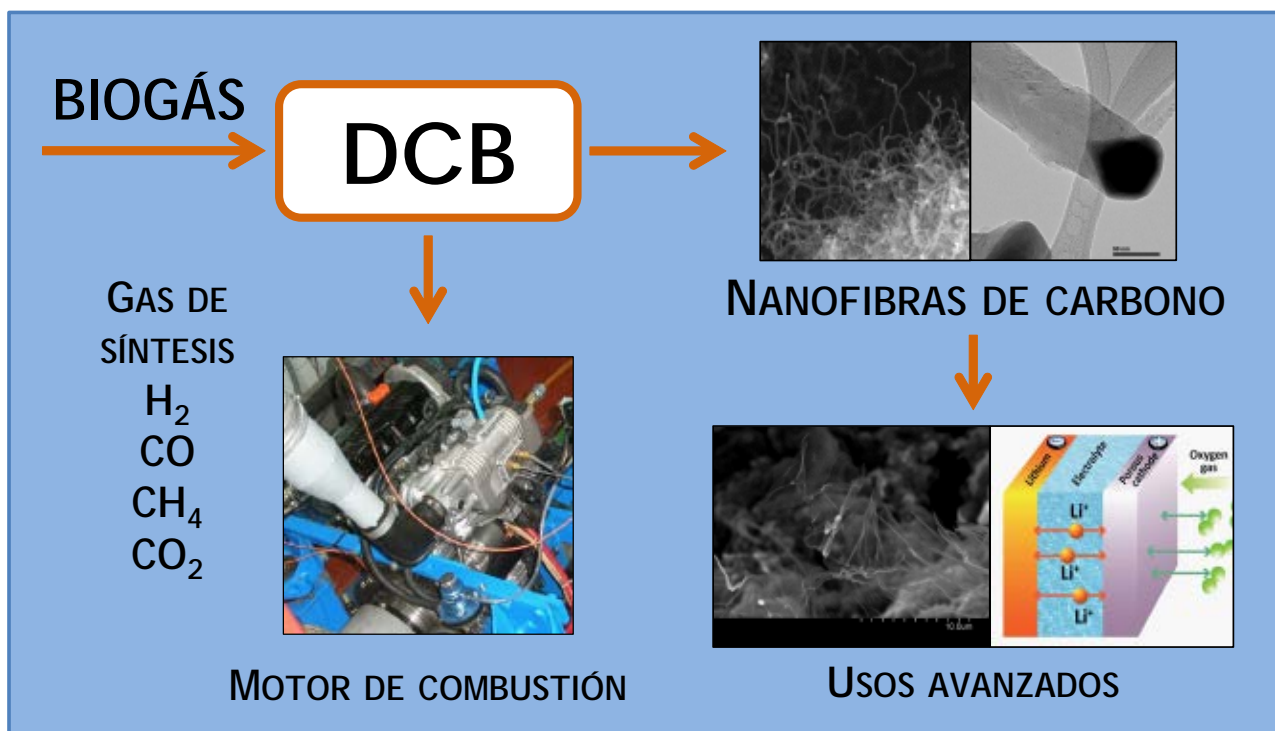


Figura 2. Esquema de la Descomposición Catalítica de Biogás
Figure 2. Catalytic Decomposition of Biogas schematic diagram

propiedades similares al obtenido en un proceso tradicional [7].

Recientemente, se ha abordado la búsqueda de fuentes alternativas de metano, como el biogás obtenido a partir de la digestión anaerobia de residuos biodegradables. El biogás se emplea principalmente para la producción de electricidad y calor mediante su combustión directa. Sin embargo, existen diferentes alternativas para su revalorización. El biogás está compuesto principalmente por CH_4 y CO_2 , lo que permite emplearlo como materia prima en el reformado seco de CH_4 (RSM). Uno de los objetivos del RSM es evitar la deposición de carbono en las partículas de catalizador con el fin de minimizar la desactivación. Sin embargo, en el caso de la Descomposición Catalítica de biogás el objetivo es obtener al mismo tiempo gas de síntesis y material carbonoso nanoestructurado [8]. Se han determinado las condiciones de operación (ratio $\text{CH}_4:\text{CO}_2$, temperatura, catalizador empleado) con el objetivo de obtener elevadas conversiones y evitar la desactivación del catalizador. El proceso se representa esquemáticamente en la Figura 2.

4. Aplicaciones de los materiales carbonosos

El precio de venta del carbono generado durante la descomposición catalítica de metano (y mezclas CH_4/CO_2) y su introducción en el mercado marcarán la viabilidad económica de la producción de H_2 , por lo que el estudio de las posibles aplicaciones de estos materiales es fundamental para el desarrollo de la tecnología. Algunas de las aplicaciones ensayadas hasta el momento se resumen en la Figura 3.

Los materiales nanoestructurados obtenidos

utilizando catalizadores metálicos tienen propiedades interesantes para su utilización en aplicaciones en las que la conductividad térmica y eléctrica sea un factor determinante. Se ha ensayado la preparación de composites de base epoxy utilizando algunos de los materiales obtenidos [9]. La estabilidad térmica de los materiales compuestos mejoró mientras que su resistividad eléctrica disminuyó en varios órdenes de magnitud incluso para bajos contenidos de material carbonoso (<1%). Los mejores resultados, comparables a los obtenidos con nanofibras comerciales, se obtuvieron para el material preparado con catalizadores de hierro, que mostraba un mayor orden estructural.

También se ha estudiado, en colaboración con el Instituto Nacional del Carbón la posibilidad de utilizar estos materiales como precursores de grafitos sintéticos con características estructurales y eléctricas adecuadas para ser empleadas como ánodos en baterías de ión-Litio [10]. Su tratamiento térmico a temperaturas elevadas (>2400°C) permite la obtención de materiales grafiticos con propiedades similares a grafitos comerciales. Tanto las propiedades texturales como estructurales así como el grado de cristalinidad tienen un efecto determinante en el comportamiento de los materiales como ánodos, especialmente en la capacidad reversible de la batería. Se han obtenido materiales que dan lugar a capacidades reversibles alrededor de 320 mA.h.g^{-1} (tras 50 ciclos de carga-descarga) y una excelente ciclabilidad, utilizando carbono nanoestructurado obtenido a partir de CH_4 y mezclas CH_4-CO_2 .

En cuanto a su uso como soporte se ha ensayado

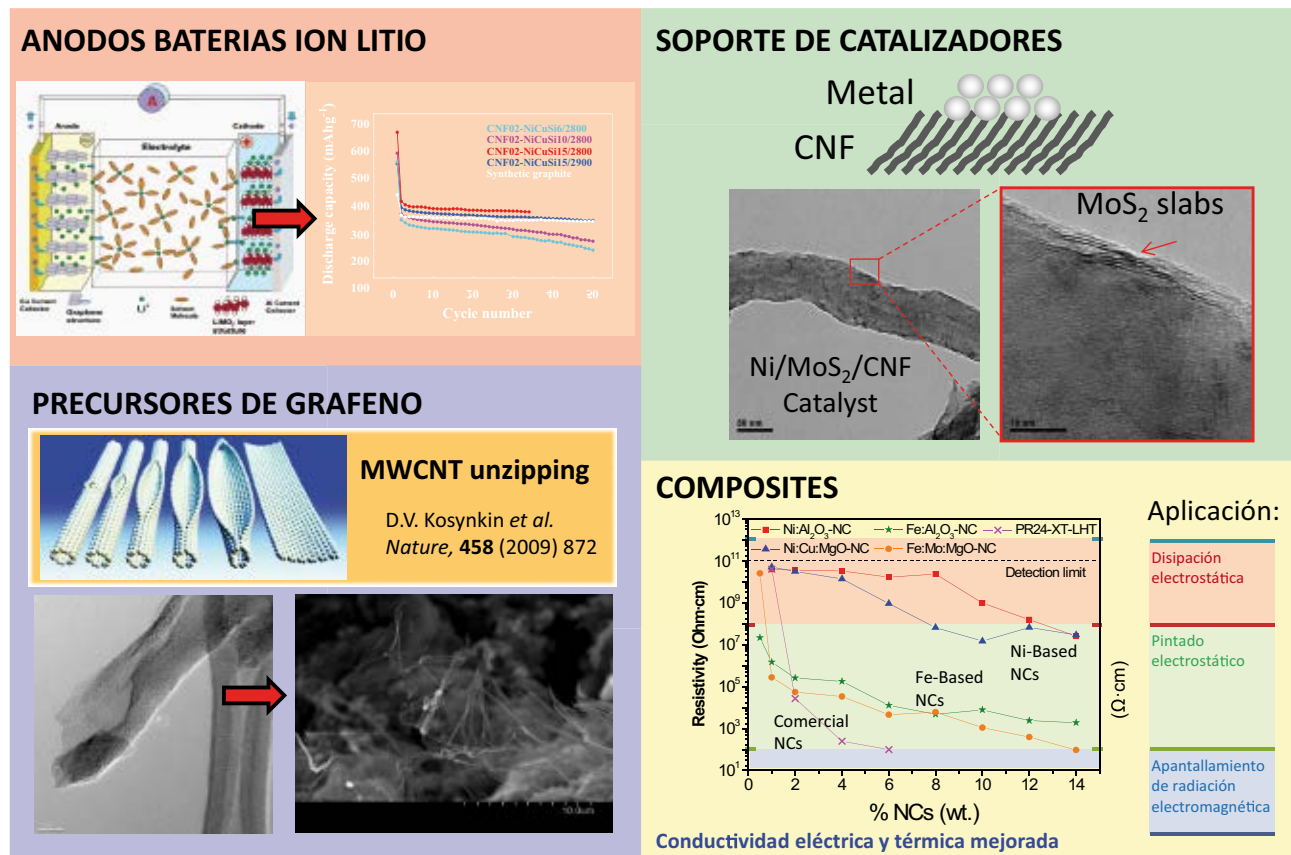


Figura 3. Aplicaciones de los materiales de carbono obtenidos mediante DC de CH_4 (CH_4/CO_2).
 Figure 3. Possible uses of carbon materials obtained by CD of CH_4 (CH_4/CO_2).

su utilización como soporte de electrocatalizadores para pilas de combustible de baja temperatura y su uso como soporte de catalizadores de NiMo para reacciones de hidrogenación de residuos de vacío.

