

## Editorial

Siguiendo con la publicación de las contribuciones presentadas en la XVII Reunión del Grupo Español del Carbón, en este número continuamos recogiendo los trabajos correspondientes a las áreas temáticas de **Tecnologías de Generación Sostenible de Energía y Aplicaciones de Almacenamiento de Energía**, presentados tanto en formato de comunicación oral, como de póster.

Queremos agradecer nuevamente a todas las personas participantes, su esfuerzo y la calidad de sus aportaciones, que permiten dar continuidad a este número especial dedicado a la XVII Reunión del GEC.

De cara al próximo número, retomaremos el formato habitual del Boletín y, como siempre, animamos a toda la comunidad científica del Grupo Español del Carbón a que nos envíe sus contribuciones en forma de artículos científicos, trabajos de divulgación, reseñas de tesis y anuncios de eventos relacionados con nuestra comunidad.

Sin más, os presentamos este nuevo número del Boletín, que esperamos sea de interés para toda la comunidad.

José Luis Pinilla Ibarz  
Juana María Rosas

Síguenos en redes:

@GecBulletin 

@GrupoCarbon 

Boletín del Grupo  
Español del Carbón 

### Editores Jefe:

**Juana María Rosas Martínez**  
Universidad de Málaga

**José Luis Pinilla Ibarz**  
Instituto de Carboquímica (CSIC)

### Editores:

**Víctor Karim Abdelkader  
Fernández**  
Universidad de Granada

**Noelia Alonso Morales**  
Universidad Autónoma de Madrid

**Raúl Berenguer Betrián**  
Universidad de Alicante

**Francisco Heras Muñoz**  
Universidad Autónoma de Madrid

**María Victoria García Rocha**  
(INCAR-CSIC)

**Fabián Suárez García**  
Instituto de Ciencia y Tecnología  
del Carbono (CSIC)





# Índice de Abstracts

## XVII Reunión GEC 2025

### Aplicaciones en almacenamiento de energía

#### ORALES

- *Materiales de carbono superactivados mediante activación con CO<sub>2</sub> para electrodos de supercondensadores (pag. 6)*
- *Synthesis of affordable activated carbons from almond shell and almond tree pruning waste for aqueous zinc hybrid supercapacitors (pag. 8)*
- *Desarrollo de híbridos mxeno/grafeno como materiales multifuncionales para electrocatalizadores y supercondensadores (pag. 10)*
- *Síntesis mecanoquímica de óxido de grafeno nanoestructurado con metales como electrocatalizadores bifuncionales en baterías recargables de Zn-aire (pag. 12)*
- *Carbones duros derivados de posos de café para tecnologías de almacenamiento de energía post-litio (pag. 14)*
- *Grafeno como material para ánodos y cátodos en baterías acuosas de ion zinc (pag. 16)*
- *Síntesis de electrocatalizadores con excelente actividad a partir de residuos de biomasa para su aplicación en reformado de metanol en una celda de zero-gap (pag. 18)*
- *Tin-containing nanoparticles embedded in waste hemp hurd-derived carbons as negative electrodes for sodium-ion batteries (pag. 20)*
- *Síntesis de carbones activados co-dopados con N y P a partir de diferentes residuos de biomasa para su uso como electrodos de supercondensadores mediante un enfoque sostenible (pag. 22)*
- *Síntesis SOL-GEL de materiales de carbono sostenibles: utilización como ánodos de baterías de ion-sodio (pag. 24)*
- *Microesferas de carbono recubiertas con manganeso con altas prestaciones para aplicaciones energéticas: almacenamiento de energía y electroreducción de oxígeno (pag. 26)*
- *Electrodos 3D de carbono con elevada conductividad eléctrica para baterías de flujo redox de vanadio (pag. 28)*
- *Recuperación de energía térmica mediante el uso de supercondensadores basados en carbón activado y electrolito acuoso (pag. 30)*

#### POSTERS

- *Desarrollo de carbones activados mediante dióxido de carbono para su uso en supercondensadores de alto rendimiento en medio acuoso (pag. 32)*
- *Almacenamiento de iones sodio en geles de carbono para ánodos de baterías ion-sodio: influencia de las propiedades estructurales y texturales (pag. 34)*
- *Optimización de la estructura de geles de carbono para ánodos de baterías ion-sodio en NaOTf/diglima electrolito (pag. 36)*
- *Sensor de temperatura para baterías de ion-litio basado en resonancias de modos con pérdidas en fibra óptica (pag. 38)*
- *Valorización de destilados de alquitrán de hulla mediante su conversión en carbones activados de alto rendimiento (pag. 40)*
- *Valorization of polyester textile waste into carbonaceous materials for energy storage applications (pag. 42)*



# Índice de Abstracts

## XVII Reunión GEC 2025

### Tecnologías de generación sostenible de energía

#### ORALES

- *Oxicombustión de biomasa torrefactada en condiciones de dilución moderada de oxígeno: proyecto bionetzero (pag. 44)*
- *Aprovechamiento energético de estiércol porcino mediante combustión asistida por transportadores de oxígeno (OCAC) a base de minerales naturales (pag. 46)*
- *Maximización del rendimiento de bioaceite a partir de lodos de industrias lácteas: un paradigma en la influencia de la temperatura de pirólisis y la velocidad de calentamiento (pag. 48)*
- *Valorización de residuos alimentarios mediante licuefacción hidrotermal: obtención de biocombustibles y aprovechamiento de subproductos (pag. 50)*
- *Potencial del cultivo de microalgas en aguas residuales para la producción de biocombustibles mediante pirólisis: comparación entre procesos convencional y flash (pag. 52)*
- *Escalado del proceso CLOU a TRL 5 con un transportador de oxígeno magnético basado en óxido de cobre (pag. 54)*
- *Reformado mejorado por sorción a alta presión de gases derivados de biomasa: límites termodinámicos de sistemas basados en cao (pag. 56)*
- *Evaluación de un óxido de alta entropía como transportador de oxígeno en una planta en continuo de clc 1 kW<sub>t</sub> (pag. 58)*
- *Electrocatalizadores de alto rendimiento y bajo contenido en metales preciosos soportados en materiales de grafeno para la electrólisis del agua (pag. 60)*
- *Desarrollo y evaluación del proceso de metanación asistida con adsorción de H<sub>2</sub>O a escala TRL-3: estrategias de control térmico (pag. 62)*
- *Efecto de las condiciones de pirólisis en la producción de hidrógeno mediante reformado en fase acuosa de fracciones hidrosolubles de bioaceite (pag. 64)*
- *Equilibrio entre la calidad y el rendimiento de biocombustible y biocarbón en la pirólisis de lodos industriales de macroalgas: perspectivas futuras con un enfoque de economía circular (pag. 66)*
- *Diseño y caracterización de materiales bifuncionales para la producción de hidrógeno en sistemas se-clr (pag. 68)*
- *Integración de reactores catalíticos en gasificación seg para la producción de hidrógeno de alta pureza a partir de biomasa residual (pag. 70)*
- *Aplicación de procesos de adsorción para la recuperación y purificación de hidrógeno en acerías (pag. 72)*
- *Diseño de materiales porosos sostenibles mediante síntesis SOL-GEL asistida por microondas (pag. 74)*
- *Investigación sobre los sitios activos de materiales carbonosos dopados con nitrógeno en la reacción de reducción de dióxido de carbono mediante XPS in-situ (pag. 76)*



# Índice de Abstracts

## XVII Reunión GEC 2025

### Tecnologías de generación sostenible de energía

#### POSTERS

- *Sistemas flexibles clc-lfc para cogeneración con emisiones negativas de CO<sub>2</sub>: el enfoque del proyecto bio-flexclc (pag. 78)*
- *Estudio de la bifuncionalidad electroquímica de aerogeles bimetálicos dopados con carbono (pag. 80)*
- *Catalizadores bifuncionales para la evolución y reducción de oxígeno: estudio en celda de tres electrodos con sistemas RDE (electrodo rotatorio de disco) y GDE (electrodo de difusión de gas) (pag. 82)*
- *Catalizadores a base de nanofilamentos carbonosos para la reacción de evolución de oxígeno (pag. 84)*
- *Microesferas de xerogel de carbono dopadas con Fe/CO y N como electrocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno en pilas de combustible (pag. 86)*
- *Un enfoque integrado para la valorización de productos de pirólisis de la industria del cáñamo (pag. 88)*
- *Estado actual, limitaciones y desafíos de la bioenergía con captura y almacenamiento de carbono: Proyecto C-SINK (pag. 90)*
- *Simulación del proceso de gasificación de microalgas para la producción de biocombustibles usando LD-SLAG como transportador de oxígeno (pag. 92)*
- *Valorización a hidrógeno de biomasa residual mediante reformado en fase acuosa directa (pag. 94)*
- *Pysolo: explorando métodos alternativos para el calentamiento de partículas y su integración en la pirólisis de biomasa (pag. 96)*
- *Producción de gas de síntesis mediante un proceso se-rwgs como plataforma para la producción de e-fuels (pag. 98)*
- *Diseño y optimización de un sistema de reformado mejorado de ch<sub>4</sub> con procesos Chemical Looping (se-clr) (pag. 100)*
- *Análisis del potencial energético de biomasa residual y cultivos energéticos disponibles en diferentes regiones europeas (pag. 102)*
- *Producción de gas de síntesis a partir de biomasa residual mediante gasificación con transportadores de oxígeno (pag. 104)*
- *Desarrollo de materiales bifuncionales para producción de metano sintético por procesos de chemical looping (pag. 106)*
- *Modelos predictivos para la evaluación de adsorbentes derivados de biomasa para la captura sostenible de CO<sub>2</sub> (pag. 108)*
- *Aprovechamiento de la energía solar para la conversión hidrotermal de residuos orgánicos: avances científicos actuales y perspectivas tecnológicas (pag. 110)*
- *Electrocatalizadores de nixp soportados sobre nanofibras de carbono electrohiladas (pag. 112)*
- *Combustible renovable a partir del raspón de uva: efectos del pretratamiento de la biomasa en la calidad del bioaceite (pag. 114)*
- *Análisis comparativo del proceso de metanación en presencia de cao en reactor de lecho fijo y fluidizado a escala TRL3 (pag. 116)*
- *Biochar: una estrategia de fertilización sostenible para la agricultura mediterránea (pag. 118)*



**XVII**  
REUNIÓN  
DEL **GEC**

19-22 OCT / ZARAGOZA 2025



# Materiales de carbono superactivados mediante activación con CO<sub>2</sub> para electrodos de supercondensadores

A. Fernández-Lera, M.D. Casal, N. Díez, T. Valdés-Solís, M. Sevilla

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC

ana.lera@incar.csic.es

Palabras clave: carbón activado, biomasa, activación con CO<sub>2</sub>, supercondensadores.

## Introducción

Los materiales de carbono porosos son un componente esencial en múltiples aplicaciones clave para la transición hacia un sistema energético más sostenible, como el almacenamiento o la conversión de energía eléctrica, o el almacenamiento de gases. Muchas de estas aplicaciones requieren un control preciso de la estructura porosa en el rango de los microporos con el fin de maximizar la capacidad de almacenamiento de iones o gases. Para generar este tipo de porosidad, los procesos de activación química han sido ampliamente estudiados, ya que permiten obtener mayores desarrollos texturales ( $> 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) y distribuciones estrechas de tamaños de poro, pero implican el uso de agentes activantes altamente tóxicos y corrosivos [1]. En este trabajo se muestra que es posible lograr materiales con estructuras porosas comparables mediante un proceso más respetuoso con el medioambiente, como es la activación física con CO<sub>2</sub> de residuos biomásicos—cáscaras de pistacho (PS) y residuos de café (CG)—, siempre que se ejerza un control preciso sobre los distintos parámetros de operación. La incorporación de una etapa intermedia de carbonización hidrotermal (HTC) resultó clave para que el proceso de activación tuviera lugar bajo control químico [2]. Esto permitió obtener materiales con elevadas áreas superficiales y distribuciones de tamaño de poro (PSD) relativamente estrechas, que mostraron un buen comportamiento como electrodos de supercondensadores utilizando electrolito orgánico (TEABF<sub>4</sub>/AN) y líquido iónico (EMImBF<sub>4</sub>).

## Experimental

Las cáscaras de pistacho y los residuos de café se lavaron con agua y posteriormente se secaron. Además, las cáscaras de pistacho se molieron y tamizaron a  $< 75 \mu\text{m}$ . Posteriormente, se trataron hidrotermalmente a  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 h (dispersión acuosa de  $320 \text{ g L}^{-1}$ ). Tras su carbonización hidrotermal, el carbón hidrotermal derivado del café se molió en un molino de bolas. Los carbones hidrotermales, denominados H-PS y H-CG, se carbonizaron a  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h (rampa =  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ). Los materiales de carbono resultantes, etiquetados como C-PS y C-CG, se sometieron a activación física con CO<sub>2</sub> a  $885 \text{ }^\circ\text{C}$  durante diferentes periodos de tiempo para obtener distintos grados de quemado o *burn-off* (% BO). Los carbones activados se etiquetaron como A-PS-x y A-CG-x, donde x = BO.

## Resultados y discusión

El análisis mediante SEM de los diferentes materiales muestra que, en el caso de las cáscaras de pistacho, el proceso HTC provoca una transformación completa en la morfología de las partículas, obteniéndose partículas esféricas, que se conservan tras los procesos de carbonización y activación. En cambio, para el residuo de café, la alteración de la morfología es menor, conservándose la macroestructura celular de la lignina. Por ello, para evitar posibles problemas difusionales, se realizó una etapa de molienda, reduciendo el tamaño de partícula a  $< 20 \mu\text{m}$ . El pretratamiento hidrotermal resultó clave para reducir el contenido en materia mineral de ambos materiales, siendo casi imperceptible para H-PS (0.04%) y de tan solo 0.20 % para H-CG.

Los valores de reactividad de A-CG-x con el CO<sub>2</sub> fueron de  $6\text{-}7 \text{ wt\% h}^{-1}$  vs.  $5\text{-}5.7 \text{ wt\% h}^{-1}$  para A-PS-x, lo que se correlaciona con su mayor contenido en materia mineral. Esto redujo la eficiencia de generación de porosidad, conduciendo a menores áreas superficiales para un mismo BO (Figura 1a). En ambos casos, la PSD se centra en el intervalo de los microporos-mesoporos más pequeños, con tamaños máximos de  $3.5 \text{ nm}$  ( $> 60\%$  del volumen de poros corresponde a microporos, ver Figuras 1b-c).

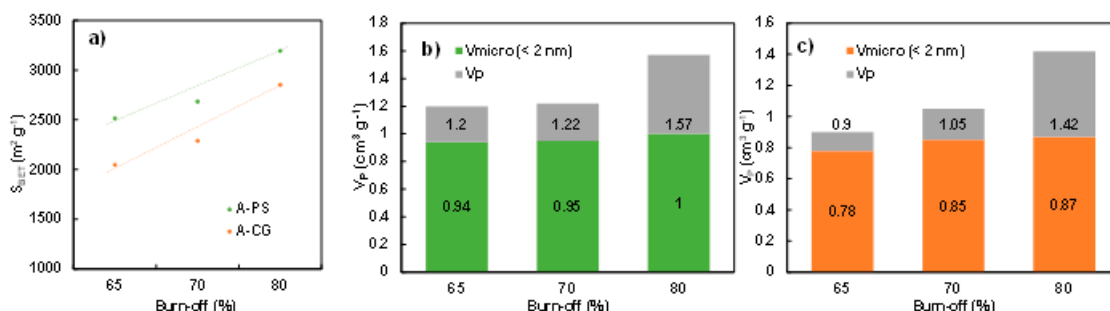
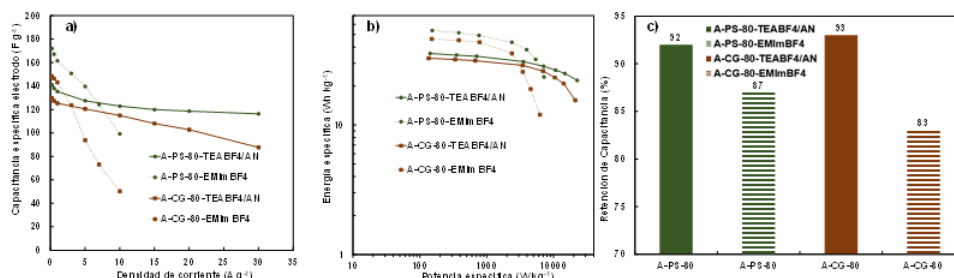


Figura 1. a) Correlación de SBET con BO; volúmenes de poro de b) A-PS-x y c) A-CG-x. EXAFS Pd K-edge.

Estos materiales se evaluaron como material de electrodo en supercondensadores, presentando un comportamiento típico capacitivo. A bajas densidades de corriente ( $0.2 \text{ A g}^{-1}$ ), estos materiales proporcionan altos valores de capacitancia, llegando hasta  $141 \text{ F g}^{-1}$  (TEABF<sub>4</sub>/AN) y  $172 \text{ F g}^{-1}$  (EMImBF<sub>4</sub>) en el caso de los materiales con mayores desarrollos texturales. Esto se traduce en energías específicas de hasta 36/54 Wh kg<sup>-1</sup> en electrolito orgánico/líquido iónico. Además, estos materiales tienen una buena retención de la capacitancia a altas densidades de corriente, especialmente en el caso de A-PS-81, lo que se puede atribuir a unos caminos difusionales más cortos debido a su morfología microesférica. Asimismo, presentan una buena estabilidad con el ciclado, reteniendo más del 90% en TEABF<sub>4</sub>/AN y más del 80% en EMImBF<sub>4</sub> (Figura 2c).



**Figura 1.** a) Evolución de la capacitancia específica con la densidad de corriente; b) diagrama de Ragone; c) retención de capacitancia durante el ciclado largo ( $10^4$  ciclos).

## Conclusiones

Se han sintetizado con éxito materiales de carbono altamente porosos ( $S_{\text{BET}} \sim 2000\text{-}3200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) y con una proporción de microporosidad  $>60 \%$  mediante activación física con CO<sub>2</sub> de carbones hidrotermales de residuos alimentarios. El proceso HTC permitió el control de la reactividad y del tamaño de partícula, posibilitando la realización de la activación física bajo control químico. Los materiales obtenidos fueron utilizados como electrodos de supercondensadores, alcanzando valores de capacitancia de hasta  $141 \text{ F g}^{-1}$  en TEABF<sub>4</sub>/AN y de  $172 \text{ F g}^{-1}$  en EMImBF<sub>4</sub>.

## Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por la Comisión Europea, programa marco Horizonte Europa, HORIZON-CL4-2021-RESILIENCE-01, proyecto MAST3RBOOST, GA 101058574.

## Referencias

- [1] Sevilla M, Mokaya R, Energy storage applications of activated carbons: supercapacitors and hydrogen storage, Energy Environ. Sci., 2014, 7: 1250-1280.
- [2] Fernández-Lera, A., Casal, M. D., Judalet, Q., Díez, N., Valdés-Solís, T., & Sevilla, M. (2025). From Green to Black Gold: Highly Microporous Carbons from Pistachio Shells by a Controlled Physical Activation Process. ChemSusChem, 18(5), e202401288.



# Synthesis of affordable activated carbons from almond shell and almond tree pruning waste for aqueous zinc hybrid supercapacitors

D. A. Shaj, D. Alvira, D. Antorán, J. J. Manyà

Thermochemical Process Group (GPT), Aragón Institute for Engineering Research (I3A), University of Zaragoza, Escuela Politécnica Superior, Crta. De Cuarte s/n, 22071 Huesca

dshaj@unizar.es

Key words: zinc hybrid supercapacitor, biomass, hydrothermal carbonization, waste valorisation.

## Introduction

Zinc hybrid supercapacitors (ZHSCs) with aqueous electrolytes have garnered significant interest due to their low cost, safety, environmental friendliness, and compatibility with zinc recycling [1]. However, the cathode remains a critical bottleneck due to limited capacity and cycling stability [2]. In this study we explored almond shell (AS) and almond tree pruning (AT) biomasses as precursors to produce hard carbon cathodes for ZHSCs. The influence of the feedstock and activation procedure on the electrochemical behaviour of the resulting ZHSCs cathodes was investigated, offering insights into optimizing green materials for next-generation energy storage technologies.

## Experimental

Biomass precursors (particle size: 1.4–4 mm) were hydrothermally pretreated at 185 °C for 12 h. The resulting hydrochar was separated by vacuum filtration, dried, and physically mixed with KOH or K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activating agents (biomass: agent mass ratios 1:1–1:4). This mixture was carbonised under argon at 800 °C for 2 h (5 °C min<sup>-1</sup>). The resulting carbon was washed with 2 M HCl and dried. The hard carbons obtained were made into electrode slurries with 5 % sodium carboxymethyl cellulose (Na-CMC) as binder and optionally 10 % acetylene black as conductive agent. Slurries were coated onto stainless-steel foil (1.5 mg cm<sup>-2</sup>) and vacuum dried at 120 °C for 12 h. Electrodes were assembled in a two-electrode cell configuration with zinc metal anode, 1 M Zn (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> electrolyte, and a glass fibre separator. Electrochemical performance was tested using a potentiostat/galvanostat at 0.1–20 A g<sup>-1</sup> in the voltage range 0.1–1.7 V.

## Results y discussion

The synthesized hard carbons were analysed for porosity using N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> isotherms. Figure 1a shows that AT samples had increased porosity than AS samples, likely due to the more lignified structure and lower extractives content of the AS biomass. Among AT samples, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation (1:4 mass ratio) generated more mesoporosity than commonly used KOH. Moreover, the hydrothermal pretreatment significantly enhanced porosity compared to direct biomass activation (see sample AT-D-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-1:4).

In accordance with the textural characterization, AT derived electrodes also show higher specific capacities and better electrochemical performance than AS derived hard carbon electrodes (Figure 1b). Moreover, the addition of carbon black further improved the performance, especially at higher current densities. The best performing electrode (AT\_K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>1:4\_CB) achieved 142 mAh g<sup>-1</sup> at 0.1 A g<sup>-1</sup> with 92 % capacity retention over 2000 cycles at 10 A g<sup>-1</sup>. This outstanding electrochemical performance is attributed to the hierarchically optimised pore structure and appropriate surface functionalities of the hard carbons, which facilitate efficient charge storage via electrostatic adsorption and desorption processes.

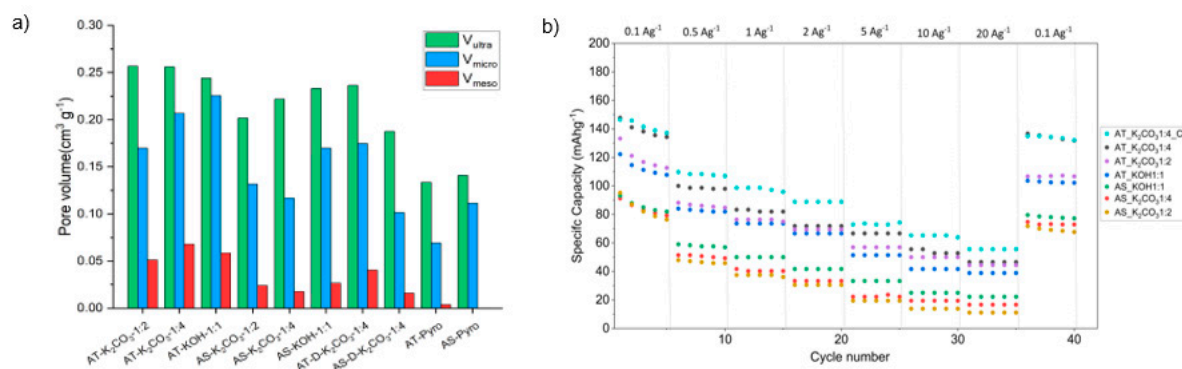


Figure 1. a) Pore volumes of hard carbons; b) specific capacity versus cycle number at various current densities.



## Conclusions

BHC electrodes synthesized via hydrothermal pretreatment and subsequent chemical activation with  $K_2CO_3$  demonstrate promising potential for scalable and sustainable energy storage applications in ZHSCs. The hydrothermal pretreatment, by generating substantial ultra microporosity and creating a more reactive carbonaceous matrix, enables the use of milder and less corrosive activating agents compared to commonly used KOH, offering a clear advantage of industrial scalability. Furthermore, optimizing the synthesis strategy through the selection of suitable biomass precursors and activation conditions allows control over pore development, thereby influencing electrochemical performance. These findings highlight that tailoring the pore structure, particularly by increasing mesopore volume, can significantly enhance  $Zn^{2+}$  storage capacity in hard carbon electrodes.

## Acknowledgement

This work was carried out under the eNargiZinc project that received funding from the European Union's EU Framework Programme for Research and Innovation Europe Horizon (Grant Agreement No 101120311).

## Referencias

- <sup>[1]</sup> Wang Y, Sun S, Wu X, Liang H, Zhang W, Nano-Micro Lett., (2023); 15:78.
- <sup>[2]</sup> Shah S S; Batteries, (2024), 10:5.



# Desarrollo de híbridos MXeno/grafeno como materiales multifuncionales para electrocatalizadores y supercondensadores

Ricardo Hincapié<sup>1</sup>, C.D Jaimes-Paez<sup>1</sup>, Á. Berenguer-Murcia<sup>2</sup>, Diego Cazorla-Amorós<sup>2</sup>, Emilia Morallón<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Física e Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Apartado 99, Alicante, E-03080, España.

<sup>2</sup> Departamento de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Apartado 99, Alicante, E-03080, España.

ricardo.hincapie@ua.es

Palabras clave: MXenos, grafeno, electrocatalizadores, almacenamiento de energía.

## Introducción

Los MXenos, como el  $Ti_3C_2T_x$ , son una familia de materiales bidimensionales derivados de fases MAX, que han despertado gran interés debido a su excelente conductividad eléctrica, elevada área superficial y la presencia de grupos funcionales en su superficie ( $-OH$ ,  $-O$ ,  $-F$ ). Estas características les confieren propiedades únicas que los hacen candidatos muy interesantes para aplicaciones en supercondensadores y electrocatalizadores. Su estructura laminar facilita tanto la difusión iónica como el anclaje de especies catalíticas, así como la interacción efectiva con el electrolito. Se ha demostrado que compuestos de MXeno presentan una sobresaliente conductividad electrónica, alta actividad catalítica y buena estabilidad química en medios acuosos, lo que refuerza su idoneidad para procesos electroquímicos clave como la reacción de desprendimiento de hidrógeno (HER). Estas propiedades lo posicionan como un material estratégico para sistemas de conversión energética sostenibles [1].

Sin embargo, uno de los principales desafíos asociados al uso de MXenos en almacenamiento de energía es la tendencia al apilamiento de sus láminas, lo cual reduce el área activa y limita el transporte de iones y electrones. Para mitigar este efecto y potenciar su rendimiento, se han desarrollado diversas estrategias como la intercalación de iones entre capas o la incorporación de otros materiales 2D, como el grafeno. La inclusión del material de grafeno no solo previene el colapso estructural, sino que también mejora la conductividad [2,3].

## Experimental

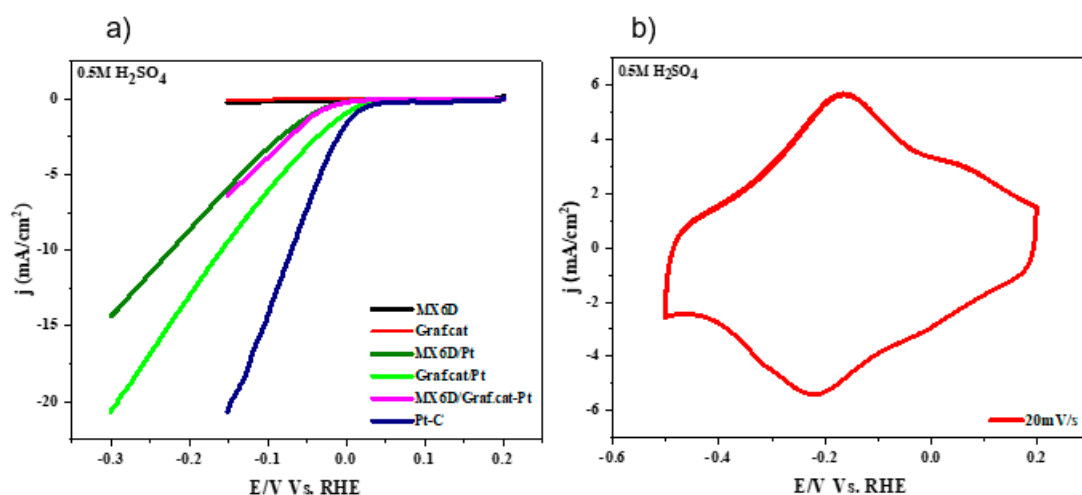
En este trabajo se sintetizaron y procesaron dos materiales bidimensionales: MXeno ( $Ti_3C_2T_x$ ) y grafeno de pocas capas. El MXeno se obtuvo mediante disolución/eliminación selectiva del aluminio en el precursor  $Ti_3AlC_2$ , utilizando una disolución de HCl 6 M con LiF que genera HF in situ. Tras 45 h de reacción, el material fue lavado, secado y posteriormente dispersado en agua ultrapura. Posteriormente, se realizó una desgasificación con argón y se sonicó con punta, alternando 50 s de sonicación con 10 s de reposo con una amplitud de 50% durante 1 h para promover la delaminación, seguida de centrifugación para recuperar las láminas obtenidas.

El grafeno de pocas capas se preparó por exfoliación electroquímica de grafito [2]. La incorporación de nanopartículas de Pt se realizó mezclando una disolución de  $H_2PtCl_6$  con la dispersión de MXeno y grafeno bajo agitación durante 3 horas, seguida de sonicación en baño durante 1 hora para favorecer su distribución y anclaje sobre el material. Se prepararon distintos sistemas dopados con Pt, incluyendo materiales individuales (grafeno o MXeno con un 10% en peso de Pt), así como híbridos MXeno/grafeno en proporción 1:1, con incorporación de Pt tanto en una fase como en la otra, logrando un contenido total aproximado de 5% en peso.

Los materiales sintetizados fueron caracterizados estructuralmente mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopía Raman. Para la caracterización electroquímica se empleó  $H_2SO_4$  como electrolito en ensayos de voltametría cíclica. La actividad electrocatalítica hacia la HER se evaluó utilizando un electrodo rotatorio de disco-anillo, permitiendo analizar de forma precisa la eficiencia catalítica de los materiales desarrollados.

## Resultados y discusión

Los materiales sintetizados mostraron un comportamiento destacado tanto en electrocatalisis como en almacenamiento energético. La Figura 1a evidencia que los materiales sintetizados, MXeno (MX6D) y grafeno (Graf.cat) que contienen Pt, muestran una actividad electrocatalítica para la HER prometedora, en comparación con un catalizador comercial con un contenido en platino superior (20 % en peso, muestra Pt-C). De esta forma, sería posible reducir significativamente el uso de platino sin comprometer demasiado la actividad catalítica.



**Figura 1.** a) Voltametría de barrido lineal de los electrocatalizadores en la HER, en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M, velocidad de barrido de 2 mV/s. b) Voltagrama de MX6D/Graf. a 20 mV s<sup>-1</sup>.

En términos de capacidad el híbrido MXeno/grafeno presentó una excelente capacidad electroquímica (378 F/g), lo que sugiere que la combinación de ambos materiales mejora la accesibilidad iónica y previene el reapilamiento, favoreciendo la respuesta electroquímica. En resumen, los resultados confirman que los híbridos MXeno/grafeno son materiales versátiles y prometedores tanto para electrocatalizadores como para dispositivos de almacenamiento de energía.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al proyecto PID2022-137566OB-I00 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y “ERDF/EU” y a la Generalitat Valenciana (CIGRIS/2022/075) por el apoyo financiero.

### Referencias

- <sup>[1]</sup> K. Soni, R.K. Ameta. Advancements in MXene-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction processes: A comprehensive review. *J. Alloy. Compd. Commun.* 3 (2024) 100016.
- <sup>[2]</sup> C.D. Jaimes-Paez, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós. Few layers graphene-based electrocatalysts for ORR synthesized by electrochemical exfoliation methods. *Energy.* 278 (2023) 127888.
- <sup>[3]</sup> M.R. Lukatskaya, M. Ghidui, O. Mashtalir, C.E. Ren, M.-Q. Zhao, Y. Dall’Agnese, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi. Cation Intercalation and High Volumetric Capacitance of Two-Dimensional Titanium Carbide. *ECS Meet. Abstr.* MA2015-01 (2015) 2235–2235.



# Síntesis mecanoquímica de óxido de grafeno nanoestructurado con metales como electrocatalizadores bifuncionales en baterías recargables de Zn-aire

S. Calabuig-Mompó<sup>1</sup>, E. Morallón<sup>1</sup>, D. Cazorla-Amorós<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Física e Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA), Universidad de Alicante, Ap. 99, 03080, Alicante, España

<sup>2</sup> Departamento de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA), Universidad de Alicante, Ap. 99, 03080, Alicante, España

samuel.calabuig@ua.es

Palabras clave: batería Zn-Aire, ORR, OER, mecanoquímica.

## Introducción

La batería de Zn-aire (ZAB) muestra estabilidad y reversibilidad en electrolitos acuosos, lo que conlleva baja toxicidad, seguridad intrínseca y ausencia de reacciones secundarias dañinas. El Zn también es abundante y accesible, posee una capacidad teórica de 820 mA·h/g, además de cinéticas equilibradas, un bajo potencial redox en electrolito alcalino (-0.763 V vs. SHE) y una transferencia de dos electrones que conduce a una alta densidad energética. Las reacciones de reducción (ORR) y desprendimiento (OER) de oxígeno son las que determinan el desempeño de la ZAB. Las cinéticas lentas resultan en elevados sobrepotenciales de reacción. Este trabajo estudia la preparación de óxido de grafeno con bajo grado de oxidación y pocas capas mediante mecanosíntesis, utilizando como precursor óxido de grafito expandido con bajo grado de oxidación obtenido por expansión electroquímica del grafito, y su uso como soporte de ftalocianina de hierro y hidróxidos metálicos como electrocatalizadores bifuncionales en la batería recargable de zinc-aire.

## Experimental

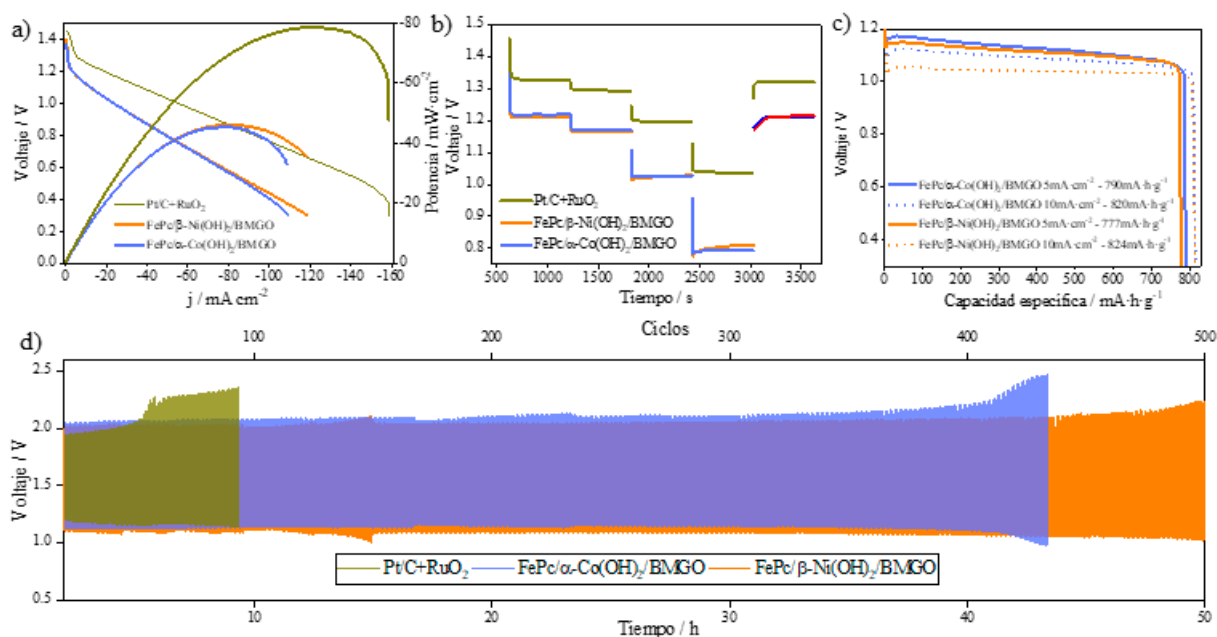
La expansión electroquímica de grafito se describe en el siguiente trabajo [1]. La síntesis de los hidróxidos se adaptó del siguiente trabajo [2]. Los materiales se mezclaron en condiciones secas para conseguir un porcentaje metálico del 1 % en peso y se adaptaron las condiciones utilizadas en [3].

## Resultados y discusión

Los materiales que contienen FePc presentan un comportamiento similar hacia la ORR: elevado potencial de inicio de reacción, selectividad al camino de cuatro electrones y corriente límite elevada. En cuanto a la OER, los materiales que contienen Ni presentan un comportamiento superior a los que contienen Co. En ambos casos, se puede apreciar una mejora significativa del comportamiento catalítico cuando se combina FePc con uno de los hidróxidos. Las Fig.1a y Fig.1b muestran que el catalizador basado en metales preciosos presenta un comportamiento superior a los materiales bifuncionales; sin embargo, el contenido metálico de los catalizadores bifuncionales es inferior al 1 % en peso mientras que el contenido del catalizador comercial basado en Pt utilizado para combinarlo con RuO<sub>2</sub> es del 20% en peso de Pt. La capacidad específica de las baterías utilizando los electrocatalizadores bifuncionales es cercana a la teórica, observándose un mejor comportamiento con la mayor densidad de corriente. Por último, la carga/descarga muestra como ambos electrocatalizadores presentan un comportamiento superior al electrocatalizador basado en Pt y RuO<sub>2</sub>.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos obtenidos de las LSVs de la ORR y OER.

Muestra	ORR				OER		BI
	E <sub>ONSET</sub> / V	n <sub>e</sub>	j <sub>lim</sub> / mA·cm <sup>-2</sup>	Pendiente de Tafel / mV·dec <sup>-1</sup>	E <sub>ONSET</sub> / V	Pendiente de Tafel / mV·dec <sup>-1</sup>	
BMGO	0.77	2.3	-2.7	-87	1.73	318	0.96
FePc/BMGO	0.95	4.0	-4.6	-33	1.65	193	0.70
α-Co(OH) <sub>2</sub> /BMGO	0.78	2.7	-2.3	-89	1.61	124	0.83
β-Ni(OH) <sub>2</sub> /BMGO	0.83	3.2	-2.2	-121	1.57	116	0.74
FePc/α-Co(OH) <sub>2</sub> /BMGO	0.95	4.0	-5.3	-36	1.57	117	0.62
FePc/β-Ni(OH) <sub>2</sub> /BMGO	0.94	4.0	-6	-32	1.51	100	0.57



**Figura 1.** (a) Curvas de polarización de descarga (b) curvas de descarga desde  $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  hasta  $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (c) descarga galvanostática a  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  y  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  y (d) rendimiento cíclico a  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  de electrocatalizadores bifuncionales y Pt/C+RuO<sub>2</sub>

## Conclusiones

Se han sintetizado electrocatalizadores bifuncionales basados en óxido de grafeno de bajo grado de oxidación, ftalocianina de Fe e hidróxidos de Ni y Co mediante mecanoquímica en condiciones secas. Los electrocatalizadores presentan buen comportamiento hacia la ORR y la OER, siendo útiles como electrodos positivos en la batería Zn-aire.

## Agradecimientos

Los autores agradecen los proyectos PID2022-137566OBI00 financiados por MCIN/AEI/10.13039/50110 0011033 del FEDER «Una manera de hacer Europa». Samuel Calabuig-Mompó agradece al Ministerio de Universidades por el FPU21/01230.

## Referencias

- [1] Calabuig-Mompó et al., Carbon, vol. 230, pp. 119635, 2024.
- [2] Liu et al. J. Am. Chem. Soc., vol. 127, no. 40, pp. 13869–13874, 2005.
- [3] Trigueros-Sancho et al. Carbon, vol. 211, pp. 118100, 2023.



# Carbones duros derivados de posos de café para tecnologías de almacenamiento de energía post-litio

D. Alvira<sup>1,2</sup>, D. Antorán<sup>1,2</sup>, V. Sebastián<sup>2,3</sup>, J.J. Manyà<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), Grupo de Procesos Termoquímicos, Universidad de Zaragoza, Escuela Politécnica Superior, Crta. de Cuarte s/n, 22071 Huesca

<sup>2</sup> Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza, C. María de Luna, 3, 50018 Zaragoza

<sup>3</sup> Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), CSIC-Universidad de Zaragoza, Edificio I+D+i. C/ Mariano Esquillor, 50018, Zaragoza

dalvira@unizar.es

Palabras clave: carbones duros, posos de café, carbonización hidrotermal, almacenamiento de energía.

## Introducción

En el contexto actual de transición energética, los carbones duros (*hard carbons*) derivados de biomasa se han posicionado como materiales prometedores para ánodos en baterías post-litio, especialmente baterías de ion sodio (SIBs). Ante el aumento de la demanda de sistemas de almacenamiento electroquímico, la valorización de residuos agroalimentarios representa una vía atractiva para el desarrollo de materiales funcionales de bajo coste. En este trabajo se investiga la valorización de posos de café (*Coffea arabica L.*) como precursor de carbones duros mediante estrategias de síntesis sostenibles basadas en carbonización hidrotermal (HTC) y pirólisis.