Para su aplicación en pilas de combustible, se han estudiado la influencia que las condiciones de síntesis de los materiales y los tratamientos de funcionalización posteriores tienen en su estructura cristalina y conductividad electrónica y el papel que estas propiedades tienen en la actividad electrocatalítica, observándose comportamientos mejores en cuanto a actividad y resistencia a la degradación respecto a los soportes utilizados comercialmente [11].

Los catalizadores NiMo preparados a partir de nanofibras de tipo *fishbone* tras ser sometidas a distintos tratamientos superficiales, presentaron baja tendencia a la formación de coque y conversiones de heteroátomos (azufre y metales) comparables a un catalizador de referencia (NiMo/Al₂O₃), lo que se atribuye a la baja acidez y a la mayor capacidad de hidrogenación de los catalizadores preparados con CNFs. [12]

Más recientemente la investigación se ha centrado en el uso de estos materiales como precursores de grafeno [13]. La obtención de grafeno partir de materiales grafiticos mediante rutas químicas, seguido de la exfoliación por ultrasonidos permite llevar a cabo el proceso en suspensión, lo que abre la posibilidad real a su producción industrial. El empleo de materiales grafiticos de pocas capas como materia prima da lugar a un aumento en el rendimiento de la exfoliación a grafeno. A partir de la aplicación de esta ruta a los distintos materiales obtenidos por DC de metano, se observaron diferentes mecanismos de exfoliación dependiendo de la naturaleza del carbono de origen: los nanotubos de carbono de pared múltiple y nanotubos de tipo "bambú", presentaron una mayor tendencia a la exfoliación, dando lugar a grafenos aislados, mientras que las nanofibras de tipo "fishbone" dieron lugar a nanofibras exfoliadas. La extensión de la exfoliación se atribuye a la diferente disposición de las capas de grafeno en el nanofilamento: paralelas u oblicuas, así como a su tamaño y compacidad.

5. Bibliografía

- [1] World Energy Outlook 2013. <http://www.worldenergyoutlook.org>.
- [2] N. Z. Muradov, T.N. Veziroglu. Int. J. Hydrogen Energy 2005; 30: 225-237.
- [3] H.F. Abbas, W.M.A. Wan Daud. Hydrogen production by methane decomposition: A review. Int. J. Hydrogen Energy 2010; 35(3): 1160-1190
- [4] Y. Li, D. Li, G. Wang. Methane decomposition to CO_x-free hydrogen and nano-carbon material on group 8–10 base metal catalysts: A review. Catalysis Today, 2011; 162 (1): 1–48.
- [5] R. Moliner, J.L. Pinilla, I. Suelves, M.J. Lázaro, J.M. Palacios. Boletín Grupo Español del Carbón nº11. Marzo 2009.
- [6] J. L. Pinilla. Boletín Grupo Español del Carbón nº17. Octubre 2010
- [7] J. L. Pinilla, D. Torres, M.J. Lázaro, I. Suelves, R. Moliner, I. Cañadas, J. Rodríguez, A. Vidal, D. Martínez. Metallic and carbonaceous-based catalysts performance in the Solar Catalytic Decomposition of Methane for hydrogen

and carbon production. Int. J. Hydrogen Energy 2012; 37 (12): 9645-9655.

[8] J.L. Pinilla, S. de Llobet, R. Utrilla, M.J. Lázaro, R. Moliner. Catalytic decomposition of biogas to produce synthesis gas and nanostructured carbonaceous material. Fuel 2011; 90: 2245- 2253.

[9] R. Utrilla, J.L. Pinilla, I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner. Catalytic decomposition of methane for the simultaneous co-production of CO₂-free hydrogen and carbon nanofiber based polymers. Fuel 2011; 90: 430- 432.

[10] I. Cameán, A. B. García, I. Suelves, J. L. Pinilla, M. J. Lázaro, R. Moliner. Graphitized carbon nanofibers for use as anodes in lithium-ion batteries: importance of textural and structural properties. J. Power Sources 2012; 198:303-307

[11] D. Sebastián. Estructura y propiedades de las nanofibras de carbon. Aplicación como soporte de electrocatalizadores. Universidad de Zaragoza, Tesis Doctoral 2011.

[12] J.L. Pinilla, H. Puron, D. Torres, S. de Llobet, R. Moliner, I. Suelves, M. Millán. Carbon nanofibres coated with Ni decorated MoS₂ nanosheets as catalyst for vacuum residue hydroprocessing. Applied Catalysis B: Environmental 2014;148-149: 357-365.

[13] D. Torres, K. Januszewicz, J.L. Pinilla, M.J. Lázaro, I. Suelves, R. Moliner, I. Cameán, A.B. García. Obtención de grafenos mediante exfoliación química de nanotubos y nanofibras de carbono: influencia de las propiedades del material de partida. XII Reunión del Grupo Español del Carbón 2013; p.44. ISBN978-84-695-8694-5.

Perspectiva sobre la producción de hidrógeno por métodos emergentes basados en energía solar y de alta temperatura.

Overview on hydrogen production by emerging methods based in solar energy and high temperature.

J. Plou, P. Durán, J.A. Peña*

Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG). Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), Universidad Zaragoza. Mariano Esquillor s/n, Ed. "I+D"; E50.018-Zaragoza (Spain).

* Corresponding author: jap@unizar.es

Resumen:

Motivado por el progresivo descenso en las reservas de crudo, el considerable incremento en el consumo energético en los países de economía emergente y el constatado deterioro en la calidad medioambiental global, el hidrógeno se ha postulado desde comienzos del milenio como el vector energético para el siglo XXI. Para que éste sea definitivamente aceptado como una alternativa sostenible, tanto la materia prima de partida, como la fuente energética utilizada para producirlo deberán tener carácter sostenible. En este trabajo se describen las principales técnicas de producción de hidrógeno, actualmente en fase de investigación, que utilizan energía solar a partir de materiales renovables (agua principalmente), haciendo distinción entre aquellos procesos que utilizan la radiación solar como foco de alta temperatura, y las que utilizan la radiación visible y/o ultravioleta de su espectro. Se trata en todo caso de una descripción general con el objetivo de acercar al lector a las posibilidades que ofrecerán en un futuro, previsiblemente superior a la próxima década.

Abstract

Motivated by the progressive decline in oil reserves, the substantial increase in energy consumption in the emerging economies and the observed decline in the overall environmental quality, hydrogen has been postulated since the beginning of the millennium as the energy source for the XXI century. To be definitively accepted as a sustainable alternative, both the starting raw material, and the energy source used to produce it must be sustainable. This paper describes, the main techniques for hydrogen production, currently under investigation, that use solar energy from renewable materials (mainly water), distinguishing between those processes which use solar radiation as a source of high temperature and those using the visible radiation and / or ultraviolet spectrum. It is in any case an overview in order to bring the reader closer to the possibilities offered in the future, more than likely in the next decade.

1. Introducción

El Sol es la fuente de energía que permite la vida en la Tierra. Todos los combustibles fósiles que se vienen empleando desde hace siglos son consecuencia de la acumulación de energía solar a lo largo de millones de años. Su radiación continúa llegando al planeta siendo el impulsor del clima y el tiempo atmosférico, y favoreciendo una temperatura suficiente como para mantener el agua en estado líquido y propiciar la vida.

La cantidad de energía procedente del Sol se estima

en aproximadamente 1.74×10^{14} kW/año [1], mientras que la cantidad de energía fósil (petróleo, gas natural y carbón) consumida durante 2012 fue de 2.66×10^9 kW [2]. En consecuencia, la cantidad de energía que llega a la Tierra en forma de radiación solar es entre cuatro y cinco órdenes de magnitud mayor que la que se consume en forma de energía fósil. El sol es por tanto una fuente de energía imprescindible para afrontar un futuro en el que el petróleo ha rebasado ya el máximo en la *curva de Hubbert* o "*pico de petróleo*" [3].

A la falta de recursos energéticos cabe añadir el progresivo deterioro de la calidad medioambiental, y concretamente el serio problema motivado por el incremento de la concentración de CO₂ en la atmósfera, uno de los responsables según todos los indicios, del llamado "*efecto invernadero*" [4].

Desde comienzos del siglo XXI, y coincidiendo con la edición de la obra de Rifkin [5], el hidrógeno se ha propugnado como el vector energético capaz de amortiguar las principales carencias de las energías renovables. Éste es capaz de ser producido a partir de energías como la eólica o la solar en momentos en que no existe demanda de energía, y acumulado en el tiempo para su posterior transformación en energía eléctrica mediante *pilas de combustible*. Adicionalmente, su combustión no contribuye al "*efecto invernadero*". Para que el hidrógeno cumpla el papel de vector energético sostenible, deben darse dos circunstancias: que el material de partida sea abundante y reponible, y que la fuente energética, imprescindible para su producción, también tenga carácter renovable.