## Experimental

Para el pretratamiento hidrotermal, 6 g de posos de café y 45 g de agua destilada se introdujeron en un autoclave (Huanyu ZHT-172C). El proceso se llevó a cabo 180 °C durante 12 horas y presión autógena, con una rampa de calentamiento de 5 °C min<sup>-1</sup>. Posteriormente, el hidrochar obtenido fue carbonizado en un reactor tubular de mullita (Carbolite TF1 16/60/300) en atmósfera inerte de argón a 1000 °C, obteniéndose el material "HTC\_agua". Siguiendo un proceso análogo, pero introduciendo 3 g de ácido bórico o ácido cítrico en la etapa hidrotermal, se obtuvieron los carbones "HTC\_bórico" y "HTC\_cítrico", respectivamente. Adicionalmente se realizó una pirólisis directa de la biomasa de partida para producir el carbón duro denominado "Piro".

Los carbones se caracterizaron mediante SEM, HR-TEM, XRD, XPS e isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Para la preparación de los electrodos carbonosos se extendió sobre un colector de aluminio una suspensión acuosa compuesta por el carbón duro ( $\phi$  de partícula < 90  $\mu$ m), negro de acetileno y carboximetilcelulosa de sodio (fracciones máscas 0,9:0,05;0,05). La caracterización electroquímica se llevó a cabo en celdas de tres electrodos tipo Swagelok empleando sodio metálico como contraelectrodo y electrodo de referencia, un separador de fibra de vidrio y una disolución 1 M de NaTFSI en EC:DMC como electrolito. Se realizaron ensayos galvanostáticos de carga y descarga a distintas intensidades de corriente (ventana de potencial 0,01–2,5 V) y se evaluó la estabilidad del electrodo tras 300 ciclos.

## Resultados y discusión

Debido al elevado contenido de extractivos y potasio presente en los posos de café, su pirólisis directa genera un carbón excesivamente ordenado y con propiedades estructurales y químicas inadecuadas para su uso como electrodo en SIBs (ver Figura 1). La implementación del pretratamiento hidrotermal resulta efectiva para la extracción de impurezas inorgánicas y evitar una ordenación excesiva durante la posterior pirólisis. Este proceso da lugar a carbones con abundantes dominios turbostráticos, además de promover la formación de ultramicroporos y nanoesferas para fomentar una mejor difusión y almacenamiento de los iones de sodio.

La adición de ácidos durante el proceso hidrotermal, gracias a su efecto catalítico sobre las reacciones de hidrólisis, da lugar a una mayor transformación de los biopolímeros presentes en la biomasa, modificando la porosidad y funcionalidades en superficie y promoviendo la aparición de un mayor número de microesferas. Desde el punto de vista electroquímico, el carbón HTC\_bórico muestra el mejor comportamiento, con una capacidad específica de ~250 mAh g<sup>-1</sup> a 0,1 A g<sup>-1</sup>, ~150 mAh g<sup>-1</sup> a 1 A g<sup>-1</sup> y una retención del 97 % de su capacidad tras 300 ciclos galvanostáticos. La mayor mesoporosidad y distancias intercapa  $d_{002}$ , junto con la presencia de boro en superficie (dopante tipo p) fomenta los fenómenos de almacenamiento en superficie, asociados a cinéticas rápidas de almacenamiento y contribuyendo así a un mejor comportamiento a intensidades de corriente altas. En contraposición, el uso de ácido cítrico genera zonas tanto amorfas (con distancias  $d_{002}$  entre 0,37 nm y 0,40 nm), como áreas completamente exfoliadas y ordenadas con una distancia intercapa de 0,28 nm. La dificultad de los iones de sodio, en presencia de electrolitos basados en carbonatos, para intercalarse en dominios con  $d_{002}$  < 0,37 nm, además de una menor mesoporosidad del material, explican los peores resultados electroquímicos observados.

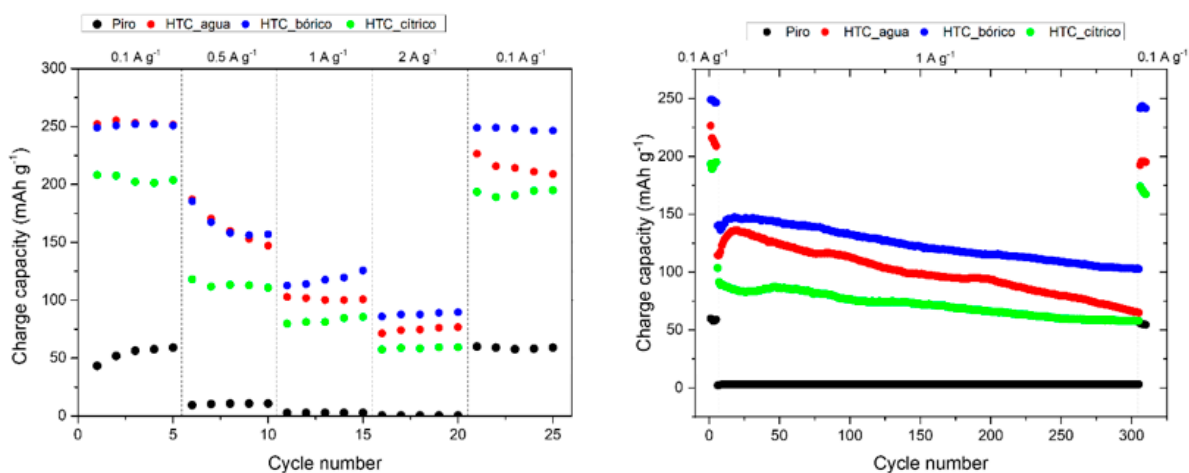


Figura 1. Resultados electroquímicos de los electrodos carbonosos.

## Conclusiones

Los posos de café representan un recurso renovable y de bajo coste para la producción de carbones duros aplicables en tecnologías de almacenamiento de energía. El uso combinado de HTC y pirólisis permite modular las propiedades estructurales del material, superando las limitaciones asociadas a la carbonización directa de esta biomasa mediante un proceso sencillo, sostenible y fácilmente escalable. La heterogeneidad de los materiales obtenidos abre la puerta a su estudio en otros sistemas electrolíticos (éteres) y otras químicas (ión potasio), donde resultados preliminares muestran resultados prometedores atribuibles a procesos de co-intercalación en dominios ordenados.

## Agradecimientos

Este trabajo es parte del proyecto de investigación PID2022-137218OB-I00, financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y "ERDF A way of making Europe".



# Grafeno como material para ánodos y cátodos en baterías acuosas de ion zinc

E. Álvarez-Rubiera, J.M. Munuera, S. Villar-Rodil, J.I. Paredes

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC. C/Francisco Pintado Fe, 26, 33011 Oviedo, Asturias, España

Email: [enrique.alvarez@incar.csic.es](mailto:enrique.alvarez@incar.csic.es)

Palabras clave: grafeno, exfoliación electroquímica, baterías acuosas de ion zinc.

## Introducción

Los dispositivos de almacenamiento electroquímico de energía basados en zinc son una alternativa prometedora a la tecnología imperante, basada en litio. Si se superasen ciertos problemas en la implementación de estos sistemas, como son la corta vida de los ánodos de zinc metálico o las cinéticas lentas de los cátodos disponibles, los dispositivos basados en zinc podrían ofrecer mejoras en seguridad y sostenibilidad frente a los basados en litio. Los materiales de carbono con características apropiadas pueden permitir solucionar estos problemas e implementar esta nueva tecnología. En este trabajo se ha explorado el uso de un grafeno preparado por vía electroquímica como recubrimiento protector para el ánodo metálico y como soporte conductor de un cátodo orgánico en baterías acuosas de ion zinc.

## Experimental

Se prepararon tintas acuosas de grafeno por vía electroquímica, utilizando barra de grafito como ánodo. El medio electrolítico consistió en sulfato sódico, como electrolito base para la exfoliación, y ácido fórmico, para favorecer la introducción de grupos carboxilo en el producto. El material exfoliado se caracterizó ampliamente mediante técnicas microscópicas y espectroscópicas. Para la protección de los ánodos, se depositó mediante aerografía sobre discos de Zn una fina capa de grafeno, de unas pocas micras, a partir de la tinta acuosa de grafeno. En cuanto a los cátodos, se prepararon cátodos orgánicos mediante el depósito sobre discos de papel de carbono de una mezcla de grafeno (material de soporte conductor) con menadiona (sustancia orgánica activa) y PTFE (aglomerante). Los electrodos se ensamblaron en pilas de botón utilizando como electrolito sulfato de zinc y el comportamiento electroquímico de las baterías resultantes se estudió en un potencióstato.

## Resultados y discusión

Mediante una combinación de técnicas se comprobó que el recubrimiento de los ánodos condujo a una disminución de las reacciones secundarias y a un depósito de zinc más uniforme sobre la superficie del electrodo, mitigando el desarrollo de dendritas. Como cabía esperar, esto produjo a un gran aumento del tiempo de vida del ánodo de zinc metálico al recubrirlo con grafeno, como se comprobó sometiendo celdas simétricas a ciclos de carga y descarga a distintas densidades de corriente y capacidades hasta llegar a cortocircuito (Figura 1a). Se interpreta que la presencia de grupos oxigenados zincófilos [1], como son los grupos carboxilo, en el plano basal del grafeno está en el origen de esta mejora, al proporcionar sitios de nucleación para el depósito uniforme del zinc sin aumentar la proporción de bordes, que catalizarían reacciones secundarias.

Por otro lado, se utilizó grafeno anódico en sustitución de los soportes conductores habituales, basados en negro de carbono [2] para preparar cátodos orgánicos basados en menadiona, obteniéndose mayores capacidades y mayor retención de capacidad a densidades de corriente altas para las correspondientes baterías (Figura 1b). Esta mejora proviene de que cinéticas de almacenamiento de carga son más rápidas, probablemente por el aumento de la participación de los protones como portadores de carga, favorecido por la abundancia de grupos oxigenados.

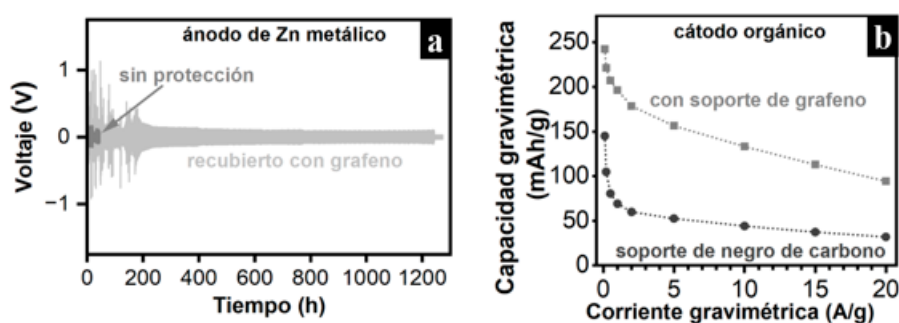


Figura 1. (a) Estudio de la durabilidad del ánodo de Zn metálico mediante ciclos de carga y descarga de celdas simétricas de Zn y Zn recubierto con grafeno a densidad de corriente de  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  y capacidad de  $5 \text{ mAh cm}^{-2}$ . (b) Capacidad gravimétrica de baterías acuosas de Zn con cátodo orgánico basado en menadiona utilizando como soporte conductor grafeno o negro de carbono y ánodo de Zn metálico.



## Conclusiones

El grafeno anódico con alto contenido en grupos carboxilo introdujo mejoras en el funcionamiento de baterías acuosas de ion zinc. En el caso de los ánodos de Zn, se ha comprobado que un fino recubrimiento con grafeno funciona como capa protectora de forma efectiva, aumentando notablemente la vida útil del electrodo metálico. En el caso de los cátodos, el uso del grafeno como soporte de cátodos orgánicos ha conducido a mayor capacidad y retención de la capacidad que los obtenidos utilizando materiales conductores de carbono habituales, como negro de carbono, al permitir cinéticas de almacenamiento más rápidas, con participación de protones.

## Agradecimientos

Ministerio de Ciencia, Innovación y la Agencia Estatal de Investigación (MICINN/AEI/10.13039/501100011033) y European Union NextGenerationEU/PRTR (proyecto TED2021-131517B-C22). Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades y la Agencia Estatal de Investigación (MICIU/AEI/10.13039/501100011033) y European Regional Development Fund (ERDF, A way of making Europe), proyecto PID2021-125246OB-I00. Gobierno del Principado de Asturias y ERDF a través de agencia SEKUENS, proyecto IDE/2024/000763. J. M. M. es personal contratado en el marco de la iniciativa Generación D, impulsada por Red.es, adscrita al Ministerio para la Transformación Digital y de la Función Pública, para la atracción y retención de talento a través de becas y contratos de formación, financiados por el Plan de Recuperación, Transformación y Resiliencia a través de los fondos Next Generation de la UE. E.A-R. agradece a MICINN contrato predoctoral PRE2022-104458.

## Referencias

- <sup>[1]</sup> Y. Yang, H. Hua, Z. Lv, M. Zhang, C. Liu, Z. Wen, et al., Reconstruction of electric double layer for long-life aqueous zinc metal batteries, *Adv. Funct. Mater.* 33 (2023) 2212446.
- <sup>[2]</sup> S. Li, G. Zhang, Q. Li, T. He, X. Sun, A facile self-saturation process enabling the stable cycling of a small molecule menaquinone cathode in aqueous zinc batteries, *Chem. Sci.*, 15 (2024), 17971-17978.



# Síntesis de electrocatalizadores con excelente actividad a partir de residuos de biomasa para su aplicación en reformado de metanol en una celda de zero-gap

S. Álvarez-Parejo<sup>1</sup>, G. Alemany-Molina<sup>1</sup>, E. Morallón<sup>2</sup>, D. Cazorla-Amorós<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Materiales, Universidad de Alicante, Ap. 99, Alicante, E-03080, Spain

<sup>2</sup> Departamento de Química-Física e Instituto de Materiales, Universidad de Alicante, Ap. 99, Alicante, E-03080, Spain

sara.alvarez@ua.es

*Palabras clave:* electrocatalizador bimetálico, material carbonoso dopado con nitrógeno, reformado electroquímico de metanol, celda zero-gap.

## Introducción

La producción de hidrógeno verde para su utilización como fuente de energía constituye uno de los grandes retos de la transición ecológica. El reformado de alcoholes en medio alcalino representa una alternativa prometedora para llevar a cabo el proceso ya que presenta numerosas ventajas respecto al método tradicional de electrólisis del agua: se requiere un menor consumo de energía, unas condiciones de trabajo más suaves, y presenta una amplia flexibilidad en cuanto a la fuente de materia prima utilizada[1,2]. Los catalizadores basados en platino son los más utilizados en las celdas de reformado electroquímico, pero presentan un elevado coste de producción y una alta sensibilidad al envenenamiento. Los catalizadores basados en metales de transición con un bajo contenido en metales preciosos y soportados en materiales carbonosos representan una alternativa eficiente y de menor coste. Además, la utilización de residuos de biomasa como precursor permite obtener materiales carbonosos de manera más sostenible[3]. El objetivo de este trabajo es pues, el estudio del comportamiento catalítico de electrocatalizadores preparados a partir de residuos de biomasa, dopados con nitrógeno, en una celda tipo zero-gap para llevar a cabo reformado de metanol. Así mismo, se estudiará el efecto de la presencia de hierro y platino en bajas cantidades en el comportamiento de los electrocatalizadores.

## Experimental

Se ha preparado un electrocatalizador basado en un material carbonoso a partir de cáscara de almendra y dopado con nitrógeno (precursor: dicianodiamida). Para los precursores metálicos, se utilizó oxalato de hierro dihidratado ( $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y ácido hexacloroplatínico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) con el fin de conseguir un porcentaje másico de un 1 y un 2,5 % en peso (wt. %) de Fe y Pt, respectivamente. Los materiales se mezclaron junto con una cantidad optimizada de ácido oxálico y se sometieron a un tratamiento hidrotermal a 200°C durante 24 h. Posteriormente, se llevó a cabo un tratamiento a 900°C en un horno tubular en atmósfera de  $\text{N}_2$ . Las muestras preparadas (Fe-N/AS y PtFe-N/AS) se caracterizaron fisicoquímicamente mediante XPS, análisis elemental (AE), XRD y TEM. La caracterización electroquímica se llevó a cabo mediante voltametría cíclica (CV) (5 mV/s) en una celda de 3 electrodos, utilizando KOH 0,1 M como electrolito. Las medidas de reformado se llevaron a cabo en una celda zero-gap utilizando un sistema tipo MEA. Como ánodo se utilizó un catalizador comercial (PtRu/C (50:25:25 wt. %; 1,5  $\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ )), y como cátodo se estudió el material preparado (PtFe-N/AS (0,08  $\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ )) comparado con un catalizador comercial de referencia (Pt/C (40 wt. %; 0,5  $\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ )).

## Resultados y discusión

Los resultados de XPS muestran un contenido másico en Fe en ambas muestras de un 1%, y un 1,6% en Pt para la muestra PtFe-N/AS. Por otro lado, los resultados de AE revelaron un contenido en nitrógeno cercano a un 2 % en peso en ambas muestras. Este contenido en nitrógeno pudo contribuir a una dispersión más eficiente del Fe en la muestra Fe-N/AS, cuyo difractograma de DRX (Fig. 1a) no presenta picos asociados a la presencia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Las imágenes de TEM (Fig. 1b) revelan la presencia de nanopartículas homogéneamente distribuidas sin presencia de grandes aglomerados. La muestra PtFe-N/AS presentaba nanopartículas con el doble de tamaño que la muestra sin presencia de platino, probablemente debido a la sinterización que sufre el Pt al ser sometido a tratamientos de elevada temperatura. En cuanto a la caracterización electroquímica mediante CV (Fig. 1c), se puede apreciar la ausencia de picos redox en ambas muestras debido al bajo contenido metálico de los materiales y a la elevada contribución de la doble capa. Los experimentos llevados a cabo en la celda de reformado (Fig. 1d) revelan un desempeño de la muestra preparada (PtFe-N/AS) mejor que el catalizador comercial a un voltaje de 0,9 V, alcanzando un valor de densidad de corriente de 202  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

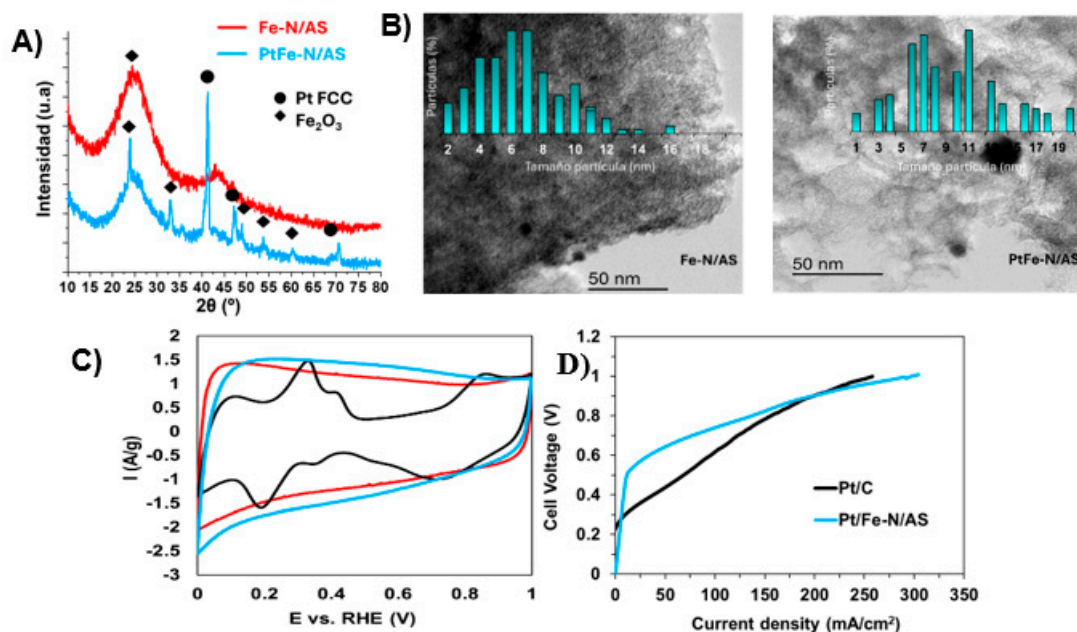


Figura 1. A) Difractograma de Rayos X; B) Imágenes TEM de los electrocatalizadores preparados; C) Voltametría cíclica 5 mV/s y KOH 0,1 M en atmósfera de N y D) Curva de polarización a 60°C.

## Conclusiones

Los resultados de este trabajo revelan un comportamiento de la muestra PtFe-N/AS mejor que el catalizador comercial, aun teniendo una carga de platino seis veces menor. Por otro lado, es muy posible que ajustando las condiciones experimentales y la temperatura de trabajo (90°C), pueda conseguirse llegar a la densidad de corriente objetivo para este tipo de celdas (400 mA/cm<sup>2</sup>) con un material con un bajo contenido en platino.

## Agradecimientos

Los autores agradecen al proyecto PID2021-123079OB-I00 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y ERDF/EU.

## Referencias

- [1] A.R. de la Osa, et. al., Appl. Catal. B Environ. 179 (2015) 276–284. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.026>.
- [2] G. Alemany-Molina, et. al., J. Power Sources 631 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.236298>.
- [3] A. Yamaguchi, et. al., ACS Sustain. Chem. Eng. 7 (2019) 10445–10451. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00786>.



# Tin-containing nanoparticles embedded in waste hemp hurd-derived carbons as negative electrodes for sodium-ion batteries

Daniel Antorán, Dario Alvira, Joan J. Manyà

*Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), Grupo de Procesos Termoquímicos, Universidad de Zaragoza, Escuela Politécnica Superior, Crta. de Cuarte s/n, 22071 Huesca*

dantorán@unizar.es

*Key words: hard carbon, sodium-ion batteries, waste hemp hurd, tin-based hybrid materials.*

## Introduction

The cost and limited availability of lithium reserves necessitate the exploration of alternative large-scale rechargeable battery systems. The widespread availability and low cost of sodium make sodium-ion batteries (SIBs) a highly promising option [1]. However, the commercial graphite anode used in lithium-ion batteries (LIBs) is not suitable for SIBs, due to the difficulty of sodium-ion intercalation into the graphitic layers. Potential anode candidates are focused on hard carbons, which are capable of storing  $\text{Na}^+$  ions thanks to their larger interlayer spacing in pseudographitic domains and the reversible adsorption of sodium ions in their pores, defects and surface functional groups [2]. This study investigates the effect of incorporating metallic Sn particles into hard carbons, derived from waste hemp hurd (WHH), on the electrochemical performance of the resulting hybrid materials as negative electrodes in SIB half-cells.

## Experimental

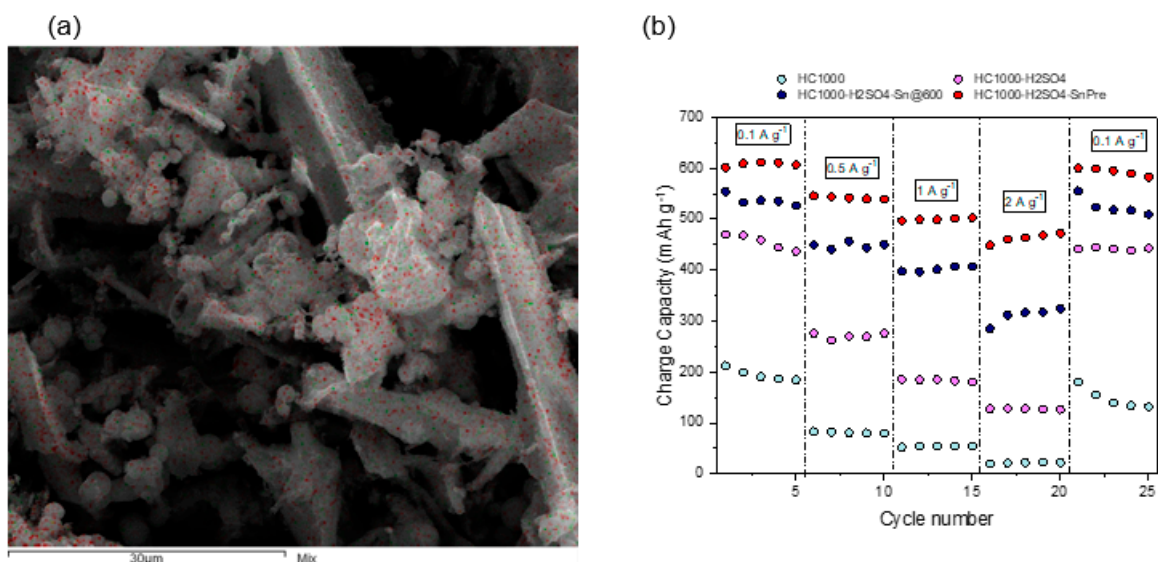
A scalable two-step synthesis process was adopted to prepare hard carbons. Briefly, 5 g of WHH were dispersed in 60 mL of DI water or, alternatively, 2 mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution; the resulting mixture was hydrothermally pretreated at 180 °C for 12 h; then, the resulting hydrochar was carbonized up to 1000 °C under Ar atmosphere. Tin-containing hybrid materials were synthesized via two approaches: (1) by adding  $\text{SnCl}_2$  to the previously synthesized hard carbon during a hydrothermal posttreatment and subsequent heating up to 600 °C; or (2) by adding  $\text{SnCl}_2$  during the hydrothermal pretreatment. Electrodes were prepared by blending the synthesized carbons with acetylene black and carboxymethyl cellulose (80:10:10 wt. %). Three-electrode Swagelok-type cells were assembled in an Ar-filled glovebox, using NaTFSI in DMC:EC (1:1 vol.) as the electrolyte, and metallic sodium as both counter and reference electrodes. Electrochemical measurements were conducted using a Bio-Logic SP-200 potentiostat-galvanostat apparatus.

## Results y discussion

SEM analysis (Figure 1a) confirmed the formation of micrometer-sized carbon spheres, a morphology typically associated with acid-assisted hydrothermal carbonization (HTC). This structural feature suggests improved control over the polymerization and aromatization processes, which can be beneficial for  $\text{Na}^+$  ion transport. Sn-containing particles, identified by their brighter contrast and confirmed via EDX mapping, were homogeneously dispersed throughout the carbon matrix, indicating effective incorporation into the hybrid architecture. Electrochemical characterization revealed that the presence of Sn significantly enhanced the performance of WHH-derived carbons. In particular, the sample synthesized via  $\text{SnCl}_2$  addition prior to the HTC step (HC1000- $\text{H}_2\text{SO}_4$ -SnPre) exhibited the highest specific capacities: 620, 510, and 480  $\text{mA h g}^{-1}$  at current densities of 0.1, 1, and 2  $\text{A g}^{-1}$ , respectively. The post-treated counterpart (HC1000- $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Sn@600) also showed improved performance, although to a lesser extent, suggesting that early-stage Sn integration is more effective in achieving a homogeneous distribution and electrochemical enhancement. In contrast, Sn-free samples demonstrated inferior behaviour. HC1000- $\text{H}_2\text{SO}_4$  showed moderate capacities, while the carbon synthesized without acid (HC1000) exhibited the lowest capacity and rate performance.

## Conclusions

These results highlight the synergistic effect of acid-assisted hydrothermal pretreatment and Sn incorporation in optimizing the structure and electrochemical properties of hard carbon-based anodes for SIB applications. The combination of controlled morphology and homogeneous Sn distribution led to significantly improved specific capacities. The use of WHH as a carbon precursor, together with a scalable synthesis route, further underscores the sustainability and practical relevance of this approach.



**Figure 1.** (a) SEM–EDX image showing Sn particles (red) incorporated into the carbon matrix. (b) Charge-specific capacities of WHH-derived hard carbons at various current densities (from 0.1 to 2 A g<sup>-1</sup>) over 25 cycles.

### Acknowledgements

This work is part of the research project PID2022-137218OB-I00, funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and “ERDF A way of making Europe”.

### Referencias

- [1] H. Wang, W. Yu, N. Mao, J. Shi, W. Liu, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2016; 227:1-8.
- [2] P. Wang, K. Zhu, K. Ye, Z. Gong, R. Liu, K. Cheng, G. Wang, J. Yan, D. Cao, *J. Colloid Interface Sci.*, 2020; 561:203-210.



# Síntesis de carbones activados co-dopados con N y P a partir de diferentes residuos de biomasa para su uso como electrodos de supercondensadores mediante un enfoque sostenible

Emerson Vega-Ramírez<sup>1</sup>, Jessica Chaparro-Garnica<sup>1</sup>, Emilia Morallon<sup>2</sup>, Diego Cazorla-Amorós<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Alicante, Spain

<sup>2</sup> Departamento de Química Física e Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Alicante, Spain

emersonraul.vega@ua.es

Palabras clave: residuos de biomasa, supercondensadores, funcionalización, durabilidad.

## Introducción

El interés por la búsqueda de soluciones energéticas sostenibles ha impulsado el desarrollo de nuevos materiales con propiedades adecuadas para su uso como electrodos de supercondensadores. Uno de los principales desafíos es encontrar una ruta de síntesis adecuada para la obtención de carbones activados que no sólo mejoren el comportamiento electroquímico de estos dispositivos, sino que a su vez sean respetuosos con el medio ambiente. Diferentes estudios revelan que los grupos funcionales que contienen nitrógeno y fósforo en la superficie de los carbones activados favorecen la estabilidad y el rendimiento electroquímico [1,2]. Por lo tanto, en este estudio se han empleado residuos de biomasa lignocelulósicos y de origen animal, algunos de estos con contenido natural de nitrógeno, como precursores para la síntesis de carbones activados para su uso como electrodos de supercondensadores.

## Experimental

Mediante activación química convencional utilizando  $H_3PO_4$  al 75% como agente activante, se prepararon carbones activados a partir de residuos de biomasa lignocelulósicos como almendra (ACA), granada (ACG) y melón africano (ACMA) y como precursor biomásico de origen animal se usó el quitosano (ACCH). El tratamiento de activación se realizó en un horno tubular en atmósfera inerte, a una temperatura de 500 °C durante 2 horas, seguido de un lavado con agua hasta alcanzar pH neutro y un secado a 110 °C durante 12 horas. Finalmente, con el fin de mejorar la conductividad eléctrica y el rendimiento electroquímico, estos carbones activados fueron tratados térmicamente a una temperatura de 900 °C durante 15 minutos en atmósfera inerte [2,3]. Además, se realizó una funcionalización en condiciones suaves de los carbones activados obtenidos para introducir grupos funcionales nitrogenados, excepto en los carbones activados preparados a partir de residuos de biomasa con contenido natural de nitrógeno en su estructura. Los carbones activados obtenidos se caracterizaron fisicoquímicamente mediante adsorción de gases, XPS y análisis elemental. Para su evaluación electroquímica, se ensamblaron supercondensadores simétricos en electrolito orgánico y se analizaron mediante voltametría cíclica y curvas de carga-descarga. La estabilidad se probó con 10000 ciclos de carga-descarga galvanostática.

## Resultados y discusión

Se obtuvieron carbones activados con superficies específicas de hasta 2000 m<sup>2</sup>/g después del tratamiento térmico, con presencia micro y mesoporos. A partir de los datos de XPS se registraron contenidos máximos de P y N alrededor de 2.5% y 2.7%, respectivamente con grupos funcionales predominantes como iminas/piridinas, grupos N cuaternarios y pirrólicos/piridonas para el caso de N y grupos de P con diferente grado de oxidación. Los supercondensadores con electrodos basados en granada, así como quitosano presentaron prestaciones superiores a los dispositivos ensamblados con electrodos a partir de almendra y melón africano. La funcionalización de algunos precursores como granada proporciona mayor densidad de energía cuando se trabaja a potencias elevadas; sin embargo, su capacidad se ve ligeramente reducida probablemente debido a la disminución de su superficie específica tras el tratamiento de funcionalización. En las Figuras 1a y 1b se incluyen los ciclos de carga y descarga, así como el diagrama de Ragone, respectivamente, tras el ensayo de durabilidad para los supercondensadores ensamblados, donde se evidencia que el ACG y ACCH presentaron un excelente desempeño en términos de eficiencia coulombica y energética. Además, estos dispositivos demostraron una excelente durabilidad tras 10000 ciclos de carga-descarga, siendo comparables con el dispositivo basado en el carbón activado comercial YP50F.

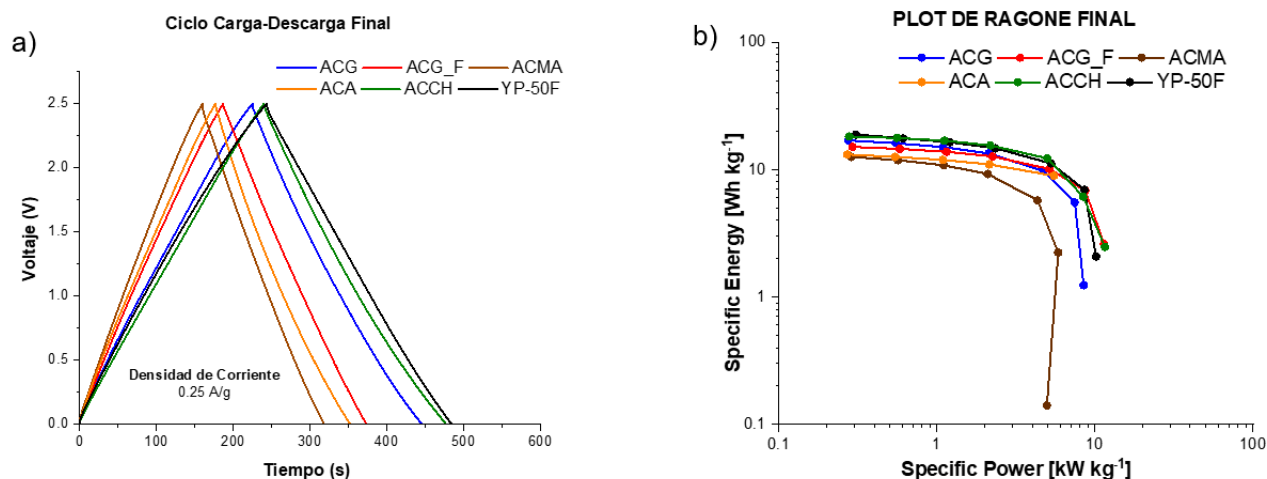


Figura 1. a) Ciclo de carga-descarga galvanostática a  $0.25 \text{ A g}^{-1}$ . b) Diagrama de Ragone a 2,5 V. Ensayos realizados después de ensayo de durabilidad a 10000 ciclos carga descarga galvanostática. Electrolyto: 1M TEMA-BF<sub>4</sub>/PC.

## Conclusiones

Con un enfoque de síntesis simple y sostenible, se demostró que es posible sintetizar carbones activados co-dopados con N y P a partir de residuos de biomasa lignocelulósicos y de origen animal que al ser usados como electrodos en supercondensadores presentan una estabilidad electroquímica sobresaliente, con parámetros electroquímicos comparables y en algunos casos superiores a los mostrados por un carbón activado comercial usado en estas aplicaciones.

## Agradecimientos

Este estudio forma parte del programa de Materiales Avanzados y ha sido apoyado por MCIN con financiación de la Unión Europea NextGenerationEU (PRTR-C17.11) y de la Generalitat Valenciana (MFA/2022/001).

## Referencias

- [1] Mostazo-López M, Ruiz-Rosas R., Morallón E, Cazorla-Amorós D., Int. J. Hydrogen Energy, 41 (2016) 19691-19701.
- [2] Chaparro-Garnica J., Salinas-Torres D., Mostazo-López M., Morallón E., Cazorla-Amorós D., J. Electroanal. Chem., 880 (2021) 114899.
- [3] Vega-Ramírez, E.; Chaparro-Garnica, J.; Salinas-Torres, D.; Morallón, E.; Cazorla-Amorós, D. Electrochimica Acta 2025, 530, 146405. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2025.146405>.



# Síntesis sol-gel de materiales de carbono sostenibles: utilización como ánodos de baterías de ion-sodio

D. García, F. J. Ayllón, E. Martínez, A. B. García, A. Arenillas, N. Rey-Raap, I. Cameán

Instituto de Ciencia y Tecnología de Carbono, INCAR-CSIC. Grupo de Investigación de Materiales para la Energía, Medio Ambiente y Catálisis, MATENERCAT. Francisco Pintado Fe, 26. 33011, Oviedo, España.

d.garcia@incar.csic.es

Palabras clave: almacenamiento de energía, baterías de ion-sodio, ánodos, sol-gel, materiales de carbono sostenibles.

## Introducción

Las baterías de ion-sodio (BISs) utilizan, principalmente, materiales de carbono desordenados que poseen sitios activos, de diferente naturaleza, para el almacenamiento de Na<sup>+</sup>. Entre ellos destacan los *hard carbons* (HCs), capaces de proporcionar capacidades ~ 300 mAh·g<sup>-1</sup> [1]. Estos materiales se suelen obtener a partir de biomasa que implica un costoso proceso de eliminación de impurezas. Una alternativa interesante para obtener materiales de carbono desordenados es la síntesis sol-gel que permite un control total de las propiedades de los materiales. En base a esto, el objetivo del trabajo es sintetizar y estudiar la viabilidad de utilizar como ánodos en BISs materiales de carbono desordenados obtenidos mediante síntesis sol-gel asistida por microondas a partir de precursores sostenibles como el floroglucinol y ácido glioxílico. Este método de preparación es simple, rápido, económico y escalable.

## Experimental

Disoluciones acuosas de floroglucinol (P), ácido glioxílico (A) y TEDA (T) con diferentes ratios P/A y T/A, diluciones y pH, fueron tratadas en microondas a diferentes temperaturas (T.<sup>a</sup>) y tiempo de reacción (t) (Tabla 1). Se obtuvieron materiales orgánicos microporosos, con diferentes morfología y textura (microesferas o geles). Estos materiales se carbonizaron a 1000 °C (2 h) en atmósfera de N<sub>2</sub> obteniendo microesferas de carbono (CS, del inglés *carbon spheres*) y aerogeles de carbono (CG, del inglés *carbon gels*). CS y CG fueron caracterizados estructural y texturalmente mediante DRX y adsorción de N<sub>2</sub>. La caracterización electroquímica se llevó a cabo mediante ciclados galvanostáticos de celdas de dos electrodos utilizando sodio metal como contraelectrodo. La composición, en peso, de los electrodos de trabajo fue 70-75 % de material activo (CS o CG), 15-20 % de NaCMC (aglomerante) y 10 % de *carbon black* (aditivo conductor). Los ciclados se llevaron a cabo entre 0,0-3,0 V vs Na/Na<sup>+</sup> a 50 mA·g<sup>-1</sup> durante 35 ciclos utilizando 1 M NaOTf en diglima como electrolito.

Tabla 1. Condiciones de síntesis

Material	P/A	T/A	pH	Dilución	T. <sup>a</sup> (°C)	t (h)
CS	0.8	0.4	3.3	120	50	4
CG	0.2	0.2	2.5	8.5	85	2

## Resultados y discusión

Los valores de distancia entre planos (d<sub>002</sub>), área superficial (S<sub>BET</sub>) y volumen de microporos (V<sub>micro</sub>) de ambos materiales son propios de materiales de carbono desordenados, algo más, si cabe, en el caso del material CS (Tabla 2). Por tanto, a priori, tienen propiedades estructurales y texturales adecuadas para su uso como material activo en el ánodo de BISs.

Tabla 2.

Material	d <sub>002</sub> (nm)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	C <sub>1</sub> (mAh·g <sup>-1</sup> )	Ef <sub>1</sub> (%)	C <sub>2</sub> (mAh·g <sup>-1</sup> )	Ef <sub>2</sub> (%)	C <sub>35</sub> (mAh·g <sup>-1</sup> )	Ef <sub>35</sub> (%)	R <sub>2-35</sub> (%)
CS	0,3746	610	0,230	313	74	242	97	225	99	93
CG	0,3694	409	0,160	339	66	235	96	215	99	91

Cx: Capacidad específica (descarga) en el ciclo x; Efx: Eficiencia culómbica en el ciclo x; R2-35: Retención de la capacidad entre los ciclos 2 y 35.

Las curvas de potencial frente a la capacidad específica (descarga) de ambos materiales (Figura 1) corresponden a un perfil típico de almacenamiento de Na<sup>+</sup> en materiales de carbono desordenados. De esta manera se observa (i) una pendiente entre 1,0 y 0,1 V vs. Na/Na<sup>+</sup> asociada a la adsorción de Na<sup>+</sup> en la superficie y defectos y (ii) un *plateau* a potenciales < 0,1 V vs. Na/Na<sup>+</sup> que corresponde a la inserción entre las láminas aromática y/o llenado de nanoporos [1]. La capacidad debida a la adsorción es similar para ambos materiales, sin embargo, el *plateau* es algo más extenso en el caso del CS lo cual puede ser debido al mayor d<sub>002</sub> de este material que favorece la inserción de iones Na<sup>+</sup>.



Con todo ello, CS da lugar a capacidades ligeramente superiores a CG, 230 vs. 220 mAh·g<sup>-1</sup> respectivamente (Figura 2). Por su parte, al contrario de lo que suele ocurrir con los HCs, en ambos materiales la eficiencia coulombica inicial es muy elevada (> 65 %), especialmente en el caso de CS, y alcanza valores ~ 100 % rápidamente. Por último, la retención de la capacidad después de 35 ciclos es > 90 %, en ambos casos, mostrando una clara tendencia a mantenerla en sucesivos ciclos.

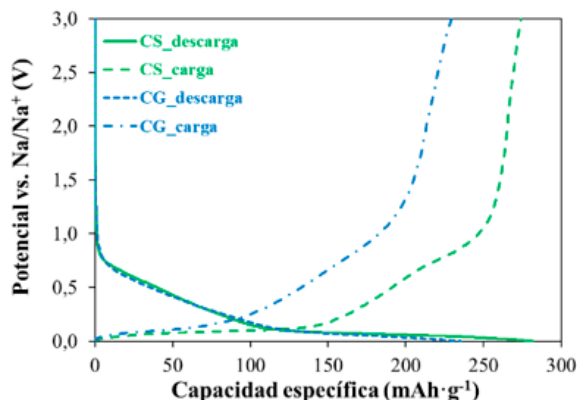


Figura 1. Curva de potencial vs. capacidad específica en el ciclo 2 de CS y CG.

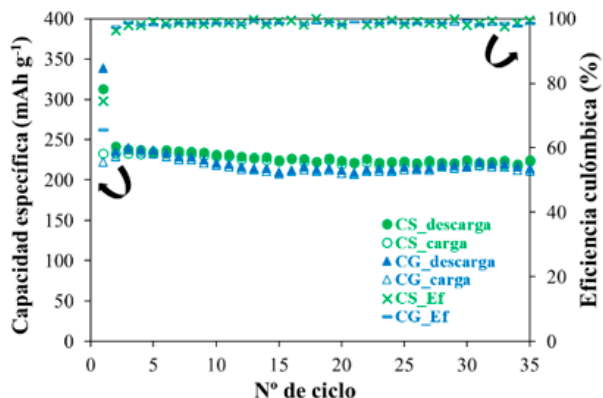


Figura 2. Capacidad específica y eficiencia coulombica vs. nº de ciclo de CS y CG.

## Conclusiones

Los materiales sintetizados en este trabajo a partir de precursores sostenibles mediante metodología sol-gel asistida por microondas tienen propiedades adecuadas para ser utilizados como material activo en ánodos de BISs. Son capaces de proporcionar capacidades > 200 mAh·g<sup>-1</sup>, con excelentes eficiencias coulombicas (incluso iniciales) y retenciones de la capacidad. En sucesivos trabajos se tiene previsto optimizar las propiedades de estos materiales de cara a mejorar sus prestaciones en los ánodos de BISs.

## Agradecimientos

Al MICIN y UE NextGeneration EU/PRTR (PID2023-147151OB-I00, MCIN/AEI-10.13039/501100011033) y al Principado de Asturias (IDI/2024/00749). D. García agradece al MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y FSE+ la financiación de su contrato predoctoral PREP2023.001408.

## Referencias

[1] A. Shivannanaik, A. B. Rameshkumar, U. Kalappa, P. Kalappa, Advancements and challenges in anode materials for sodium-ion batteries: a comprehensive review, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences.*, 2024, 50(3), 296–320.



# Microesferas de carbono recubiertas con manganeso con altas prestaciones para aplicaciones energéticas: almacenamiento de energía y electroreducción de oxígeno

A. Elmouwahidi<sup>1</sup>, E. Fajardo-Puerto<sup>1</sup>, E. Bailón-García<sup>1</sup>, M. Pérez-Cadenas<sup>2</sup>, A. Pérez-Cadenas<sup>1</sup>, F. Carrasco-Marín<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Materiales Polifuncionales Basados en Carbono (UGR-Carbon), Departamento de Química Inorgánica-Unidad de Excelencia Química Aplicada a Biomedicina y Medioambiente-Universidad de Granada (UEQ-UGR), ES18071-Granada, España.*

<sup>2</sup> *Departamento de Química Inorgánica y Técnica, Facultad de Ciencias, UNED, Avenida de Esparta S/N, Las Rozas de Madrid, ES28232-Madrid, España.*

aelmouwahidi@ugr.es

*Palabras clave: esfera de carbono, dopaje con manganeso, supercondensador, ORR.*

## Introducción

La creciente demanda de energía y la escasez de reservas de petróleo ponen en peligro la política energética actual basada, principalmente, en la quema de combustibles fósiles. Se está emprendiendo una intensa investigación que se centra en la búsqueda de sistemas alternativos de conversión y almacenamiento de energía con bajo costo, alta eficiencia y baja huella ambiental [1]. Las soluciones más prometedoras son, por un lado, el almacenamiento de energía en condensadores electroquímicos (supercondensadores) debido a sus características únicas, como su rápida carga y descarga, su alta densidad de potencia y su larga vida útil y, por otro lado, la tecnología de celdas de combustible, que proporciona una energía limpia y sostenible. En esta última, la reacción más importante que controla la eficiencia y, por lo tanto, la implantación real de la tecnología de celda de combustible es la reacción de reducción de oxígeno (ORR), de ahí la importancia de su estudio y optimización.

La selección del material usado tanto como electrodo del supercondensador como soporte del electrocatalizador es crucial para su comportamiento en estas aplicaciones. En este sentido, los materiales compuestos de óxido de manganeso-carbón se presentan como materiales muy prometedores tanto como electrocatalizadores libres de metales nobles como para el almacenamiento de energía.

## Experimental

Se han preparado microesferas de carbón recubiertas de manganeso mediante la policondensación de resorcinol (R) y formaldehído (F) en presencia del acetato de manganeso. Las muestras se prepararon partiendo de una disolución de Span 80 en heptano (65 °C) a la que se añadió en primer lugar, gota a gota, una mezcla pregelificada de RF en agua (60 °C). Posteriormente, se incorporó la cantidad adecuada de acetato de manganeso para obtener los materiales. Tras 24 h de gelificación, el gel formado se filtra, se intercambia con acetona y se carboniza a 900 °C (2h). Las muestras se nombraron como SC0, SC1, SC2 y SC3, donde la numeración representa los porcentajes de dopaje de Mn correspondientes a 0, 10, 40 y 50 % en peso, respectivamente.

## Resultados y discusión

Por microscopia de barrido (SEM) se observa que las nanopartículas de óxido de manganeso se dispersan de forma homogénea en la superficie de las microesferas de carbón, incluso a altos contenidos de óxido de Manganeso (Fig. 1a). Mediante difracción de rayos X (DRX) se confirma la estabilización del manganeso en estos compuestos, lo que revela que la matriz carbonosa favorece claramente dicha estabilización. Además, la presencia de óxido de manganeso afecta en gran medida a las características texturales de las esferas de carbón, ya que se crea una nueva porosidad y se abre la existente. Conforme aumenta el contenido de MnOx, aumentan los volúmenes tanto de de meso como de microporos, así como, el ancho de los microporos a expensas de la disminución de la ultramicroporosidad. Este cambio en la porosidad está provocado por una gasificación parcial de las esferas de carbón, debida a la capacidad de las especies de manganeso de proporcionar un oxígeno altamente reactivo durante la carbonización del gel orgánico.

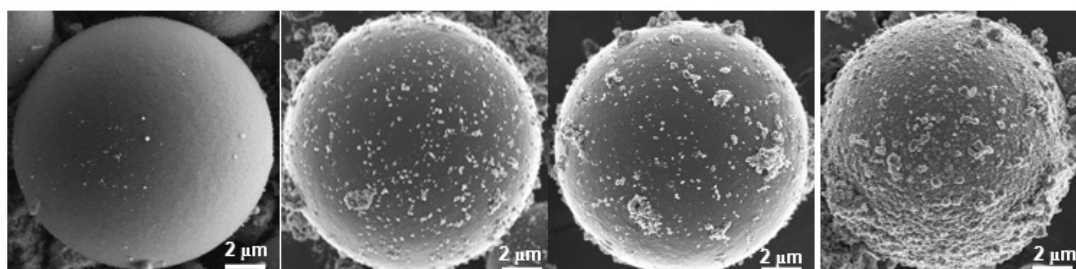


Figura 1. Imágenes SEM de los composites.

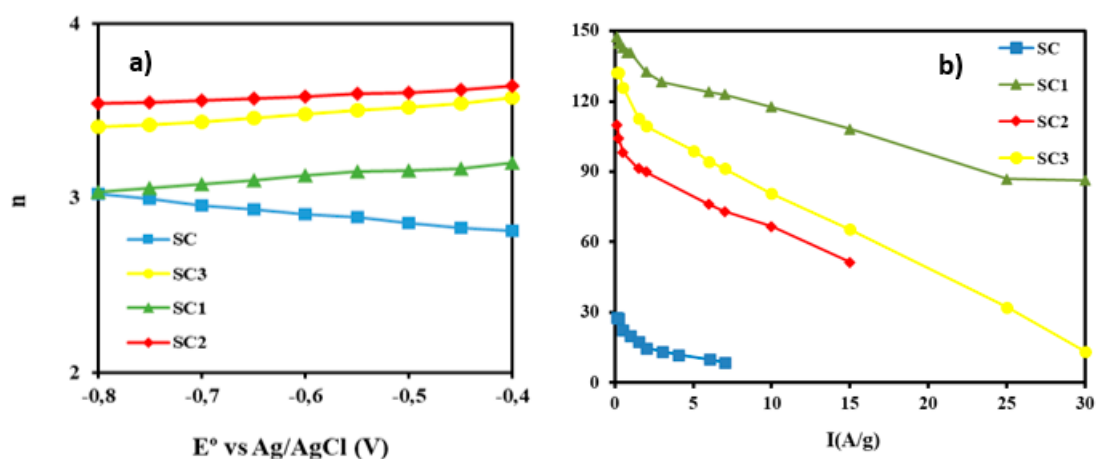


Figura 2. a) el número de electrones transferidos durante la reacción de ORR; b) variación de la capacidad con la densidad de corriente para todas las muestras.

Se ha logrado una alta actividad electrocatalítica en la reacción de reducción de oxígeno con todos los materiales compuestos (Fig. 2a). El contenido de óxido de manganeso influye claramente en el comportamiento electrocatalítico que lo lleva a una vía de cuatro electrones. Estos resultados muestran también altas densidades de corriente y bajos potenciales electroquímicos que, incluso, son comparables a los electrodos comerciales basados en Pt/C. Por otro lado, el comportamiento electroquímico de estos materiales como electrodos para supercondensadores es muy prometedor; la muestra SC1 tiene una capacidad específica muy buena:  $148 \text{ F g}^{-1}$  a una densidad de corriente de  $125 \text{ mA g}^{-1}$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1M como electrolito. Además, esta muestra pudo mantener el 58.8 % de la capacitancia a una alta densidad de corriente de  $30 \text{ A g}^{-1}$  y tener el 100 % de la capacitancia durante 13000 ciclos de carga-descarga a  $1 \text{ A g}^{-1}$ .

Finalmente, se considera que los materiales compuestos SC1, SC2 y SC3 pueden usarse, de forma prometedora, tanto como electrocatalizadores para la ORR en medio básico, como electrodos de supercondensadores para el almacenamiento de energía.

## Referencias

[1] Edwards P.P., Kuznetsov V.L., David W.I.F., Brandon N.P., Energy Policy, 2008; 36:4356–4362.



# Electrodos 3D de carbono con elevada conductividad eléctrica para baterías de flujo redox de vanadio

P. R. Lagar, Alejandro Concheso, Daniel Barreda, Zoraida González, Miguel A. Montes-Morán, J. Angel Menéndez, Clara Blanco, Ricardo Santamaría, Victoria G. Rocha

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR-CSIC), C. Francisco Pintado Fe, 26, 3011, Oviedo, Asturias

pablo.lagar@incar.csic.es

Palabras clave: fabricación aditiva, impresión directa de pastas, grafito, baterías de flujo redox de vanadio.

## Introducción

Las baterías de flujo redox (RFBs) representan una tecnología estratégica para el almacenamiento energético a gran escala. Entre ellas, las baterías de flujo redox de vanadio (VRFBs) han alcanzado el mayor grado de madurez tecnológica. No obstante, persisten limitaciones críticas relacionadas con el diseño y desempeño de los electrodos, especialmente en lo referente a su estabilidad mecánica, actividad electroquímica y eficiencia en el transporte de masa [1].

Los fieltros de fibra de carbono comúnmente utilizados como electrodo presentan geometrías fijas y dificultades para modificar su composición. Frente a estas restricciones, las técnicas de fabricación aditiva (AM), particularmente la impresión directa de pastas (Direct Ink Writing, DIW), ofrecen un marco prometedor para la fabricación de arquitecturas tridimensionales con control estructural y de la composición. En este contexto, el presente estudio propone la formulación de pastas carbonosas basadas en grafito, nanotubos de carbono (CNT), fibras cortas de carbono (PAN), y brea ligante de alquitrán de hulla, con el objetivo de fabricar electrodos 3D de carbono con elevada conductividad eléctrica y buenas propiedades mecánicas mediante DIW, orientados a su aplicación en VRFBs.

## Experimental

Se formularon cuatro pastas acuosas con un contenido de sólidos del 51 % en peso, empleando como base un hidrogel de Pluronic F-127 (25 % p.) y diferentes combinaciones de materiales carbonosos en polvo. Un componente común a todas las formulaciones ha sido una brea de alquitrán de hulla que, tras un tratamiento térmico a 800 °C en atmósfera inerte, actúa como ligante de las partículas carbonosas presentes en la pasta inicial. El resto de componentes en las distintas pastas fueron: (I) grafito (3D-Gr), (II) grafito y CNT (3D-Gr/CNT), (III) grafito y fibras PAN (3D-Gr/PF), y (IV) grafito y fibras PAN oxidadas (3D-Gr/oxPF).

Los electrodos se imprimieron empleando boquillas de 610  $\mu\text{m}$ , generando geometrías tipo malla (15  $\times$  10  $\times$  2,7 mm), se secaron y se consolidaron térmicamente (a 800 °C, como se acaba de mencionar). Las muestras obtenidas se caracterizaron mediante técnicas reológicas, microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía Raman, análisis mecánico por compresión, medidas de conductividad eléctrica por sonda de 4 puntas, voltametría cíclica (CV) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Finalmente, se evaluó el comportamiento de los electrodos en una celda de flujo diseñada ad hoc [2].

## Resultados y discusión

Las pastas desarrolladas presentaron un comportamiento reológico de carácter pseudoplástico, óptimo para la impresión por DIW, con propiedades tixotrópicas adecuadas y buena rigidez en reposo tras cizalla. Las estructuras impresas experimentaron bajas contracciones (<15 %) tras el tratamiento térmico.

Desde el punto de vista mecánico, la formulación 3D-Gr/CNT mostró la mayor resistencia a compresión ( $\approx$ 12 MPa), evidenciando una mejora significativa respecto al electrodo base (3D-Gr). En términos de conductividad eléctrica, se alcanzaron valores de hasta 8500  $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$  para el electrodo 3D-Gr, superando ampliamente a otros materiales reportados [3].

Los ensayos electroquímicos revelaron que la adición de CNTs mejora notablemente la reversibilidad de la reacción  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ , disminuyendo el sobrepotencial catódico y la resistencia a la transferencia de carga. Sin embargo, en la semirreacción negativa ( $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ ), el uso de CNTs intensificó la reacción parasitaria de evolución de  $\text{H}_2$  (HER), reduciendo la eficiencia coulombica.

Los ensayos de ciclabilidad en celda de flujo demostraron la operación estable con eficiencias de voltaje del 70 % y coulombicas del 75 %. La menor eficiencia energética frente a fieltros comerciales se atribuyó a la menor área superficial externa y al peor contacto eléctrico con los colectores.



## Conclusiones

Este trabajo demuestra la posibilidad de fabricar electrodos 3D de carbono mediante DIW con buena integridad mecánica y elevada conductividad eléctrica. La metodología de impresión 3D presentada no se limita a las formulaciones ensayadas, sino que abre la posibilidad de preparar pastas con otros componentes o, incluso, formulaciones híbridas (no sólo materiales de carbono).

Los electrodos 3D de carbono han mostrado un comportamiento aceptable en VRFBs. Las formulaciones basadas en grafito y CNTs proporcionan un comportamiento electroquímico mejorado en el electrodo positivo, mientras que el electrodo grafito-brea es más adecuado para el electrodo negativo al minimizar la evolución de H<sub>2</sub>. La mejora de las prestaciones de los electrodos 3D de carbono ensayados en las VRFBs podría lograrse incrementando su superficie activa, ajustando las condiciones del tratamiento térmico, y/o diseñando geometrías 3D más complejas. Todo ello revertiría en la mejora de la eficiencia, sostenibilidad y escalabilidad de este tipo de baterías.

## Agradecimientos

Este trabajo es parte de los proyectos TED2021-130372BC41 y CNS2022-135465, financiados por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea-NextGenerationEU/PRTR. Asimismo, ha contado con financiación del Gobierno del Principado de Asturias (SEKUENS) y EU-FEDER a través de la ayuda IDE/2024/000737.

## Referencias

- <sup>[1]</sup> Melke J., Jakes P., Langner J., Riekehr L., Kunz U., Zhao-Karger Z., Nefedov A., Sezen H., Wöl C., Ehrenberg H., Roth C., Carbon; 2014, 78, p. 220-230.
- <sup>[2]</sup> Lagar P. R., Conchoso Álvarez A., González Arias Z., Barreda García D., Montes Morán M. Á., Menéndez Díaz J. Á., Blanco Rodríguez C., Santamaría Ramírez R., Rocha V. G., "Design and assembly of a lab-scale redox flow battery cell", <http://hdl.handle.net/10261/375035>.
- <sup>[3]</sup> Mohammadi M. M., Choi S., Koirala P., Jayatilaka G. C., Ghousifam N., Celio H., Tehrani M., Addit. Manuf. Lett; 2022, 3, 100061.



# Recuperación de energía térmica mediante el uso de supercondensadores basados en carbón activado y electrolito acuoso

L. Figueres Fernández<sup>1</sup>, D. Salinas-Torres<sup>1</sup>, R. Ligeró Peralta<sup>1</sup>, C. D. Jaimes-Paez<sup>2</sup>, E. Morallón<sup>2</sup>, D. Cazorla-Amorós<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica, Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA), Universidad de Alicante, Ap. 99, 03080 Alicante, España

<sup>2</sup> Departamento de Química Física, Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA), Universidad de Alicante, Ap. 99, 03080 Alicante, España

laia.figueres@ua.es

Palabras clave: supercondensadores, carbón activado, temperatura, electrolito neutro.

## Introducción

Los supercondensadores son dispositivos electroquímicos diseñados para almacenar energía mediante la formación de la doble capa eléctrica, que se basa en la acumulación de cargas en la interfase entre electrodo y electrolito. Destacan por su rápida respuesta a cambios de voltaje, alta densidad de potencia y una vida útil elevada. Los supercondensadores con materiales carbonosos, como el carbón activado, destacan por su elevada área específica y porosidad, que permiten mayor almacenamiento de carga y aportan sostenibilidad [1]. Además, el uso de electrolitos acuosos neutros representa una alternativa segura y económica en comparación con los electrolitos orgánicos utilizados en supercondensadores comerciales.

La temperatura es un parámetro a tener muy en cuenta, ya que influye en el rendimiento del supercondensador, pudiendo afectar negativamente en la capacidad específica del material y provocando una disminución en la densidad energía y potencia del dispositivo. Sin embargo, el aumento en la temperatura del supercondensador también produce otro tipo de efectos como la variación en el grado de solvatación de los iones, el cambio en la viscosidad y la constante dieléctrica del medio [2, 3], y una redistribución de cargas, lo que puede repercutir positivamente en la cantidad de energía almacenada siempre y cuando el aumento de temperatura controlado no suponga la degradación del material del electrodo, descomposición del electrolito o cualquier otro componente del supercondensador. Este estudio evalúa el comportamiento de supercondensadores basados en carbones activados comerciales como electrodos y un electrolito acuoso ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) a diferentes concentraciones.

## Experimental

Los electrodos se prepararon a partir de una mezcla compuesta por carbón activado, negro de acetileno y teflón en proporciones de 90:5:5 (% en peso), respectivamente. Esta mezcla se homogeneizó manualmente utilizando un mortero de ágata hasta obtener una película uniforme. A continuación, se recortaron en forma circular, con un diámetro de 6 mm y una masa de 5 mg. La caracterización electroquímica de los carbones activados se realizó en una celda de tres electrodos, mientras que los experimentos a temperatura controlada se llevaron a cabo en un sistema de celda de dos electrodos (Autolab Microcell HC). En este trabajo se ha estudiado un carbón activado comercial, el YP-50F (Kuraray) que tiene un valor de superficie específica de aproximadamente  $1600 \text{ m}^2/\text{g}$ . Se realizaron ensayos de voltametría cíclica, cronopotenciometría y espectroscopía de impedancia electroquímica a temperaturas entre  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Las ventanas de potencial utilizadas para los ciclos de carga-descarga fueron de 0.6 a 1.2 V. Para analizar la posibilidad de almacenar energía térmica y recuperarla en forma de energía eléctrica, los supercondensadores se cargan a baja temperatura y, tras aumentar la temperatura, se registra el voltaje a circuito abierto y, posteriormente, se descarga el supercondensador y se mide la energía almacenada.

## Resultados y discusión

Los resultados de los ciclos de carga-descarga en general muestran que al aumentar la temperatura, se produce un aumento en el voltaje a circuito abierto, indicando que se está produciendo la conversión de energía térmica en eléctrica, la cual puede ser recuperada durante el proceso de descarga del supercondensador.

En la tabla 1 se presentan los datos de variación del voltaje a circuito abierto con el cambio de temperatura de  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  y los valores de energía específica obtenida en la descarga con el supercondensador simétrico para distintos voltajes de carga. Se observa que, a menor voltaje inicial, mayor es el incremento de  $\Delta V$ , alcanzando hasta 27 mV a 0,6 V. Los resultados muestran un aumento en la energía específica tras calentar los supercondensadores a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  para los voltajes de carga mayores. Estos resultados demuestran la conversión de energía térmica en eléctrica.

**Tabla 1.** Valores de  $\Delta V$  para  $i=0$  y densidad de energía a diferentes voltajes

Voltaje inicial (V)	$\Delta V(i=0)$ (mV)	Energía (Wh/kg) (T=0°C)	Energía (Wh/kg) (T=80 °C)
1,2	10	3,8	4,0
1	18	2,1	2,3
0,8	23	1,0	1,0
0,6	27	0,4	0,3

### Conclusiones

Los supercondensadores fabricados con el carbón activado YP-50F y electrolito acuoso neutro muestran la capacidad de convertir gradientes térmicos en energía eléctrica recuperable. Se observaron incrementos de voltaje a circuito abierto de hasta 27 mV y aumentos de energía específica almacenada alrededor de un 5 % al calentar el condensador hasta 80 °C. Estos resultados confirman el potencial de estos sistemas para aplicaciones de almacenamiento y recuperación de energía térmica a baja temperatura.

### Agradecimientos

Este estudio forma parte del programa de materiales avanzados financiado por MCIN con fondos de la Unión Europea NextGenerationEU (PRTR-C17.11) y por la Generalitat Valenciana (MFA/2022/001). DST agradece al proyecto CIDEAGENT 2023 (Plan GenT) financiado por la Generalitat Valenciana (CIDEXG/2023/2).

### Referencias

- [1] Piñeiro-Prado I, Salinas-Torres D, Ruiz-Rosas R, Morallón E, Cazorla-Amorós D. "Design of activated carbon/activated carbon asymmetric capacitors". *Frontiers in Materials*; 2016; 3: p. 1–10.
- [2] Petrucci RH, Herring GH, Madura JD, Bissonnette C. Las disoluciones y sus propiedades físicas. In: *Química General. Principios y aplicaciones modernas*. 10ª ed. Pearson; 2017, p. 557– 601.
- [3] Marliacy P, Solimando R, Bouroukba M, Schuffenecker L. Thermodynamics of crystallization of sodium sulfate decahydrate in H<sub>2</sub>O–NaCl–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: application to Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O-based latent heat storage materials. *Thermochimica Acta*; 2000; 356: p. 85–94.



# Desarrollo de carbones activados mediante dióxido de carbono para su uso en supercondensadores de alto rendimiento en medio acuoso

D.R. Lobato-Peralta, I. Vela, C. Alegre, M.J. Lázaro, S. Pérez-Rodríguez

Instituto de Caboquímica-CSIC. c/ Miguel Luesma Castán 4. Zaragoza, 50018.

dlobato@icb.csic.es

Palabras clave: supercondensadores, carbón activado, almacenamiento de energía, activación física.

## Introducción

La creciente necesidad global de sistemas eficientes de almacenamiento de energía eléctrica, impulsada por las energías renovables, ha destacado el potencial de los supercondensadores de doble capa (EDLC) por su alta potencia y larga vida útil [1]. Los materiales carbonosos, especialmente los carbones activados, son ideales para los electrodos de EDLC debido a su conductividad y alta área superficial. En este contexto, las biomásas ofrecen una fuente sostenible y económica para producir estos carbones, mientras que la activación con dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) emerge como un método ecológico y eficiente para desarrollar la porosidad óptima [2]. Este estudio se centra en el desarrollo y la evaluación de carbones activados derivados de biomasa de raspones y orujos de uva, activados con  $\text{CO}_2$ , para su aplicación en supercondensadores de alto rendimiento en medio acuoso.

## Experimental

Para el desarrollo de los materiales de electrodo, se utilizaron raspones (GP) y orujos de uva (GS) como precursores de biomasa. Estos materiales fueron sometidos a un tratamiento hidrotermal inicial, seguido de una carbonización a 900 °C en atmósfera inerte. Posteriormente, los carbones resultantes fueron activados físicamente a 900 °C utilizando  $\text{CO}_2$  como agente activante. Los materiales resultantes se denominaron C-GP y C-GS. Se preparó también un material análogo dopado con nitrógeno (CN-GP), mediante un tratamiento con urea a alta temperatura. La evaluación electroquímica de los materiales se llevó a cabo en un electrolito de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M, empleando configuraciones de tres y de dos electrodos.

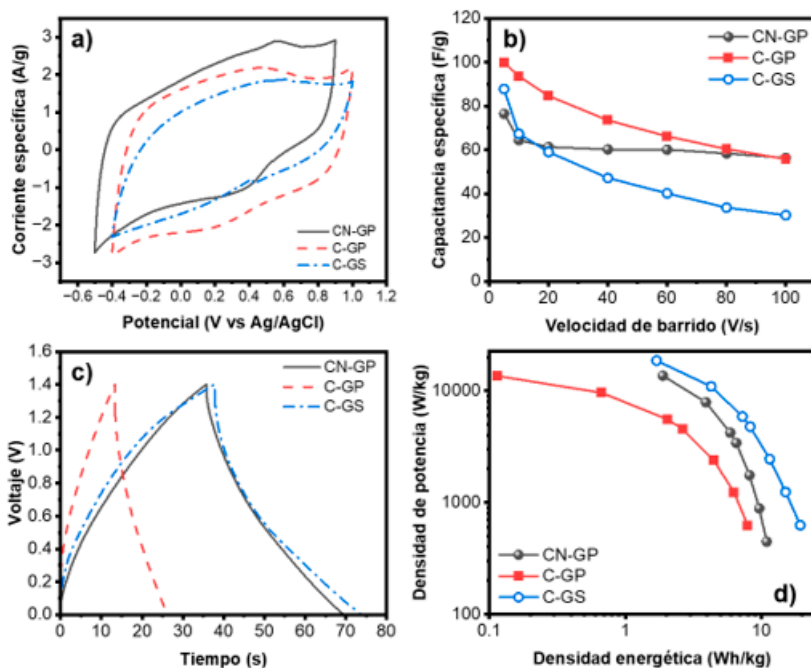
## Resultados y discusión

La Figura 1a presenta los voltagramas cíclicos (CV) a 20 mV/s. Todos los materiales exhiben una forma rectangular distintiva en sus curvas de CV, lo cual es un indicativo característico de un comportamiento ideal de supercondensador de doble capa eléctrica (EDLC). La Figura 1b ilustra las curvas de capacitancia obtenidas a diferentes velocidades de barrido. Se observa que a la velocidad más baja el material C-GP presenta la mayor capacitancia específica (100 F/g). La muestra CN-GP presenta la mejor capacidad de tasa, con una capacitancia estable ( $\approx 60$  F/g) entre 10 y 100 mV/s, debido a la presencia de nitrógeno en su estructura, el cual confiere estabilidad al ciclar a diferentes condiciones [1].

Los perfiles de carga y descarga de los supercondensadores ensamblados con estos carbones se muestran en la Figura 1c. Estos perfiles exhiben una forma semitriangular, lo cual es un fuerte indicativo de un comportamiento capacitivo eficiente y reversible, característico de los EDLC. La región de descarga muestra una disminución de potencial aproximadamente lineal con el tiempo. El diagrama de Ragone (Figura 1d) ilustra la relación entre la densidad de energía y la densidad de potencia para los carbones activados. El carbón derivado de raspones (C-GS) exhibe las densidades de energía más altas en todo el rango de potencia, destacándose por su rendimiento superior, alcanzando 19.3 Wh/kg a 625 W/kg y manteniendo una excelente retención a altas potencias. Las variaciones observadas entre las muestras CN-GP y C-GP que tienen menores densidades de energía, subrayan cómo el dopado con nitrógeno y el precursor biomásico influyen críticamente en esta aplicación.

## Conclusiones

Los resultados obtenidos demuestran que los raspones y orujos de uva son precursores viables para la preparación de carbones para su uso como electrodos de supercondensadores. El tratamiento de activación con dióxido de carbono fue eficiente para generar materiales con propiedades aptas para almacenar energía mediante la doble capa eléctrica. El carbón derivado de raspones mostró el mejor comportamiento de almacenamiento de energía.



**Figura 1.** a) Voltamperogramas en 3 electrodos, b) Capacitancia en 3 electrodos, c) Perfiles de carga y descarga de supercondensadores, d) Diagrama Ragone de supercondensadores.

## Agradecimientos

Los autores desean agradecer al MCIN/AEI /10.13039/501100011033 y la Unión Europea NextGenerationEU/PRTR por la financiación recibida por el proyecto de investigación CNS2023-144433 y PID2023-150998OB-I00, así como al Gobierno de Aragón por la financiación al grupo T06\_23R. D.R. Lobato-Peralta agradece la ayuda Juan de la Cierva con número JDC2023-050653-I financiada por MICIU/AEI / 10.13039/501100011033 y por el FSE+.

## Referencias

- [1] S. Banerjee, B. Mordina, P. Sinha, K.K. Kar, Recent advancement of supercapacitors: A current era of supercapacitor devices through the development of electrical double layer, pseudo and their hybrid supercapacitor electrodes, *J Energy Storage* 108 (2025). 115075 <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.115075>.
- [2] Md.A. Islam, H. Bao, B.B. Saha, T. Takai, Improved CO<sub>2</sub> capture capacity of waste sawmill dust derived activated carbon employing novel high-pressure CO<sub>2</sub> activation, *Thermal Science and Engineering Progress* 56 (2024) 103075. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2024.103075>



# Almacenamiento de iones sodio en geles de carbono para ánodos de baterías ion-sodio: influencia de las propiedades estructurales y texturales

I. Cameán, N. Cuesta, B. Lobato, R. García, A. Arenillas, A. B. García

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC, Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo, España

icamean@incar.csic.es

Palabras clave: almacenamiento de energía, baterías de ion-sodio, ánodos, geles de carbono, carbonatos.

## Introducción

El almacenamiento de iones  $\text{Na}^+$  en el grafito, material activo por excelencia en los ánodos de baterías de ion-litio, está impedido termodinámicamente cuando se utilizan los habituales electrolitos basados en carbonatos. Así, las baterías de ion-sodio (BISs) utilizan, en general, materiales de carbono desordenados, principalmente hard carbons (HCs), como material activo en el ánodo dando lugar a capacidades de  $\sim 300 \text{ mAh g}^{-1}$ . Sin embargo, el mecanismo de almacenamiento de iones  $\text{Na}^+$  en estos materiales aún genera mucha controversia en la comunidad científica [1]. La hipótesis más aceptada atribuye este almacenamiento a (i) la adsorción en la superficie, heteroátomos y defectos desde altos potenciales hasta  $\sim 0,1 \text{ V vs. Na/Na}^+$  y (ii) la inserción entre las láminas aromáticas y/o el llenado de nanoporos a  $< 0,1 \text{ V vs. Na/Na}^+$ . El objetivo de este trabajo es estudiar la influencia de las propiedades estructurales y texturales de geles de carbono (GCs) sintéticos en el mecanismo de almacenamiento de iones  $\text{Na}^+$  con vistas a su posterior uso como material activo (m.a.) en ánodos de BISs. Estos GCs se obtienen mediante un proceso simple, económico y fácilmente escalable.

## Experimental

Un gel orgánico (GO), con un tamaño de poro de 500 nm, fue sintetizado mediante la reacción sol-gel de resorcinol y formaldehído asistida por microondas ( $85 \text{ }^\circ\text{C}$ , 5h). Posteriormente, el GO fue carbonizado a 800 y 1200  $^\circ\text{C}$  en atmósfera de  $\text{N}_2$ . También fue tratado a 1600 y 2000  $^\circ\text{C}$  en un horno eléctrico en atmósfera de Ar previa carbonización a 1000  $^\circ\text{C}$ . Los GCs obtenidos (GC-X, donde X es 800, 1200, 1600 o 2000) fueron caracterizados estructural y texturalmente mediante DRX y adsorción de  $\text{N}_2$ . La caracterización electroquímica se llevó a cabo mediante ciclados galvanostáticos de celdas de 2 electrodos con Na metal como contraelectrodo. La composición en peso del electrodo de trabajo fue 70 % de GC (m.a.), 20 % de NaCMC (aglomerante) y 10 % de un *carbon black* (aditivo conductor). El electrolito utilizado fue 1,2M NaPF<sub>6</sub> en EC:EMC (1:1 en peso). Se completaron 100 ciclos a 37,2 mA g<sup>-1</sup> entre 0,01 y 2,1 V vs. Na/Na<sup>+</sup>.

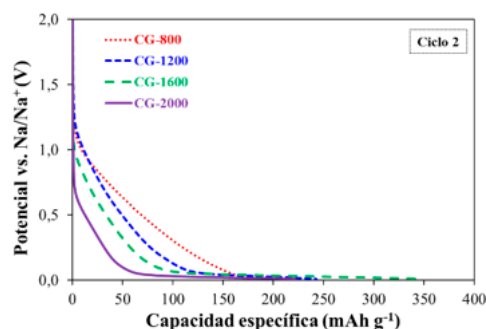
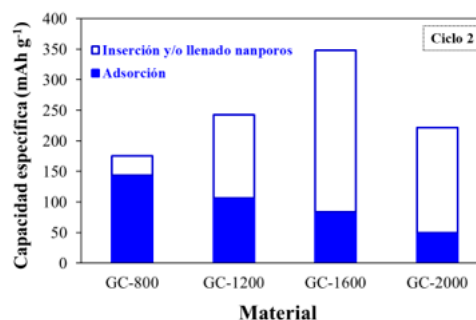
## Resultados y discusión

Tal y como se observa en la Tabla 1, el tratamiento térmico provoca una disminución del espacio interlaminar ( $d_{002}$ ), el área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) y la microporosidad ( $V_{\text{micro}}$ ), especialmente a  $\geq 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ , lo cual corresponde a un incremento del carácter grafitico de los GCs. En la Figura 1 se muestran, como ejemplo, las curvas de potencial frente a la capacidad específica (descarga) en el ciclo 2 de los GCs. Todas ellas corresponden al perfil típico de almacenamiento de iones  $\text{Na}^+$  en HCs. Así, se observa una zona de pendiente a altos potenciales hasta  $\sim 0,1 \text{ V vs. Na/Na}^+$  y un *plateau* a  $< 0,1 \text{ V vs. Na/Na}^+$  aunque en el caso del GC-800, este último es casi inapreciable. Teniendo en cuenta la hipótesis comentada en la introducción, la zona de pendiente está asociada a la adsorción de los iones  $\text{Na}^+$  en la superficie del material mientras que el *plateau* corresponde a la inserción entre las láminas aromáticas y/o el llenado de nanoporos. En este sentido, en la Figura 2 se muestra la contribución de cada mecanismo a la capacidad en el ciclo 2. Como era de esperar, la capacidad debida a la adsorción decrece con la disminución del área superficial y la microporosidad. Por el contrario, la capacidad a  $< 0,1 \text{ V vs. Na/Na}^+$  aumenta al disminuir  $d_{002}$  hasta alcanzar un valor máximo para el GC-1600. Por su parte, el moderado carácter grafitico de GC-2000 dificulta la inserción de iones  $\text{Na}^+$  de ahí que la capacidad en la zona del *plateau* es menor a la proporcionada por GC-1600. Con todo ello, se ha conseguido preparar un material, GC-1600, que proporciona una capacidad de  $\sim 350 \text{ mAh g}^{-1}$  con una retención de la misma, después de 100 ciclos, del 93 % y una eficiencia culómbica inicial muy elevada ( $\sim 75 \%$ ) que alcanza  $\sim 100 \%$  a lo largo del ciclado (Tabla 1).

**Tabla 1.** Parámetros estructurales, texturales y electroquímicos de los GCs

Material	$d_{002}$ (nm)	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_{micro}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$C_1$ ( $mAh g^{-1}$ )	$Ef_1$ (%)	$C_2$ ( $mAh g^{-1}$ )	$Ef_2$ (%)	$C_{100}$ ( $mAh g^{-1}$ )	$Ef_{100}$ (%)	$R_{2-100}$ (%)
GC-800	0,3838	657	0,252	529	28	176	89	163	100	93
GC-1200	0,3811	416	0,168	448	48	243	92	244	99	100
GC-1600	0,3730	36	0,014	431	74	349	96	324	99	93
GC-2000	0,3642	37	0,014	248	70	222	96	196	100	88

Cx: Capacidad específica de descarga en el ciclo x;  $Ef_x$ : Eficiencia culómbica en el ciclo x;  $R_{2-100}$ : Retención de la capacidad entre los ciclos 2 y 100.


**Figura 1.** Curva de potencial vs. capacidad específica (descarga) en el ciclo 2 de los GCs.

**Figura 2.** Capacidad específica asociada a la adsorción y la inserción y/o llenado de nanoporos de en el ciclo 2 de los GCs.

## Conclusiones

El mecanismo de almacenamiento de  $Na^+$  en los GCs estudiados depende de sus propiedades estructurales y texturales. Así, un incremento del carácter grafitico provoca una disminución del mecanismo de adsorción y un aumento de la inserción y/o llenado de nanoporos. Sin embargo, existe un carácter grafitico óptimo por encima del cual disminuyen ambas contribuciones. Así, se ha conseguido preparar un GC a 1600 °C con unas excelentes prestaciones para ser utilizado como material activo en ánodos de BISs.

## Agradecimientos

Los autores agradece la financiación del MICIN y UE NextGeneration EU/PRTR (PID2023-147151OB-I00, MCIN/AEI-10.13039/501100011033), el CSIC (Beca JAE Intro ICU, JAEICU\_24\_01561 de R. García) y el Principado de Asturias (IDI/2024/00749).

## Referencias

<sup>[1]</sup> D. Saurel, B. Orayech, B. Xiao, D. Carriazo, X. Li, T. Rojo, From charge storage mechanism to performance: a roadmap toward high specific energy sodium-ion batteries through carbon anode optimization, *Adv. Energy Mater.*, 2018; 8:1703268.



# Optimización de la estructura de geles de carbono para ánodos de baterías ion-sodio en NaOTf/diglima electrolito

I. Cameán, B. Lobato, N. Cuesta, A. Arenillas, A. B. García

*Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC, Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo, España*

*icamean@incar.csic.es*

*Palabras clave: gel de carbono, ánodo, batería ion-sodio, diglima.*

## Introducción

Las baterías de ion-sodio (BISs) son actualmente la alternativa más prometedora a las baterías de ion-litio (BILs), debido a la abundancia, menor coste y baja toxicidad del sodio en comparación con el litio. Entre otros, la investigación en BISs se ha centrado en desarrollar materiales anódicos capaces de almacenar de forma reversible gran cantidad de iones  $\text{Na}^+$  en su estructura durante la carga, destacando los materiales de carbono no ordenados con dominios gráfiticos ( $d_{002} \sim 0.37 \text{ nm}$ ). Sin embargo, a pesar del crecimiento exponencial de la I+D en este tema, el mecanismo de almacenamiento de los iones  $\text{Na}^+$  sigue siendo objeto de debate lo que ha dificultado la optimización de las propiedades de los materiales de carbono para esta aplicación. En este contexto, el objetivo del trabajo es optimizar las propiedades texturales y estructurales de geles de carbono (GCs) para maximizar la capacidad de almacenamiento de iones  $\text{Na}^+$  mediante el estudio de los diferentes mecanismos implicados a fin de determinar la mejor combinación posible de estructuras ordenadas y no ordenadas.

## Experimental

Se prepararon tres GCs, a partir de resorcinol y formaldehído mediante un proceso asistido por microondas [1], seguido de tratamiento térmico en el rango 1000-2800 °C en atmósfera inerte. Los materiales se denominaron, en función de la temperatura (GC1000, GC1800, y GC2800) y se caracterizaron mediante DRX (distancia entre planos,  $d_{002}$ ) e isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  (superficie BET,  $S_{\text{BET}}$ , y volumen de microporos,  $V_{\text{micro}}$ ). Para el estudio electroquímico se utilizaron celdas Swagelok de dos electrodos, electrodo de trabajo (75% p/p. GC, 15% p/p. NaCMC, 10% p/p. negro de carbono) y contraelectrodo (sodio metal), y como electrolito, una disolución 1,0 M NaOTf en diglima. Las prestaciones electroquímicas se evaluaron en función de la capacidad específica (C), la eficiencia coulombica (EC) y la retención de la capacidad (R) calculadas a partir de ciclados galvanostáticos (200 ciclos) a 37,2 mA  $\text{g}^{-1}$  en el rango de potencial 2,10-0,01 V vs. Na/Na<sup>+</sup>.