Aunque son varios los métodos propuestos para la producción de hidrógeno de origen renovable, como el producido a partir de la electrólisis de agua (siempre que la energía eléctrica tenga un carácter renovable como el *hidroeléctrico*) o mediante gasificación de biomasa (con *vapor de agua*), existen otros métodos para producir hidrógeno mediante energía solar directa. Éstos métodos se encuentran en un estado de madurez todavía incipiente, y no pueden considerarse una alternativa real en el presente, pero la constituirán en un futuro a medio/largo plazo [6]. Estas tecnologías constituyen el núcleo del presente trabajo y se enuncian en la Tabla 1. En ellas se hará una exposición de los métodos de producción basados en la radiación solar con el objetivo de producir hidrógeno. En la primera parte se describirán los métodos basados en altas temperaturas, para posteriormente describir los que utilizan la radiación lumínica.

Para terminar con esta introducción merece la pena dedicar un espacio a las expectativas creadas por

estas tecnologías. El *Departamento de Energía* (DOE) del gobierno de los Estados Unidos, destaca en su informe de progreso anual de 2013 sobre *métodos de producción de hidrógeno* [7], que los tres campos en los que se ha invertido un mayor presupuesto durante el ejercicio fiscal de 2013 han sido los dedicados a a) *termoquímico solar de alta temperatura*, b) *fotoelectroquímico* y c) *biológico*, contabilizando un presupuesto de 2.2, 2.4 y 2.6 M\$ respectivamente, y que constituye en conjunto el 67% del presupuesto de la *National Science Foundation* norteamericana para la investigación en producción de hidrógeno durante ese periodo. Del mismo modo y como orientación acerca de la estimación de los plazos puestos en juego, la Tabla 2 describe el coste del hidrógeno en US\$ por kg de hidrógeno en la actualidad y la previsión futura.

Tabla 1.- Métodos de producción de hidrógeno basados en la radiación solar.

Table 1.- Hydrogen production methods based on solar radiation.

Basados en la radiación térmica (Q)	Basados en la radiación lumínica (h·v)
- Electrólisis de alta temperatura	- Procesos fotoelectroquímicos
- Termólisis directa	- Procesos fotocatalíticos
- Ciclos termoquímicos	- Procesos fotobiológicos

2. Radiación solar: generalidades

El sol es una fuente de energía barata, prácticamente ilimitada, renovable, sostenible y no contaminante; pero también dispersa, que implica la utilización de muy altas temperaturas para su aprovechamiento, y que en consecuencia supone grandes problemas técnicos: no sólo desde el punto de vista de su captura y aprovechamiento, sino también de los materiales y las condiciones en que éstos deben operar. La Figura 1 muestra el espectro de radiación solar. En ella se puede apreciar la intensidad de radiación en función de la longitud de onda en la parte alta de la atmósfera, a nivel del mar, y cómo determinadas especies presentes en la atmósfera absorben parte de la radiación incidente. Dependiendo de la aplicación para la que se requiera la radiación, serán

más adecuadas unas u otras longitudes de onda.

La irradiancia (I) en el paralelo 40 ° (Coord. GPS Madrid ~ 40° 25') alcanza la cifra de 1 kW/m² (1 SOL) en los meses de julio - agosto. Aunque se trata de un valor no despreciable, no es suficientemente alta como para ser aprovechada en aplicaciones de alta temperatura, lo que exige la utilización de sistemas de *concentradores* y *colectores* de la radiación solar [1], capaces de alcanzar temperaturas por encima de los 2000 K.

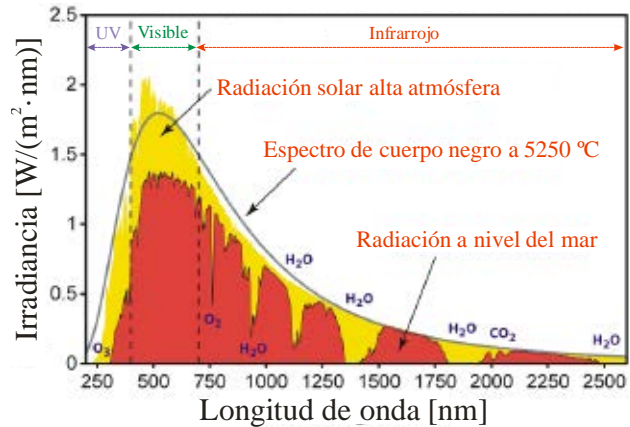


Figura 1.- Espectro de radiación solar incidente.

Figure 1.- Solar radiation spectrum.

El *colector* constituye la pieza clave para identificar las aplicaciones que se mencionarán en apartados posteriores. En esencia consiste en un dispositivo donde inciden las radiaciones reflejadas por los *concentradores* dispuestos en el campo. De este modo se consiguen flujos de radiación capaces de elevar la temperatura de la cámara bien por encima de los 2000 K. Imágenes y capacidades de este tipo de sistemas puede adquirirse consultando la página web de la *Plataforma Solar de Almería* del CIEMAT (<http://www.psa.es>). La configuración típica de uno de estos colectores, puede apreciarse en la Figura 2.

Al margen de su utilización como foco caliente, capaz de trasvasar energía mediante un fluido caloportador a un sistema de intercambiadores y finalmente generar energía eléctrica, este tipo de dispositivos se perfilan como excelentes *“reactores solares”*

Tabla 2.- Estimación del precio del hidrógeno producido mediante distintas tecnologías. Estado actual y previsión de evolución futura (adaptado de [7]).

Table 2.- Estimated prices of hydrogen produced by different technologies. Current state and forecast for future evolution (adapted from [7]).

	Método de producción	Estado Actual**	Objetivo 2015	Objetivo 2020	Objetivo de producción [\$/kg H ₂]*
Distribuida	Electrólisis a partir de red	4.20	3.90	2.30	1 - 2
	Reformado de líquidos orgánicos (basado en C ₂ H ₅ O)	6.60	5.90	2.30	
Centralizada	Electrólisis a partir de renovable	4.10	3.00	2.00	
	Gasificación de biomasa	2.20	2.10	2.00	
	Solar termoquímica	NA	14.80	3.70	
	Fotoelectroquímica	NA	17.30	5.70	
	Fotobiológica	NA	NA	9.20	

*Considerando sólo costes de producción. Exentos de costes de distribución, dispensación e impuestos.

**Informe publicado en Diciembre de 2013 [7], referido a datos de 2011.

en los que llevar a cabo reacciones de muy alta temperatura. Algunas de sus posibles aplicaciones se describen a continuación.

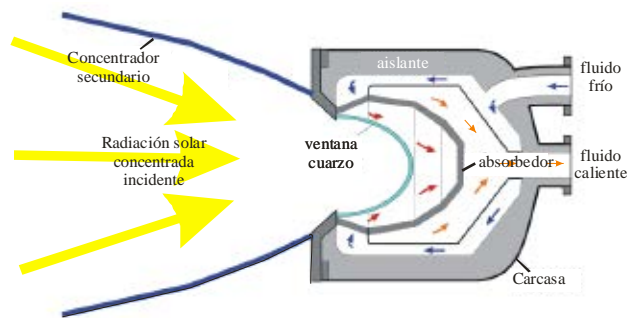
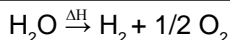
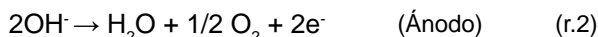
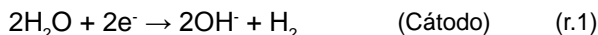


Figura 2: Esquema de operación de un colector solar.
Figure 2.- Sketch of a solar collector device.

3. Electrólisis de alta temperatura

La electrólisis de alta temperatura no difiere significativamente de la electrólisis a temperatura ambiente. Al igual que esta última, consiste en dos reacciones *redox* complementarias.



La entalpía de reacción para llevar a cabo la descomposición del agua en sus elementos constituyentes (ΔH), puede expresarse según la (eq.1).

$$\Delta\text{H} = \Delta\text{G} + \text{T} \cdot \Delta\text{S} \quad (\text{eq.1})$$

Donde ΔG es el término ligado a la energía eléctrica necesaria para poder llevar a cabo las reacciones de electrólisis, y $\text{T} \cdot \Delta\text{S}$ está vinculado a la energía calorífica. Según esta ecuación, la operación a temperaturas elevadas favorecerá la reducción del valor de ΔG . Este efecto puede visualizarse en un diagrama de demanda energética frente a temperatura para el agua, como el mostrado en la Figura 3 [8]. Cuanto mayor es la temperatura de operación, menor es el requerimiento eléctrico para la electrólisis; por tanto temperaturas altas favorecen la electrólisis a menores costes energéticos eléctricos. El requisito de elevadas temperaturas de operación hace que los *reactores solares* sean dispositivos indispensables en ese campo, siendo posible además la utilización de elementos modulares adaptados a pequeñas producciones, como el descrito por McConnell [6] con una irradiancia máxima concentrada de 1000 Soles en un concentrador de 1.5 m Ø, y capaz de producir 80 mL de H_2 en 17 min. Las eficiencias actuales de este tipo de dispositivos están en torno al 40%, con precios de producción en el entorno de los 2.5 \$/kg H_2 [9]. No obstante, estos números están sujetos a la consabida incertidumbre propia de las tecnologías todavía inmaduras.