## Resultados y discusión

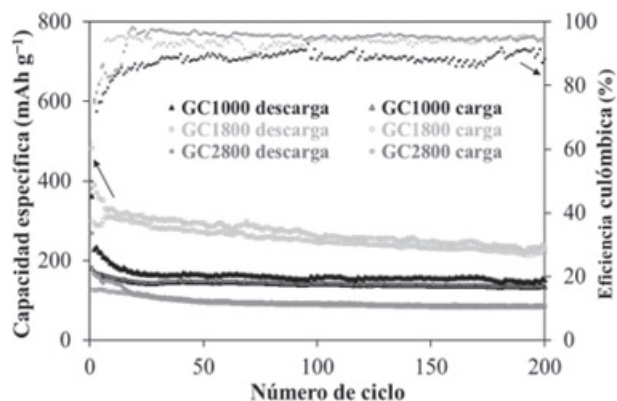
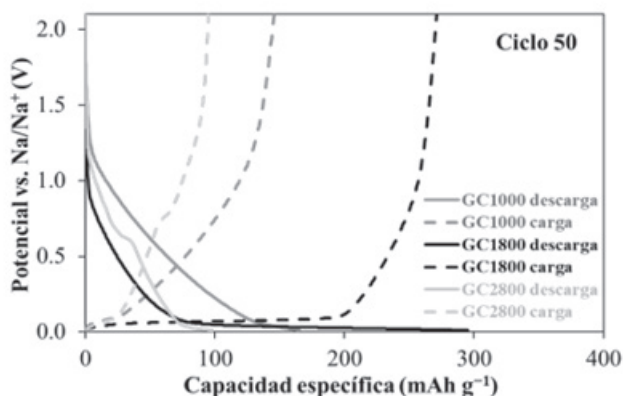
Los valores de  $d_{002}$ , SBET y  $V_{\text{micro}}$  de los GCs se recogen en la Tabla 1. Estos resultados evidencian que se dispone de tres materiales con propiedades estructurales y texturales claramente diferenciadas. Así, por lo que se refiere a  $d_{002}$ , este valor es mayor, igual y menor que el óptimo ( $\sim 0,37 \text{ nm}$ ) para los materiales GC1000, GC1800 y GC2800, respectivamente, siendo en este último caso el valor asociado a la fracción de carbono gráfitico (20% del total). Como era de esperar, el incremento de la temperatura de tratamiento conlleva una mejora del orden estructural de los materiales como se deduce de la disminución de dichos parámetros.

En la Figura 1, se muestra la variación de C y EC durante el ciclado. Al final del mismo (200 ciclos), la  $C_{\text{descarga}}$  sigue la secuencia: GC1800 (233 mAh  $\text{g}^{-1}$ ) > GC1000 (152 mAh  $\text{g}^{-1}$ ) >> GC2800 (87 mAh  $\text{g}^{-1}$ ), siendo las ECs 92 %, 79 %, 89 %, respectivamente. En cuanto a la R (entre los ciclos 50 y 200), los GCs muestran buenos resultados con valores superiores  $\sim 80 \%$ .

A la vista de las curvas de potencial mostradas en la Figura 2, se identifican dos comportamientos electroquímicos, uno correspondiente a los materiales GC1000 y GC1800, y otro al GC2800, lo que sugiere que el almacenamiento de iones  $\text{Na}^+$  se produce mediante mecanismos diferentes. El primer grupo presenta dos regiones características: una pendiente pronunciada a potenciales  $> 0,1 \text{ V}$ , atribuida a la adsorción de iones  $\text{Na}^+$  en defectos superficiales y/o poros; y una meseta a  $< 0,1 \text{ V}$  asociada predominantemente a la inserción de iones  $\text{Na}^+$  entre las láminas de carbono aromático y/o al llenado de nanoporos. Por su parte, GC2800, con mayor orden estructural (Tabla 1), exhibe un perfil electroquímico en el que se pueden distinguir, además de los procesos mencionados, una meseta a  $\sim 0.6 \text{ V}$  debida a la co-intercalación reversible de  $\text{Na}^+$  junto con la glima del electrolito en materiales de carbono con estructura gráfitica.

**Tabla 1.** Parámetros cristalinos y texturales

Material	$d_{002}$ (nm)	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_{micro}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )
GC1000	0,3767	552	0,22
GC1800	0,3682	26	0,01
GC2800	0,3374	23	0,01


**Figura 1.** C y EC vs. número de ciclo.

**Figura 2.** Curvas de potencial.

## Conclusiones

Entre los diferentes materiales evaluados, GC1800 con  $d_{002} \sim 0,37$  nm y baja porosidad presentó las mejores prestaciones electroquímicas, proporcionando capacidades específicas  $\sim 233$   $mAh g^{-1}$  después de 200 ciclos descarga/carga. A partir del estudio de las curvas de potencial, se comprobó que el almacenamiento electroquímico de los iones  $Na^+$  en este material se produce mediante la combinación de dos mecanismos, (i) inserción/intercalación entre las láminas aromáticas y (ii) adsorción en la superficie, defectos y poros, los cuales contribuyen a la capacidad total proporcionada en un 75 % y 25 %, respectivamente.

## Agradecimientos

MCIN/AEI/10.13039/501100011033/FEDER-UE por el proyecto PID2023-147151OB-A-I00 y el contrato de B.L., así como al Principado de Asturias (Ayuda IDI/2024/000749).

## Referencias

[1] E.G. Calvo, E.J. Juárez-Pérez, J.A. Menéndez, A. Arenillas, Fast microwave-assisted synthesis of tailored mesoporous carbon xerogels, *Journal of Colloid and Interface Science* 357(2) (2011) 541-547.



# Sensor de temperatura para baterías de ion-litio basado en resonancias de modos con pérdidas en fibra óptica

M. Hernaez<sup>1,2</sup>, K.M. Alcock<sup>3</sup>, S. Melendi-Espina<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Carboquímica, ICB-CSIC, Zaragoza, Spain

<sup>2</sup> Fundación ARAID, Zaragoza, Spain

<sup>3</sup> School of Engineering, Mathematics and Physics, University of East Anglia, Norwich, UK

mhernaez@icb.csic.es

Palabras clave: sensor de temperatura, fibra óptica, lossy mode resonance, baterías de ion-litio.

## Introducción

La vida útil de las baterías de ion-litio (lithium-ion battery, LIBs) depende en gran medida de la temperatura de operación, especialmente cuando se supera el rango óptimo de 15 °C a 35 °C [1]. Aunque se han utilizado anteriormente sensores de fibra óptica como las redes de difracción de Bragg (FBGs) para monitorizar la temperatura en estos sistemas, su fabricación compleja y el elevado coste de los equipos necesarios para interrogar estos dispositivos limitan su aplicabilidad a gran escala [2].

En este trabajo se presenta un sensor de temperatura basado en resonancias de modos con pérdidas (lossy mode resonance, LMR), fabricado mediante el depósito de una película delgada de polietilenimina (PEI) y óxido de grafeno (GO) sobre una fibra óptica en forma de U. A diferencia de lo que ocurre en fibras rectas, donde las pérdidas por refracción son mínimas, la geometría en U permite un mayor acoplamiento de la luz con el recubrimiento activo, aumentando así la sensibilidad del sensor.

## Experimental

Tras la deposición de tres bicapas de PEI/GO, encargadas de generar el LMR, la fibra fue encapsulada en polidimetilsiloxano (PDMS) para conferirle sensibilidad térmica e inmunidad a la variación de la humedad y hacer el sensor más robusto. El sensor fue caracterizado en un entorno experimental que simula la descarga de una batería a tasas de 6.8 (2C) y 8.5 A (2.5C). La temperatura de la batería se midió simultáneamente con el sensor en forma de U y un termopar comercial con el fin de comparar ambos resultados. En la Figura 1 se muestra una imagen real del sensor y el montaje experimental utilizado para la caracterización del mismo.

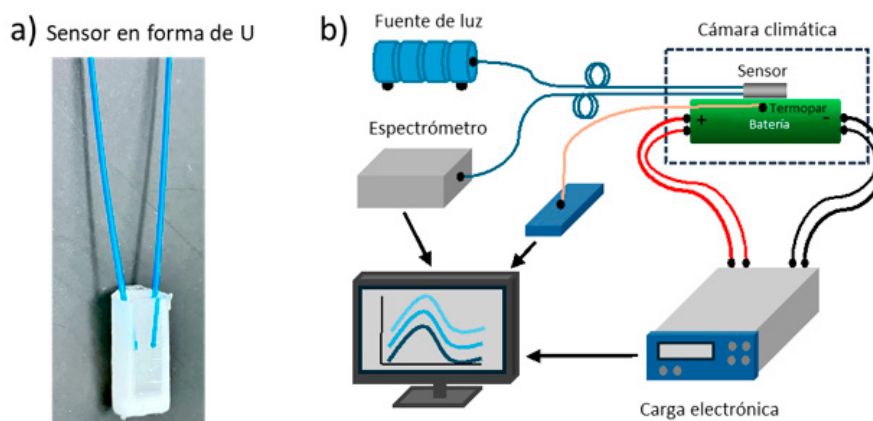
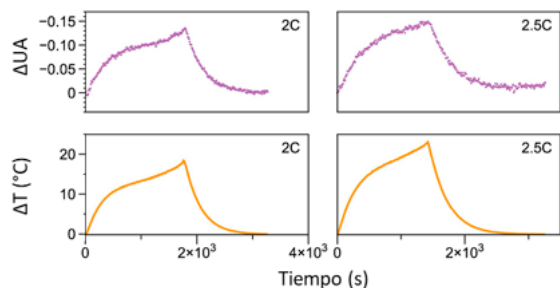


Figura 1. Imagen del sensor y esquema del montaje experimental utilizado para su caracterización.

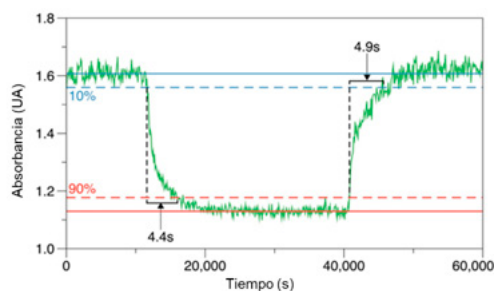
## Resultados y discusión

Los cambios de índice de refracción en el encapsulante de PDMS inducidos por el cambio de temperatura provocaron desplazamientos medibles en el espectro de absorción del sensor, lo que confirma su efectiva sensibilidad térmica, como se puede ver en la Figura 2. Se alcanzaron sensibilidades de  $-0,0072$  A.U./°C (a 6.8 A) y  $-0,39$  nm/°C (a 8.5 A).

La posición del pico de absorción del sensor mostró una fuerte correlación lineal con los datos del termopar, con coeficientes de  $R^2$  de 0,98 para 6.8 A y 0,99 para 8.5 A. La respuesta dinámica del sensor se comprobó introduciéndolo alternativamente en un baño de hielo a 0,75 °C y uno de agua caliente a 55 °C. El sensor presentó una buena respuesta dinámica, con un tiempo de reacción de 4,4 s y un tiempo de recuperación de 4,9 s, como se puede ver en la Figura 3.



**Figura 2.** Respuesta del sensor a la variación de la temperatura de la batería para tasas de descarga de 6.8 y 8.5 A y comparación con la respuesta del termopar.



**Figura 3.** Respuesta dinámica del sensor.

## Conclusiones

En este trabajo se presenta el primer sensor de fibra óptica basado en LMR para la monitorización de temperatura en baterías de ion-litio. El sensor, fabricado mediante la deposición de tres bicapas de PEI y GO sobre una fibra en forma de “U” y encapsulado en PDMS, mostró una alta sensibilidad térmica y tiempos de respuesta rápidos. Estos resultados demuestran el potencial del dispositivo como una alternativa de bajo coste y alto rendimiento frente a los sistemas tradicionales de redes Bragg (FBG) para la monitorización térmica en tiempo real en aplicaciones avanzadas de baterías.

## Referencias

- [1] Birkl CR, Roberts MR, McTurk E, Bruce PG, Howey DA, Degradation diagnostics for lithium ion cells, *Journal of Power Sources*, 2017, 341:373-86.
- [2] Alcock KM, Shearer N, Santos FV, Cai Z, Goh K, An innovative approach for the passive cooling of batteries: An empirical investigation of copper deposition on polyurethane foam for the enhancement of phase change material, *Applied Materials Today*, 2024, 38: 102221.



# Valorización de destilados de alquitrán de hulla mediante su conversión en carbones activados de alto rendimiento

S. González-Martínez, A. Castro-Muñiz, M. Villanueva-Gutiérrez, F. Suárez-García, J.I. Paredes-Nachón

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR-CSIC), Oviedo, España

Sara.gonzalez@incar.csic.es

Palabras clave: polímeros hipercruzados, carbones porosos, adsorción, condensadores híbridos.

## Introducción

Este trabajo presenta un enfoque innovador para la valorización de destilados de alquitrán de hulla (CTPs), mezclas complejas de hidrocarburos aromáticos policíclicos de bajo valor económico, mediante su transformación en carbones activados. A partir de dichos CTPs se sintetizaron polímeros hipercruzados (HCPs), que fueron posteriormente carbonizados y activados químicamente. Se obtuvieron carbones activados porosos con óptimas áreas superficiales y distribuciones de tamaños de poro para el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos (fenol) y como material activo en cátodos para condensadores híbridos acuosos de ion zinc (AZICs).

## Experimental

Los HCPs se obtuvieron mediante la reacción de alquilación de Friedel-Crafts, empleando los CTPs como precursores,  $\text{FeCl}_3$  como catalizador y formaldehído dimetilacetil como entrecruzante. Tras la síntesis, los polímeros fueron sometidos a un proceso de carbonización a 850 °C en atmósfera inerte, seguido de una activación química con KOH en una proporción 2:1 (KOH: carbón). Finalmente, los materiales se lavaron con HCl y agua hasta pH neutro.

La evaluación de la capacidad de adsorción de contaminantes orgánicos se realizó mediante ensayos en disolución acuosa de fenol (2 g/L) a 25 °C. Las concentraciones antes y después de la adsorción se determinaron mediante espectroscopia UV-Vis.

El comportamiento electroquímico de los carbones como material activo de electrodos (cátodo) de condensadores híbridos acuosos de ion-zinc se determinó a través de técnicas de voltamperometría cíclica y ciclado galvanostático.

## Resultados y discusión

Los carbones activados desarrollaron áreas superficiales BET ( $S_{\text{BET}}$ ) en el rango de 934 a 1776  $\text{m}^2/\text{g}$ . Las propiedades texturales y el rendimiento del proceso variaron según el tipo de precursor utilizado (Tabla 1). Las isotermas de adsorción/desorción de  $\text{N}_2$  de los carbones activados son de tipo I según la clasificación de la IUPAC, con una cierta contribución de tipo IV y un bucle de histéresis H4, por lo tanto, las muestras son esencialmente microporosas pero con una cierta contribución de mesoporos (Figura 1.a).

En la descontaminación de aguas, se observó una relación directa entre el volumen de microporos estrechos ( $V_{\text{CO}_2}$ ) y la capacidad de adsorción de fenol (Figura 1.b). La máxima capacidad de eliminación de fenol (367 mg/g) la presenta la muestra derivada de PO que tiene el mayor  $V_{\text{CO}_2}$  y una menor contribución de mesoporosidad.

El comportamiento electroquímico como material activo en condensadores híbridos acuosos de ion zinc, se estudió mediante voltamperometría cíclica y ciclado galvanostático. Se alcanzaron capacidades específicas de hasta 94 mAh/g a una densidad de corriente de 50 mA/g. Aunque como es habitual, la capacidad disminuye a medida que se aumenta la densidad de corriente, algunos de los carbones activados mostraron una notable retención de capacidad a densidades de corriente elevadas (20000 mA/g), tal y como se muestra en la Figura 1.c.

**Tabla 1.** Parámetros de textura porosa derivados de las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$  y rendimiento de activación (wt.%)

CTP	Activation yield (wt.%)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{CO}_2}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{T}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
.Distilled coal tar pitch (DCTP)	58	1620	0.50	0.71
Wash oil (WO)	31	1758	0.45	0.95
Chrysene oil (CO)	37	1642	0.43	0.78
Phenolic oil (PO)	74	1463	0.54	0.62
Creosote B (CreoB)	52	1604	0.45	0.71
Naphthalene oil (NO)	56	1776	0.54	0.84
Depleted naphthalene oil (DNO)	56	1647	0.52	0.74
Distilled coal tar (DCT)	77	934	0.39	0.41
Anthracene oil (AO)	82	991	0.42	0.42

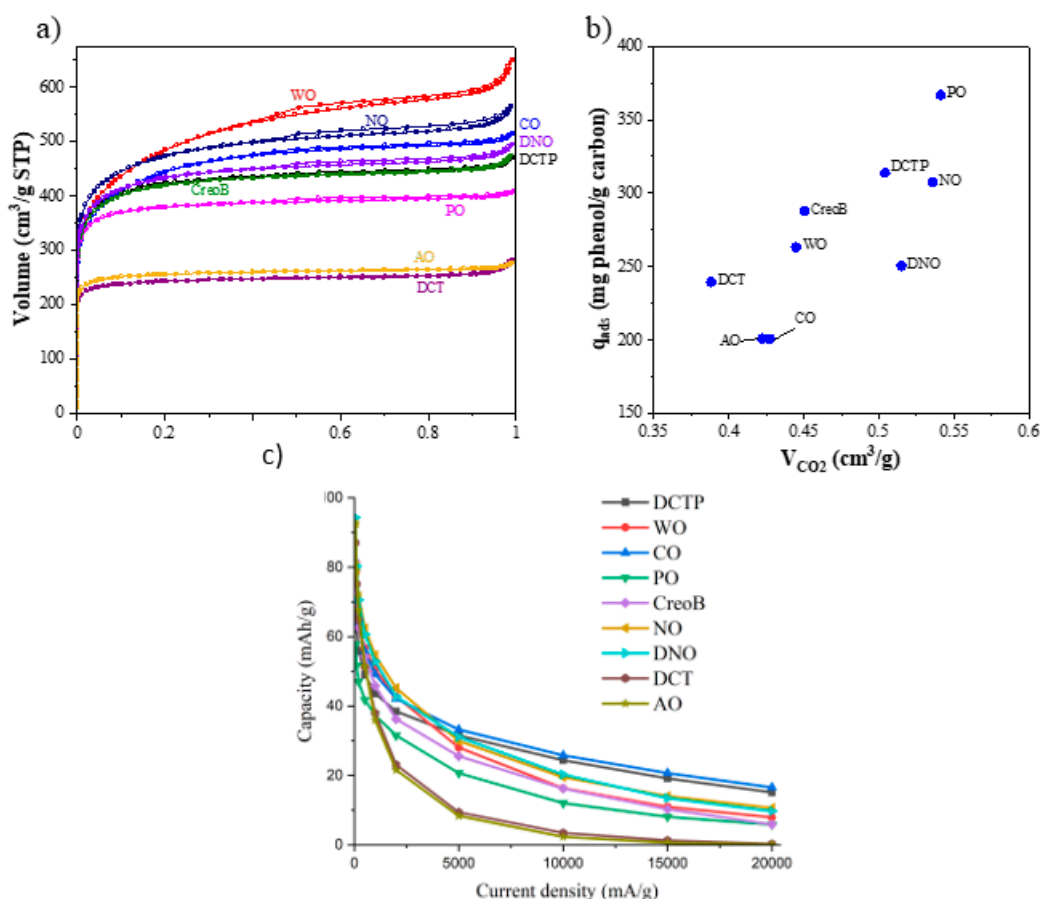


Figura 1. a) Isothermas de adsorción/desorción de  $N_2$ , b) cantidad de fenol adsorbido vs.  $V_{CO_2}$  y c) capacidades (mAh/g) de los diferentes carbones a diferentes densidades de corriente (mA/g).

## Conclusiones

Las características texturales de los carbones activados preparados por activación química con KOH dependen principalmente del CTP utilizado.

Son capaces de adsorber grandes cantidades de fenol, alcanzando hasta 367 mg/g (PO).

Presentan propiedades adecuadas para su uso como cátodos en sistemas de almacenamiento de energía basados en ion zinc con capacidades de hasta XX mA/g a YY densidad de corriente.

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Research Fund for Coal and Steel (RFCS) de la Unión Europea, en el marco del acuerdo de subvención nº 101033964. Agradecemos a Bilbaína de Alquitranes S.A. por el suministro de los precursores utilizados.

## Referencias

- [1] Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F. (2006) Journal of Power Sources, 157, 11-27.
- [2] Bennie R. et al. (2025) Journal of Power Sources, 235649.
- [3] Abioye A.M. and Ani F.N. (2015) Renewable and Sustainable Energy Reviews, 52, 1282–1293.



# Valorization of polyester textile waste into carbonaceous materials for energy storage applications

M. Alexandre Franco<sup>1</sup>, J. Píriz Tercero<sup>1</sup>, E.M. Cuerda Correa<sup>1</sup>, L. Mendoza Cerezo<sup>2</sup>, J.M. Rodríguez Rego<sup>2</sup>, V. Gómez Serrano<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, Universidad de Extremadura, Avda de Elvas s/n, ES-06006 Badajoz, España.

<sup>2</sup> Departamento de Expresión Gráfica. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales. Universidad de Extremadura. Avenida de Elvas s/n, 06006, Badajoz. España.

malexandre@unex.es

Key words: polyester waste; activated carbon; supercapacitors; energy storage, circular economy.

## Introduction

Global textile fiber production exceeds 114 million tons per year, with polyester accounting for over 60%. While valued for its strength and low cost, its poor degradability and recyclability cause major environmental concerns. A promising solution is the conversion of polyester waste into conductive, high-surface-area carbon materials. These carbons can serve as electrodes in energy storage devices such as supercapacitors and batteries, transforming a persistent pollutant into a valuable resource. This approach links waste reduction with clean energy development in a circular economy framework.

## Experimental

Discarded 100% polyester T-shirts were cut into 7 × 4 cm pieces and treated by: (i) direct pyrolysis under nitrogen at 600 or 900 °C (TPL-C600, TPL-C900); followed by (ii) steam activation at 900 °C for 2 h (TPL-VA); or (iii) KOH activation (1:4 ratio) at 900 or 950 °C for 2 h (TPL-K900, TPL-K950). Textural properties were determined from N<sub>2</sub> adsorption isotherms, and surface functional groups were analyzed by FT-IR. Electrical conductivity was measured under compression using a four-point probe, and electrochemical behavior was assessed in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> via cyclic voltammetry between 0–1 V at 10–100 mV·s<sup>-1</sup>.

## Results y discussion

Carbonization and activation yields ranged between 15–17%. Figure 1 shows the N<sub>2</sub> adsorption isotherms of the different samples.

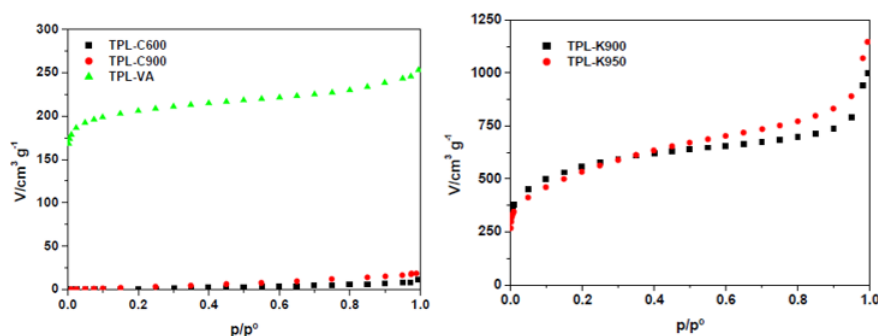


Figure 1. N<sub>2</sub> adsorption isotherms of samples TPL-C600, TPL-C900, and TPL-VA (left), and TPL-K900 and TPL-K950 (right).

Carbonized samples (TPL-C600 and TPL-C900) showed negligible nitrogen uptake, confirming that carbonization alone does not create meaningful porosity. Steam-activated TPL-VA displayed a Type I isotherm with notable microporosity ( $S_{\text{BET}} \approx 600 \text{ m}^2/\text{g}$ ). In contrast, chemically activated TPL-K900 and TPL-K950 exhibited extensive micro/mesoporosity, with  $S_{\text{BET}}$  values around  $1700 \text{ m}^2/\text{g}$  and  $V_{\text{mi}} \approx 0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Their nearly overlapping isotherms indicate that raising the activation temperature from 900 °C to 950 °C offers no significant improvement, suggesting 900 °C is already optimal for KOH activation in terms of textural development. FT-IR spectra (Figure 2) showed ester degradation ( $\text{C}=\text{O}$  at  $1720 \text{ cm}^{-1}$ ) and the emergence of O–H and  $\text{C}=\text{O}$  bands ( $3430$  and  $1580 \text{ cm}^{-1}$ ), indicating the formation of oxygenated groups that improve wettability and electrode–electrolyte interaction [1,2]. KOH-activated carbons displayed stronger C–O signals ( $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ ), suggesting higher surface polarity.

Electrical conductivity rose drastically after carbonization ( $\sim 600 \text{ S/m}$ ) and slightly decreased with activation, but KOH-treated samples maintained high values ( $\sim 100 \text{ S/m}$ ), superior to steam-activated ones. All samples showed quasi-rectangular CV curves characteristic of EDLC behavior, with TPL-K900 exhibiting the highest current response and maintaining shape up to  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Capacitances reached  $115 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  for TPL-K900-2 and  $82 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  for TPL-VA, retaining over 94% after 1000 cycles. These results confirm the synergistic effect of porosity and surface chemistry on charge storage and ion transport [3].

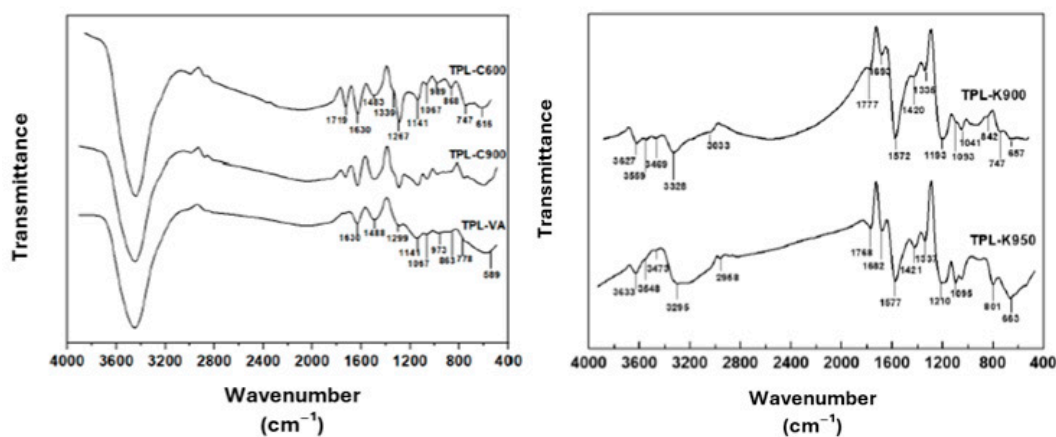


Figure 2. FT-IR spectra of samples TPL-C600, TPL-C900, and TPL-VA (left), and TPL-K900 and TPL-K950 (right).

### Conclusions

Polyester textile waste can be efficiently upcycled into high-performance activated carbons through KOH activation at 900 °C. The resulting materials exhibit a large surface area, high electrical conductivity and stable electric double-layer capacitance. This strategy not only provides suitable electrode materials for energy storage devices but also offers a sustainable route for waste valorization within a circular economy framework.

### Acknowledgements

Funding from the EU, ERDF and the Regional Government of Extremadura (GR24057, GR24090) is gratefully acknowledged.



# Oxicombustión de biomasa torrefactada en condiciones de dilución moderada de oxígeno: proyecto bionetzero

J. Justicia, A.J. Martín, M.V. Gil, F. Rubiera, C. Pevida

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR (CSIC). Francisco Pintado Fe, 26. 33011 Oviedo

jessica.justicia@incar.csic.es

Palabras clave: biomasa, oxicombustión, dilución moderada, oxígeno vapor de agua.

## Introducción

La oxicombustión con dilución moderada o intensa de  $O_2$  (*oxy-MILD combustion*, *Moderate or Intensive Low-Oxygen Dilution*) forma parte de las tecnologías de captura de  $CO_2$  basadas en oxicombustión, y se caracteriza no sólo por la utilización de  $O_2$  en lugar de aire, sino también por una elevada recirculación de los gases de combustión. Esta dilución del  $O_2$  permite controlar la temperatura de llama y lograr una combustión uniforme a temperaturas más bajas que las de la combustión convencional con aire, lo cual contribuye a una reducción en la formación de contaminantes como los  $NO_x$  [1,2].

Aunque la oxicombustión en condiciones *MILD* ha sido ampliamente estudiada en el caso de combustibles fósiles, la investigación en combustión *oxy-MILD* con biomasa como recurso renovable es muy limitada [2].

## Experimental

Los experimentos se realizaron en un reactor de flujo en arrastre constituido por un tubo de alúmina C799 de 38 mm de diámetro interno. La cámara de reacción, de 138 cm de longitud, se divide en tres zonas de calentamiento. La biomasa se arrastra con el flujo de gas primario ( $N_2$  o  $CO_2$ ), y se introduce en el reactor a través de una tolva con un tornillo helicoidal sin eje, alcanzando caudales de alimentación de 4-26 g/h. El flujo de gas secundario ( $O_2/N_2$ ,  $O_2/CO_2$  o  $O_2/CO_2/H_2O(v)$ ) pasa a través de un estabilizador de flujo, lo que garantiza un flujo laminar. El *char* de combustión se recoge en un ciclón y un filtro, y los gases de combustión se analizan en continuo en una batería de analizadores. El contenido en cenizas de la biomasa inicial y del *char* se han empleado como trazador en el cálculo del grado de quemado.

La biomasa utilizada fueron pellets torrefactados (BP), tamizados a un tamaño de partícula de 212-500  $\mu m$ . Las condiciones experimentales abarcaron temperaturas entre 1.000 y 1.200  $^{\circ}C$ , un exceso de  $O_2$  del 10%, mezclas binarias  $O_2/CO_2$  y  $O_2/N_2$  (5-25 %vol.  $O_2$ ), y mezclas ternarias  $O_2/CO_2/H_2O(v)$  (hasta 20% vol.  $H_2O(v)$ ).

## Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos en combustión *oxy-MILD* de BP y en atmósfera de aire. En ambas condiciones experimentales, a 1.000  $^{\circ}C$ , se observó un aumento del grado de quemado con el porcentaje de  $O_2$  introducido en el proceso, alcanzando valores de hasta el 92%. El grado de quemado fue mayor en atmósfera de  $CO_2$ , especialmente a bajas concentraciones de  $O_2$ , lo cual puede deberse a una mejora de la transferencia de calor, favorecida a altas concentraciones de  $CO_2$ , y a una posible gasificación de la biomasa por el  $CO_2$  en las condiciones de oxicombustión [3]. Las emisiones de NO en oxicombustión fueron inferiores a las obtenidas con mezclas  $O_2/N_2$ , posiblemente debido a las elevadas concentraciones de  $CO_2$  y CO, que pueden reducir la formación de NO a partir del nitrógeno del combustible [3]. A 1.200  $^{\circ}C$ , en condiciones de oxicombustión, se obtuvieron grados de quemado entre el 92 y el 96%. Con un 95% de  $CO_2$  en el gas oxidante, el grado de quemado aumentó un 32% en comparación con el experimento realizado con un 95% de  $N_2$ . Finalmente, a 1.200  $^{\circ}C$ , las emisiones de NO fueron similares en atmósfera de  $CO_2$  y  $N_2$ .

Por otra parte, en los experimentos realizados con adición de vapor de agua (no mostrados), en mezclas  $O_2/CO_2/H_2O(v)$ , los grados de quemado fueron inferiores que los obtenidos en seco, en mezclas de  $O_2/CO_2$ .

## Conclusiones

En las condiciones de operación evaluadas, se obtuvo una mejora significativa de los grados de quemado de la biomasa en atmósfera de  $O_2/CO_2$  frente a los ensayos en aire, probablemente debido a una mayor transferencia de calor del  $CO_2$ , y a una posible contribución debida a la gasificación de biomasa por el  $CO_2$ . Las emisiones de NO en condiciones de oxicombustión fueron menores que en aire, aunque a 1.200  $^{\circ}C$  las diferencias fueron poco significativas.

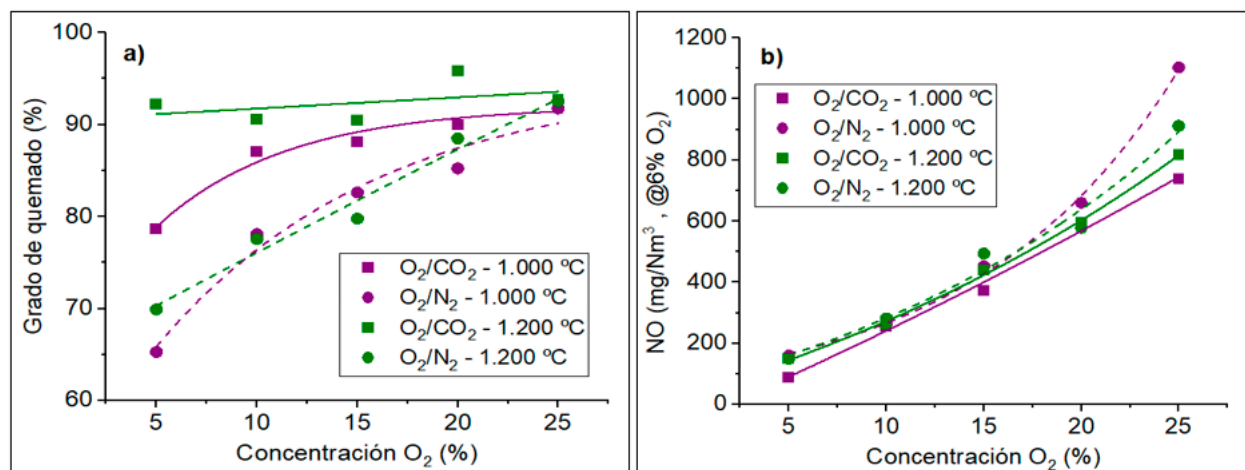


Figura 1. Grado de quemado (a) y emisiones de NO (b) en condiciones de combustión con mezclas O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> a 1.000 y 1.200 °C (exceso de O<sub>2</sub>: 10%).

### Agradecimientos

Trabajo realizado en el marco del proyecto *BioNETzero* (GAP-01146616), financiado por la UE. Los puntos de vista y opiniones expresados son únicamente de los autores y no reflejan necesariamente los de la UE o los de CINEA. Ni la UE ni CINEA pueden ser considerados responsables de ellos. Especial agradecimiento a nuestro socio, VEOLIA ENERGIA POLSKA, por la biomasa suministrada.

### Referencias

- [1] Díez LI, García-Mariaca A, Canalís P, Llera E. Oxy-combustion characteristics of torrefied biomass and blends under O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O atmospheres, *Energy*, 2023; 284:128559.
- [2] Hu F, Li P, Cheng P, Liu Y, et al. A pilot-scale experimental study on MILD combustion of sawdust and residual char solid waste blend using low-temperature preheating air, *Fuel*, 2023; 342:127768.
- [3] Yin C, Yan J. Oxy-fuel combustion of pulverized fuels: Combustion fundamentals and modelling, *App Energy*, 2016; 162:742-762.



# Aprovechamiento energético de estiércol porcino mediante combustión asistida por transportadores de oxígeno (ocac) a base de minerales naturales

Y. Domingos, A. Abad, M. de Las Obras Loscertales, M. T. Izquierdo, P. Gayán

Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Miguel de Luesma Castán 4, 50018, Zaragoza, España

ysilva@icb.csic.es

Palabras clave: combustión, lecho fluidizado, residuos animales, transportador de oxígeno.

## Introducción

Los principales impactos ambientales del estiércol porcino son fundamentalmente causados por una deficiente gestión de éstos, que conllevan emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) y la acumulación excesiva de nutrientes en el suelo. Por lo tanto, la valorización energética del purín porcino es una opción con el potencial de mitigar los problemas ambientales asociados a este residuo [1].

Entre las nuevas tecnologías para convertir estos residuos en energía, la Combustión Asistida por Transportadores de Oxígeno (OCAC) puede ser una alternativa prometedora. La tecnología OCAC se basa en el uso de un transportador de oxígeno como material de lecho en la combustión en calderas de lecho fluidizado [2]. En los sistemas OCAC, el transportador de oxígeno actúa como medio de almacenamiento de oxígeno. Por lo tanto, el material del lecho activo se reduce en las partes ricas en combustible de la cámara de combustión, principalmente por reacción con productos de pirólisis y gasificación como CO y H<sub>2</sub>, mientras que se oxida en las partes ricas en oxígeno.

El objetivo de este trabajo es la evaluación de la combustión mediante la tecnología OCAC de un residuo ganadero como es el estiércol porcino, que se caracteriza por un elevado grado de humedad, cenizas y nitrógeno.

## Experimental

Los experimentos se llevaron a cabo durante 150 horas de combustión en la planta piloto OCAC continua de 3.0 kWt (Figura 1), utilizando estiércol porcino y transportadores de oxígeno basados en minerales de manganeso (Gabón) y hierro (Tierga e Ilmenita). Además, se realizaron ensayos usando un material inerte en el lecho (arena) como punto de referencia durante la combustión en lecho fluidizado.

Se analizaron los efectos de la temperatura (800-900 °C) y del oxígeno a la salida del reactor (1-3%) sobre la eficacia de la combustión y las emisiones de compuestos nitrogenados. También se estudió la interacción entre las cenizas y la ilmenita en un lecho fluidizado discontinuo. En este caso, se usaron diferentes concentraciones de cenizas en el lecho y mayores temperaturas para evaluar la resistencia a la aglomeración del material del lecho.

## Resultados y discusión

Como se puede observar en la Figura 2, la combustión en OCAC con transportadores de oxígeno mostraron eficacias de combustión superiores en comparación con los ensayos que emplearon únicamente arena. Esto sugiere que la sustitución de la arena por transportadores de oxígeno tiene el potencial de mejorar la tasa de conversión de combustible y lograr una mayor eficacia de combustión.

En general, un aumento del oxígeno o de la temperatura produjo una mejoría en la eficacia de combustión. Esto se atribuye a las que se favorecían las condiciones para la combustión tanto del char como de los volátiles en el reactor. Además, el mineral de Gabón y la ilmenita activada fueron los materiales que mostraron la mayor eficacia de combustión. Con respecto a las emisiones de compuestos nitrogenados, se observó una conversión predominante del nitrógeno presente en el estiércol porcino a NO y N<sub>2</sub>.

No hubo aglomeración de los transportadores de oxígeno en las condiciones operacionales empleadas en este estudio. En los ensayos realizados en el lecho fluidizado discontinuo se observó la existencia de aglomeración en el lecho únicamente a elevada temperatura (1000 °C) con concentraciones >15% de cenizas de estiércol porcino. En este caso, elementos como Ca, Mg, P y K presentes en las cenizas interactúan con la ilmenita, induciendo su aglomeración.

## Conclusiones

La combustión con transportadores de oxígeno fue más eficiente que cuando se utilizó arena como material de lecho, alcanzando mayores eficacias de combustión para unas mismas condiciones de operación y sin presentar aglomeración. Durante la combustión la mayor parte del nitrógeno del combustible se convirtió en NO y N<sub>2</sub>.

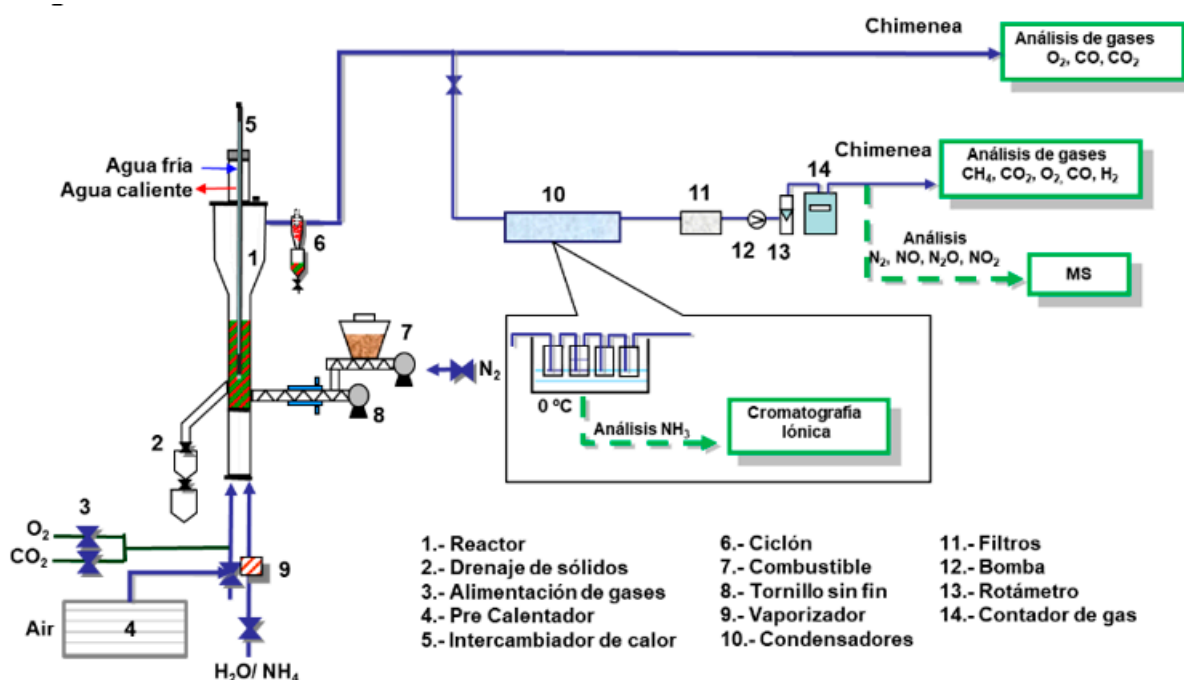


Figura 1. Esquema de la planta de combustión de lecho fluidizado (3 kW) del ICB-CSIC.

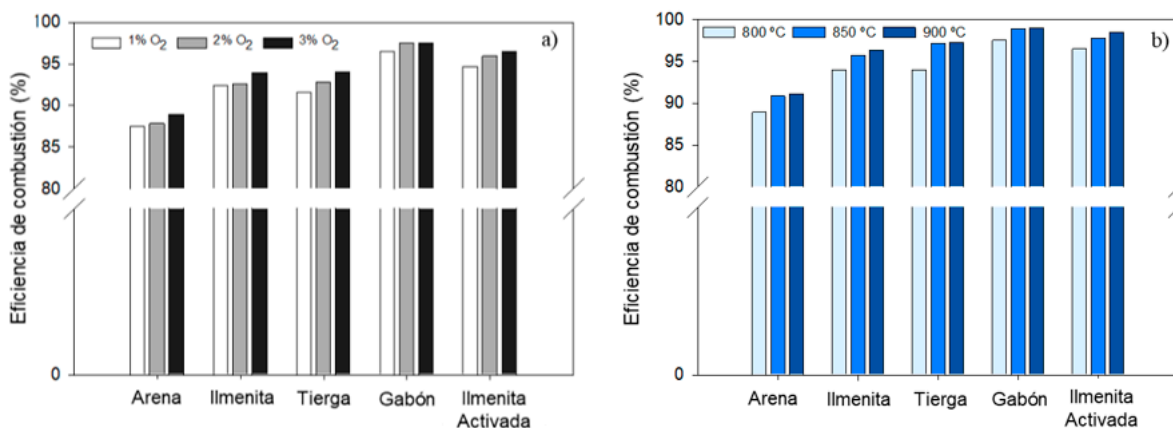


Figura 2. Eficacia de combustión a) 800 °C con diferentes porcentajes de oxígeno a la salida del reactor; b) 3% de oxígeno a la salida del reactor y diferentes temperaturas.

### Agradecimientos

Trabajo realizado en el marco del proyecto *BioNETzero* (GAP-01146616), financiado por la UE. Los puntos de vista y opiniones expresados son únicamente de los autores y no reflejan necesariamente los de la UE o los de CINEA. Ni la UE ni CINEA pueden ser considerados responsables de ellos. Especial agradecimiento a nuestro socio, VEOLIA ENERGIA POLSKA, por la biomasa suministrada.

### Referencias

[1] Ministry of the Environment and Rural and Marine Environment. Characterization of manure management systems: Intensive swine sector; 2010.

[2] H. Thunman, F. Lind, C. Breitholtz, N. Berguerand, M. Seemann. Using an oxygen-carrier as bed material for combustion of biomass in a 12-MWth circulating fluidized-bed boiler. *Fuel*. 113, 2013, Pages 300-309.



# Maximización del rendimiento de bioaceite a partir de lodos de industrias lácteas: un paradigma en la influencia de la temperatura de pirólisis y la velocidad de calentamiento

L. Taboada-Ruiz, E. Ciurcina, R. Pardo-Fernández, J. Holgado, P. Álvarez, M. Díaz-Somoano, B. Ruiz

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR), CSIC. C/ Francisco Pintado Fe 26, 33011, Oviedo, España

[l.taboada@incar.csic.es](mailto:l.taboada@incar.csic.es)

*Palabras clave: lodos industriales, conversión térmica, bioaceite, energía renovable.*

## Introducción

La industria láctea genera grandes cantidades de lodos con alto contenido de materia orgánica, que, si no se gestionan adecuadamente, suponen un problema tanto ambiental como económico. En el contexto actual de la transición energética y ante la necesidad de reducir la dependencia de los combustibles fósiles, la valorización de estos residuos industriales para la producción de biocombustibles surge como una estrategia sostenible.

La pirólisis, definida como la descomposición térmica de materiales en ausencia de oxígeno, destaca como una técnica prometedora por su capacidad de conversión, siendo la pirólisis convencional la más estudiada. Las variables del proceso como la temperatura (T) o la velocidad de calentamiento (v), influyen significativamente en el rendimiento y la calidad de los productos finales [1]. La T baja favorece la formación de biocarbón y la elevada incrementa la producción de bioaceite y gas [2]. La pirólisis lenta es la más eficiente para obtener biocarbón, la rápida maximiza la producción de bioaceite y la pirólisis intermedia genera una distribución equilibrada de biocarbón, bioaceite y gas [3].

La pirólisis de lodos lácteos para la obtención de biocombustibles representa una propuesta integral de su gestión, a la vez que contribuye a reducir el uso de combustibles fósiles y fomenta prácticas energéticas sostenibles. Por ello, el objetivo de este trabajo es evaluar la viabilidad de valorizar lodos procedentes de la industria láctea mediante pirólisis convencional, analizando el efecto de la T y la velocidad de calentamiento como parámetros clave que afectan el rendimiento y la calidad de los productos finales.

## Metodología

El trabajo se desarrolló utilizando un lodo biológico procedente de la industria láctea. La muestra fue acondicionada mediante secado y molienda hasta obtener un tamaño de partícula  $\leq 1$  mm. La caracterización del residuo lácteo incluyó análisis inmediato y elemental, así como estudios complementarios como análisis termogravimétrico (TGA), determinación del contenido de cloro y evaluación de la fusibilidad de las cenizas. Estos ensayos permitieron evaluar las propiedades fisicoquímicas del lodo lácteo y determinar su idoneidad como materia prima en procesos de pirólisis.

La pirólisis se realizó en un horno eléctrico, cilíndrico y horizontal, operando bajo atmósfera inerte con un flujo continuo de nitrógeno de 100 mL/min. Se estudió el efecto de dos velocidades de calentamiento (5 y 25 °C/min) y diferentes temperaturas de pirólisis (entre 450 y 750 °C). Las muestras (7–8 g) se mantuvieron en el horno durante una hora a la temperatura de trabajo. Tras el proceso, se caracterizaron las fracciones de pirólisis obtenidas: biocarbón, bioaceite y gas.

## Resultados

El análisis elemental de los lodos mostró un elevado contenido de carbono (44,2%), y el análisis inmediato reveló un contenido moderado de cenizas y una alta proporción de materia volátil (72,29%) [4]. Estas características indican un buen potencial de conversión del residuo lácteo hacia las fracciones líquida y gaseosa. Además, su bajo contenido en cloro y su elevada temperatura de deformación de las cenizas sugieren que no presenta riesgos significativos de corrosión ni de fusión de cenizas durante el proceso.

El rendimiento de las fracciones por pirólisis depende de la T y la velocidad de calentamiento, observándose mayor formación de bioaceite a T baja y  $v = 25^\circ\text{C}/\text{min}$ .

El biocarbón presenta alto contenido en ceniza, lo que limita sus aplicaciones; los bioaceites, ricos en compuestos nitrogenados, requieren un proceso de refinamiento. En el gas de pirólisis (Fig. 1), predomina el  $\text{CO}_2$  a baja temperatura, mientras que a alta temperatura aumenta la proporción de  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$ .

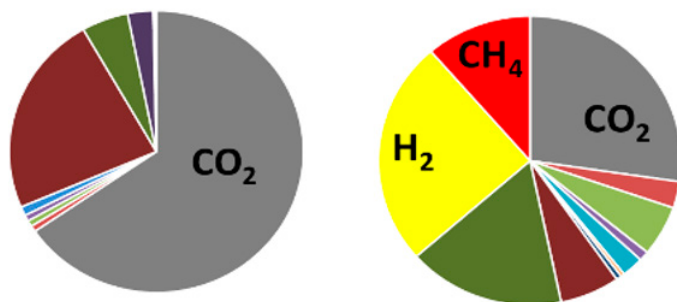


Figura 1. Composición del gas.

## Conclusiones

Este estudio se enmarca en el proyecto europeo Flexby donde lodos generados por una industria láctea se sometieron a pirólisis convencional bajo diversas condiciones experimentales, con el objetivo de optimizar el rendimiento de bioaceite. La caracterización de los lodos lácteos demuestra su idoneidad en la producción de biocombustibles mediante procesos de pirólisis. La variación estratégica de parámetros clave como la temperatura y la velocidad de calentamiento, permitió identificar que a temperaturas moderadas (450–500 °C) y con una velocidad de calentamiento de 25 °C/min, se alcanzan rendimientos óptimos de bioaceite (hasta 54 %). Estos resultados confirman el alto potencial de los lodos lácteos para su conversión en productos de alto valor añadido, alineándose con los principios de la bioeconomía circular.

## Agradecimientos

El trabajo descrito en esta publicación fue subvencionado por el programa marco Horizonte Europa (HORIZON) a través del Acuerdo de Subvención Número 101144144. Los autores agradecen a Mantequerías Arias, industria láctea, por suministrar los lodos de biomasa utilizados en este trabajo.



Financiado por la Unión Europea. No obstante, los puntos de vista y opiniones expresados son únicamente los de los autores y no reflejan necesariamente los de la Unión Europea ni los de CINEA. Ni la UE ni la autoridad otorgante pueden ser considerados responsables de los mismos.

## Referencias

- [1] R. Kaur, P. Gera, M.K. Jha, Study on Effects of Different Operating Parameters on the Pyrolysis of Biomass: A Review, *Jour. of Biof. and Bioen.* 1 (2015) 135.
- [2] A.C.M. Vilas-Boas, L.A.C. Tarelho, M. Kamali, T. Hauschild, D.T. Pio, D. Jahanianfard, A.P.D. Gomes, M.A.A. Matos, Biochar from slow pyrolysis of biological sludge from wastewater treatment: characteristics and effect as soil amendment, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 15 (2021) 1054–1072.
- [3] S. Safarian, Performance analysis of sustainable technologies for biochar production: A comprehensive review, *Energy Reports* 9 (2023) 4574–4593.
- [4] B. Ruiz Bobes, 'D2.1 Physicochemical sheet for the biomass feedstock', Oct. 2024, Accessed: Jul. 01, 2025. [Online]. Available: <https://zenodo.org/records/14163752>.



# Valorización de residuos alimentarios mediante licuefacción hidrotermal: obtención de biocombustibles y aprovechamiento de subproductos

B. Chiguano-Tapia<sup>1</sup>, J.L. Sanchez-Salvador<sup>1</sup>, M.A. de la Rubia<sup>1,2</sup>, J.J. Rodriguez<sup>1</sup>, A.F. Mohedano<sup>1,2</sup>, E. Diaz<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Madrid, 28049, Madrid, España

<sup>2</sup> Institute for Advanced Research in Chemistry (IAdChem), Universidad Autónoma de Madrid, 28049, Madrid, España

bryan.chiguano@uam.es

Palabras clave: licuefacción hidrotermal, valorización de residuos, biocrudo.

La licuefacción hidrotermal (HTL) es un proceso termoquímico que permite la transformación de residuos biomásicos con alto contenido en humedad en una fracción biocrudo, caracterizada por un elevado poder calorífico y con potencial para ser empleada como combustible [1]. Además, en el proceso se genera una fracción acuosa (agua de proceso) con elevado contenido en compuestos orgánicos, y un material carbonoso (hidrochar), enriquecido en carbono, que puede emplearse como biocombustible, mejorador de suelo y precursor de carbón activo [2]. La producción de una fracción gaseosa, compuesta principalmente por CO<sub>2</sub>, depende de la temperatura del proceso, situándose entre el 20-45%. En este trabajo se aborda la HTL, convencional y catalítica, de residuos de matadero (RM) y residuos alimentarios (RA), con el objetivo de optimizar las condiciones de operación para maximizar su valoración energética.

El RA mostró una alta humedad (92–95%) y un contenido de carbono y cenizas del 45% y 6%, respectivamente. En cambio, el RM presentó menor humedad (63–67%), mayor contenido de carbono (62%) y menor proporción de cenizas (3%). Los ensayos de HTL se llevaron a cabo en un reactor de alta presión de 1,8 L (modelo 4570, Parr Instrument Company, EE. UU.) a temperaturas comprendidas entre 240 °C y 350 °C y 60 min, alimentando el residuo a una concentración de sólidos entre el 5% y el 15%. En la HTL catalítica se utilizaron catalizadores homogéneos (KOH 10 mM, HCl 0,5 M y CH<sub>3</sub>COOH 0,5 M) y heterogéneos (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10% p/p). Los productos de la HTL se recuperaron mediante centrifugación, lavado, extracción, destilación y secado. Posteriormente, se caracterizaron mediante análisis elemental, proximal, y determinación de inorgánicos y metales pesados. El biocrudo fue evaluado adicionalmente por su densidad, viscosidad, número ácido y perfil de destilación simulada por termogravimetría.

La Figura 1 recoge el rendimiento a las distintas fracciones para los dos residuos tratados. A partir de RM se obtuvieron elevados rendimientos a la fracción biocrudo (> 60% a 300 °C), que se caracterizó en todos los casos por un alto contenido de carbono (≈75%), un contenido medio en oxígeno del 12% y un poder calorífico situado entre 38 y 40 MJ/kg). Por su parte, el rendimiento a biocrudo a partir de RA resultó inferior (21-30%), al igual que el poder calorífico que se situó en torno a 35 MJ/kg, no existiendo diferencias significativas en cuanto a su composición en carbono y oxígeno (73% y 16%, respectivamente). La aplicación de catalizadores ácidos durante la HTL de RM resultó en un aumento del rendimiento de biocrudo utilizando CH<sub>3</sub>COOH a 240 °C, sin afectar significativamente la producción de hidrochar, que se mantuvo en torno al 10% del peso seco inicial. El uso de catalizadores heterogéneos generó un leve aumento en el rendimiento de biocrudo de RA asociada a una reducción en la formación de hidrochar (32% y 16%, respectivamente, con Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 330 °C), mientras que el empleo de KOH tuvo el efecto opuesto.

El análisis de las propiedades del biocrudo reveló un elevado índice de acidez, con valores comprendidos entre 40 y 120 mg KOH/g. El uso de catalizadores mostró un efecto positivo, logrando una reducción significativa de este índice en los biocrudos obtenidos a partir de RA (40 y 50 mg KOH/g). La Figura 2 representa la composición del biocrudo (nafta pesada, queroseno, gasoil, gasoil de vacío y residuos) determinada a partir de la simulación de la curva de destilación fraccionada mediante termogravimetría. El biocrudo obtenido a partir de RM presentó mayor porcentaje de la fracción queroseno y gasoil (40 – 47%), mientras que los biocrudos derivados de RA mostraron una mayor proporción de fracciones ligeras (<271 °C, nafta pesada y queroseno), alcanzándose proporciones del ~68% en la HTL catalítica empleando KOH y Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La producción de hidrochar fue despreciable en el caso de la HTL de RM y poco significativa en la HTL de RA. Este se caracterizó por un contenido en C superior al 60% y un poder calorífico próximo a 26 MJ/kg. La caracterización del hidrochar permitió determinar su viabilidad para ser empleado como enmienda de suelo respetando los límites de concentración de metales pesados. El agua de proceso presentó una alta carga orgánica (COT: 45 g/L para RM y 14 g/L para RA) y una concentración de N y P entre 1,4 – 7,6 mg/L y 20 - 50 mg/L, lo que respalda su potencial valorización mediante reformado en fase acuosa.

Los resultados obtenidos evidencian el potencial de la HTL para la valorización de RA y RM mediante la producción de biocrudo con aplicabilidad como biocombustible. La calidad de éstos se ve notablemente mejorada al aplicar HTL catalítica. En futuros estudios, se plantea la optimización de las condiciones del proceso catalítico, así como la exploración de rutas de valorización alternativas para el hidrochar y el agua de proceso.

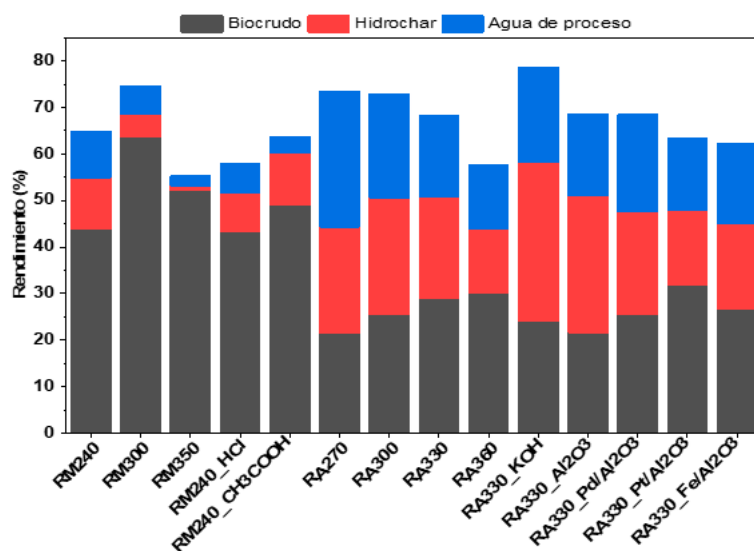


Figura 1. Rendimiento a productos de licuefacción hidrotermal.

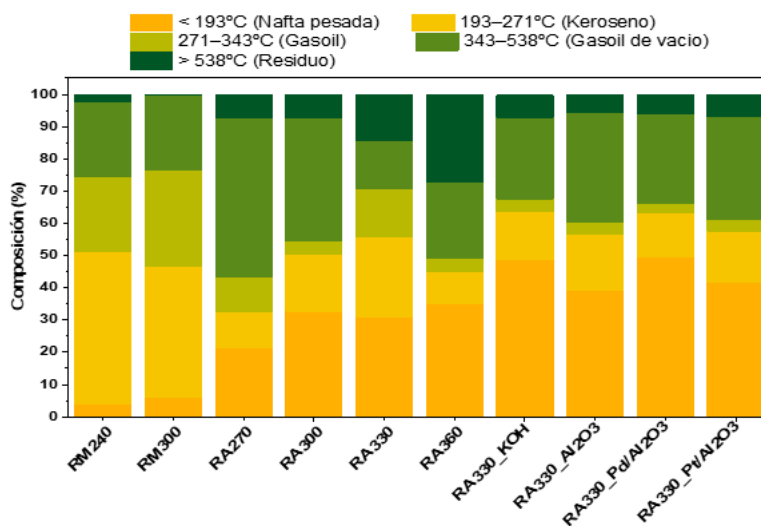


Figura 2. Destilación fraccionada simulada de los biocrudos.

### Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del MCIN/AEI/10.13039/501100011033, UE “NextGenerationEU/PRTR” (PID2022-138632OB-I00) y de la Comunidad de Madrid (TEC-2024/BIO-177). B. Chiguano-Tapia agradece la beca de investigación PREP2022-000792. J.L. Sanchez-Salvador agradece la JDC2023-051071-I subvencionada por MICIU/AEI /10.13039/501100011033 y FSE+.

### Referencias

[1] Y. Tian, F. Wang, J. O. Djandja, S. L. Zhang, Y. P. Xu and P. G. Duan, Fuel, 265 (2020) 116946.



# Potencial del cultivo de microalgas en aguas residuales para la producción de biocombustibles mediante pirólisis: comparación entre procesos convencional y flash

R. Pardo-Fernández, L. Taboada-Ruiz, E. Ciurcina, J. Holgado, P. Álvarez, M. Díaz-Somoano, B. Ruiz

*Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR), CSIC. C/ Francisco Pintado Fe 26, 33011, Oviedo, España.*

*rodrigo.pardo@incar.csic.es*

*Palabras clave: biomasa algal, biocombustible, bioaceite, economía circular.*

## Introducción

El cultivo de microalgas en aguas residuales representa una solución innovadora y sostenible para la producción de biocombustibles. Estas microalgas crecen rápidamente, capturan CO<sub>2</sub> y aprovechan las aguas residuales como un medio de cultivo rico en nutrientes, contribuyendo simultáneamente a su depuración. La biomasa generada puede transformarse en bioaceite, biocarbón y gas mediante procesos termoquímicos como la pirólisis. Además, las microalgas suelen presentar un alto contenido en lípidos, lo que permite obtener bioaceites con una alta densidad energética y elevado poder calorífico [1]. Este enfoque propone una vía circular que integra valorización de residuos (aguas residuales) y producción de combustibles renovables (bioaceite), favoreciendo una economía más sostenible y respetuosa con el medio ambiente.

## Experimental

En este estudio se compararon dos tratamientos térmicos: pirólisis convencional (PC) y pirólisis flash (PF), con el objetivo de optimizar el rendimiento y la calidad de los productos obtenidos. Las microalgas se cultivaron en fotobiorreactores utilizando aguas residuales municipales, provenientes del tratamiento secundario. Posteriormente, la biomasa algal fue cosechada y secada para ser tratada mediante PC y PF a 500 y 750 °C.

## Resultados y discusión

Los resultados obtenidos muestran que la PF a 500°C incrementa significativamente la fracción líquida (bioaceite), en comparación con los demás tratamientos, alcanzando rendimientos superiores al 50 % (Figura 1). Esta mejora puede atribuirse al calentamiento rápido y al corto tiempo de residencia, los cuales minimizan reacciones secundarias y favorecen la condensación de compuestos volátiles [2]. Sin embargo, a temperaturas más altas, la fracción gaseosa es predominante, tanto en los procesos de pirólisis convencional como flash.

En cuanto a la composición del bioaceite (Figura 2), la comparación entre la PF y la PC a 500 °C revela un incremento significativo en el contenido de hidrocarburos en el caso de la PF, superando el 30% del total. Este valor resulta especialmente destacable si se compara con otras biomásas, como los lodos industriales, cuyos aceites no suelen superar el 15% en hidrocarburos. Una posible explicación de este fenómeno es que los hidrocarburos se producen, generalmente, en reacciones rápidas [3]. En este sentido, la naturaleza del proceso flash —que implica un menor tiempo de residencia (10 minutos frente a 60 minutos en la pirólisis convencional) y un calentamiento más rápido— podría favorecer la generación de estos compuestos.

## Conclusiones

Los resultados preliminares muestran que el bioaceite obtenido mediante PF presenta un rendimiento significativamente superior, tanto en cantidad como en calidad, frente a la pirólisis convencional. En particular, se observa un incremento en el contenido de hidrocarburos y una reducción en la acidez del bioaceite, lo que mejora su potencial como biocombustible.

Este enfoque demuestra el potencial de combinar el cultivo de microalgas en aguas residuales con tecnologías avanzadas de conversión térmica, como la pirólisis flash, en el contexto de la transición hacia un modelo energético más sostenible.

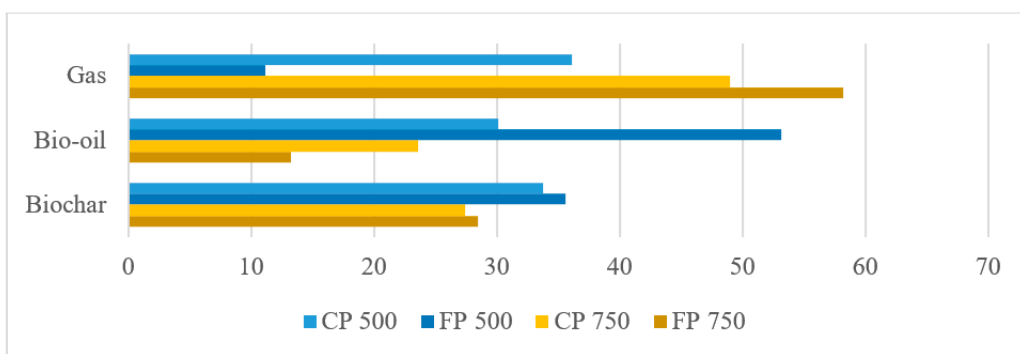


Figura 1. Rendimientos de las fracciones pirólíticas.

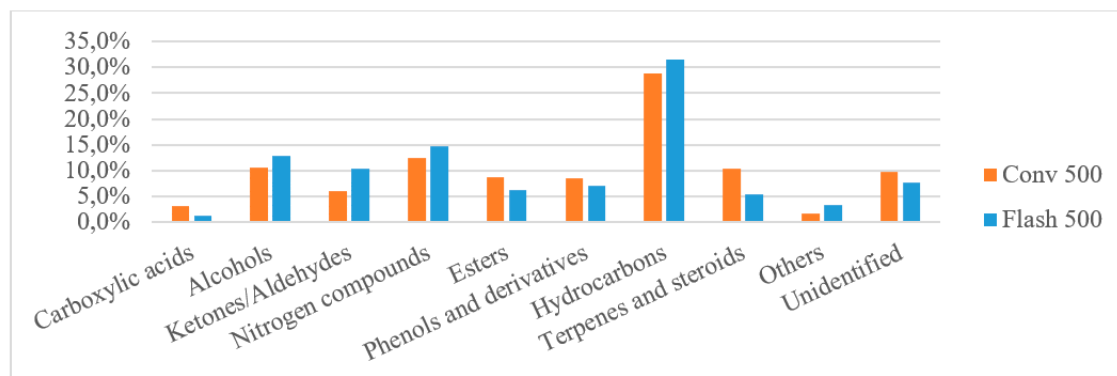


Figura 2. Composición de los bio-oil obtenidos a 500°C.

## Agradecimientos

El trabajo descrito en esta publicación fue subvencionado por el programa marco Horizonte Europa (HORIZON) a través del Acuerdo de Subvención Número 101144144. Además, los autores agradecen a A4F (Algae for Future) por proporcionar la biomasa de microalgas utilizada en este trabajo.



Financiado por la Unión Europea. No obstante, los puntos de vista y opiniones expresados son únicamente los de los autores y no reflejan necesariamente los de la Unión Europea ni los de CINEA. Ni la UE ni la autoridad otorgante pueden ser considerados responsables de los mismos.

## Referencias

- [1] S. Hait, S. Gawali, P. Awathare, S. Nawaj Alam, B. Singh, A. Guldhe, Integrated approach for microalgal biomass generation using poultry litter and wastewater-based media and its application for bio-oil production, *Energy Convers. Manag.* 313 (2024) 118610.
- [2] J. de A.O. Marques, J.L.F. Alves, G.P. de Oliveira, D.M. de A. Melo, G.A.C. de Melo Viana, R.M. Braga, Catalytic flash pyrolysis of *Scenedesmus* sp. post-extraction residue using low-cost HZSM-5 catalyst with the perspective to produce renewable aromatic hydrocarbons, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 31 (2024) 18785–18796.
- [3] P.R. Bhoi, A.S. Ouedraogo, V. Soloiu, R. Quirino, Recent advances on catalysts for improving hydrocarbon compounds in bio-oil of biomass catalytic pyrolysis, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 121 (2020) 109676.



# Escalado del proceso *CLOU* a TRL 5 con un transportador de oxígeno magnético basado en óxido de cobre

A. Filsouf, I. Adánez-Rubio, T. Mendiara, M. T. Izquierdo, A. Abad

Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), 50018, Zaragoza (España)

afilsof@icb.csic.es

Palabras clave: captura de CO<sub>2</sub>, *CLOU*, óxido de cobre; soporte magnético.

## Introducción

La combustión con transportadores de oxígeno (*CLC*, por sus siglas en inglés) permite reducir significativamente los costes asociados a la captura de CO<sub>2</sub> durante los procesos de combustión. En esta tecnología, el oxígeno necesario para la combustión es suministrado por dicho transportador de oxígeno (TO), normalmente un óxido metálico. La tecnología (*CLOU*) incorpora un tipo de transportadores con capacidad de liberación de oxígeno en estado gaseoso que facilita una combustión más eficiente de los combustibles sólidos, puesto que el oxígeno reacciona directamente con el combustible. En este estudio, se presentan los resultados del escalado a TRL 5 de la tecnología *CLOU* realizado durante una campaña experimental en una planta de 50 kW<sub>t</sub> ubicada en ICB-CSIC. Durante la misma, se ha estudiado la influencia de diversas variables de operación durante la combustión de tres tipos de biomasa y un carbón, incluyendo: temperatura en el reactor de reducción (RR), tiempo de residencia en el RR, inventario de sólidos, exceso de aire y velocidad de circulación de sólidos. Además, se estudió la evolución de las propiedades físico-químicas del TO durante la combustión.

## Experimental

En este trabajo se ha utilizado un TO con 30 % de CuO en un soporte magnético de Mn-Fe (1:1 de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), preparado por granulación y calcinado a 1050 °C durante 8 h, con tamaño de partícula entre 100–300 μm. El magnetismo del TO permitirá su separación de las cenizas del combustible. En la Tabla 1 se muestran los análisis inmediato y elemental de los diferentes combustibles empleados. La planta en continuo de 50 kW<sub>t</sub> se compone principalmente de dos lechos fluidizados circulantes interconectados, el reactor de reducción (RR) y el reactor de oxidación (RO), unidos mediante un separador de carbono (Figura 1). Una descripción detallada de la planta *CLOU* utilizada en este estudio se encuentra disponible en la literatura [1].

## Resultados y discusión

La Figura 2 muestra el efecto de una de las variables más importantes, como es la temperatura del RR, en la eficacia de captura de CO<sub>2</sub> usando distintos combustibles.

En todos los casos, el aumento de la temperatura RR favorece la conversión del char. No obstante, la diferencia entre la biomasa y el carbón es evidente, ya que las tres biomásas evaluadas alcanzaron mayores eficiencias tanto en la conversión del char como en la captura de CO<sub>2</sub> en comparación con el carbón, bajo condiciones similares de temperatura. No se observó combustión completa de los productos de devolatilización del combustible, pero en ningún caso las demandas de oxígeno excedieron 10%.

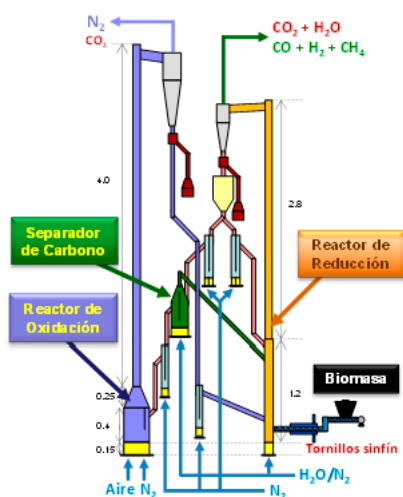
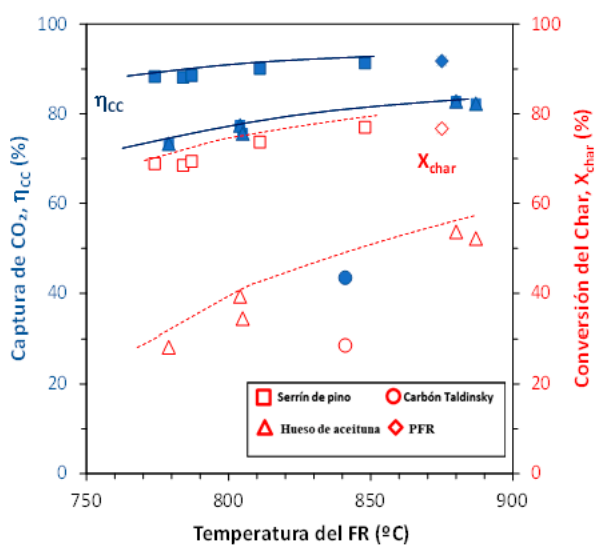
A 886°C con serrín de pino se alcanzó una eficacia de captura de CO<sub>2</sub> del 93%. En este caso, la demanda de oxígeno fue de 4.6%. Durante 40 h de operación, se observó una disminución en la dureza del TO desde 2.4 N a 0.8 N, acompañada por la generación de finos. Análisis de la distribución del tamaño de partícula e imágenes de SEM sugieren que el mecanismo de atrición predominante fue chipping. Además, se detectó migración de Cu hacia la superficie de las partículas del TO, generando vacantes que afectan a su dureza. Tras 40h, tanto las partículas del TO como los finos conservaron sus propiedades magnéticas, lo que facilitó su separación de las cenizas.

## Conclusiones

Este trabajo presenta los resultados de la combustión de distintos tipos de biomasa y un carbón bituminoso, utilizando un transportador de oxígeno tipo *CLOU* con propiedades magnéticas. En la combustión de los diferentes combustibles, se alcanzaron elevadas eficiencias de captura de CO<sub>2</sub> y demandas de oxígeno no superiores a 10%. La migración de Cu hacia la superficie del TO contribuyó a debilitar su estructura, por lo que es necesario evitar favorecer este proceso para aumentar la durabilidad de este material.

**Tabla 1.** Análisis inmediato y elemental de los diferentes combustibles utilizados.

	Serrín de pino	Residuo Forestal de Pino (PFR)	Huesos de aceituna	Carbón Taldinsky
Humedad (%)	6.9	3.3	9.4	5.8
Cenizas (%)	1.6	1.3	0.8	10.1
Volátiles (%)	73.6	77.2	72.5	32.0
C. fijo (%)	17.9	18.3	17.3	52.1
C (%)	47.5	51.5	46.5	65.8
H (%)	5.5	5.8	4.8	4.6
N (%)	0.3	0.3	0.2	2.0
S (%)	0.0	0.0	0.0	0.5
PCI (kJ/kg)	19158	17941	16807	26600


**Figura 1.** Planta de 50 kW<sub>t</sub> en ICB-CSIC.

**Figura 2.** Efecto de la temperatura del RR sobre la eficacia de captura de CO<sub>2</sub> del proceso.

### Agradecimientos

Este Este trabajo ha sido realizado bajo la ayuda PDC2021-121190-I00/AEI/10.13039/501100011033 financiada por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por "Unión Europea NextGenerationEU/PRTR". I. Adánez-Rubio agradece al MINECO y al CSIC por el contrato post-doctoral Ramón y Cajal -Incorporación (RYC2022-035841-I). Se agradece a Servicio General de Apoyo a la Investigación-SAI, Universidad de Zaragoza.

### Referencias

[1] Abad, A.; Pérez-Vega, R.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; Adánez, J. Design and operation of a 50kWth Chemical Looping Combustion (CLC) unit for solid fuels. *Applied Energy* 2015, 157, 295-303. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.03.094.



# Reformado mejorado por sorción a alta presión de gases derivados de biomasa: límites termodinámicos de sistemas basados en CaO

A. Vega, F. Rubiera, C. Pevida, M. V. Gil

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR), CSIC, Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo, Spain

alejandra.vega@incar.csic.es

Palabras clave: syngas, hidrógeno, reformado mejorado, CaO, captura de CO<sub>2</sub>.

## Introducción

El proceso de reformado con vapor mejorado por sorción (*sorption-enhanced steam reforming*, SESR) permite producir hidrógeno con captura simultánea de CO<sub>2</sub> empleando sorbentes sólidos como CaO. Aplicado a syngas renovable generado en biorrefinerías como subproducto, es una tecnología prometedora para impulsar la producción de combustibles sintéticos neutros en carbono. En este trabajo se simuló el proceso SESR de syngas de biomasa mediante análisis termodinámico con integración energética, evaluando el efecto de su composición en la producción de H<sub>2</sub> y la eficiencia energética. Se estudiaron además las fases sólidas en equilibrio, destacando la formación de Ca(OH)<sub>2</sub>, fase secundaria que reduce la disponibilidad de CaO activo y la eficiencia global.

## Experimental

Se desarrolló un modelo termodinámico en Aspen Plus® con bloques RGibbs para simular el reformado con vapor (SESR) y la regeneración del sorbente (REG), integrando una red de intercambio de calor optimizada y usando una fracción del syngas como combustible para la regeneración [1]. Se analizó el efecto de la composición del syngas sobre el rendimiento de H<sub>2</sub> y la eficiencia del gas frío (*cold gas efficiency*, CGE) a 600 °C, 10 bar, CaO/C (relación CaO/carbono) = 2 y S/C (relación vapor/carbono) = 4,5–6,5.

## Resultados y discusión

La Figura 1 muestra la composición de equilibrio de la fase sólida durante SESR de syngas, en función de la presión y la temperatura. La Figura 1a indica la formación de Ca(OH)<sub>2</sub> a bajas temperaturas y altas presiones. Esta fase secundaria reduce el CaCO<sub>3</sub> formado (Figura 1b) al consumir parte del CaO activo disponible para la captura de CO<sub>2</sub>, como muestra la Figura 1c, donde en esa región se observa que todo el CaO ha reaccionado.

Como ejemplo de los resultados del efecto de la composición del syngas, la Figura 2 muestra el rendimiento de H<sub>2</sub>, la eficiencia del gas frío (CGE) y la fracción de Ca(OH)<sub>2</sub> en función de la concentración de CO en la alimentación, para S/C = 4,5 y 6,5. El rendimiento de H<sub>2</sub> y la CGE aumentan al incrementar el CO de 10 a 20 vol.% (Figura 2a), debido a una mayor reacción WGS (water gas shift), favorecida por el mayor contenido de CO y la menor concentración de CO<sub>2</sub> en el syngas. Esto incrementa la producción de H<sub>2</sub> y el valor combustible del syngas. Sin embargo, ambos parámetros son más altos para S/C = 4,5, aunque una mayor disponibilidad de vapor (con S/C = 6,5) debería favorecer las reacciones de reformado y WGS. Estos resultados se explican por la formación de Ca(OH)<sub>2</sub>, observada solo para S/C = 6,5 (Figura 2b) bajo estas condiciones.

Para contenidos de CO de 20–30 vol.%, el rendimiento de H<sub>2</sub> y la CGE disminuyen notablemente para S/C = 4,5 debido a la formación de Ca(OH)<sub>2</sub>, alcanzando valores menores que para S/C = 6,5. Lo mismo ocurre con 30–40 vol.% de CO, cuando la formación de Ca(OH)<sub>2</sub> se da en ambas condiciones de S/C. En general, una mayor disponibilidad de vapor favorece la formación de Ca(OH)<sub>2</sub> en un rango más amplio de condiciones, lo que limita la producción de H<sub>2</sub> y reduce la eficiencia energética global.

## Conclusiones

La simulación del proceso SESR de syngas derivado de biomasa en biorrefinerías demuestra que la composición del syngas y la relación vapor/C influyen notablemente en el rendimiento de H<sub>2</sub> y la eficiencia energética debido a la formación de Ca(OH)<sub>2</sub>, que limita la captura de CO<sub>2</sub> y la generación de H<sub>2</sub>. Se requiere un control preciso de las condiciones operativas para maximizar la eficiencia y minimizar la formación de fases sólidas no deseadas en el diseño de procesos SESR para la producción de H<sub>2</sub> bajo en carbono.

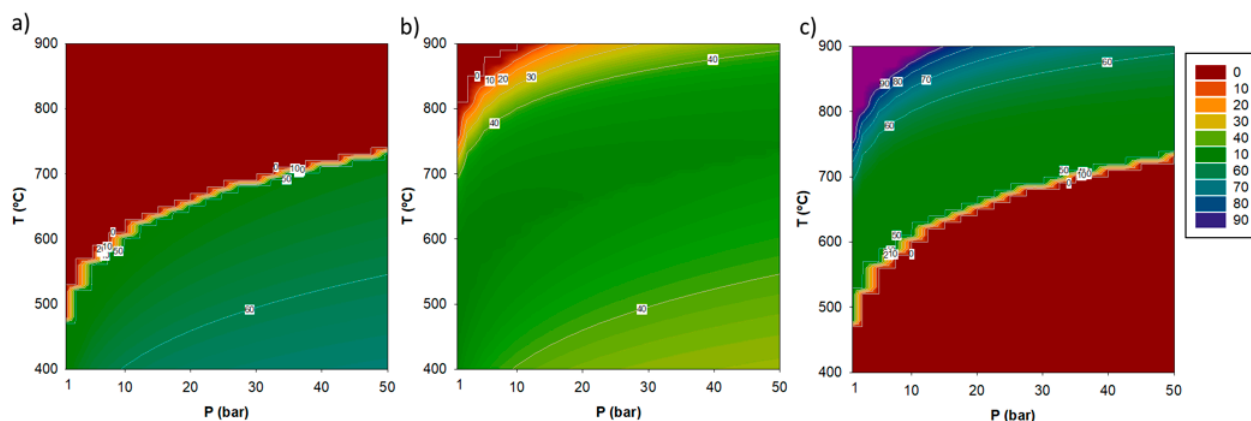


Figura 1. Distribución de equilibrio de las fases sólidas en función de la presión y la temperatura: (a)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , (b)  $\text{CaCO}_3$  y (c)  $\text{CaO}$ . Composición del syngas: 30 vol.%  $\text{CO}$ , 30 vol.%  $\text{H}_2$ , 10 vol.%  $\text{CH}_4$ ; 30 vol.%  $\text{CO}_2$ .  $\text{S/C} = 4,5$ ,  $\text{CaO/C} = 2$ .

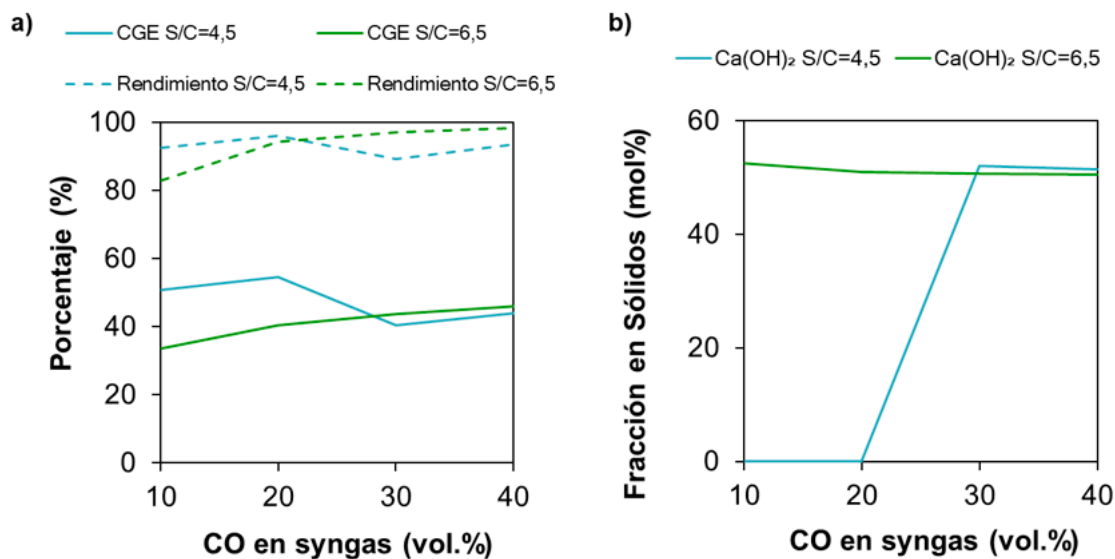


Figura 2. Rendimiento de  $\text{H}_2$  y eficiencia del gas frío (CGE) (a) y fracción de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en la fase sólida (b) en función del contenido de  $\text{CO}$  en el syngas, para  $\text{S/C} = 4,5$  y  $6,5$ . Composición del syngas: 10–40 vol.%  $\text{CO}$ , 30 vol.%  $\text{H}_2$ , 10 vol.%  $\text{CH}_4$  (balance  $\text{CO}_2$ ). Condiciones: 600 °C, 10 bar,  $\text{CaO/C} = 2$ .