4. Termólisis directa de agua

A diferencia de la tecnología descrita en el apartado anterior, la descomposición de vapor de agua sin el concurso de la corriente eléctrica puede producirse todavía si la temperatura es suficientemente alta (superior a los 2500 K). No

existen plantas piloto capaces de llevar a cabo la reacción de descomposición, más allá de reactores de investigación vinculados a plantas termosolares de concentración y a circuitos de refrigeración de reactores nucleares de cuarta generación (GEN IV). Las conversiones alcanzadas se sitúan en el umbral del 10% a 2800 K y del 64% a 3000 K, ambos a 1 bar, debido a una constante de equilibrio tremendamente baja. La ΔG no se hace cero hasta los 4300 K [6].

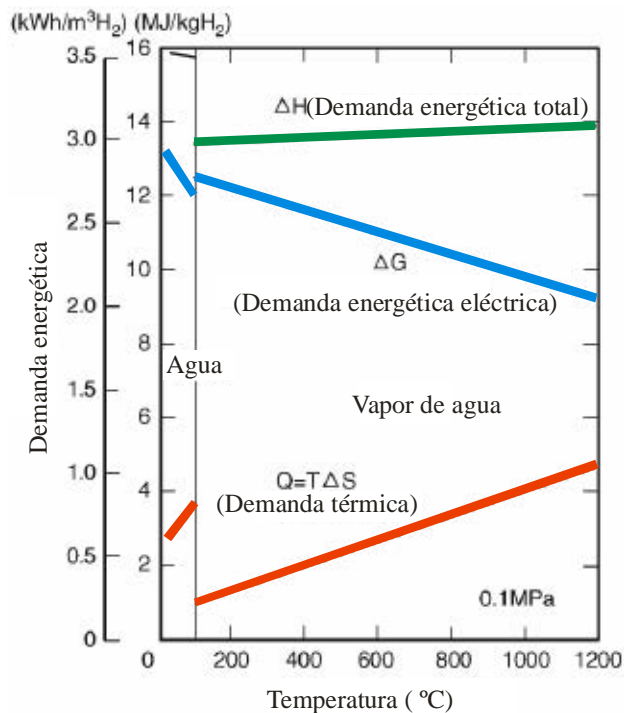
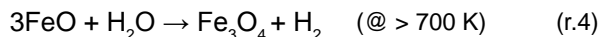


Figura 3.- Diagrama de demanda energética vs. temperatura de operación.

Figure 3.- Energy demand vs. operation temperature.

5. Ciclos termoquímicos (REDOX) de alta temperatura

Tal y como se ha descrito, la descomposición directa de agua resulta muy compleja debido a las condiciones extremas para llevar a cabo el proceso. Para paliar parcialmente los requerimientos energéticos, puede recurrirse a la adopción de ciclos termoquímicos que utilizan materiales intermedios, generalmente óxidos metálicos como los de Fe, Ti, Mn, Co, Mg, Zn, Ce e incluso óxidos mixtos de estos mismos metales (incluidas algunas *perovskitas*). Los ciclos basados en óxidos de hierro son los más estudiados y serán expuestos a modo de ejemplo. Estos sistemas constituyen procesos relativamente simples (comparados con los ciclos termoquímicos del I-S o del Br-Fe), que no requieren productos corrosivos ni tóxicos. A diferencia de la termólisis directa, el hidrógeno formado puede ser retirado sin dificultad ya que no hay posibilidad de recombinación con O_2 , que se ha retirado en la etapa de reducción (alta temperatura). Finalmente, en la producción del hidrógeno no se genera ni CO ni CO_2 .



En la reacción (r.3) la magnetita (Fe_3O_4) es reducida por efecto de la alta temperatura en un *reactor solar* (Figura 4). La temperatura necesaria debe ser superior a los 2000 K para que la conversión sea

apreciable ($\Delta G = 0 @ 2750 \text{ K}$). Una vez el óxido se ha transformado en wustita (FeO), éste puede ser regenerado hasta la magnetita original mediante reacción con vapor de agua (r.4) a una temperatura sensiblemente inferior, liberando hidrógeno de alta pureza.

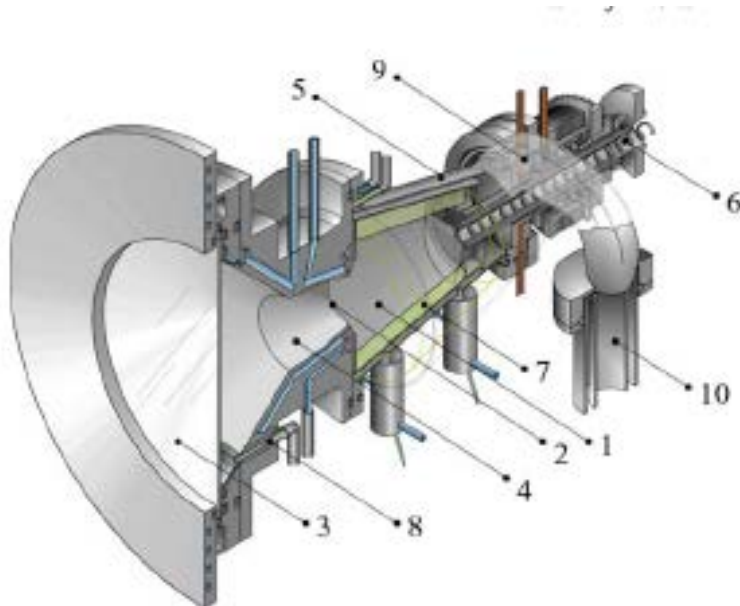
En el trabajo de Steinfeld et al. [12], se describen los diagramas de bloques de un proceso para la producción en continuo de hidrógeno utilizado óxidos de hierro, y en la referencia [13], una planta de demostración utilizando óxido de zinc, que rebaja las exigencias térmicas. Del mismo modo, *reactores solares* como los descritos en las Figuras 2 y 4, han sido utilizados para producir la descarbonización de hidrocarburos por termólisis directa. En este caso el carbono queda retenido en una matriz carbonosa, permitiendo el flujo de hidrógeno de alta pureza. Puede encontrarse más información al respecto en los trabajos del *Laboratoire Procédés, Matériaux et Energie Solaire* del CNRS [14].

Antes de finalizar el apartado dedicado a los

ciclos termoquímicos, es necesario hacer una referencia a los llamados ciclos termoquímicos de *temperatura moderada* ($<1200 \text{ K}$). Aunque alguna de las reacciones implicadas en estos ciclos termoquímicos podría muy bien ser llevadas a cabo en *reactores solares* similares a los descritos, la utilización de éstos se concibe en mayor medida en otros entornos térmicos, como los propiciados por el calor excedentario de los circuitos de refrigeración de reactores nucleares GEN IV. Especialmente prometedores son los denominados UT-3 (Br-Fe) [15], y los más tradicionales ciclos del iodo-azufre (I-S) [16, 17].

6. Procesos Fotoelectrolíticos

La fotoelectrólisis (o descomposición *fotoelectroquímica*), consiste en la producción de hidrógeno a partir de la descomposición de agua por medios electrolíticos (reacciones (r.1) y (r.2)). A diferencia del método anteriormente expuesto, la energía eléctrica necesaria para llevarla a cabo es provista por el propio electrodo (semiconductor), al



- 1 Cavity cónica rotativa
- 2 Apertura
- 3 Ventana de cuarzo
- 4 Concentrador parabólico
- 5 Carcasa refrigerada por agua
- 6 Tornillo sin fin de alimentación
- 7 Capa de óxido depositada
- 8 Flujo gas purga (refrig.+limp.)
- 9 Conducto salida de fluido
- 10 Recipiente de "quenching"

- 1 Cavity cónica rotativa
- 2 Apertura
- 3 Ventana de cuarzo
- 4 Tambor rotativo
- 5 Motor
- 6 Aislamiento
- 7 Tornillo sin fin alimentación
- 8 Extracción producto
- 9 Junta
- 10 Entrada/salida refrigerantes

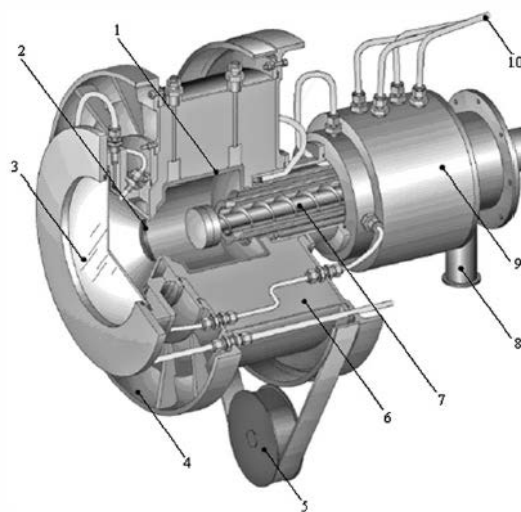


Fig. 6. Schematic of ZIRRUS reactor [33]: 1 – cavity, 2 – aperture, 3 – quartz window, 4 – rotating drum, 5 – actuation, 6 – insulation, 7 – screw feeder, 8 – product's outlet port, 9 – rotary joint, 10 – cooling fluids.

Figura 4.- Reactores solares (*colectores*) para el aprovechamiento de ciclos redox de óxidos metálicos. A) adaptado de [10]. B) adaptado de [11].