## Agradecimientos

Trabajo realizado con financiación del MICIU/AEI/10.13039/501100011033 (Ref. PID2020-119539RB-I00) y del Gobierno del Principado de Asturias (PCTI, Ref. IDE/2024/000791). A. Vega agradece la financiación del MICINN (FPI, PRE2021-098782), cofinanciada por el Fondo Social Europeo (FSE).

## Referencias

[1] A. Capa, Y. Yan, F. Rubiera, C. Pevida, M. Victoria Gil, P. T. Clough, Process Simulations of High-Purity and Renewable Clean  $\text{H}_2$  Production by Sorption Enhanced Steam Reforming of Biogas. *ACS Sustain Chem Eng* 11 (2023) 4759–4775.



# Evaluación de un óxido de alta entropía como transportador de oxígeno en una planta en continuo de CLC 1 kW<sub>t</sub>

Natalia Méndez, Iñaki Adánez-Rubio, María Teresa Izquierdo

Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC). Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, España

natalia.mendez@icb.csic.es

Palabras clave: transportador de oxígeno de alta entropía (HEOC), Chemical Looping Combustion (CLC), Chemical Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU).

## Introducción

Las tecnologías basadas en Chemical Looping (CL) se han consolidado como una opción eficiente para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> en la generación de energía. Dentro de estas, el proceso *Chemical Looping Combustion* (CLC) destaca por oxidar el combustible de forma indirecta usando un transportador de oxígeno que circula entre dos reactores: uno donde se reduce y otro donde se regenera[1]. Una variante más avanzada, llamada *Chemical Looping with Oxygen Uncoupling* (CLOU), emplea óxidos metálicos capaces de liberar oxígeno gaseoso a altas temperaturas, facilitando una combustión más directa y eficiente. Ambas tecnologías generan principalmente CO<sub>2</sub> y vapor de agua, lo que simplifica la captura de CO<sub>2</sub>, aunque un reto clave sigue siendo mejorar la durabilidad de los materiales transportadores de oxígeno.

En este contexto, ha surgido interés por los óxidos de alta entropía (HEO) como posibles nuevos transportadores de oxígeno (HEOC) [2]. Estos materiales, compuestos por cinco o más cationes en proporciones equimolares, presentan una alta entropía configuracional que estabiliza estructuras sólidas monofásicas y permite una distribución aleatoria de elementos en su red cristalina. Aunque su estudio aún es incipiente, los HEO han demostrado propiedades prometedoras que podrían hacerlos viables tanto para procesos CLC como CLOU.

## Experimental

Se ha preparado un HEOC compuesto por Mn-Fe-Cu-Ti-Mg en proporciones equimolares. Los experimentos se realizaron con metano, gas de síntesis y biogás como combustibles en una planta en continuo de 1 kW<sub>t</sub>. El sistema experimental consta de dos reactores de lecho fluidizado interconectados, el reactor de reducción (RR) y el reactor de oxidación (RO), también incluye un riser para transportar sólidos, válvulas para controlar la circulación y toma de muestras, así como filtros para capturar partículas finas, ver Figura 1. La composición de los gases de salida se analizó en continuo. Además, se caracterizó el material para evaluar su comportamiento, empleando técnicas como difracción de rayos X (XRD), análisis termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica de barrido (SEM), entre otras.

## Resultados y discusión

Se realizaron experimentos modificando la composición de los combustibles utilizados. En el caso del metano, se evaluaron tres concentraciones diferentes: 7% (210W), 15% (450W), 20% (600W) dentro de un rango de temperaturas comprendido entre 800 y 915 °C. A una potencia de 600W, se analizaron diferentes porcentajes de aire en exceso, en un rango comprendido entre el 25% hasta el 160%. Además, a 450W, se llevaron a cabo pruebas variando la relación entre el transportador de oxígeno y el combustible ( $\phi$ ). En cuanto al gas de síntesis y al biogás, se estudiaron diferentes composiciones de mezcla gaseosa.

La Figura 2 muestra que, al aumentar la temperatura, la eficacia de combustión mejora significativamente para todos los combustibles, debido al incremento en la cinética de las reacciones químicas, lo que favorece una mayor conversión del combustible. El metano alcanzó una eficacia de combustión del 95 % a 900 °C, el biogás superó el 80 % a una temperatura de 825 °C, y el gas de síntesis destacó con un 100 % desde los 750 °C. También se observó que, al aumentar la relación entre el transportador de oxígeno y el combustible, la eficacia mejora al favorecer las reacciones de oxidación. En cambio, la variación del exceso de aire no tuvo un efecto significativo sobre la eficacia, que indica una buena tolerancia del sistema ante cambios en las condiciones de operación.

## Conclusiones

Se evaluó el transportador de oxígeno de alta entropía preparado durante 40 horas de experimentación, demostrando un comportamiento estable y una alta conversión de diferentes tipos de combustibles gaseosos. Durante este período, se observó que la eficacia de combustión aumentaba conforme se incrementaba la temperatura, lo que demuestra el buen desempeño del transportador de oxígeno y su capacidad para mantener altas eficiencias en condiciones variables de operación.

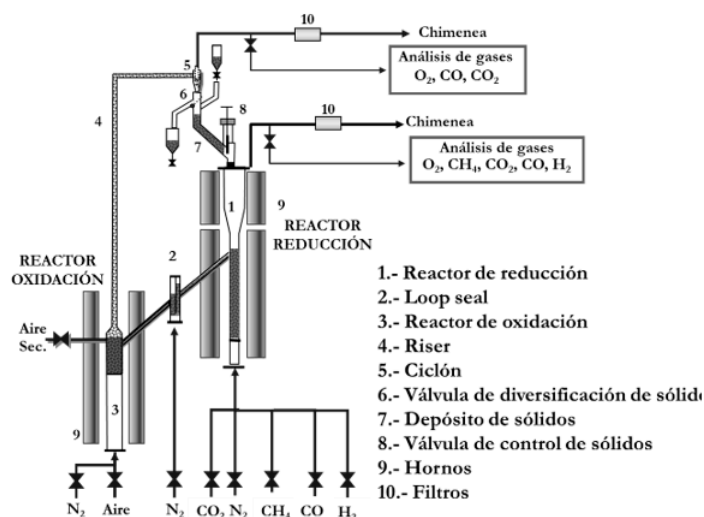


Figura 1. Planta Experimental.

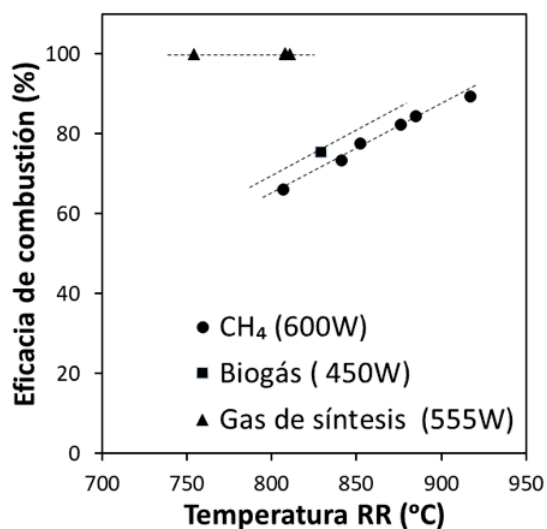


Figura 2. Eficacia de combustión en función de la temperatura del RR.

### Agradecimientos

El trabajo presentado en este artículo está parcialmente financiado por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) a través del Proyecto Intramural (20248AT007). Iñaki Adánez-Rubio agradece al Programa “Ramón y Cajal” (Ayuda RYC2022-035841-I financiada por MCIU/AEI/10.13039/501100011033 y por el FSE+).

### Referencias

- [1] J. Adanez, A. Abad, F. Garcia-Labiano, P. Gayan, and L. F. De Diego, “Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies,” *Prog Energy Combust Sci*, vol. 38, no. 2, pp. 215–282, Apr. 2012.
- [2] I. Adánez-Rubio, M. T. Izquierdo, J. Brorsson, D. Mei, T. Mattisson, and J. Adánez, “Use of a high-entropy oxide as an oxygen carrier for chemical looping,” *Energy*, vol. 298, p. 131307, Jul. 2024.



# Electrocatalizadores de alto rendimiento y bajo contenido en metales preciosos soportados en materiales de grafeno para la electrólisis del agua

J. García-de-Quirós<sup>1</sup>, E. Morallón<sup>2</sup>, D. Cazorla-Amorós<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Embedded Instruments and Systems S.L., Avda. Universidad S/N, Parque Científico UMH, Ed. Quorum IV C.P.03202, Elche (España).*

<sup>2</sup> *Departamento de Química Física, Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA), Universidad de Alicante, Ap. 99, 03080 Alicante, España.*

<sup>3</sup> *Departamento de Química Inorgánica, Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA), Universidad de Alicante, Ap. 99, 03080 Alicante, España.*

*javier.ggg@emxys.com*

*Palabras clave: materiales de grafeno, energías limpias, electrolizadores PEM, óxidos metálicos.*

## Introducción

La producción sostenible de hidrógeno mediante electrólisis del agua es clave para el desarrollo de tecnologías energéticas limpias. Los electrolizadores de membrana de electrolito polimérico (PEM) destacan por su eficiencia, pero su dependencia de metales preciosos limita su viabilidad comercial. Este trabajo se enfoca en el desarrollo de electrocatalizadores con bajo contenido en metales nobles para ambos electrodos. En el cátodo, se emplean nanopartículas (NPs) de platino sobre grafeno; en el ánodo, óxidos de estaño dopados con antimonio y rutenio. El objetivo es reducir costes sin comprometer el rendimiento, promoviendo soluciones viables para aplicaciones energéticas y aeroespaciales.

## Experimental

Los electrocatalizadores se sintetizaron depositando nanopartículas de platino en diferentes proporciones sobre grafeno obtenido por exfoliación electroquímica. Para el ánodo, se prepararon recubrimientos de SnO<sub>2</sub> dopado con un 13% atómico de antimonio y distintas cantidades de RuO<sub>2</sub>, aplicados sobre mallas porosas de titanio mediante descomposición térmica. La caracterización se llevó a cabo con TEM para el análisis morfológico y XPS para estudiar la composición superficial. Las propiedades electroquímicas se evaluaron mediante voltametría cíclica y análisis de Tafel con electrodo rotatorio de disco, analizando la actividad en las reacciones de formación de hidrógeno (HER) y oxígeno (OER). Finalmente, los materiales se ensamblaron en MEAs y se probaron en celdas PEM mediante curvas de polarización, espectros de impedancia electroquímica (EIS) y medición del flujo de hidrógeno, comparando su rendimiento con electrodos comerciales.

## Resultados y discusión

Se sintetizaron NPs de Pt y se soportaron sobre grafeno (Gr) en tres porcentajes metálicos: 5, 10 y 20 % en peso, observándose una saturación del rendimiento de estas por encima del 10 % en peso, pero ofreciendo en todos los casos un excelente rendimiento para la reacción de HER con unas pendientes de Tafel alrededor de los 30 mV/década.

Los materiales sintetizados en el presente estudio fueron ensamblados en formato MEA para un electrolizador PEM y, al ser comparados mediante curva de polarización, se observó un rendimiento muy similar usando 6 veces menos Pt, obteniéndose a su vez el mismo flujo de H<sub>2</sub> que en la MEA comercial basada en un 60% de Pt.

## Conclusiones

Los resultados obtenidos en este estudio demuestran que es posible reducir significativamente la cantidad de metales preciosos utilizados en electrolizadores PEM sin comprometer su rendimiento. El cátodo basado en nanopartículas de platino soportadas en grafeno logró igualar el desempeño de materiales comerciales utilizando hasta seis veces menos platino, mientras que los electrodos de SnO<sub>2</sub> dopados con Ru alcanzaron una actividad comparable a la del IrO<sub>2</sub> comercial. Estos avances suponen un paso importante hacia la viabilidad técnica y económica de tecnologías de electrólisis del agua.

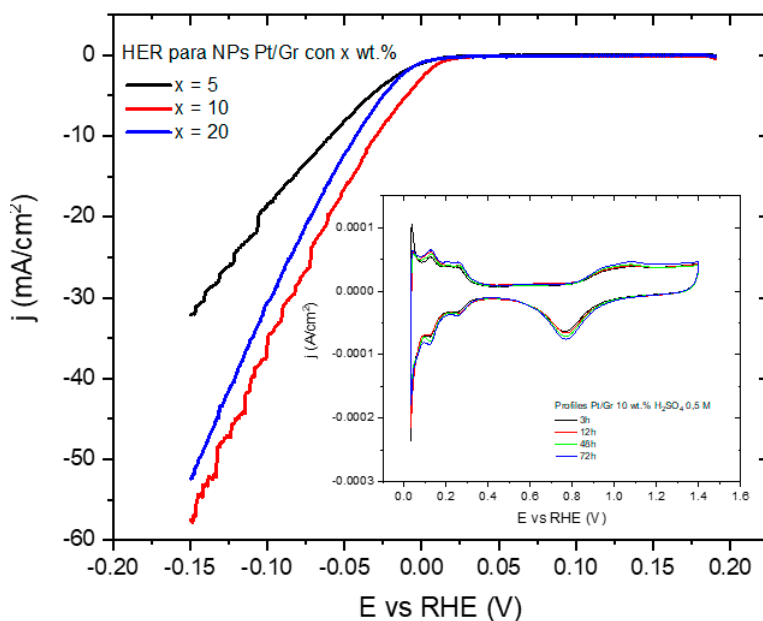


Figura 1. Caracterización electroquímica de los electrodos de Pt/Gr. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$

## Referencias

- [1] K. Parvez, Z.-S. Wu, R. Li, X. Liu, R. Graf, X. Feng, K. Müllen, Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014; 136:6083–6091.
- [2] C.D. Jaimes-Paez, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, Few layers graphene-based electrocatalysts for ORR synthesized by electrochemical exfoliation methods, *Energy*, 2023; 278:127888.
- [3] N. Mamaca, E. Mayousse, S. Arrii-Clacens, T.W. Napporn, K. Servat, N. Guillet, K.B. Kokoh, Electrochemical activity of ruthenium and iridium-based catalysts for oxygen evolution reaction, *Appl. Catal. B Environ.*, 2012; 111–112:376–380.
- [4] R. Berenguer, C. Quijada, E. Morallón, Electrochemical characterization of SnO<sub>2</sub> electrodes doped with Ru and Pt, *Electrochim. Acta*, 2009; 54:5230–5238.
- [5] M. Chatenet, J. Benziger, M. Inaba, S. Kjelstrup, T. Zawodzinski, R. Raccichini, Good practice guide for papers on fuel cells and electrolysis cells for the *Journal of Power Sources*, *J. Power Sources*, 2020; 451:227635.



# Desarrollo y evaluación del proceso de metanación asistida con adsorción de H<sub>2</sub>O a escala TRL-3: estrategias de control térmico

L. Gómez, I. Martínez, R. Murillo

Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), C/Miguel Luesma Castán, 4, 50018, Zaragoza

lgomez@icb.csic.es

Palabras clave: metanación, zeolita, catalizador, adsorción de H<sub>2</sub>O.

## Introducción

La creciente preocupación por el cambio climático y la seguridad energética ha impulsado el desarrollo de tecnologías sostenibles orientadas a la descarbonización del sistema energético. Una de las estrategias más prometedoras es la valorización de CO<sub>2</sub> mediante su conversión en combustibles sintéticos, lo que permitiría reducir las emisiones y, al mismo tiempo, facilitar el almacenamiento de energía renovable. En particular, la producción de gas natural sintético (GNS) a partir de CO<sub>2</sub> e hidrógeno renovable se presenta como una alternativa viable al gas natural de origen fósil, con potencial para integrarse directamente en la infraestructura existente. En este contexto, el proceso de metanación asistida con adsorción de agua ("Sorption Enhanced Methanation-SEM") permite desplazar el equilibrio hacia la formación de CH<sub>4</sub> mediante la adsorción in-situ del vapor de agua generado durante la reacción de metanación ( $\text{CO}_2 + 4 \cdot \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), utilizando materiales adsorbentes como zeolitas [1]. Esta estrategia permite alcanzar mayores conversiones y purezas de CH<sub>4</sub> bajo condiciones más suaves de presión y temperatura. Además, la regeneración cíclica del adsorbente mediante cambios de presión y/o temperatura posibilita una operación continua [2], lo que simplifica el esquema de proceso, reduce el número de etapas necesarias y mejora la eficiencia global del sistema. Estas ventajas hacen del SEM una alternativa tecnológica atractiva para la producción descentralizada de GNS, especialmente en combinación con fuentes intermitentes de energía renovable. Por ello, el objetivo de este trabajo es estudiar y monitorizar parámetros clave del proceso SEM, evaluando distintas estrategias de control térmico y operando bajo condiciones más representativas del entorno real, maximizando la sinergia entre el catalizador y el adsorbente para favorecer la producción sostenida de metano de alta pureza.

## Experimental

En primer lugar, se llevó a cabo una investigación básica en un microreactor de lecho fijo a escala laboratorio, acoplado a un espectrómetro de masas [3]. En esta instalación se estudiaron distintos catalizadores comerciales bajo condiciones de metanación convencional de CO<sub>2</sub>. A partir de los resultados obtenidos, se evaluó el proceso SEM en un reactor de lecho fijo a escala TRL-3, combinando el catalizador más prometedor (Ni) junto con la zeolita 4A y optimizando diversas variables del proceso. A esta escala fue posible operar a presión y monitorizar los cambios de temperatura a lo largo del lecho, gracias a la presencia de 15 termopares distribuidos a lo largo del mismo.

## Resultados y discusión

En este trabajo, primeramente, se analizó el efecto de la presión de operación, la cual tiene un impacto significativo en la pureza del CH<sub>4</sub> y en la duración del periodo de máxima pureza (pre-breakthrough). Operando a 9.5 bar, una temperatura inicial del lecho de 220 °C, una relación Z4A/Ni de 4/1, mezclas H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> en proporciones estequiométricas como gas de alimentación, y una velocidad espacial de 0.75 kgCO<sub>2</sub>/h·kgcat, se alcanzó una pureza de CH<sub>4</sub> del 99.9 %vol. y una duración del pre-breakthrough de 42 min, superando los valores obtenidos a 1 y 5 bar. En lo que respecta a la adición de CH<sub>4</sub> en el gas de alimentación, se observó que al añadir CH<sub>4</sub> se reducía significativamente tanto la cantidad de H<sub>2</sub>O adsorbida en la zeolita como la duración del pre-breakthrough, que se acortó desde 42 min (sin CH<sub>4</sub>) a solo 15 min con 115 IN/h de CH<sub>4</sub>, debido al efecto de la dilución. Por otro lado, al aumentar la cantidad zeolita (proporción Z4A/Ni de 4.5/1) operando a 9.5 bar, 0.65 kgCO<sub>2</sub>/h·kgcat y mezclas estequiométricas H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, se incrementó la duración de esta etapa hasta 63 min. En la Figura 1 se muestra un perfil típico de la composición del gas obtenida bajo las condiciones de operación anteriormente descritas: mientras la zeolita está adsorbiendo H<sub>2</sub>O, se alcanza una pureza de CH<sub>4</sub> del 100 %vol. (fase pre-breakthrough) y, una vez que está saturada, esta pureza disminuye iniciándose una etapa de metanación convencional (fase post-breakthrough).

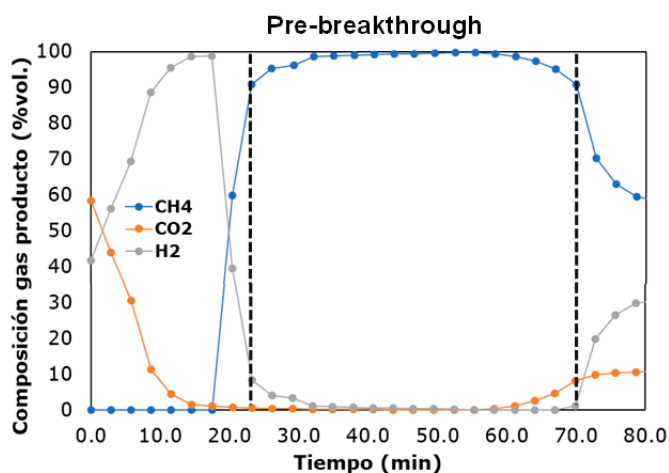


Figura 1. Composición del gas a la salida del reactor para una relación zeolita/catalizador de 4.5/1.

Tabla 1. Resultados obtenidos para la metanación en 2 etapas: (R1: convencional, R2: SEM)

Reactor 1		Reactor 2	
$X_{CO_2}$ (%)	$X_{CO_2}$ (%)	Pre-break (min)	
50	95.8	41	
72	96.5	60	

\* $X_{CO_2}$  del 50% en R1: 0.4  $kg_{CO_2}/h \cdot kg_{cat}$  en R2

\* $X_{CO_2}$  del 72% en R1: 0.2  $kg_{CO_2}/h \cdot kg_{cat}$  en R2

### Conclusiones

Los resultados obtenidos validan el proceso SEM como una estrategia eficaz para la intensificación de la metanación, permitiendo generar corrientes de CH<sub>4</sub> de alta pureza en un único reactor. Además, abren la puerta a su integración en sistemas híbridos de metanación multietapa.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto PID2021-123878OBI00 con fondos de MCIN/AEI/10.13039/501100011033/ y FEDER Una manera de hacer Europa, y por el proyecto INV01B2 de la Diputación General de Aragón (DGA).

### Referencias

- [1] Gómez L, Martínez I, Grasa G, Murillo R. Chem. Eng. J. 2024, 421: 44-54.
- [2] Gómez L, Martínez I, Grasa G, Murillo R. Energy Fuels Journal, 2024, 38: 17834-1784.
- [3] Gómez L, Martínez I, Navarro M.V, García T, Murillo R. Chem. Eng. J. 2022; 440:842-855.



# Efecto de las condiciones de pirólisis en la producción de hidrógeno mediante reformado en fase acuosa de fracciones hidrosolubles de bioaceite

J. Justicia<sup>1,2</sup>, F. Heras<sup>1,3</sup>, I. Moreno<sup>4</sup>, J.A. Baeza<sup>1,3</sup>, L. Calvo<sup>1,3</sup>, J. Feroso<sup>4</sup>, M.A. Gilarranz<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid. Ciudad Universitaria de Cantoblanco. 28049, Madrid.

<sup>2</sup> Instituto de Ciencia y Tecnología Del Carbono, INCAR (CSIC). Francisco Pintado Fe, 26. 33011, Oviedo.

<sup>3</sup> Institute for Advanced Research in Chemistry (IAdChem). Ciudad Universitaria de Cantoblanco. 28049, Madrid.

<sup>4</sup> Unidad de Procesos Termoquímicos, Instituto IMDEA Energía. 28935, Móstoles.

<sup>5</sup> Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, ESCET. Universidad Rey Juan Carlos. 28933, Móstoles.

fran.heras@uam.es

Palabras clave: reformado en fase acuosa, biomasa lignocelulósica, catalizador Pt/C, hidrógeno renovable.

## Introducción

Las fracciones acuosas de bio-aceites (FAB) de pirólisis de biomásas han demostrado gran potencial para su valorización a H<sub>2</sub> mediante reformado en fase acuosa (*Aqueous Phase Reforming*, APR) [1,2]. Es un proceso termoquímico catalítico en el que la materia orgánica reacciona en el medio acuoso líquido en el que se encuentra disuelta, a temperaturas entre 200 y 270 °C y presiones entre 15 y 50 bar, generando una corriente gaseosa compuesta principalmente por H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Dado que el rendimiento del proceso depende drásticamente de la composición de la materia orgánica alimentada, el objetivo de este trabajo es determinar las condiciones de pirólisis a las que se obtienen FAB con una composición más favorable para su valorización a H<sub>2</sub> mediante APR [3].

## Experimental

Se emplearon FAB reales (AR1, AR2 y AR3), obtenidas mediante pirólisis catalítica de astillas de roble a diferente temperatura en la etapa catalítica (450 y 550 °C) y relación catalizador/biomasa (0,15 y 0,30). Las muestras fueron diluidas al 1%w de materia orgánica y sometidas a APR a 220°C durante 4h, utilizando catalizadores de Pt soportado en negro de humo ENSACO250G y con diferentes concentraciones de metal (3 y 5 %w). Las FAB alimentadas y el efluente líquido de APR fueron caracterizados mediante GC-MS (Agilent 8860 GC-5977B GC/MSD), mientras que el producto gaseoso se analizó por GC/FID/TCD (Agilent 7820A).

## Resultados y discusión

La concentración de fase activa en el catalizador no mostró una influencia importante, salvo un ligero aumento de la concentración de H<sub>2</sub> en el gas de APR (Fig. 1d). Los mejores resultados se lograron para la muestra obtenida a las condiciones de pirólisis más severas (AR3), alcanzando una conversión total de C orgánico y de C a gas (CCgas) de 67 y 40 %, respectivamente, usando el catalizador con 3%w Pt (Fig. 1b). También fue la FAB que aportó mayor producción de H<sub>2</sub> (23 mmol/gTOCo, Fig. 1c), junto con un gas de concentración similar al obtenido con la muestra AR2 (46%, Fig. 1d). Atendiendo a las composiciones de las diferentes FAB (Fig. 1a), los mejores resultados de producción de H<sub>2</sub> obtenidos con la muestra AR3 se asocian a un mayor contenido en azúcares, principalmente levoglucosano, y al menor contenido en ácidos orgánicos y cetonas.

## Conclusiones

Las condiciones de pirólisis más severas produjeron las FAB con mayor potencial de valorización por APR, compuestas mayoritariamente por azúcares (especialmente, levoglucosano) y con baja proporción de ácidos y cetonas, siendo la acetona y el ácido acético los compuestos más refractarios.

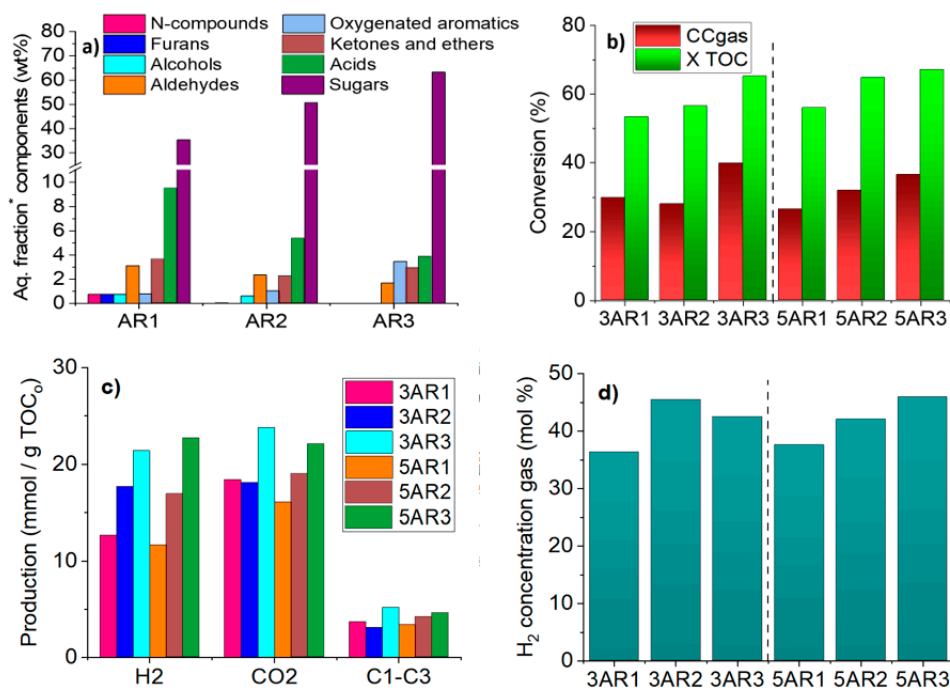


Figura 1. Composición de las FAB estudiadas (a) y resultados de APR (b, c y d) para las tres FAB usando catalizadores con 3 y 5 %w de Pt.

## Agradecimientos

A la Comunidad de Madrid (2018-T1/AMB-10023, 2022-5A/AMB-24222 y P2018/EMT-4344), Ministerios de Ciencia e Innovación (TED2021-130054B-I00 y PID2019-108445RB-I00) y Unión Europea (FP7/604307), por la financiación recibida.

## Referencias

- [1] Justicia J, Baeza JA, Calvo L, Heras F, Gilarranz MA. Valorization to hydrogen of bio-oil aqueous fractions from lignocellulosic biomass pyrolysis by aqueous phase reforming over Pt/C catalyst. *Chem. Eng. J.* 2023; 477:146860.
- [2] Justicia J, Baeza JA, de Oliveira AS, Calvo L, Heras F, Gilarranz MA. Aqueous- phase reforming of water-soluble compounds from pyrolysis bio-oils. *Renew. Energy* 2022; 199:895–907.
- [3] Justicia J, Heras F, Moreno I, Baeza JA, Calvo L, Feroso J, Gilarranz MA. Understanding the relationship between catalytic pyrolysis conditions and hydrogen production by aqueous phase reforming of the water-soluble fractions of bio-oils. *Energy Convers. Manage.* 2024; 320:118999.



# Equilibrio entre la calidad y el rendimiento de biocombustible y biocarbón en la pirólisis de lodos industriales de macroalgas: perspectivas futuras con un enfoque de economía circular

E. Ciurcina, R. Pardo, L. Taboada-Ruiz, J. Holgado, P. Álvarez Rodríguez, M. Díaz-Somoano, B. Ruiz

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR), CSIC. C/ Francisco Pintado Fe 26, 33011, Oviedo, España.

eleonora.c@incar.csic.es

Palabras clave: lodos industriales de macroalgas, pirólisis convencional, biocombustible, economía circular.

## Introducción

La acumulación de residuos sólidos resultante del procesamiento industrial de macroalgas constituye un importante desafío medioambiental y sanitario. Su descomposición puede provocar desequilibrios ecológicos, emisiones de gases de efecto invernadero, contaminación del agua y del suelo, así como la liberación de compuestos tóxicos que afectan a la salud pública. Dado el aumento global de la producción mundial de macroalgas destinada a los sectores alimentario y farmacéutico, es crucial implementar estrategias sostenibles para su gestión [1]. Una solución potencial reside en la valorización del residuo mediante procesos que permitan obtener productos energéticos útiles, como bio-aceite y gas, fomentando así la economía circular [2]. El objetivo de este estudio fue evaluar la viabilidad del uso de lodos industriales de macroalgas como recurso para la producción de bioenergía y bioproductos mediante el proceso de pirólisis.

## Experimental

La muestra de lodo se obtuvo de la planta de tratamiento de aguas residuales de una empresa situada en el norte de España y reconocida como la mayor productora de agar-agar en Europa [3].

Dado el origen industrial de este residuo, la muestra de lodo fue recolectada, posteriormente se sometió a un proceso de secado y fue preparada hasta alcanzar un tamaño de partícula adecuado para su caracterización y pirólisis.

La muestra industrial de lodos se caracterizó químicamente y la pirólisis convencional (PC) se llevó a cabo en un horno eléctrico, cilíndrico y horizontal de diseño original. La muestra se introdujo en el horno a temperatura ambiente y se hizo pasar un flujo de 100 ml/min de gas nitrógeno. El protocolo de calentamiento del horno se fijó a una velocidad de calentamiento de 25°C/min, con temperaturas finales de pirólisis que oscilaban entre 450 y 750°C y tiempos de permanencia de 1 hora a la temperatura de pirólisis deseada. Una vez concluido el proceso térmico, se recogieron, cuantificaron y analizaron tres fracciones distintas: bio-aceite (*bio-oil*), bio-carbón (*bio-char*) y gas.

## Resultados y discusión

El análisis inmediato y elemental de la muestra de lodo mostró un alto contenido en cenizas (41,07%) y una cantidad significativa de materia volátil (51,25%). Asimismo, se ha determinado que el contenido de carbono es del 28,58%, y que el contenido de nitrógeno es de 5,47% [4]. Los lodos presentan una elevada concentración de elementos químicos, entre ellos calcio (Ca), silicio (Si), magnesio (Mg), fósforo (P), sodio (Na), potasio (K) y hierro (Fe). La concentración más elevada corresponde a Si, debido a la abundancia de arena asociada a las macroalgas, que posteriormente se vierte a la depuradora.

El rendimiento de los productos de pirólisis depende de las condiciones experimentales del proceso (Figura 1). El rendimiento de bio-aceite, bio-carbón y gas varía significativamente cuando el lodo de macroalgas es sometido a PC a temperaturas que oscilan entre 450 y 750°C. El rendimiento del bio-carbón es máximo en condiciones de baja temperatura (450 °C), mientras que las temperaturas más elevadas favorecen la producción de gas. En el contexto del bio-aceite, el rendimiento máximo (30%) se alcanza tanto a 500 como a 750 °C, lo que indica que, desde el punto de vista de la eficiencia energética, es más ventajoso operar a la temperatura más baja para maximizar el ahorro.

## Conclusiones

El proyecto europeo Flexby tiene como objetivo el desarrollo de biocombustibles para el sector del transporte pesado mediante procesos de pirólisis a partir de residuos de biomasa, incluyendo diversos lodos de depuradora biogénicos industriales. Se evaluó el efecto de la temperatura en el proceso de pirólisis convencional como una variable crítica en la optimización de los rendimientos de bio-carbón, bio-aceite y gas. Los resultados indican que a temperaturas más bajas se favorece la producción de bio-aceite. Asimismo, se constató que todos los procesos producen un alto nivel de bio-carbón, obteniéndose el máximo rendimiento (47%) a la temperatura más baja (450°C) considerada en este estudio.

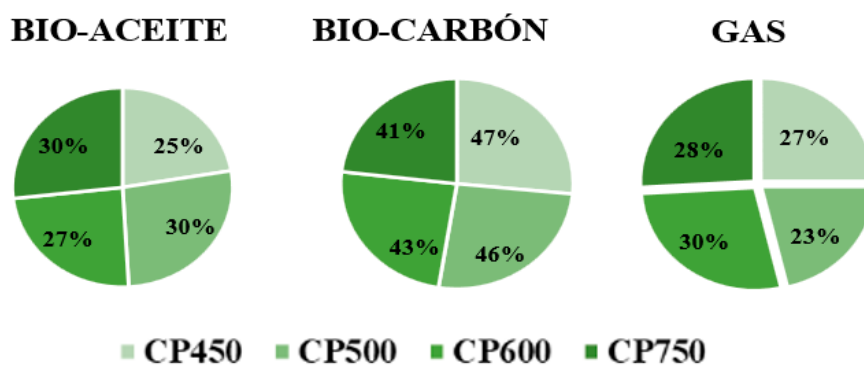


Figura 1. Rendimiento de las fracciones de pirólisis a diferentes temperaturas.

### Agradecimientos

El trabajo descrito en esta publicación fue subvencionado por el programa marco Horizonte Europa (HORIZON) a través del Acuerdo de Subvención Número 101144144. Los autores agradecen a la industria del Agar-Agar por proporcionar los lodos de macroalgas utilizados en este trabajo.



Financiado por la Unión Europea. No obstante, los puntos de vista y opiniones expresados son únicamente los de los autores y no reflejan necesariamente los de la Unión Europea ni los de CINEA. Ni la UE ni la autoridad otorgante pueden ser considerados responsables de los mismos.

### Referencias

- <sup>[1]</sup> S. Pardilhó, R. Boaventura, M. Almeida, J.M. Dias, Marine macroalgae waste: A potential feedstock for biogas production, *J. Environ. Manage.* 2022; 304:114309.
- <sup>[2]</sup> T.M. Anacleto, N.B. Soares, D.-C.C. de Lelis, V.P. de Oliveira, A. Enrich-Prast, Opportunities for biogas production from algal biomass, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 2025; 19:163–173.
- <sup>[3]</sup> N. Ferrera-Lorenzo, E. Fuente, I. Suárez-Ruiz, R.R. Gil, B. Ruiz, Pyrolysis characteristics of a macroalgae solid waste generated by the industrial production of Agar–Agar, *J. ANAL. APPL. PYROL.* 2014; 105: 209–21.
- <sup>[4]</sup> B. Ruiz Bobes, 'D2.1 Physicochemical sheet for the biomass feedstock', Oct. 2024, Accessed: Jul. 01, 2025. [Online]. Available: <https://zenodo.org/records/14163752>



# Diseño y caracterización de materiales bifuncionales para la producción de hidrógeno en sistemas SE-CLR

J. González-Torrijo, M. de las Obras Loscetales, T. Mendiara, A. Abad

Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) Miguel de Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, España

jgonzalez@icb.csic.es

Palabras clave: hidrógeno, chemical looping, reformado mejorado, captura CO<sub>2</sub>.

## Introducción

El sistema SE-CLR (Sorption Enhanced Chemical Looping Reforming) es la combinación de los procesos de reformado mejorado por absorción (SER) y Chemical Looping (CL) en un único proceso que permite la producción de hidrógeno con captura inherente de CO<sub>2</sub> de forma autotérmica a partir de diferentes biocombustibles. Este proceso consta de tres reactores entre los que circula un material bifuncional que actúe como transportador de oxígeno y de CO<sub>2</sub>. Dicho material bifuncional debe ser capaz de participar en las tres etapas principales del proceso: (1) catalizar el reformado del combustible; (2) capturar en forma de carbonato el CO<sub>2</sub> generado durante el reformado; y (3) aportar el calor necesario para la descomposición del carbonato formado. Para esto último, el material bifuncional deberá ser capaz de transportar oxígeno desde el aire hasta el reactor de reformado del combustible donde se llevará a cabo también una combustión parcial del mismo.

Este trabajo se centra en el diseño y la caracterización de materiales bifuncionales para el proceso SE-CLR, explorando distintas composiciones y métodos de preparación con el objetivo de desarrollar un material que sea adecuado para el proceso, presentando una elevada resistencia y estabilidad a lo largo del tiempo.

## Experimental

Con el objetivo de encontrar un material apto para el sistema SE-CLR se llevó a cabo la preparación de materiales mediante dos técnicas diferentes: mezcla física (MF) e impregnación húmeda (IH). En ambos casos, se utilizó NiO como transportador de oxígeno (TO) y CaO como transportador de CO<sub>2</sub> (TCO<sub>2</sub>). La impregnación se ha realizado sobre polvo fino de un tamaño entre 3 y 5 μm para γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> y sobre partículas de tamaño entre 100 y 300 μm para α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por otro lado, para las mezclas físicas se han empleado como soportes: TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> y γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Una vez preparados estos materiales, se peletizaron a alta presión y se sometieron a un proceso de calcinación en aire. Finalmente, se molieron y tamizaron para obtener un tamaño de partícula apropiado para el proceso, entre 100 y 300 μm.

Para evaluar todos estos materiales bifuncionales se llevaron a cabo ensayos en termobalanza bajo diferentes atmósferas y temperaturas, lo que permitió determinar la capacidad de los materiales.

Los experimentos en termobalanza (Figura 1) se realizaron a 850 °C siguiendo el siguiente orden:

1. Reducción: 15% H<sub>2</sub> + 85% N<sub>2</sub>;
2. Carbonatación + reducción: 85% CO<sub>2</sub> + 15% H<sub>2</sub>;
3. Calcinación: 100% N<sub>2</sub>;
4. Oxidación: 100% aire.

Estas condiciones se estimaron adecuadas para realizar una comparación y selección de los materiales más prometedores. Posteriormente, se realizan ensayos de reducción a una temperatura más baja (650-700°C), adecuada para la etapa de reformado mejorado. También se examinó la resistencia a la rotura de los materiales, con el fin de obtener un material con suficiente resistencia mecánica para el proceso SE-CLR.

## Resultados y discusión

De todas las muestras realizadas se escogieron las 5 que se muestran en la Tabla 1. Tabla 1 ya que eran las que presentaban unos resultados más prometedores. En todos los casos, las muestras mostraban una capacidad de transporte suficiente para poder llevar a cabo el proceso, el cual debía ser superior al 20% para el TO y al 6% para el TCO<sub>2</sub> [1]. Además, todos los materiales presentan una resistencia a la rotura superior a 1 N, lo cual se considera necesario para que sea apto en su uso en lechos fluidizados.

## Conclusiones

Se han desarrollado 5 materiales bifuncionales con muy buenas propiedades en términos de capacidad de transporte y resistencia a la rotura para el proceso SE-CLR. De estos materiales, 4 se han preparado por mezcla física y 1 por el método de impregnación húmeda. El material que presenta mejores propiedades o seleccionado para continuar con el estudio es Ni/Ca/Ce 30/50/20.

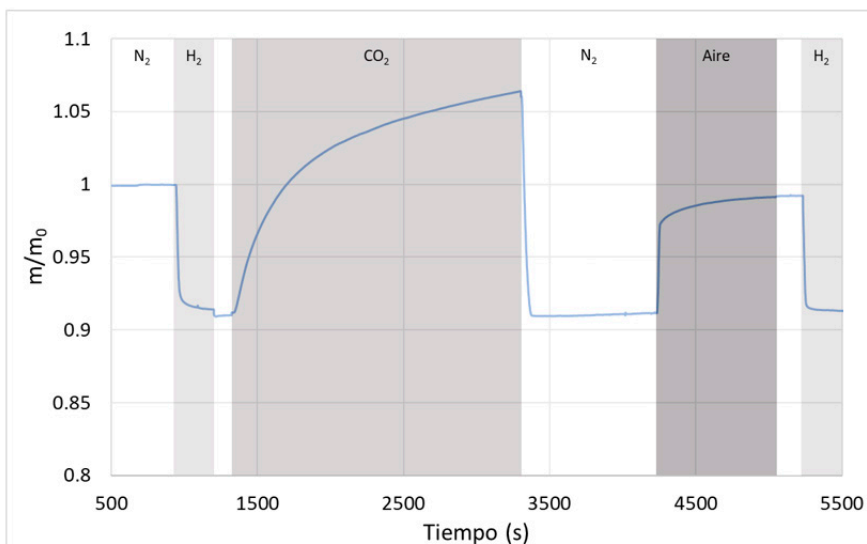


Figura 1. Ensayo de termobalanza.

Tabla 1. Materiales con mejores capacidades

Muestra	Preparación	Calcinación	Dureza (N)	Capacidad (%)	
				TO	TCO <sub>2</sub>
Ni/Ca	MF 50/50	1200°C; 4h	1.72	44	20
Ni/Ca/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MF 25/55/20	1200°C; 4h	2.25	24	11
Ni/Ca/Ce	MF 30/50/20	1200°C; 4h	3.46	32	13
Ni/Ca/Ti	MF 30/50/20	1100°C; 4h	2.13	31	11
SiO <sub>2</sub> 4Imp	IH: 3 Ca + 1 Ni	1200°C; 4h	1.92	23	13

## Referencias

[1] de las Obras Loscertales M., Mendiara T., Abad A., Gayan P., International Journal of Hydrogen Energy 142, 2025; 674-684.



# Integración de reactores catalíticos en gasificación SEG para la producción de hidrógeno de alta pureza a partir de biomasa residual

Luis La Calle, Isabel Martínez, María S. Callén, Jose M. López, Ramón Murillo

Grupo de Investigaciones Medioambientales, Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC)

luislcc@icb.csic.es

*Palabras clave:* gasificación SEG, producción de hidrógeno, reacción de desplazamiento de gas-agua (WGS), reformado catalítico de alquitranes.

## Introducción

La necesidad de mitigar el cambio climático exige una reducción drástica de las emisiones de gases de efecto invernadero, impulsando el desarrollo de tecnologías energéticas sostenibles. En este contexto, el hidrógeno renovable se posiciona como un vector energético clave en la transición hacia una economía baja en carbono, siempre que su producción se base en fuentes con baja huella de carbono. La gasificación asistida con CaO (Sorption-Enhanced Gasification, SEG) de biomasa residual se presenta como una tecnología prometedora para la producción de hidrógeno, al permitir la captura in situ de CO<sub>2</sub> y el desplazamiento de las reacciones hacia una mayor generación de H<sub>2</sub>. [1]

Este trabajo tiene como objetivo demostrar, a escala de planta piloto (TRL 5), la viabilidad de integrar un sistema completo de reactores catalíticos para el acondicionamiento del gas de síntesis generado en un proceso de gasificación SEG. Esta integración permite obtener un gas rico en hidrógeno, limpio y apto para aplicaciones energéticas avanzadas.

## Experimental

Los ensayos se realizaron en una planta piloto de gasificación con una potencia térmica nominal de 30 kWth, ubicada en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC). El sistema está basado en un reactor de lecho fluidizado burbujeante con una altura total de 3 m de altura. La sección inferior del reactor, de 0,15 m de diámetro interno, contiene el lecho activo y la placa distribuidora de gases, mientras que el freeboard superior presenta un ensanchamiento a 0,20 m para reducir la velocidad del gas y minimizar el arrastre de partículas. [2] Posteriormente, el gas generado se dirige a un sistema de limpieza formado por 4 reactores de lecho fijo de 1 metro de altura y 54 mm de diámetro. En el primer reactor se produce la eliminación de compuestos clorados usando un adsorbente comercial tipo Actisorb®; en el segundo reactor se retienen compuestos de azufre con un adsorbente comercial de ZnO; en el tercer reactor tiene lugar el reformado de los alquitranes con un catalizador comercial de Ni; en el cuarto reactor tiene lugar la reacción Water-Gas Shift para la conversión del CO en H<sub>2</sub> usando un catalizador comercial de Cu.

La composición del gas se analiza en continuo mediante analizadores Calomat 6 (H<sub>2</sub>) y Ultramat 23 (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>). Además, se toman muestras puntuales para análisis por cromatografía de gases (Bruker 450 y Perkin Elmer Clarus 590), identificando hidrocarburos ligeros y compuestos sulfurados mediante detectores TCD, FID y FPD. Para los alquitranes, se usó un sistema con borboteadores con isopropanol a diferentes temperaturas. Los líquidos obtenidos se analizaron mediante GC-MS (Perkin Elmer Clarus 690-SQ8), y el tar gravimétrico, utilizando un rotavapor para su concentración.

## Resultados y discusión

Se llevaron a cabo ensayos variando la temperatura del gasificador (650–725 °C), variando la relación vapor/biomasa (S/C entre 1 y 2), y variando la relación sorbente/biomasa (S/B entre 1 y 3). En cada ensayo, tras la estabilización de condiciones en el gasificador, se condujo el gas a través del sistema de reactores catalíticos descrito.

En la Figura 1 se muestra la evolución de la composición del gas tras el gasificador (bypass), tras el reactor de reformado de alquitranes (Tar), y tras el reactor de Water-Gas Shift (WGS). Se observa que el contenido en H<sub>2</sub> aumenta de forma progresiva, alcanzando un máximo de 76 vol.% en base seca tras el reactor WGS. El contenido en CO muestra un pico tras el reformado de alquitranes (por generación a partir de hidrocarburos), pero se reduce drásticamente tras la etapa WGS. La concentración de alquitrán recogido durante los muestreos se redujo desde 13,3 g/Nm<sup>3</sup> hasta 0,02 g/Nm<sup>3</sup> tras el reformado, logrando una eficiencia de eliminación >99%.

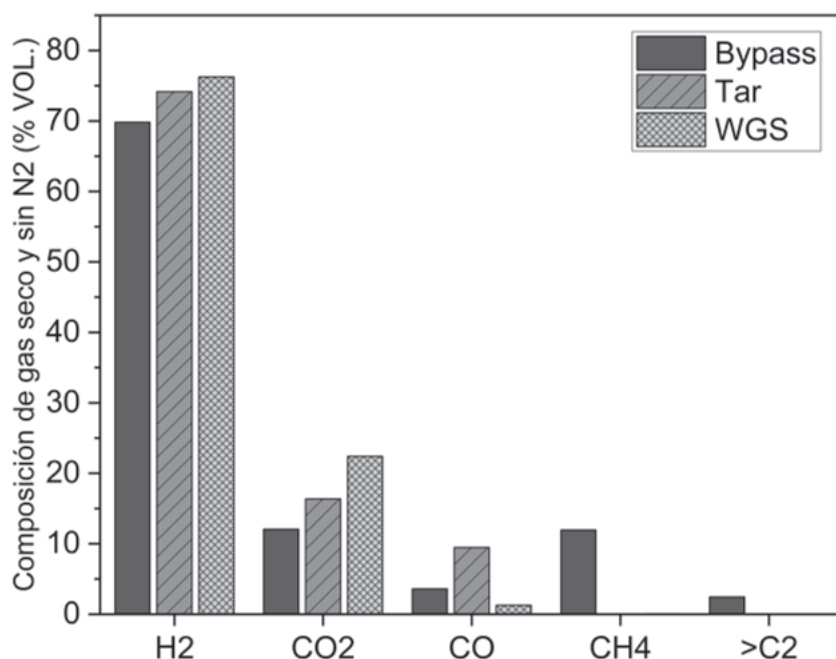


Figura 1. Evolución de la composición del gas de síntesis seco a lo largo del sistema de limpieza catalítica (condiciones:  $T = 685\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $S/C = 1,5$ ,  $SB = 2$ ).

### Conclusiones

Los ensayos realizados han permitido evaluar el efecto de parámetros clave del proceso (temperatura, S/C y S/B) y validar la eficacia de un sistema de limpieza secuencial basada en reactores de lecho fijo, consiguiendo, bajo condiciones óptimas, un contenido final de hidrógeno superior al 80 %vol. (base seca, libre de  $\text{N}_2$ ). Estos resultados confirman el potencial de esta tecnología como plataforma escalable para la producción de hidrógeno renovable en el contexto de una economía baja en carbono.

### Agradecimientos

Este trabajo ha recibido financiación del proyecto TED2021-131768B-I00, financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea "NextGenerationEU/PRTR".

### Referencias

- [1] G. Dziva, J. Weitzel, P. Cui, M. Yew, G. Ding, L. Zeng, S. Li, Low-carbon, hydrogen-rich syngas from sorption-enhanced gasification: A review, *Carbon Capture Science and Technology* 14 (2025).100372. <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2025>
- [2] I. Martínez, G. Grasa, M.S. Callén, J.M. López, R. Murillo, Optimised production of tailored syngas from municipal solid waste (MSW) by sorption-enhanced gasification, *Chemical Engineering Journal* 401 (2020).126067. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020>



# Aplicación de procesos de adsorción para la recuperación y purificación de hidrógeno en acerías

G. Tomillo<sup>1</sup>, M. Cano<sup>2</sup>, C. Lausín<sup>2</sup>, C. Pevida<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono INCAR-CSIC, Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo (España)

<sup>2</sup> Area of Green Energies and CO<sub>2</sub>, ArcelorMittal Global R&D, 33400 Avilés (España)

gonzalo.tomillo@incar.csic.es

Palabras clave: hidrógeno, purificación, carbón activado, PSA.

## Introducción

En el contexto europeo actual, marcado por objetivos de neutralidad climática, la industria siderúrgica, la cual es responsable del 7% de las emisiones de gases de efecto invernadero, se enfrenta al reto urgente de la descarbonización (1). Debido a que es uno de los sectores más intensivos en términos de energía y carbono, su transformación es clave para cumplir con los compromisos del Pacto Verde Europeo. En este escenario, el hidrógeno se posiciona como vector energético fundamental, tanto como sustituto de combustibles fósiles como por su potencial recuperación de las propias corrientes del proceso (2).

Este trabajo se centra en la purificación y recuperación del hidrógeno presente en los gases del proceso siderúrgico mediante la tecnología de adsorción por oscilación de presión (*Pressure Swing Adsorption*, PSA), empleando carbón activado como material adsorbente. Para ello, se está desarrollando un estudio basado en la combinación de experimentación a escala de laboratorio y simulaciones del proceso.

## Experimental

Una vez seleccionados los carbones activados con propiedades texturales óptimas para la purificación de hidrógeno, se procedió a evaluar su desempeño mediante la determinación de las capacidades de adsorción individuales de cada componente presente en una corriente gaseosa simulada representativa de los hornos de coquización, compuesta por 57% H<sub>2</sub>, 23% CH<sub>4</sub>, 9% N<sub>2</sub>, 6% CO y 3% CO<sub>2</sub> (en moles).

Los ensayos se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo, operado bajo condiciones controladas de presión y temperatura. Se realizaron experimentos cíclicos de adsorción-desorción a distintas presiones (3-10 bar). Para asegurar la reproducibilidad de los resultados, durante cada experimento se realizaron un total de 10 ciclos, cada uno constituido por cuatro etapas secuenciales: presurización, adsorción, despresurización y purga. Las dos últimas etapas se efectuaron a 180°C, en lugar de 30°C, a fin de garantizar la regeneración completa del material adsorbente entre ciclos.

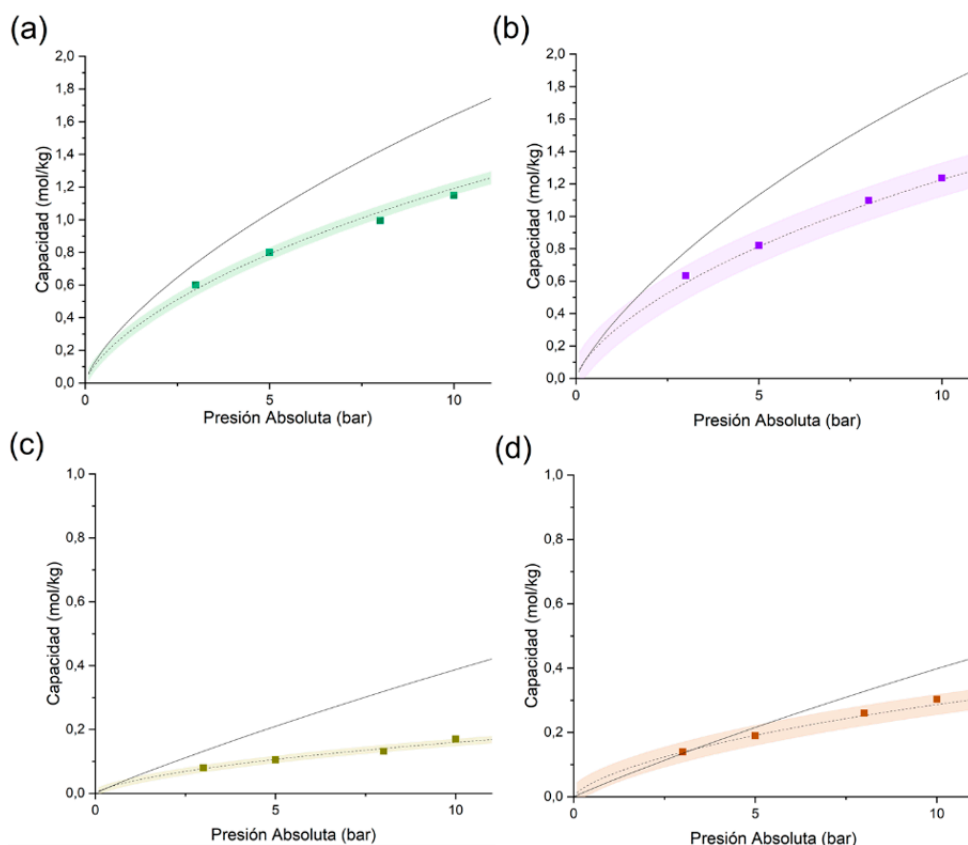
Mediante controladores de flujo másico (Bronkhorst) se alimentó la mezcla gaseosa representativa con un flujo total de 50 mL/min. La composición de los gases a la salida del reactor fue analizada mediante cromatografía de gases (Micro-GC, detector TCD).

## Resultados y discusión

A partir de los resultados experimentales se calcularon las capacidades de adsorción de los distintos componentes gaseosos y se compararon con las teóricas para mezclas multicomponente determinadas aplicando *Ideal Adsorbed Solution Theory* (IAST). Para ello se utilizaron los parámetros calculados mediante el ajuste del modelo de Sips a las isotermas de adsorción a presión determinadas previamente para cada componente en la mezcla gaseosa. Se trata de un enfoque ampliamente empleado en la literatura para describir procesos de adsorción multicomponente (3). La comparación de los resultados teóricos (IAST) con los datos experimentales (isotermas monocomponente y adsorción en lecho fijo) se representan en la Figura 1. La predicción de IAST presentó un mejor ajuste a los resultados experimentales para el CO<sub>2</sub>, componente minoritario en la mezcla gas, pero con la mayor afinidad adsorbato-adsorbente, de acuerdo con el marco termodinámico en el que se desarrolla este modelo de adsorción multicomponente. De ahí que la tendencia en el ajuste sea: CO<sub>2</sub>>CH<sub>4</sub>>CO>N<sub>2</sub>. En consecuencia, el comportamiento de los componentes con mayor afinidad en sistemas multicomponente tiende a aproximarse al observado en condiciones monocomponente.

## Conclusiones

Se ha demostrado que IAST combinado con el modelo de equilibrio de Sips predice adecuadamente la adsorción a presión de la mezcla de cinco componentes representativa de un gas de acería en un lecho de carbón activado. Esto respalda la aplicabilidad de carbones activados en futuras simulaciones de procesos PSA para purificación de hidrógeno, teniendo en cuenta mezclas de gases que se pueden dar en procesos industriales como el siderúrgico.



**Figura 1.** Capacidades de adsorción monocomponente (línea sólida) y multicomponente (IAST: línea punteada y lecho fijo: puntos) en un carbón activado de una mezcla representativa de gas de acería a diferentes presiones: a)  $\text{CO}_2$ , b)  $\text{CH}_4$ , c)  $\text{N}_2$  y d)  $\text{CO}$ . El área coloreada representa el error absoluto máximo.

### Agradecimientos

Este trabajo ha recibido financiación del Gobierno del Principado de Asturias, Convocatoria de proyectos I+D+i en el ámbito de la Energía y el Hidrógeno Renovable para el periodo 2023-2025, PRTR financiado por la Unión Europea - NextGenerationEU (ref. AYUD/2023/5558).

### Referencias

- [1] Ramírez-Santos AA, Castel C, Favre E. A review of gas separation technologies within emission reduction programs in the iron and steel sector: Current application and development perspectives. 2018 Apr. Sep. Purif. Technol. 2018 Apr 3; 194:425–42.
- [2] Ribeiro Gomes M, Leber T, Tillmann T, Kenn D, Gavagnin D, Tonnesen T, et al. Towards H<sub>2</sub> implementation in the iron and steelmaking industry: State of the art, requirements, and challenges for refractory materials. J. Eur. Ceram. Soc. 2024 Mar;44(3):1307–34.
- [3] Yang J, Lee C. Adsorption dynamics of a layered bed PSA for H<sub>2</sub> recovery from coke oven gas. AIChE Journal. 1998 Jun 16;44(6):1325–34.



# Diseño de materiales porosos sostenibles mediante síntesis Sol-Gel asistida por microondas

E. Martínez-Díaz, A. Arenillas, N. Rey-Raap

*Instituto de Ciencia y Tecnología de Carbono, INCAR-CSIC. Grupo de Investigación de Materiales para la Energía, Medio Ambiente y Catálisis, MATENERCAT. Francisco Pintado Fe, 26. 33011, Oviedo, España.*

*elisa.martinez@incar.csic.es*

*Palabras clave: Sol-gel, microondas, materiales sintéticos, electrocatálisis.*

## Introducción

Los materiales de carbono son ampliamente valorados por sus propiedades excepcionales, que los hacen aptos para diversas aplicaciones. Aunque el uso de residuos de biomasa como materia prima ha sido una vía muy explorada por su bajo coste y disponibilidad, esta estrategia presenta limitaciones importantes, como la variabilidad en la composición y la presencia de impurezas en las materias primas dificultando el control preciso del material final. En este contexto, el desarrollo de materiales de carbono sintéticos a partir de precursores sostenibles se presenta como una alternativa prometedora. Este enfoque permite una mayor reproducibilidad, control sobre la composición química, ausencia de contaminantes y, especialmente, la posibilidad de diseñar de forma controlada la morfología y porosidad de los materiales finales.

Este trabajo se centra en el diseño de nuevos materiales de carbono mediante la metodología sol-gel asistida por microondas, utilizando precursores sostenibles. Esta técnica permite obtener materiales con morfologías bien definidas, de forma rápida, reproducible y escalable. En particular, se evaluó el efecto de distintos grados de dilución de la mezcla precursora sobre la morfología, estructura porosa y rendimiento de los materiales obtenidos, con el fin de ajustar sus características en función de las necesidades de cada aplicación.

## Experimental

Los materiales de carbono se han sintetizado utilizando fluoroglucinol, ácido glioxílico y tritlendiamina (TEDA) como reactivos principales [1] y agua como disolvente. La reacción se ha llevado a cabo a 50°C mediante calentamiento con microondas durante 2 horas y 30 minutos y a presión atmosférica en recipiente abierto. Se sintetizaron tres muestras variando el grado de dilución de la mezcla precursora: PAT-1250 (alta dilución), PAT-120 (dilución intermedia) y PAT-20 (mínima dilución).

Los materiales obtenidos son esferas de naturaleza orgánica, compuestas por C, H, O y N. Además, se observó una marcada diferencia en el rendimiento de las síntesis según la dilución empleada: la muestra PAT-1250 presentó un rendimiento de solo 0.5 g obtenidos, mientras que PAT-120 y PAT-20 alcanzaron 6 g y 30 g, respectivamente.

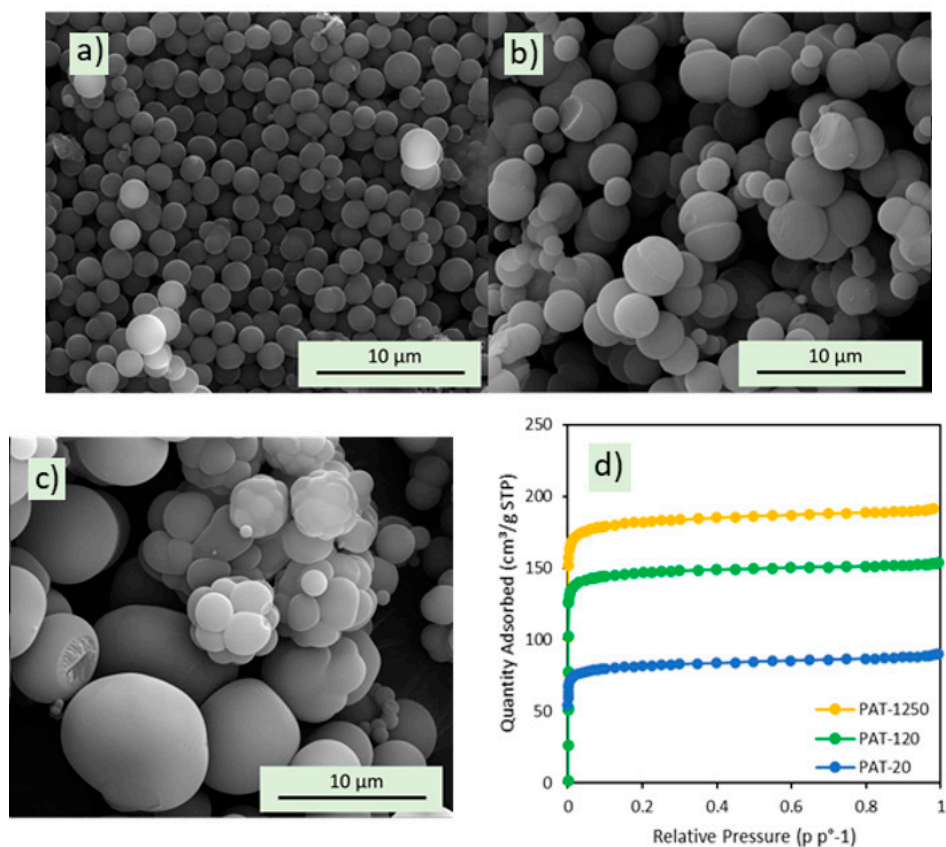
## Resultados y discusión

Como se muestra en la Figura 1 las diferencias en la dilución tuvieron un efecto notable sobre la morfología de las partículas y su área superficial específica, determinada por isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno.

La muestra PAT-1250, correspondiente a la mayor dilución, presentó esferas bien definidas con tamaños entre 1 y 3  $\mu\text{m}$  (Figura 1a), mostrando además una mayor área superficial llegando a los 740  $\text{m}^2/\text{g}$ . Esta morfología uniforme y esférica de pequeño tamaño favoreció el desarrollo de una estructura microporosa accesible.

En la muestra PAT-120, con dilución intermedia, se observaron esferas de hasta 6  $\mu\text{m}$  (Figura 1b) con una menor homogeneidad morfológica, lo que se reflejó en un valor de área superficial de 595  $\text{m}^2/\text{g}$ . Finalmente, la muestra PAT-20, obtenida con la menor cantidad de disolvente, presentó esferas de hasta 8  $\mu\text{m}$  (Figura 1c) con una marcada tendencia a la fusión entre partículas generando estructuras más densas y menos definidas. Este hecho se encuentra asociado a una reducción significativa del área superficial (325  $\text{m}^2/\text{g}$ ), probablemente por una menor accesibilidad de la microporosidad presente.

Estos resultados evidencian que el grado de dilución no solo determina la homogeneidad de las esferas, sino que también tiene un impacto directo en el desarrollo de la porosidad y área específica de los materiales. Por tanto, el control de este parámetro permite ajustar alguna de las propiedades de los materiales de carbono sostenibles obtenidos.



**Figura 1.** Microfotografías SEM de las muestras PAT-1250 (a), PAT-120 (b) y PAT-20 (c), junto con las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> obtenidas para las diferentes diluciones (d).

## Conclusiones

La síntesis de materiales carbonosos mediante el método sol-gel asistido por microondas ha demostrado ser una estrategia eficaz, sostenible y versátil para la obtención de estructuras con morfología controlada. Los resultados obtenidos evidencian que el grado de dilución de la mezcla precursora es un parámetro clave para modular tanto la morfología como la porosidad y el rendimiento de los materiales finales. En particular, una mayor proporción de disolvente favorece la formación de esferas individuales homogéneas y altamente porosas, mientras que menores diluciones conducen a esferas más grandes, con cierta fusión entre partículas y menor área superficial específica. Esta modulación de las propiedades mediante una sencilla modificación de una variable de síntesis, representa una herramienta valiosa para el diseño racional de materiales porosos adaptados a aplicaciones específicas en campos como la catálisis o el almacenamiento de energía.

## Agradecimientos

Esta investigación fue financiada por MCIN/AEI/10.13039/501100011033/FEDER-UE a través del proyecto PID2022-139493OA-100, Fundación Domingo Martínez a través del proyecto MACSO, MITECO/IDAE y Unión Europea-NextGenerationEU/PRTR a través del proyecto PR-H2CVAL4-C2-2023-000052, y por el Principado de Asturias (ID/2024/000749). NRR agradece las ayudas RyC2021-031456-I y CNS2023-144627 financiadas por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y NextGenerationEU/PRTR de la Unión Europea.

## Referencias

<sup>[1]</sup> A. Maetz, L. Delmotte, G. Moussa, J. Dentzer, S. Knopf, C.M. Ghimbeu, Facile and sustainable synthesis of nitrogen-doped polymer and carbon porous spheres, *Green Chem.* 19 (2017) 2266-2274.



# Investigación sobre los sitios activos de materiales carbonosos dopados con nitrógeno en la reacción de reducción de dioxígeno mediante XPS in-situ

E. Morallón<sup>1</sup>, L.García-Santos<sup>1</sup>, G. Alemany-Molina<sup>2</sup>, S. Calabuig-Mompó<sup>1</sup>, D. Cazorla-Amorós<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Física, Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA), Universidad de Alicante, Ap. 99, 03080 Alicante, España

<sup>2</sup> Departamento de Química Inorgánica, Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA), Universidad de Alicante, Ap. 99, 03080 Alicante, España

lidia.garciasantos@ua.es

Palabras clave: XPS in-situ, material carbonoso, grupos nitrogenados, ORR.

## Introducción

Los materiales carbonosos dopados con nitrógeno son electrocatalizadores prometedores para la reacción de reducción de oxígeno (ORR), aunque aún se conoce poco sobre las especies activas y los mecanismos de desactivación. Estudios previos usando XPS ex situ y modelado computacional identificaron a los grupos de nitrógeno grafitico como los más activos, aunque tienden a transformarse en especies N-C-O durante la ORR, especialmente en medio alcalino [1]. En este estudio, se ha realizado por primera vez un estudio de XPS in-situ utilizando una fuente de radiación sincrotrón, lo que permitió seguir en tiempo real la evolución de los grupos funcionales de nitrógeno bajo condiciones electroquímicas. Este estudio confirma los mecanismos propuestos y ofrece una visión más realista del comportamiento catalítico.

## Experimental

Los materiales carbonosos dopados con nitrógeno se sintetizaron a partir de polianilina (PANI) siguiendo un método previamente desarrollado en el grupo de investigación [2]. De esta forma se prepararon dos materiales tras un tratamiento térmico a 800 y 1200 °C en atmósfera de nitrógeno, respectivamente (nomenclatura: NMC\_800 y NMC\_1200), lo que permite incorporar distintos grupos nitrogenados. Los análisis de XPS in situ se realizaron en la línea HIPPIE del laboratorio de radiación sincrotrón MAX IV, donde se estudiaron los cambios en los grupos nitrogenados con diferentes electrolitos (NaOH y HClO<sub>4</sub>) y a diferentes potenciales utilizando una celda electroquímica de tres electrodos, con electrodo de Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup>(sat.), contraelectrodo de Pt.

## Resultados y discusión

Los espectros de N1s registrados en ausencia de O<sub>2</sub> muestran que en el catalizador NMC\_1200 la mayoría de los grupos funcionales son de nitrógeno grafitico, especialmente en posiciones de borde, conocido como “N valley” (en rojo en la Figura 1). Este material presenta una actividad electrocatalítica excelente [1,2]. Cuando se aplica una diferencia de potencial positiva en dicho material, se observa que los grupos nitrogenados “N valley” son estables y que cambian su entorno químico cuando se aplican potenciales negativos formando especies con energía de ligadura próxima a los grupos tipo piridona, lo que indica la incorporación de grupos -OH en posiciones cercanas al grupo de N y estos cambios permanecen cuando se vuelven a aplicar potenciales positivos. En presencia de O<sub>2</sub> se observa que parte de los “N valley” se convierten en grupos nitrogenados tipo piridona durante el avance de la ORR (Figura 2), lo que muestra que estas especies pueden participar como intermedios de la reacción.

## Conclusiones

Se ha estudiado por primera vez mediante XPS in-situ los cambios químicos que suceden en materiales carbonosos dopados con grupos de nitrógeno grafiticos. El estudio muestra que estos grupos modifican su entorno químico durante la reacción de ORR, formando especies con energía de ligadura cercana a los grupos piridona que pueden actuar como intermedios de la reacción.

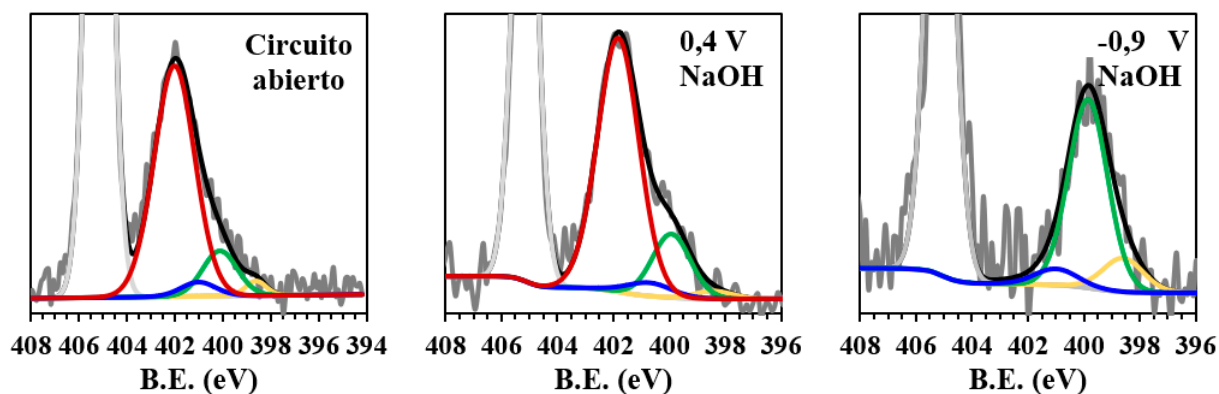


Figura 1. Espectro N1s del material NMC\_1200 medido en condiciones trabajo en ausencia de  $O_2$ : a circuito abierto, a 0,4V y -0,9V en NaOH 0,025 M.

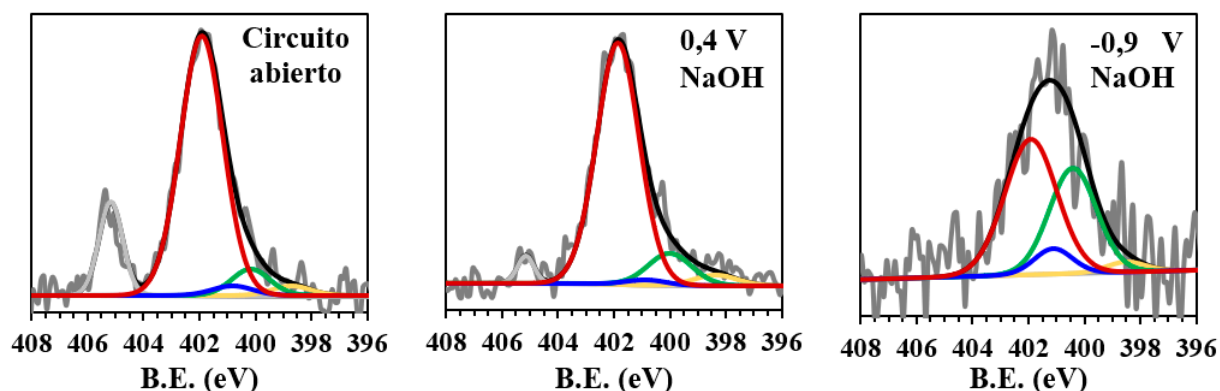


Figura 2. Espectro N1s del material NMC\_1200 medido en condiciones trabajo en presencia de  $O_2$ : a circuito abierto, a 0,4V y -0,9V en NaOH 0,025 M.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al MAX IV por conceder tiempo de haz en la línea HIPPIE con la propuesta 20240491. Los autores agradecen a los proyectos PID2021-123079OB-I00 y PID2022-137566OBI00 financiados por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y "ERDF/EU".

### Referencias

- <sup>[1]</sup> Quílez-Bermejo J. et al., On the deactivation of N-doped carbon materials active sites during oxygen reduction reaction, *Carbon*, 2022; 189:548-560.
- <sup>[2]</sup> Quílez-Bermejo J. et al., Towards understanding the active sites for the ORR in N-doped carbon materials through fine-tuning of nitrogen functionalities: an experimental and computational approach, *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7, 24239.



# Sistemas flexibles CLCLFC para cogeneración con emisiones negativas de CO<sub>2</sub>: el enfoque del proyecto BIO-FLEXCLC

A. Filsouf, L.F. de Diego, M. T. Izquierdo, A. Abad, F. García-Labiano

Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), 50018, Zaragoza (España)

afilouf@icb.csic.es

Palabras clave: Chemical Looping Combustion (CLC), Lecho Fluidizado Circulante (LFC), cogeneración, emisiones negativas de carbono, Bio-FlexCLC.

## Introducción

El proyecto "Flexible Chemical Looping Combustion for Combined Heat and Power Production from Biogenic Residues with Negative Emission" (Bio-FlexCLC), financiado por el programa horizonte Europa, tiene como objetivo el desarrollo de un proceso de combustión eficiente, flexible y escalable para la conversión de residuos biogénicos y orgánicos de bajo coste en calor y energía. El sistema propuesto permite operar de forma flexible, pudiendo operar tanto como un Lecho Fluidizado Circulante (LFC) convencional, con emisiones netas de CO<sub>2</sub> nulas, o como un sistema de Chemical Looping Combustion (CLC) capaz de generar emisiones negativas de CO<sub>2</sub>. Esta flexibilidad operativa permite adaptarse a las condiciones del mercado energético, manteniendo la posibilidad de cambiar de CLC a combustión convencional en caso de que las condiciones del mercado no sean favorables para la captura de carbono. El proyecto busca mejorar la eficiencia en la captura de CO<sub>2</sub>, reduciendo significativamente los costes asociados, y garantizando una respuesta dinámica ante fluctuaciones de carga. Además, se integran tecnologías para la depuración de gases contaminantes, como los óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>) y de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), así como la licuefacción del CO<sub>2</sub> capturado, contribuyendo a un proceso más limpio y sostenible.

El estudio se centrará en la evaluación de parámetros operativos clave, tales como la eficiencia de conversión del combustible, la eficacia en la captura de CO<sub>2</sub> y el comportamiento global del reactor. Asimismo, se realizará un análisis detallado de las emisiones generadas, incluyendo alquitranes, hidrocarburos ligeros, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> y amoníaco (NH<sub>3</sub>), con el fin de caracterizar el impacto ambiental del proceso.

## Experimental

La validación experimental del proceso Bio-FlexCLC se está llevando a cabo en el Instituto de Carboquímica por el grupo de Combustión y Gasificación, utilizando una planta piloto de 20 kWt diseñada para operar en ambos modos de combustión: LFC y CLC.

Para la fase experimental, se han seleccionado cuatro tipos de combustibles biogénicos: un residuo agrícola (hueso de oliva), dos residuos forestales (pellets de madera de alta calidad y astillas de madera de restos de poda) y un residuo sólido urbano (RSU). Como material de lecho se usará ilmenita, debido a sus propiedades adecuadas para el proceso de oxidación-reducción que tiene lugar en el proceso CLC. Asimismo, durante la operación en modo LFC se usará también arena como material de lecho, lo que permitirá comparar el comportamiento del combustor en modo LFC con ambos materiales.

La Figura 1 muestra un esquema de los dos modos de operación del sistema de combustión. Los experimentos se llevarán a cabo en tres fases: la primera en modo LFC con arena, la segunda en modo LFC con ilmenita y la tercera en modo CLC.

## Resultados y discusión

Se está realizando la primera fase experimental en modo LFC utilizando arena como material de lecho y se han realizado experimentos con tres tipos de combustibles: pellets de madera de pino, hueso de oliva y RSU. Durante estos ensayos se ha analizado el efecto de la temperatura de operación (800-900 °C), exceso de aire (10-30%) y velocidades de fluidización. En todos los casos se ha alcanzado una eficiencia de combustión superior al 98 %. No se han detectado ni NH<sub>3</sub> ni gases inquemados a la salida del combustor, a excepción de CO cuya concentración disminuyó al aumentar la temperatura de operación y el exceso de aire de combustión. No se han detectado emisiones de SO<sub>2</sub> operando con madera de pino ni con hueso de oliva, mientras que con RSU las emisiones fueron < 30 ppm. Las emisiones de NO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O fueron inferiores a 5 ppm en todos los casos, mientras que las de NO dependieron del combustible utilizado, estando entre 80-110 ppm con madera de pino, 130-160 ppm con hueso de oliva y 210-280 ppm con RSU.

Tras cada ensayo, se realizaron pruebas específicas mediante mapeo de microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX) para evaluar la interacción entre las cenizas del combustible y la arena. Los resultados indicaron que, en el caso del pino, no se producían interacciones significativas debido al bajo contenido de cenizas de este combustible. Por el contrario, en los experimentos con hueso de oliva se observó una interacción entre la arena y el potasio (K) presente en las cenizas, lo que provocó fenómenos de aglomeración del lecho.

En el caso del RSU, los análisis mostraron una interacción compleja entre la arena y múltiples elementos presentes en las cenizas. Se observó especialmente una acumulación de Ca y S en la superficie de las partículas de arena.

En el plan experimental futuro, se llevará a cabo la combustión de astillas de madera de restos de poda utilizando arena como material de lecho en modo de LFC. Posteriormente, se realizarán experimentos con ilmenita como material de lecho para los cuatro combustibles seleccionados. Finalmente, se evaluará el funcionamiento del sistema en modo de CLC.

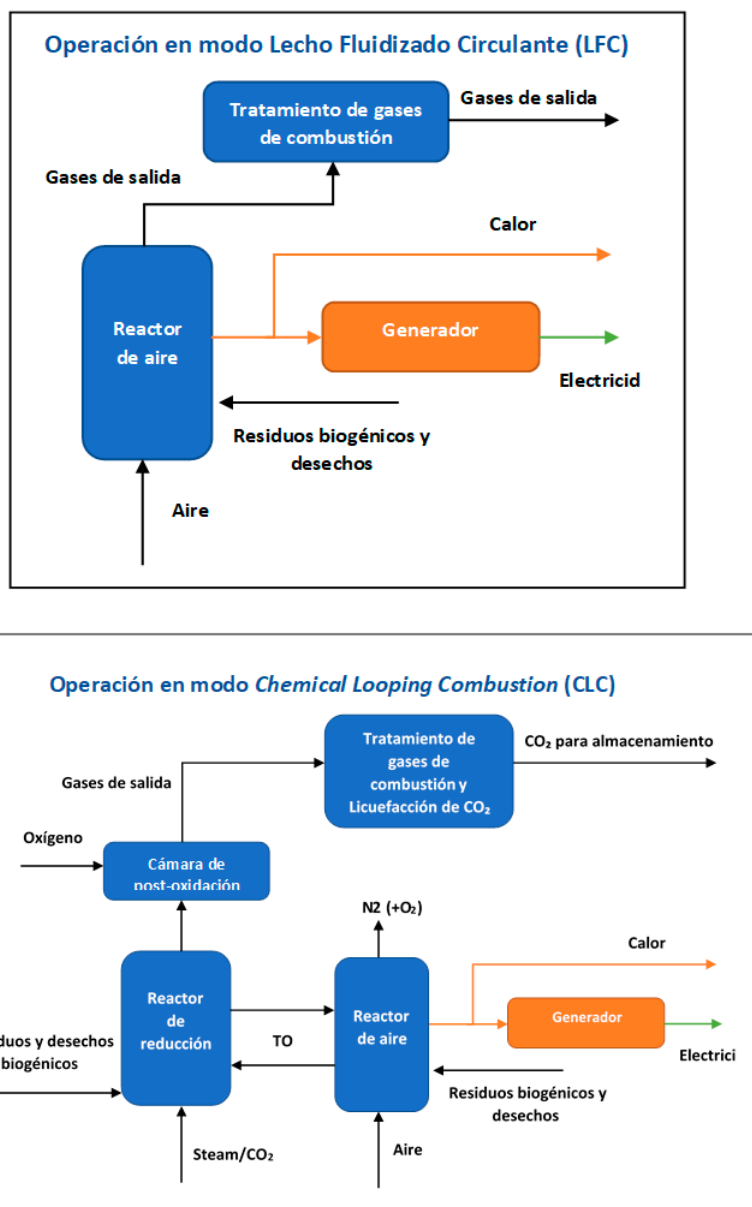


Figura 1. Esquema de los dos modos de operación del sistema de combustión.