Figure 4.- Solar reactors (*collectors*) for exploitation of redox cycles of metallic oxides. A) adapted from [10]. B) adapted from [11].

ser iluminado por radiación solar. Esto evita (o reduce considerablemente), el uso de energía eléctrica externa. La Figura 5 describe esquemáticamente el proceso. El electrodo que actúa como cátodo es iluminado por radiación solar a través de una ventana. Éste está conectado al ánodo cerrando el circuito eléctrico. Ambos electrodos están inmersos en agua. El salto energético (“*band gap*”) producido en el electrodo iluminado, necesario para llevar a cabo la descomposición de la molécula de agua es de 1.23 eV, además de un ligero sobrepotencial (~1.6 – 1.8 eV @25 °C y 1 bar) para vencer la propia resistencia del circuito. Esta diferencia de potencial está ligada a la longitud de onda de la radiación incidente (en el entorno de 650 nm), por lo que los electrodos pueden cubrirse con pigmentos sensibles que faciliten la captación de determinadas longitudes de onda que favorezcan la descomposición del electrolito, además de amortiguar la fotocorrosión [18]. Una relación extensa sobre los materiales utilizados como electrodos (óxidos puros, binarios y ternarios, con o sin dopantes), sus características y la eficiencia energética alcanzada (en torno al 15%), así como las bases teóricas en las que se inspira esta técnica, pueden consultarse en el trabajo recopilatorio de Rajeshwar y cols. [6] y en el trabajo de Wang y cols. [19], en el que además se introduce una comparación entre los procesos de electrólisis, fotoelectrólisis y fotocatalisis.

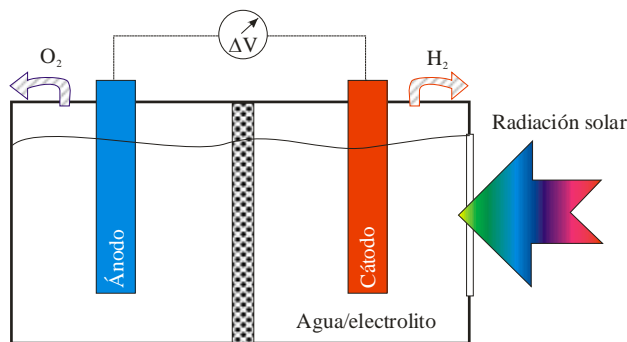


Figura 5.- Esquema de una celda fotoelectroquímica (PEC)
Figure 5.- Sketch of a photoelectrochemistry cell (PEC)

7. Procesos Fotocatalíticos

A diferencia de la técnica descrita en el apartado precedente, la producción de hidrógeno mediante fotocatalisis se basa en la utilización de un fotocatalizador suspendido en agua (ver MacDonell [6] y Wang y cols. [19]), sin la concurrencia explícita de dos electrodos. El catalizador es capaz de captar fotones de radiación solar, y generar electrones y huecos a lo largo de su superficie, favoreciendo la descomposición de la molécula de agua. Del mismo modo, y al igual que ocurriera en el caso de la fotoelectrólisis, la energía a aportar por los fotones debe ser capaz de vencer una barrera superior a los 1.23 eV (de hecho más cercana a los 2.0 eV), para que la descomposición de la molécula de agua llegue a producirse. Para favorecer la absorción de una determinada longitud de onda, puede hacerse uso de pigmentos sensibles, análogamente a como se ha descrito en el caso de la fotoelectrólisis. La eficiencia energética es reducida por el momento (~10%) utilizando sulfuros de Cd, Zn, Cu, Ga,... e incluyendo también grafeno entre su formulación [20]. Adicionalmente, y a diferencia de la fotoelectrólisis,

O₂ y H₂ se producen conjuntamente, por lo que su separación constituye una complicación adicional en cuanto a seguridad y purificación.

8. Procesos fotobiológicos

La descripción de estos procesos requerirían *per se* un trabajo completo. No obstante, para completar la panorámica sobre la investigación en producción de hidrógeno mediante utilización de radiación solar, se incluirán algunas claves sobre el estado actual de la técnica.

Tanto las algas microscópicas como algunas bacterias (*cianobacterias*) son capaces de absorber radiación solar y almacenarla en forma de *almidón* o *glucógeno*. Ésta energía es liberada posteriormente según las necesidades metabólicas del microorganismo. Asimismo, determinadas especies de estos microorganismos y en determinadas circunstancias, son capaces de generar hidrógeno aun no formando parte de su ciclo vital. La producción de hidrógeno puede propiciarse mediante la adopción de determinadas técnicas de cultivo, incluyendo la manipulación genética. De este modo puede compatibilizarse las funciones propias del microorganismo (alimentación, crecimiento y reproducción), con las de producción de H₂.

Como ejemplo cabe nombrar la microalga *Chlamydomonas Reinhardtii*, capaz de producir hidrógeno mediante *hidrogenasa*. La enzima *hidrogenasa* juega un papel importante en su metabolismo anaerobio por catalizar la descomposición o generación de hidrógeno dado su carácter aceptor o donador de electrones. Ésta, se ve inhibida por la presencia de O₂ que se produce durante la fotosíntesis, y por tanto durante el necesario crecimiento de la microalga. Por tanto, para favorecer la generación de hidrógeno por parte de la *hidrogenasa*, es necesario alternar periodos de iluminación que mantengan el crecimiento y reproducción, con anóxicos que permitan la liberación de H₂. Asimismo, mediante manipulación genética se busca reducir el número de *cloroplastos* (responsables de la fotosíntesis), o introducir aminoácidos “*de relleno*” que bloqueen el acceso del O₂ al núcleo de hierro de la *hidrogenasa*, pero permitan la liberación de H₂ (aprovechando su considerable diferencia de tamaño molecular y la rápida difusión de éste al medio externo a través de la membrana celular).

Algunos trabajos que pueden facilitar un mayor conocimiento sobre este tipo de sistemas son los publicados por Ghirardi y cols. [6], Levin y cols. [21, 22], Melis [23], Akkerman y cols. [24] y la revisión de Kapdan y cols. [25].

9. Agradecimientos

Los autores agradecen la ayuda concedida por el *Ministerio de Economía y Competitividad* (MINECO) a través del proyecto ENE2010-16789. Asimismo, J. Plou agradece a la misma institución la beca FPI BES-2011-045092. El grupo CREG expresa su agradecimiento por la financiación como grupo consolidado de investigación al *Fondo Social Europeo* (FSE) a través del *Gobierno de Aragón* (España).

10. Bibliografía

- [1] Tian Y, Zhao CY. *A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications*. Applied Energy. **2013**;104:538-53.
- [2] International Energy Agency. *Annual Energy Outlook 2014* (AEO2014); Annex A. **2014**.
- [3] Zittel W, Zerhusen J, Zerta M, Arnold N. *Fossil and Nuclear Fuels – the Supply Outlook*. Energy Watch Group (EWG). **2013**.
- [4] Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático I. *Cambio Climático 2007. Informe de síntesis*. Ginebra (Suiza): **2008**.
- [5] Rifkin J. *La economía del hidrógeno: la creación de la red energética mundial y la redistribución del poder en la Tierra*. Paidós-Ibérica; **2002**.
- [6] Rajeshwar K, McConnell R, Licht S. *Solar Hydrogen Generation. Toward a Renewable Energy Future*: Springer; **2008**.
- [7] U.S. DOE. *Progress Report for the DOE Hydrogen and Fuel Cells Program*. DOE/GO-102013-4260; DOE, **2013**.
- [8] Hino R, Haga K, Aita H, Sekita K. *R & D on hydrogen production by high-temperature electrolysis of steam*. Nuclear Engineering and Design. **2004**;233(1-3):363-75.
- [9] McConnell R, Lasich J, Elam C, editors. *A Hybrid Solar Concentrator PV System for the Electrolytic Production of Hydrogen. Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*; **2005** June 2005; Barcelona (Spain).
- [10] Steinfeld A. *Solar thermochemical production of hydrogen - a review*. Solar Energy. **2005**;78(5):603-15.
- [11] Nzihou A, Flamant G, Stanmore B. *Synthetic fuels from biomass using concentrated solar energy - A review*. Energy. **2012**;42(1):121-31.
- [12] Steinfeld A, Sanders S, Palumbo R. *Design aspects of solar thermochemical engineering - A case study: Two-step water-splitting cycle using the Fe₃O₄/FeO redox system*. Solar Energy. **1999**;65(1):43-53.
- [13] Villasmil W, Brkic M, Wuillemin D, Meier A, Steinfeld A. *Pilot Scale Demonstration of a 100-kW(th) Solar Thermochemical Plant for the Thermal Dissociation of ZnO*. Journal of Solar Energy Engineering-Transactions of the ASME. **2014**;136(1):11.
- [14] Charvin P, Abanades S, Flamant G, Lemort F. *Two-step water splitting thermochemical cycle based on iron oxide redox pair for solar hydrogen production*. Energy. **2007**;32(7):1124-33.
- [15] Lemort F, Charvin P, Lafon C, Romnicanu A. *Technological and chemical assessment of various thermochemical cycles: From the UT3 cycle up to the two steps iron oxide cycle*. International Journal of Hydrogen Energy. **2006**;31(14):2063-75.
- [16] Vitart X, Le Duigou A, Carles P. *Hydrogen production using the sulfur-iodine cycle coupled to a VHTR: An overview*. Energy Conversion and Management. **2006**;47(17):2740-7.
- [17] Rosen MA. *Advances in hydrogen production by thermochemical water decomposition: A review*. Energy. **2010**;35(2):1068-76.
- [18] Gratzel M. *Dye-sensitized solar cells*. Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews. **2003**;4(2):145-53.
- [19] Wang Z, Roberts RR, Naterer GF, Gabriel KS. *Comparison of thermochemical, electrolytic, photoelectrolytic and photochemical solar-to-hydrogen production technologies*. International Journal of Hydrogen Energy. **2012**;37(21):16287-301.
- [20] Huang X, Qi XY, Boey F, Zhang H. *Graphene-based composites*. Chemical Society Reviews. **2012**;41(2):666-86.
- [21] Levin DB, Pitt L, Love M. *Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application*. International Journal of Hydrogen Energy. **2004**;29(2):173-85.
- [22] Levin DB. *Re: Biohydrogen production: Prospects and limitations to practical application - Erratum*. International Journal of Hydrogen Energy. **2004**;29(13):1425-6.
- [23] Melis A. *Green alga hydrogen production: progress, challenges and prospects*. International Journal of Hydrogen Energy. **2002**;27(11-12):1217-28.
- [24] Akkerman I, Janssen M, Rocha J, Wijffels RH. *Photobiological hydrogen production: photochemical efficiency and bioreactor design*. International Journal of Hydrogen Energy. **2002**;27(11-12):1195-208.
- [25] Kapdan IK, Kargi F. *Bio-hydrogen production from waste materials*. Enzyme and Microbial Technology. **2006**;38(5):569-82.

Preparation and activation of anthracene oil-based fibres

N. Díez

Presented in 2013, Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Oviedo, 33004 Oviedo, Spain.

Supervisors: P. Álvarez (INCAR-CSIC, Spain) and M. Granda (INCAR-CSIC, Spain).

Objectives and novelty

General purpose carbon fibres (GPCF) are used as reinforcement in composites and as raw material for the preparation of porous fibres, which find application in separation processes, catalysis or energy storage. The production of GPCF is increasing in order to satisfy their increasing global demand in evolving markets as car manufacturing or civil construction. Although the use of traditional fibres (i.e. PAN-based fibres) is not suitable for these applications because of their high cost and low volume of production, GPCF can be also prepared from binder or impregnating pitches. However, the spinning of these precursors requires several pre-treatments in order to adjust their softening point and to remove the solid particles (i.e. primary quinoline insolubles, QIs) that inhibit fibre formation.

Anthracene oil is a readily available distillation fraction of coal tar (~30 wt.% of coal tar). This fraction constitutes a low cost carbon-rich source that can be easily transformed into a synthetic pitch by oxidative thermal condensation and subsequent thermal treatment. Anthracene oil-based pitches (AOP) are totally free from solid particles and metals, and their softening point can be adjusted during their synthesis, hence making it unnecessary to apply any pre-treatment prior to their spinning. This together with their highly aromatic composition, makes AOP a promising raw material for the preparation of GPCF on an industrial scale.

The main aim of this work is to study the feasibility of AOP as a novel precursor for carbon fibre preparation. The establishment of structure-behaviour relationships during melt-spinning let us optimize the methodology to obtain carbon fibres with the best mechanical performance. This work also includes the design of new routes for the preparation of porous carbon fibres and nitrogen-enriched porous fibres, as well as their assessment in the adsorption of CO₂ and the catalytic oxidation of SO₂.

Results

GPCF can be easily prepared by melt-spinning of anthracene oil-based pitches without any pre-treatment at ~ 30 °C above their softening point. The structural characterization of the AOP revealed that pitches with more homogeneous molecular size distribution can be melt-spun with higher yields (up to 35 %) and give rise to fibres with the smallest diameters [1]. After thermal oxidation and carbonization, carbon fibres with diameters of ~15 µm and totally free from defects were obtained (Figure 1). Stabilization time and temperature were found to critically affect both the infusibility of the stabilized fibres and the mechanical properties of the final carbonized fibres. Carbon fibres exhibited high mechanical properties (tensile strength values up to 1100 MPa, Figure 2), which confirms the suitability of anthracene oil-based pitches for carbon fibre preparation [2].

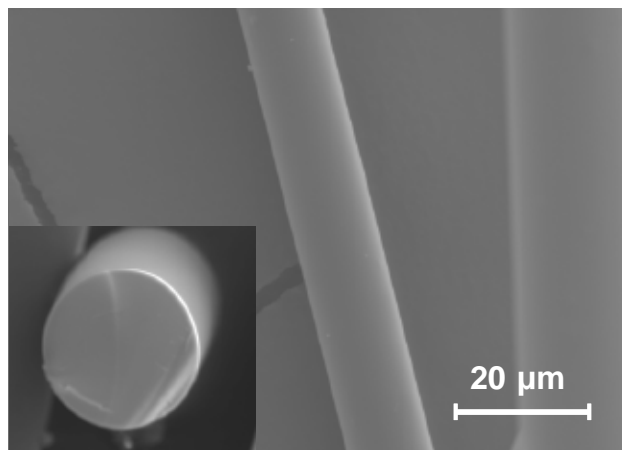


Figure 1. SEM images of carbon fibres.

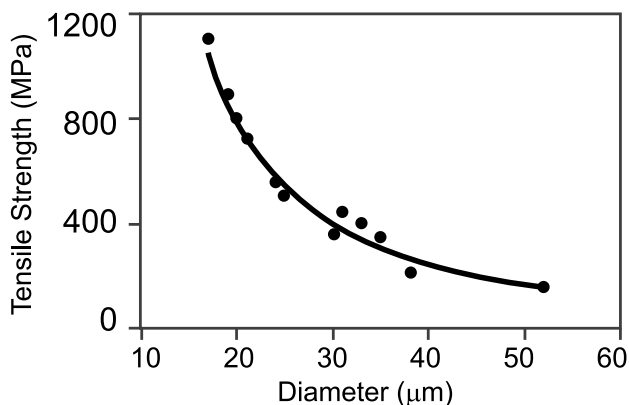


Figure 2. Variation in tensile strength with carbon fibre diameter.

Chemical activation of the carbon fibres led to activated carbon fibres (ACF) with a surface area of 1960 m² g⁻¹ and a pore volume of 0.89 cm³ g⁻¹. The use of KOH as activating agent and low temperatures (700 °C) gave rise to fibres with narrow pore size distribution, meanwhile the use of NaOH or higher temperatures enlarged the pore sizes up to mesopores range. It was possible to merge carbonization and activation in one single step by direct activation of stabilized fibres, this reducing the amount of activating agent required for ACF preparation to 1/3 [3]. ACF obtained by direct activation of stabilized fibres were tested as electrodes in supercapacitors, showing enhanced activity when compared to fibres obtained by the traditional activation procedure (activation of carbon fibres) [4].

ACF with a nitrogen content up to 7.2 % (mainly in the form of amino groups) were obtained by thermal treatment of ACF with ammonia. Direct ammonization of stabilized fibres allowed carbonization, activation and nitrogen-enrichment of fibres in one single step. These fibres had narrow micropore size distributions and showed very high nitrogen contents (12.3 %) in the form of amine and pyridinic nitrogen. N-enriched fibres were also obtained by mixing the parent pitch with nitrogenized resins (melamine-formaldehyde

resin and urea-formaldehyde resin). The nitrogen content in the activated fibres was ~2 % in the form of quaternary nitrogen and their surface area was 1240 m² g⁻¹. Due to their high alkalinity and to the high presence of narrow micropores (pore size <7 Å), fibres prepared from pitch and urea-formaldehyde resin showed very high CO₂ capture capacities (3.4 mmol CO₂ g⁻¹ at ambient temperature). The high alkalinity of these fibres led to very fast kinetics of CO₂ adsorption and, hence, high selectivities towards other molecules as N₂ or CH₄ at short adsorption time (Figure 3). Both the high CO₂ capture capacity and fast kinetics of adsorption and selectivities allow the use of these fibres in swing adsorption devices operating at short time cycles [5]. The fibres could be totally regenerated and maintained their adsorption/desorption kinetics over several cycles (Figure 4).

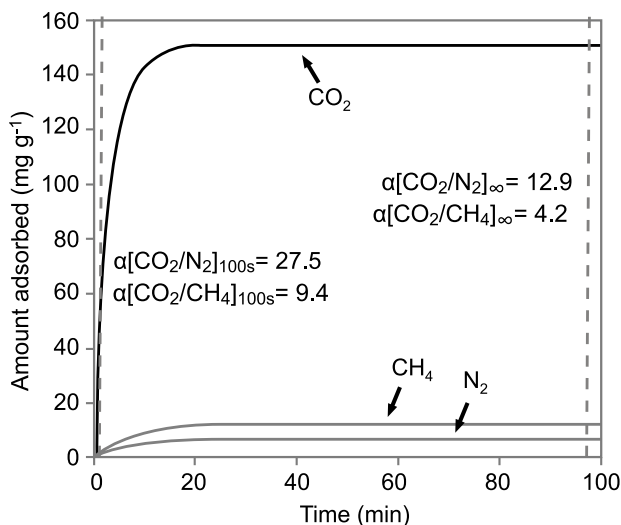


Figure 3. Adsorption kinetics of CO₂, N₂ and CH₄ and selectivities at 100s and equilibrium.

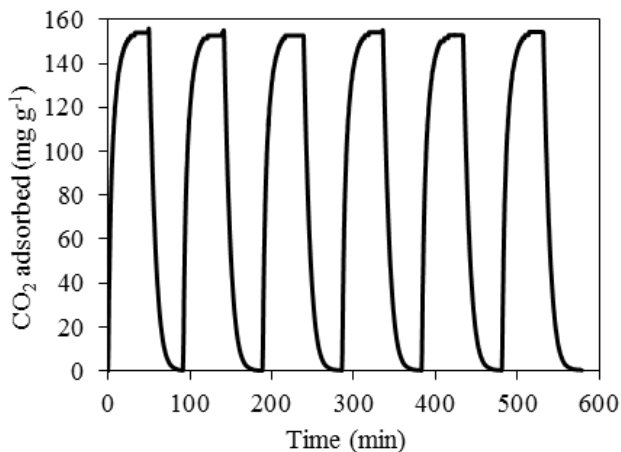


Figure 4. CO₂ adsorption-desorption cycles

Micro-mesoporous fibres could be obtained by doping the anthracene oil-based pitch with cobalt naphthenate. After spinning, stabilization and carbonization, fibres contained cobalt nanoparticles with size ≤ 40 nm and homogeneous distribution that catalysed the formation of large mesopores (10-50 nm) upon physical activation, maintaining their catalytic activity at very high burn-off values (85 %). The addition of cobalt naphthenate also allowed the use of milder spinning conditions and enhanced spinning yields. Their micro-mesoporous structure, which combines a high surface area with high presence of mesopores, was given by the

combination of two mechanisms: physical activation in absence of metal particles, and catalytic activation in the presence of cobalt nanoparticles, through a channelling mechanism (Figure 5). All the fibres were tested for SO₂ catalytic oxidation in the presence of O₂ and H₂O by conductivity measurements in liquid media. The catalytic activity was enhanced by the presence of narrow micropores and by nitrogen content. Micro-mesoporous fibres showed, after removal of metal nanoparticles, the highest catalytic activity reported in the literature for microporous and nitrogen enriched fibres (105 $\mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$, Figure 6) because of a favoured transport of reactants and products between liquid phase and carbon surface [6].

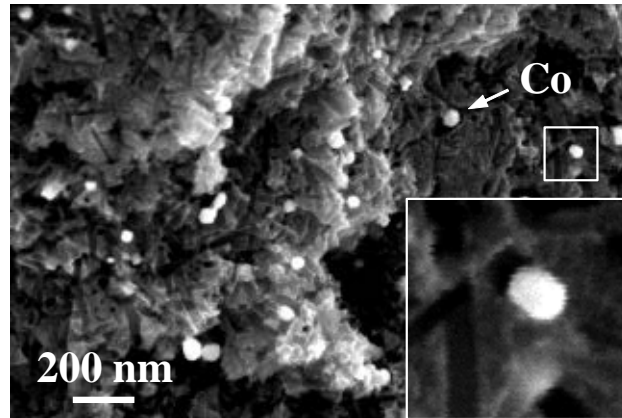


Figure 5. SEM image of Co-containing ACF.

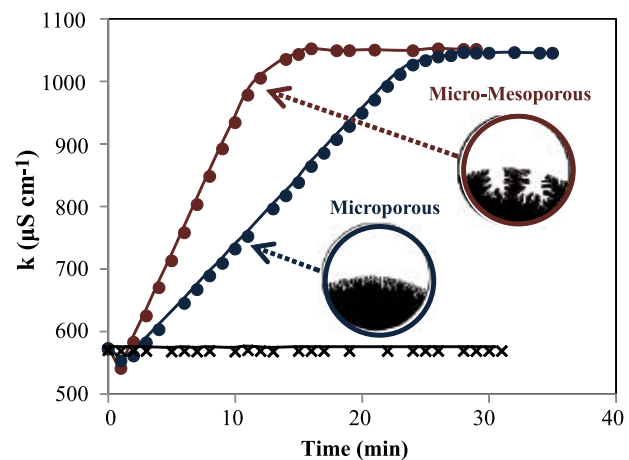


Figure 6. Conductivity as a function of time during SO₂ catalytic oxidation.

Conclusions

Carbon fibres can be successfully prepared by melt-spinning of anthracene oil-based pitches without any pre-treatment. The spinnability of the fibres was determined by the homogeneity of their molecular weight distribution. The final carbon fibres had diameters of 16-22 μm and mechanical properties similar to commercial isotropic carbon fibres.

Activated carbon fibres can be directly prepared by chemical activation of stabilized fibres, and nitrogen enriched activated carbon fibres can be prepared by direct ammonization of stabilized fibres. These new routes of ACF preparation allows to shorten the time, energy and amount of reactants required for their preparation. Doping of pitch with cobalt naphthenate allows the preparation of micro-mesoporous fibres by catalytic activation. These fibres combine high presence of narrow mesopores and large mesopores,

which results in very high catalytic activity towards SO_2 catalytic oxidation. Nitrogen-enriched activated carbon fibres prepared from mixture of pitch and urea-formaldehyde resin presented high narrow microporosity and high content of quaternary nitrogen in their surface. These fibres showed a high and reversible CO_2 capture capacity and high selectivities towards N_2 and CH_4 at short times.

Related publications

[1] Berruero C, Álvarez P, Díez N, Granda M, Menéndez R, Blanco C, Santamaría R, Millan M, Characterisation and feasibility as carbon fibre precursors of isotropic pitches derived from anthracene oil, *Fuel*, 2011; 101, 9-15

[2] Díez N, Álvarez P, Santamaría R, Blanco C, Menéndez R, Granda M, Optimization of the melt-spinning of anthracene oil-based pitch for isotropic carbon fibre preparation, *Fuel Processing Technology*, 2012; 93, 99-104

[3] Díez N, Álvarez P, Granda M, Blanco C, Santamaría R, Menéndez R, A novel approach for the production of chemically activated carbon fibers, *Chemical Engineering Journal*, 2014; In press.

[4] Díez N, Díaz P, Álvarez P, González Z, Granda M, Blanco C, Santamaría R, Menéndez R, Activated carbon fibers prepared directly from stabilized fibers for use as electrodes in supercapacitors, *Materials Letters*, 2014; 136, 214-217.

[5] Díez N, Álvarez P, Granda M, Blanco C, Santamaría R, Menéndez R, N-enriched ACF from coal-based pitch blended with urea-based resin for CO_2 capture, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014; In press.

[6] Díez N, Alvarez P, Granda M, Blanco C, Gryglewicz G, Wróbel-Iwaniec I, Sliwak A, Machnikowski J, Menendez R, Tailoring Micro-Mesoporosity in activated carbon fibers to enhance SO_2 catalytic oxidation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014; 36-40.

Full Thesis can be downloaded from

<http://digital.csic.es>

RESEÑA. The World Conference on Carbon (Carbon2014). Isla de Jeju (Corea), 29 de Junio a 4 de Julio de 2014.

Raúl Berenguer y Tomás Cordero
Dpto. de Ingeniería Química. Universidad de Málaga.

Bajo el lema "Carbon Materials for Ubiquitous and Sustainable Life", del 29 de Junio al 4 de Julio de 2014 tuvo lugar el congreso internacional CARBON 2014 en la isla de Jeju. En su regreso al continente asiático, el congreso anual se celebraba de nuevo en Corea del Sur, una de las potencias en la industria automovilística y los dispositivos electrónicos. Esta edición estuvo organizada por la "Korean Carbon Society", con un comité presidido por los profesores Chong Rae PARK y Myung-Soo KIM. Los trabajos se dividieron en 7 áreas temáticas: grafeno; nanotubos de carbono; fibras de carbono; grafitos y negros de carbono; análisis, caracterización y modelización de materiales carbonosos; y, destacando con un mayor número de contribuciones orales, las áreas de carbones para aplicaciones medioambientales; o para el almacenamiento y conversión de energía.

El congreso se inauguró con una plenaria sobre el procesado de nanomateriales carbonosos en fase líquida, mediante métodos y tecnologías simples y baratas ("kitchen chemistry"), impartida por el Prof. J.N. Coleman. Al igual que ésta, las otras plenarios siguieron temáticas muy aplicadas: los nanotubos de carbono en dispositivos electrónicos (Prof. Lian-Mao PENG); ingeniería de nanomateriales de carbono (Prof. Pulickel M. Ajayan); las estrategias de I+D en la industria coreana relativa a los materiales carbonosos (Dr. Heui Jae Park, del Ministerio Coreano de Comercio, Industria y Energía); o el estado del arte en las fibras de carbono (Mr. Makoto ENDO, de Toray Industries, Inc, Japón").

Con 859 participantes de 35 países diferentes y 749 abstracts, los resultados de participación superaron con creces a los de la edición previa en Río de Janeiro (449 participantes de más de 40 países) e igualaron a los de la edición del 2012 en Cracovia (749 abstracts y 51 países). No obstante, el éxito de participación podría asociarse a la numerosa afluencia de investigadores procedentes de países asiáticos, destacando Corea del Sur, China y

Japón. En particular, asistimos 15 investigadores españoles, pertenecientes a diferentes grupos de investigación de la geografía española (Oviedo, Alicante, Málaga, Álava) así como de otros países, como Japón, Reino Unido o Francia, contribuyendo con 18 comunicaciones orales (2 de ellas ponencias invitadas), lo que supone aprox. un 5 % de la totalidad, y 21 presentaciones tipo póster.

El evento se celebró en el Centro Internacional de Convenciones de Jeju (ICC Jeju), un gigantesco edificio de 7 plantas con restaurantes, comercios y más de 30 salas para exposiciones y reuniones, que está situado en el sur de la isla. Considerada como uno de los mejores lugares de descanso de Corea del Sur, la isla de Jeju es una isla volcánica, la más grande de Corea del Sur, con un clima subtropical y una enorme riqueza natural, por la que ha sido designada como Reserva de la Biosfera (2002), Patrimonio Natural de la Humanidad (2007) y Geoparque Nacional (2010), convirtiéndose así en el único lugar en recibir las tres designaciones de la UNESCO en ciencias naturales. En nuestro caso, a pesar de la lluvia y el viento, tuvimos la posibilidad de hacer cumbre en el cráter Seongsan Ilchulbong, una de las maravillas naturales de la isla.

Por lo demás, tuvimos también la oportunidad de disfrutar de la cultura coreana y la amabilidad de su gente. El Dr. Ruiz-Rosas incluso puso en práctica sus conocimientos de coreano para comunicarse con el conductor del autobús. Mayor fue nuestra sorpresa cuando comprobamos que tanto dicho conductor, como los que tiraban de los carros de caballos podían hablar un agudo, pero perfecto castellano. Por último, destacar también la multitudinaria cena de gala, con platos típicos de la gastronomía coreana y actuaciones y participativas danzas de la región, en la que el Profesor Nakayama fue galardonado por su amable colaboración durante todos estos años en los conferencias de CARBON. Aprovechamos la ocasión para dar las gracias a la organización coreana, por su gran predisposición y amabilidad en todo momento.



RESEÑA. Congreso “8th International Symposium on Group Five Elements”, Málaga 24-27 Junio 2014

María José Valero Romero. Universidad de Málaga.

Entre los días 24 y 27 de Junio del presente año tuvo lugar en Málaga la octava edición de este congreso, dedicado a los materiales de elementos del grupo V de la tabla periódica. Dichos elementos, Vanadio, Niobio y Tántalo, son elementos claves en ciencia de materiales, catálisis e ingeniería, para la preparación de diversos materiales funcionales. La primera reunión se organizó en 1989 en Hawái, USA, por el profesor Israel E. Wachs, y estuvo dedicada fundamentalmente a materiales con Niobio. Ésta primera reunión fue el comienzo de una serie de conferencias internacionales, todas sobre Nb, en Tokyo y Japón, en 1993 y 1995, respectivamente. La siguiente conferencia se llevó a cabo en 1999 en Rio de Janeiro, Brasil, ampliándose el objetivo de esta última reunión internacional a todos los elementos del grupo V. Desde entonces, las reuniones del grupo V se han organizado cada tres años en distintos puntos geográficos; Toledo, España (2002), Jiminy Peak, Usa (2005), Poznań, Polonia (2008), y Riccione, Italia (2011). Y como ya se ha indicado, durante el presente 2014 se ha celebrado en Málaga, ciudad con mucho arte (como diría una malagueña) y cosmopolita, que enamoró a todos los conferenciantes procedente de distintas partes del mundo (desde Australia a Brasil y USA pasando por Japón y por numerosos países europeos).

El evento fue organizado por los Profesores M. Olga Guerrero Pérez, José Rodríguez Mirasol y Tomás Cordero, del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Málaga, en colaboración con la Profesora Rosa M. Martín Aranda de la Universidad Nacional de Educación a Distancia. Por supuesto, hacer mención al comité local formado por Raúl Berenguer, Elisa Calvo, Aurora Gallardo, Francisco J. García, Juana M. Rosas y una servidora, M. José Valero.

En total se contó con unos 100 participantes, se presentaron 42 comunicaciones orales y 31 en formato póster. Además, se contó con una cartelera de conferencias plenarias muy interesantes, presentadas por científicos de la talla de Miguel Angel Bañares (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Madrid), Mònica Calatayud (Université Pierre et

Marie Curie, París), Valeria Conte (Universitá di Roma Tor Vergata, Roma) y José Manuel López Nieto (Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Valencia). Las conferencias plenarias destacaron, i) el papel de los soportes en la estructura y reactividad de los sistemas catalíticos basados en óxidos de vanadio y niobio, ii) la reactividad de los materiales de V_2O_5 en distintos estados de agregación (másicos, soportados, fase gas), iii) la actividad de estos sistemas catalíticos en reacciones de oxidación en presencia de H_2O_2 y iv) la síntesis y caracterización de catalizadores multifuncionales basados en óxidos de V y Nb dopados con óxidos mixtos de Molibdeno y Tungsteno.

Los materiales de base carbonosa también han estado presentes en varias de las contribuciones presentadas. Así por ejemplo, se ha resaltado el uso de carbones activados y nanotubos como soportes catalíticos, y también el uso de materiales de base carbonosa como molde de sacrificio para la generación de óxidos mixtos con una estructura porosa adecuada y también con morfología controlada (esferas huecas de óxido preparadas a partir de esferas de carbón).

Los participantes, además, tuvieron la oportunidad de conocer la ciudad de Málaga a través de una visita guiada, incluyendo varios museos, y se fueron de Málaga y sus gentes encantados, como no podía ser de otra forma. Además, en la cena de gala tuvieron la oportunidad de conocer nuestra gastronomía y folklore. La cena tuvo lugar en el club “Candado beach”, y consistió en una “moraga” malagueña, es decir, espetos de sardinas, pescaito y sangría, en la orilla de la playa. En los postres, un cuadro flamenco amenizó la velada, e incluso una bailaora puso a prueba las habilidades bailaoras de más de un participante.

Por último, desde el comité local quisiéramos agradecer a todos los participantes por su asistencia, por la calidad de sus trabajos, y por las fructíferas discusiones. Y, como no podía ser de otra manera, esperamos poder asistir al próximo congreso, que se organizará en India en 2017, y en el cual el Profesor Goutam Deo, del Indian Institute of Technology Kanpur, actuará como chair.



II International Congress on Chemical Engineering. Madrid, 1 a 4 de Julio de 2014

*Francisco Heras, Noelia Alonso y Juan J. Rodriguez
Sección de Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Madrid*

Una vez más tenemos el placer de participar en este Boletín con el fin de compartir con vosotros la celebración de un encuentro científico múltiple, que tuvo lugar en Madrid durante los días 1 a 4 del pasado mes de Julio, bajo el título ICCE-ANQUE-BIOTEC 2014 "Science, the key for a better life". Durante el evento se desarrollaron tres congresos simultáneamente: el "II International Congress on Chemical Engineering" y el "International Congress of ANQUE, Science and Technology of Materials", organizados por la Asociación Nacional de Químicos de España (ANQUE), y el BIOTEC 2014, organizado por la Sociedad Española de Biotecnología (SEBIOT). Estos congresos merecieron el reconocimiento de las asociaciones europeas, constituyendo el ICCE-ANQUE el 722nd Event of the European Federation on Chemical Engineering (EFCE).

La Universidad Complutense de Madrid albergó los encuentros, desarrollándose las sesiones de presentaciones orales y póster en la Facultad de Farmacia, mientras que las sesiones plenarias se realizaron en el magnífico Salón de Actos de la Facultad de Ciencias de la Información.

En el marco del II ICCE, del que tuvimos el honor de participar como Secretarios y Presidente del Comité Científico, se presentaron 114 comunicaciones orales, 28 de las cuales en forma de keynote, distribuidas en 20 sesiones. Se abordaron temas científicos muy diversos en los 11 tópicos programados, incluyendo aspectos clásicos de la Ingeniería Química, como los Procesos de Separación o la Ingeniería de la Reacción Química y otros más novedosos, como la Intensificación de Procesos, los Líquidos Iónicos o las aplicaciones basadas en Nanomateriales. Además, como parte del evento global, tuvimos la oportunidad de disfrutar de las excelentes Conferencias Plenarias impartidas por Pedro Miró, en ese momento Director General de Operaciones de CEPSA (actualmente Consejero Delegado), Margarita Salas, Catedrática de Bioquímica y Bióloga Molecular de la Universidad Autónoma de Madrid, y María Vallet, Catedrática de Química Inorgánica de la Universidad Complutense de Madrid.

En los tres congresos se contó con una nutrida participación de investigadores procedentes de distintas partes de la geografía española, además de un buen número de participantes extranjeros.

El carbón y los materiales carbonosos estuvieron ampliamente representados, principalmente, en los topics 5. Carbon Materials y 11. Energy and Sustainability; el primero de los cuales se organizó en conjunto con el congreso de materiales de la ANQUE, y se desarrolló como parte de su programa. Ocuparon 8 sesiones científicas, en las que se presentaron 37 comunicaciones orales, 9 de ellas con forma de keynote. Además, se presentó un elevado número en forma de póster.

Por otra parte, el evento permitió la celebración de otro tipo de actividades paralelas de gran interés, como los premios a la mejor Tesis Doctoral, mesas redondas de diferentes temáticas con jóvenes investigadores y estudiantes, la Asamblea General de la SEBIOT, etc.

Desde aquí queremos felicitar a la organización del evento (ANQUE y SEBIOT) por el éxito alcanzado en los momentos tan difíciles que vive la investigación en nuestro país. Y son precisamente estos éxitos, los que animan a la comunidad científica a crecerse ante las adversidades y mantener la ilusión para, entre otras cosas, organizar este tipo de fructíferos encuentros, esenciales para el propio desarrollo de la ciencia y la investigación.

No queremos terminar sin agradecer especialmente su participación a todos los asistentes, ya que ellos son, en realidad, quienes hicieron posible el éxito del evento. Y a todos los que no tuvisteis la oportunidad de asistir, esperamos poder contar con vuestra compañía en próximos encuentros que se celebren en esta ciudad, a veces tan difícil, pero tan adictiva, como canta Sabina: Pongamos que hablo de Madrid.

Socios protectores del Grupo Español del carbón