### Agradecimientos

This work has been supported by the European Union's Horizon Europe Research and Innovation Funding Programme under grant agreement No 101147904 (Flexible Chemical Looping Combustion for Combined Heat and Power Production from Biogenic Residues with Negative Emission", Bio-FlexCLC).



# Estudio de la bifuncionalidad electroquímica de aerogeles bimetálicos dopados con carbono

J. González Lavín, F. Ayllón, N. Rey-Raap, A. Arenillas

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC, C/ Francisco Pintado Fe, 26, 33011 Oviedo, España

judith.g.lavin@incar.csic.es

Palabras clave: aerogeles bimetálicos, dopaje con C, electrocatálisis, sol-gel, microondas.

## Introducción

Las semi-reacciones electroquímicas de reducción de oxígeno (ORR), evolución de oxígeno (OER) y evolución de hidrógeno (HER) son fundamentales en tecnologías de conversión y almacenamiento de energía. En particular, las pilas de combustible regenerativas unificadas (URFC, por sus siglas en inglés) funcionan en un único dispositivo como electrolizador y pila de combustible, permitiendo el almacenamiento de energía en forma de hidrógeno y su posterior conversión en electricidad. Esta versatilidad las convierte en sistemas altamente atractivos para aplicaciones portátiles y autónomas. No obstante, su implementación se encuentra limitada por la necesidad de electrocatalizadores bifuncionales que presenten simultáneamente alta actividad catalítica para ORR, OER y HER. El uso tradicional de metales nobles como Pt o Ir, si bien efectivo, implica elevados costes, dificultando el uso masivo de estos sistemas. Por ello, el desarrollo de electrocatalizadores con materiales más abundantes y accesibles es primordial. En este contexto, los aerogeles multimetálicos, basados en metales de transición, representan una opción prometedora como electrocatalizadores bifuncionales. Estos materiales ofrecen una estructura porosa tridimensional y una funcionalidad química adecuada. El objetivo de este trabajo es la síntesis y caracterización de aerogeles de hierro y níquel dopados. Estos materiales se obtuvieron mediante un proceso sol-gel asistido por microondas, optimizando variables operacionales y de síntesis, lo que permite controlar las propiedades a partir de precursores sostenibles, mediante un proceso simple y con reducido consumo energético.

## Experimental

El aerogel de hierro-níquel (FeNiA) se preparó mezclando una solución metálica (M) con una reductora (R). M se obtuvo disolviendo  $\text{FeCl}_2$  y  $\text{NiCl}_2$  (2 mg/mL cada uno) en agua destilada, en proporción 1:1 (32 mL c/u). R se preparó disolviendo 1.5 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y 250 mg de ácido glioxílico en 250 mL de agua desionizada. M y R se mezclaron en proporción 1:4 en un total de 80 mL, y se introdujo en un microondas a 68 °C por 1 h para promover la reacción sol-gel. Tras esto, las muestras se lavaron por centrifugación para acortar los tiempos (5 ciclos de 5 min a 3000 rpm) y se liofilizaron durante 24 h.

Parte de este aerogel se dopó con carbono. El dopaje se realizó mediante deposición química de vapor (CVD) usando un flujo de gas de  $\text{N}_2$  saturado con tolueno, con un caudal de  $150 \text{ mL min}^{-1}$  a 700 °C durante 2 h. La rampa de calentamiento a  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  se hizo inertizando la atmósfera introduciendo sólo  $\text{N}_2$  a  $50 \text{ mL min}^{-1}$ , y el enfriamiento se realizó sin rampa, con el mismo flujo de  $\text{N}_2$ .

Los materiales se caracterizaron fisicoquímicamente mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de Rayos X (DRX), espectrometría fotoelectrónica de Rayos X (XPS) e isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno. La caracterización electroquímica se ha llevado a cabo en una celda de tres electrodos, con un electrodo de plata como referencia, una vara de carbono como contraelectrodo, y carbón vítreo modificado con una tinta electroquímica preparada con el material activo y Nafion®, depositada mediante *drop-casting*, como electrodo de trabajo. Se han realizado voltamperometrías cíclicas (CV) y voltamperometrías de barrido lineal (LSV), impedancias para conocer la resistencia de los materiales y cronoamperometrías para comprobar su estabilidad.

## Resultados y discusión

La síntesis sol-gel asistida por microondas ha dado lugar a un material bimetalico poroso, tal y como demuestran las imágenes SEM (Figura 1a) y las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (Figura 1b), en la que predomina la mesoporosidad, con un área BET de  $178 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y una distribución de poro centrada en 7 nm, debida a los pliegues que conforman la morfología del aerogel. Los resultados de EDX revelan la presencia de C en la muestra C-FeNiA, demostrando que la funcionalización se ha llevado a cabo correctamente. Por otra parte, la caracterización electroquímica corrobora que el material funcionalizado es más eficiente como electrocatalizador que el aerogel sin dopar. C-FeNiA presenta un mecanismo directo cercano a 4 electrones en la ORR y un menor potencial de inicio en la OER, además de llegar a mayores valores de densidad de corriente, con una separación entre potenciales de inicio de reacción de 0.68 V (tomando  $E_{\text{OER, onset}}$  a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  y  $E_{\text{ORR, onset}}$  a  $-0.1 \text{ mA cm}^{-2}$ ), propio de un material bifuncional (Figura 1c).

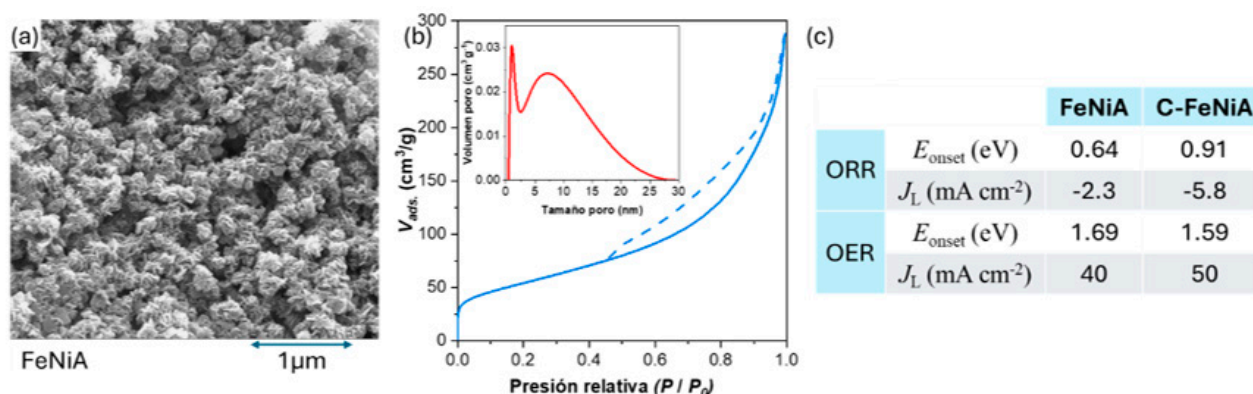


Figura 1. (a) Imagen SEM y (b) isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> del aerogel FeNiA; (c) LSV de FeNiA y C-FeNiA en ORR y OER.

## Conclusiones

Los resultados muestran que el dopaje con carbono resulta fundamental para la optimización del comportamiento de estos aerogeles bimetálicos, exhibiendo una excelente actividad y estabilidad para las diferentes semi-reacciones, posicionándose como candidatos para dispositivos de conversión y almacenamiento de energía de nueva generación. Los resultados obtenidos demuestran que los aerogeles de metales de transición sintetizados mediante un método sencillo, escalable y a partir de compuestos sostenibles y de bajo coste pueden ser una alternativa prometedora a los materiales convencionales empleados como catalizadores en pilas de combustible regenerativas unificadas. La funcionalización de los aerogeles con carbono ha mejorado su rendimiento electroquímico frente a la ORR y la OER, dando pie a una nueva línea de investigación en su optimización mediante la aplicación de postratamientos.

## Agradecimientos

This research was funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033/FEDER-UE through PID2022-139493OA-100 project. NRR thanks the RyC2021-031456-I and CNS2023-144627 grants funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and European Union NexGenerationEU/PRTR. JGL is grateful to the Principado de Asturias for her PhD grant from the Severo Ochoa Program.



# Catalizadores bifuncionales para la evolución y reducción de oxígeno: estudio en celda de tres electrodos con sistemas RDE (electrodo rotatorio de disco) y GDE (electrodo de difusión de gas)

B. Ricciardi, B. David Sebastián, Laura Álvarez-Manuel, María Jesús Lázaro, Cinthia Alegre

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

bricciardi@icb.csic.es

Palabras clave: catalizadores bifuncionales, catalizadores de oxígeno, baterías reversibles metal-aire.

## Introducción

Las reacciones de evolución y reducción del oxígeno (OER y ORR) se encuentran entre las más interesantes en catálisis, debido a su complejidad y a su potencial para futuras aplicaciones tecnológicas. Una de las aplicaciones más prometedoras de esta tecnología es en las baterías reversibles metal-aire (MABs).[1] Éstas representan una alternativa importante a las baterías convencionales de litio o vanadio, que actualmente tienen un mejor rendimiento, pero son más costosas y presentan un impacto ambiental preocupante. El uso responsable de los recursos y las tecnologías es imperativo debido a las importantes consecuencias medioambientales que se observan en todo el mundo.

En este trabajo se propone un catalizador bifuncional para MABs como una alternativa viable para almacenar energía de manera responsable y eficiente. Este estudio utiliza catalizadores de carbono dopado con nitrógeno y funcionalizado con hierro (FeNC), junto con catalizadores basados en Mn del tipo metal organic frameworks (MOF), para lograr la bifuncionalidad en la catálisis del oxígeno.[2-3] El estudio se enfoca en el análisis de la actividad de estos materiales en semicelda de tres electrodos utilizando tanto un electrodo de disco rotatorio (RDE) como un electrodo de difusión de gas (GDE). Ambos sistemas permiten obtener información complementaria, destacando particularmente las diferencias entre la actividad del catalizador.[4]

## Experimental

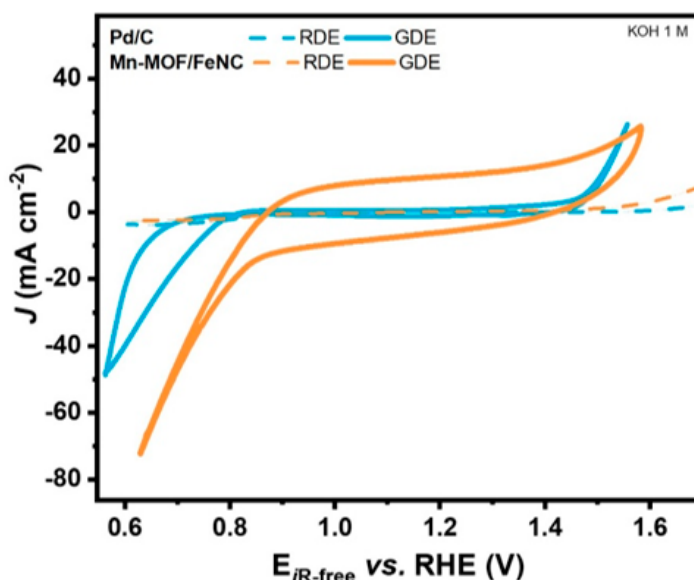
Los materiales se sintetizaron de dos maneras diferentes: el FeNC se preparó a partir de un xerogel, dopado con N y luego funcionalizado con Fe y tratado térmicamente mediante pirólisis en atmósfera inerte ( $N_2$ ). El MOF de Mn se sintetizó mediante una reacción en medio acuoso a temperatura ambiente. Los materiales se caracterizaron mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (SEM). Las propiedades electrocatalíticas, que fueron el núcleo del estudio, se obtuvieron en electrolito alcalino 1 M KOH utilizando voltamperometría de barrido lineal (LSV) y ciclo voltametría (CVs). Además, se han investigado mediante un estudio de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) utilizando la distribución de tiempos de relajación (DRT).

## Resultados y discusión

El material híbrido compuesto por un Mn-MOF cristalino y FeNC combina las características complementarias de ambos componentes: la alta porosidad y la presencia de sitios catalíticos bien definidos con la excelente conductividad electrónica y la amplia superficie específica del carbono. La sinergia entre los dos catalizadores se traduce en un buen rendimiento electrocatalítico para la ORR-OER, gracias a la eficaz combinación de conductividad y accesibilidad iónica (Figura 1). En un entorno alcalino, durante la ORR y la OER, las mediciones EIS analizadas mediante DRT muestran más picos, relacionados con la transferencia de carga ( $\tau$  bajo-medio), la difusión ( $\tau$  alto) y las interacciones interfaciales. El carbono favorece la transferencia electrónica rápida, mientras que el MOF proporciona sitios catalíticos selectivos, pero con mayor resistencia. El híbrido puede mostrar picos dobles en DRT, lo que indica que hay varios mecanismos activos. La ORR tiende a mostrar una mayor impedancia que la OER.

## Conclusiones

El estudio de estos catalizadores OER-ORR para MABs en ambos dispositivos (RDE y GDE) destaca los efectos relativos de la difusión y la transferencia de masa mediante métodos diferentes pero complementarios como RDE y GDE. Esto pone de relieve el concepto clave no solo del catalizador en sí, sino también la contribución sustancial de su interfaz con la capa de difusión de gas.



**Figura 1.** Curvas LSV y CV realizadas respectivamente en RDE y GDE para el catalizador MnMOF-FeNC y Pd/C.

### Conclusiones

El estudio de estos catalizadores OER-ORR para MABs en ambos dispositivos (RDE y GDE) destaca los efectos relativos de la difusión y la transferencia de masa mediante métodos diferentes pero complementarios como RDE y GDE. Esto pone de relieve el concepto clave no solo del catalizador en sí, sino también la contribución sustancial de su interfaz con la capa de difusión de gas.

### Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del proyecto TED2021-130279A-I00 financiado por MICIU/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea NextGenerationEU/ PRTR.

### Referencias

- [1] T. Wang, T. Yang, D. Luo, M. Fowler, A. Yu, Z. Chen, High-Energy-Density Solid-State Metal–Air Batteries: Progress, Challenges, and Perspectives, *Small*, 2024; 20-2309306.
- [2] L. Álvarez-Manuel, C. Alegre, D. Sebastián, P. F. Napal, C. Moreno, E. Bailón-García, F. Carrasco-Marín, M. J. Lázaro, Effect of Carbon Xerogel Activation on Fe–N–C Catalyst Activity in Fuel Cells, *ChemElectroChem*, 2023; 10: e202300549.
- [3] C. M. Kareis, S. H. Lapidus, J.-H. Her, P. W. Stephens, J. S. Miller, Non-Prussian Blue Structures and Magnetic Ordering of Na<sub>2</sub>Mn<sup>2+</sup>[Mn<sup>2+</sup>(CN)<sub>6</sub>] and Na<sub>2</sub>Mn<sup>2+</sup>[Mn<sup>2+</sup>(CN)<sub>6</sub>]·2H<sub>2</sub>O, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012; 134: 2246–2254.
- [4] Y.-P. Ku, K. Kumar, A. Bonnefont, L. Jiao, M. Mazzucato, C. Durante, F. Jaouen, S. Cherevko, Establishing the Stability Number Descriptor for Fe–N–C Fuel Cell Electrocatalysts, *Chem. Sci.*, 2023; 14: 5980–5991.



# Catalizadores a base de nanofilamentos carbonosos para la reacción de evolución de oxígeno

C. Serrano-Alcalde, S. Pérez-Rodríguez, M.J. Lázaro, D. Sebastián

*Instituto de Carboquímica (CSIC), Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza*

*cserrano@icb.csic.es*

*Palabras clave: electrólisis de agua, OER, nanofilamentos de carbono, níquel.*

## Introducción

El hidrógeno verde se está consolidando como un vector energético clave en la transición energética hacia un modelo más sostenible. En este contexto, la producción de hidrógeno verde mediante electrólisis del agua, haciendo uso de fuentes de energía renovable para su generación se perfila como una de las alternativas más prometedoras para alcanzar el Objetivo de Desarrollo Sostenible número 7, “Energía Asequible y no Contaminante”.

Entre las distintas tecnologías de electrólisis, la de membrana de intercambio de aniones (AEM) ha ganado protagonismo por combinar las ventajas de la electrólisis alcalina convencional y de la de membrana de intercambio protónico, ofreciendo una alternativa muy interesante para la generación de hidrógeno verde [1]. No obstante, su implementación se ve limitada por la lenta cinética de la reacción de evolución de oxígeno (OER), que representa uno de los principales cuellos de botella del proceso.

Para superar esta limitación, el objetivo de esta investigación se ha centrado en el desarrollo de catalizadores activos y estables basados en metales no nobles hacia la OER. En particular, los catalizadores atómicamente dispersos (SAC) han demostrado un gran potencial frente a los catalizadores tradicionales [2]. Este estudio se enfoca en el uso de nanofibras de carbono (CNF) o nanotubos de carbono (CNT) como matriz carbonosa donde poder albergar la mayor cantidad posible de sitios activos. La elección de estos materiales carbonosos se debe a su estabilidad estructural y alta conductividad eléctrica, lo que las convierte en una plataforma ideal para mejorar el rendimiento catalítico. Para potenciar su actividad, estos materiales carbonosos se doparon con nitrógeno y níquel.

## Experimental

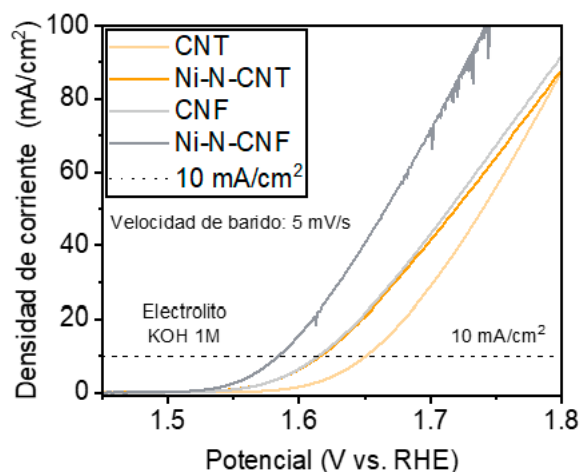
Los materiales carbonosos se sintetizaron mediante descomposición catalítica de metano a 700 °C en presencia de catalizadores de níquel (CNF) o de hierro (CNT). Estos materiales se lavan para eliminar el catalizador propio de la síntesis. Después se introduce el nitrógeno y el níquel en dos procesos utilizando como precursores urea y acetato de níquel, respectivamente.

Los catalizadores sintetizados se han caracterizado mediante técnicas físico-químicas como son ICP, XPS, TEM y AE. Además, para el estudio de las propiedades electroquímicas y de actividad catalítica de los materiales para la OER, se ha utilizado una celda electroquímica de tres electrodos con un potencióstato Autolab PGSTAT 302. En esta celda se ha llevado a cabo un estudio comparativo de la actividad de los diferentes catalizadores utilizando para ello un medio alcalino de KOH 1 M en un electrodo de trabajo de tipo disco anillo rotatorio. El estudio de la durabilidad del mejor de los catalizadores se realizó en un electrolizador con una celda de 5 cm<sup>2</sup> alimentada con KOH 0.1 M y a 60 °C.

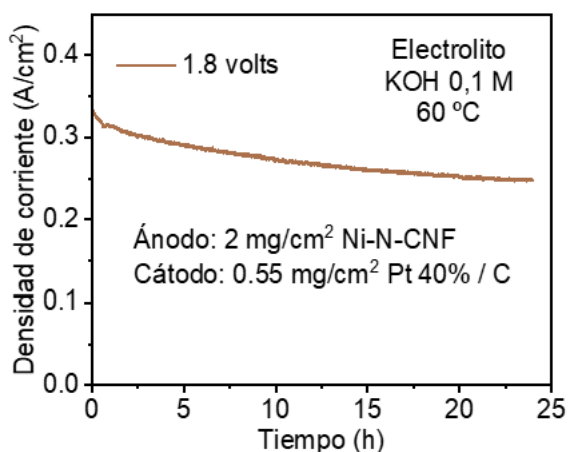
## Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran las curvas de polarización obtenidas en KOH 1 M de los dos materiales de carbono, tanto CNT como CNF, y de los catalizadores dopados con nitrógeno y níquel en una celda de tres electrodos. En esta figura se puede observar cómo la incorporación de níquel y nitrógeno en estructuras carbonosas (CNF y CNT) reduce significativamente el sobrepotencial. Esta mejora se atribuye fundamentalmente a la creación de sitios activos con la incorporación de Ni y N, favoreciendo la reacción anódica hacia la evolución de oxígeno.

La Figura 2 representa el funcionamiento del catalizador a base de nanofibras de carbono (Ni-N-CNF) en el ánodo de una celda completa bajo condiciones de: 1,8 V, 0,1 M KOH y 60 °C. La densidad de corriente se reduce levemente tras el transcurrir de varias horas (24 h), lo que indica una resistencia notable a la degradación electroquímica. Además, se comprobó mediante voltamperometrías de barrido lineal (LSV) como una parte de la pérdida de actividad se debe a procesos reversibles, siendo la pérdida real de catalizador de aproximadamente tan sólo un 5% de la corriente inicial. Esta adecuada estabilidad, junto con una buena actividad, posiciona al catalizador Ni-N-CNF como un candidato prometedor para aplicaciones en electrolizadores AEM.



**Figura 1.** Actividad hacia la OER de los catalizadores y materiales en celda de 3 electrodos.



**Figura 2.** Actividad de Ni-N-CNF en el ánodo de una monocelda durante 24 h (membrana FAA-3-50, cátodo Pt/C).

### Conclusiones

En conjunto, los resultados sugieren que los materiales carbonosos en forma de nanofilamentos y mediante el dopado con Ni y N es una estrategia efectiva para el desarrollo de electrocatalizadores, siendo las nanofibras de carbono las que presentan una mayor actividad. Además, el estudio en monocelda presenta una baja degradación a pesar de que los catalizadores contienen más de un 95% de carbono.

### Agradecimientos

Estos resultados son parte de los proyectos de I+D+i de referencias PID2020-115848RB-C21 y PID2023-150998OB-I00, financiados por MICIU/AEI/10.13039/501100011033. C. Serrano-Alcalde desea además agradecer al MICIU la concesión de su contrato predoctoral PRE2021-099878.

### Referencias

- [1] M. Chatenet, B.G. Pollet, et al. *Chem. Soc. Rev.*, 51 (2022) 4583.
- [2] S. Iqbal, B. Safdar, I. Hussain et al. *Adv. Energy Mater.*, 13, 17, (2023).



# Microesferas de xerogel de carbono dopadas con Fe/Co y N como electrocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno en pilas de combustible

Lilian D. Ramírez-Valencia<sup>1</sup>, Tom Servais<sup>2</sup>, Nathalie Job<sup>2</sup>, Esther Bailón-García<sup>1</sup>, Francisco Carrasco-Marín<sup>1</sup>, Agustín F. Pérez-Cadenas<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Materiales Polifuncionales Basados en Carbono (UGR-Carbon), Dpto. Química Inorgánica-Unidad de Excelencia Química Aplicada a Biomedicina y Medioambiente- Universidad de Granada (UEQ-UGR), ES18071-Granada, Spain.*

<sup>2</sup> *Department of Chemical Engineering - NCE (Nanomaterials, Catalysis, Electrochemistry), University of Liège, Liège, 4000, Belgium.*

estherbg@ugr.es

*Palabras clave: microsferas de xerogel de carbono, ORR, pila de combustible.*

## Introducción

El diseño de electrocatalizadores eficientes y con síntesis viables para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en celdas de combustible es clave para el desarrollo de tecnologías de energía limpia. Aunque el platino es un catalizador común, su alto costo limita la escalabilidad. Como alternativa, los metales de transición coordinados con nitrógeno han demostrado una alta actividad catalítica comparable al platino [1]. Estos sitios activos suelen anclarse en soportes carbonosos, cuya textura y morfología deben controlarse para optimizar la distribución y accesibilidad de las fases activas. Sin embargo, los soportes tradicionales, como los MOF o materiales derivados de biomasa, presentan limitaciones asociadas a procesos contaminantes o propiedades variables. En este trabajo se diseñaron electrocatalizadores basados en xerogeles de carbono, destacando su capacidad de ajuste textural y químico mediante síntesis simples. Se obtuvieron partículas esféricas con sitios activos Fe–N y Co–N, los cuales fueron empleados como electrocatalizadores en ORR, analizando su rendimiento electroquímico con un electrolito líquido, con un sistema de electrodo disco-anillo giratorio.

## Experimental

Las microesferas de xerogel de carbono dopadas, se obtuvieron por emulsión inversa mediante un goteo controlado de una mezcla pre-gelificadas a 50 °C compuesta por formaldehído, resorcinol, sal de hierro o sal de cobalto y agua, sobre una solución de Span 80 y heptano a una temperatura de 65 °C bajo agitación continua y reflujo; manteniendo la mezcla bajo estas mismas condiciones durante 24 h. Transcurrido este tiempo, el sólido obtenido se filtró, se intercambiaba con acetona, se secó mediante microondas y se carbonizó a una temperatura de 900 °C durante 2h en flujo de N<sub>2</sub>. Los materiales obtenidos se doparon con nitrógeno mediante una impregnación húmeda empleado melamina como precursor.

## Resultados y discusión

Las imágenes SEM (Figura 1) muestran que los xerogeles de carbono presentan una morfología esférica, con tamaños que varían según el metal dopante. Las esferas dopadas con hierro tienen un tamaño promedio de 2.7 μm, mientras que las dopadas con cobalto alcanzan los 11.5 μm. Esta diferencia afecta la distribución de especies nitrogenadas (Tabla 1) y, en consecuencia, el rendimiento electroquímico (Figura 2). La muestra CX-EI-Fe-N mostró la mayor densidad de corriente, atribuida a una mayor proporción de grupos N-piridínicos y N-pirrolínicos, reconocidos como sitios activos selectivos para la reducción de O<sub>2</sub> a agua. Además, esta muestra produjo un menor porcentaje de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en comparación con CX-EI-Co-N, indicando una ruta preferente de transferencia de 4 electrones (Figura 3).

## Conclusiones

Mediante una síntesis controlada por emulsión inversa, se obtuvieron xerogeles de carbono con morfología esférica, donde el tamaño de partícula y la proporción de grupos nitrogenados dopados se ajustaron en función del metal incorporado. Este control permitió mejorar el desempeño electrocatalítico en la ORR vía transferencia de 4 electrones, destacando la muestra CX-EI-Fe-N por su alta eficiencia.

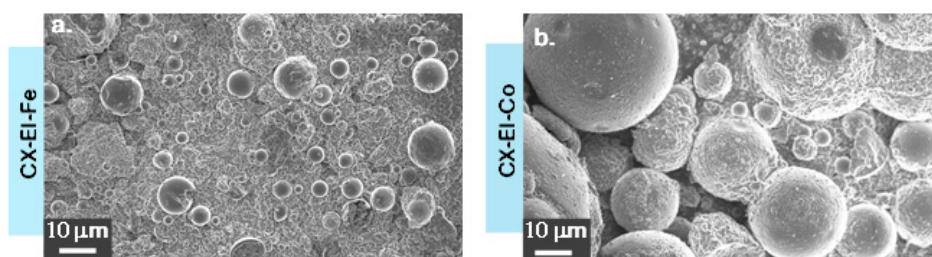


Figura 1. SEM images of carbon xerogel.

Tabla 1. XPS data deconvoluted

Sample	N <sub>1s</sub>		
	BE eV	% peak	Assign.
CX-EI-Fe-N	397.9	13.5	Pyridinic-N
	398.8	15.7	Fe-N
CX-EI-Fe-N	399.8	27.2	Pyrrolic-N
	400.7	29.6	Graphitic-N
CX-EI-Co-N	403.1	14	Oxide-N
	397.9	7	Pyridinic-N
CX-EI-Co-N	398.8	14	Fe-N
	399.8	24	Pyrrolic-N
CX-EI-Co-N	400.5	41	Graphitic-N
	402.9	14.18	Oxide-N

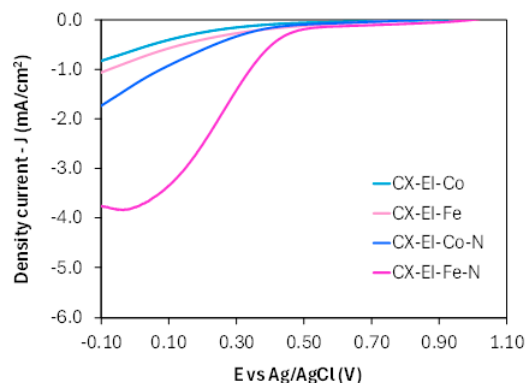
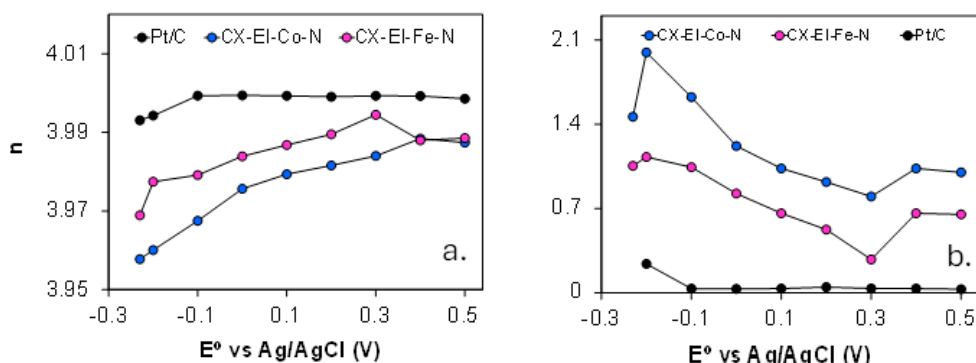


Figura 2. Curvas LSV a 3500 rpm.


 Figura 3. a) Número de electrones transferidos, b) producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## Conclusiones

Mediante una síntesis controlada por emulsión inversa, se obtuvieron xerogeles de carbono con morfología esférica, donde el tamaño de partícula y la proporción de grupos nitrogenados dopados se ajustaron en función del metal incorporado. Este control permitió mejorar el desempeño electrocatalítico en la ORR vía transferencia de 4 electrones, destacando la muestra CX-EI-Fe-N por su alta eficiencia.

## Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida por el ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MICINN) y Agencia Estatal de Investigación (AEI): PID2021-127803OB-I00, CNS2023-144680, RYC2020-029301-I y por la Junta de Andalucía (DGF\_PLSQ\_2023\_00183).

## Referencias

[1] A. Sarapuu, J. Lilloja, S. Akula, J. H. Zagal, S. Specchia, and K. Tammeveski, 'Recent Advances in Non-Precious Metal Single-Atom Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Low-Temperature Polymer-Electrolyte Fuel Cells', *ChemCatChem*, vol. 15, no. 22, p. e202300849, 2023, doi: <https://doi.org/10.1002/cctc.202300849>.



# Un enfoque integrado para la valorización de productos de pirólisis de la industria del cáñamo

E. Muñiz, E. Ciurcina, M. Díaz-Somoano, B. Ruiz

*Biocarbono, Circularidad y Sostenibilidad (BC&S), Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR), CSIC. C/ Francisco Pintado Fe 26, 33011, Oviedo, España.*

*e.muniz@incar.csic.es*

*Palabras clave: valorización de biomasa lignocelulósica, conversión termoquímica, biocombustible, bioenergía.*

## Introducción

En el contexto actual, caracterizado por la urgente necesidad de mitigar los efectos del cambio climático, el aprovechamiento de residuos de biomasa mediante procesos de pirólisis se presenta como una alternativa prometedora para reemplazar a los combustibles fósiles. Para garantizar la sostenibilidad del proceso, es esencial llevar a cabo una valorización integral. El principal objetivo de este trabajo es estudiar la valorización de uno de los residuos de la industria del cáñamo, el cañizo o cañamiza, con miras a su aprovechamiento energético mediante pirólisis *flash* (PF). Este proceso termoquímico genera tres fracciones principales: una sólida (biocarbón o *bio-char*), una líquida (bioaceite o *bio-oil*) y una gaseosa (gas).

## Experimental

La metodología empleada en la pirólisis se fundamentó en investigaciones previas del grupo de investigación relacionadas con residuos de poda de árboles ornamentales [1]. Los experimentos de PF se llevaron a cabo en un horno tubular horizontal, bajo una atmósfera de  $N_2$  (100 ml/min), utilizando un reactor de cuarzo de 83 cm de longitud, donde la muestra fue introducida inmediatamente después de alcanzar la temperatura objetivo de 500 °C. La rampa utilizada fue de 25 °C/min. El tiempo de residencia de la muestra fue de 10 min. Las fracciones generadas en el proceso de pirólisis y la biomasa de partida fueron caracterizadas mediante diversas técnicas de análisis químico y morfológico. La determinación de carbono (C), hidrógeno (H) y nitrógeno (N) de las muestras se llevó a cabo mediante la utilización de un equipo automático LECO CHN-2000. El análisis de cenizas se realizó conforme a lo establecido en la norma UNE-EN 14775:2010. La caracterización del bioaceite y del gas se realizó en un cromatógrafo de gases Agilent 7890A. La caracterización del biochar se completó con el estudio del análisis textural.

## Resultados y discusión

Los resultados obtenidos en la caracterización de la biomasa se presentan en la Tabla 1. El contenido en C es alto lo que puede ser indicativo de una buena conversión energética. El contenido en MV es muy elevado por lo que durante el proceso de pirólisis se favorecerá la formación de productos gaseosos, tanto condensables como no condensables. El moderado contenido en cenizas, 12,5%, se concentrará mayoritariamente en el biochar, dado que los compuestos inorgánicos no se volatilizan a las temperaturas de pirólisis empleadas.

Los resultados obtenidos en relación con los rendimientos de cada una de las fracciones de pirólisis muestran una mayor proporción de fracción sólida (45 %) y rendimientos similares en cuanto a las fracciones líquida (26 %) y gaseosa (29 %). Asimismo, se observa que el rendimiento de la fracción gaseosa se incrementa con el aumento de la temperatura de pirólisis, como consecuencia de una mayor desvolatilización y craqueo térmico de los compuestos orgánicos.

La composición del gas de PF obtenido a 500 °C se muestra en la Figura 2. De dichos resultados se observa que el dióxido de carbono ( $CO_2$ ) constituye la fracción predominante con un 52 %, seguido de  $CO$ ,  $O_2$  y  $CH_4$ . En las condiciones térmicas evaluadas no se detectó generación de hidrógeno molecular ( $H_2$ ). El incremento en la temperatura de pirólisis favorece un mayor rendimiento y calidad del gas pirolítico, evidenciándose un aumento significativo en la concentración de gases combustibles, principalmente hidrógeno ( $H_2$ ) y metano ( $CH_4$ ). Paralelamente, se observa una reducción en la proporción de dióxido de carbono ( $CO_2$ ), considerado un gas inerte en este contexto, lo que mejora el poder calorífico del gas resultante.

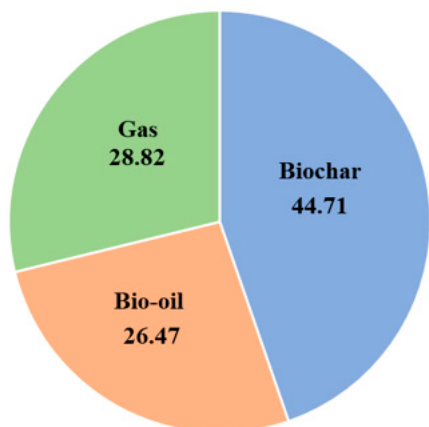
## Conclusiones

La pirólisis flash destaca como una alternativa sostenible de aprovechamiento energético para residuos de biomasa como el cañizo. Mediante la recuperación selectiva de las diferentes fracciones y la optimización de las condiciones experimentación, es posible maximizar los rendimientos de los productos generados, evaluando su potencial como materias primas para aplicaciones medioambientales.

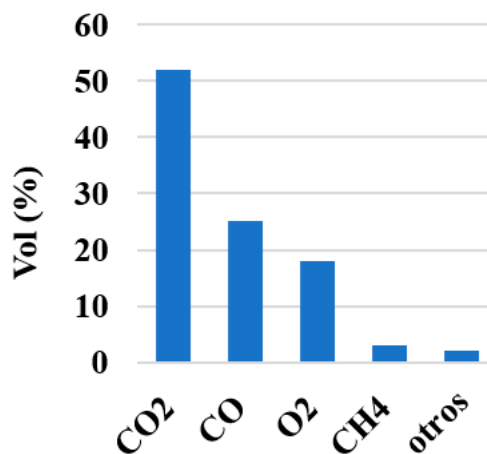
**Tabla 1.** Composición de la biomasa

<b>Cenizas</b> (%, bs)	<b>MV</b> (%, bs)	<b>C</b> (%, bs)
12,5	70,5	44,1

*bs: base seca; MV: materia volátil*



**Figura 1.** Rendimientos de las fracciones de pirólisis flash a 500 °C obtenidas para la muestra de cáñamo.



**Figura 2.** Composición del gas de pirólisis flash a 500 °C.

### Agradecimientos

Los autores dan las gracias a la empresa *Cáñamo Valley* y a *Sr. Valley Hemp Foods* (Asturias, España) por proporcionar los residuos de cáñamo.

### Referencias

<sup>[1]</sup> L. Taboada-Ruiz, R. Pardo, B. Ruiz, M. Díaz-Somoano, L.F. Calvo, S. Paniagua, E. Fuente, *Environmental Research*, 2024; 249:118388.



# Estado actual, limitaciones y desafíos de la bioenergía con captura y almacenamiento de carbono: Proyecto C-SINK

N. Querejeta, C. Pevida, M.V. Gil, F. Rubiera

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR), CSIC. Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo

frubiera@incar.csic.es

Palabras clave: biomasa, eliminación de CO<sub>2</sub> (CDR), bioenergía con captura y almacenamiento de carbono (BECCS).

## Introducción

Este trabajo se engloba en el marco del proyecto financiado por la Unión Europea C Sink [1], que tiene como objetivo realizar una evaluación interdisciplinar de varias tecnologías de eliminación de CO<sub>2</sub> (*Carbon Dioxide Removal, CDR*), para estudiar su potencial en términos de compensación de carbono, permanencia, impactos ambientales y sociales, y costes. El objetivo del trabajo desarrollado por el INCAR consiste en realizar un análisis de la tecnología *BECCS* (*Bioenergy with Carbon Capture and Storage*) basada en la combustión de biomasa como tecnología *CDR*. Para ello, se identifican las principales barreras, desafíos y limitaciones que experimenta actualmente la tecnología *BECCS* a nivel europeo y global, junto con su potencial efectividad y escalabilidad.

## Descripción de la tecnología *BECCS*

La tecnología *BECCS* basada en combustión (o gasificación) permite generar energía a partir de recursos biogénicos capturando el CO<sub>2</sub> emitido y almacenándolo posteriormente en formaciones geológicas profundas, como acuíferos salinos. La premisa subyacente de *BECCS* es que puede utilizarse para generar emisiones negativas de gases de efecto invernadero, ya que la biomasa absorbe carbono de la atmósfera durante su crecimiento y, al almacenar permanentemente el CO<sub>2</sub> capturado, el proceso resulta en una eliminación neta de CO<sub>2</sub> de la atmósfera. En la definición de *BECCS* no se considera el uso posterior del CO<sub>2</sub>, bien sea para recuperación de petróleo/gas o para otros usos como la producción de *e-fuels*. De forma general, la tecnología *BECCS* incluye: i) Producción sostenible de biomasa, ii) Procesado: secado, molienda, peletización, iii) Combustión (gasificación), iv) Captura, transporte y almacenamiento de CO<sub>2</sub>.

## Estado actual de la tecnología *BECCS*

A nivel mundial no existe ninguna planta comercial de *BECCS* basada en combustión (gasificación) que incluya todas las etapas anteriores. La mayoría de las plantas *BECCS* actualmente en operación se encuentran en Estados Unidos y se basan en la producción de bioetanol. El gas producido por la fermentación del bioetanol consiste únicamente en CO<sub>2</sub> y vapor de agua, por lo que la etapa de captura solo requiere la adición de una etapa de deshidratación y la compresión del CO<sub>2</sub>. En Europa, las instalaciones *BECCS*, tanto en construcción como en etapas avanzadas de desarrollo, se basan en la combustión de biomasa o en plantas de cogeneración, CHP.

En Europa, actualmente hay una instalación *BECCS* en construcción: la planta de valorización energética de residuos Hafslund Oslo Celsio, en Noruega, con una capacidad teórica de 0.4 millones de toneladas de CO<sub>2</sub> por año (Mtpa). Hay otras tres plantas *BECCS* en construcción que capturarán CO<sub>2</sub> de plantas de cogeneración (CHP), dos en Dinamarca y una en Islandia, como se muestra en la Tabla 1. Los proyectos líderes en este campo a nivel europeo incluyen Drax Power en el Reino Unido y Stockholm Exergi en Suecia, que planean capturar 8 Mtpa y 0.8 Mtpa de CO<sub>2</sub>, seguido de almacenamiento geológico permanente, para los años 2030 y 2028, respectivamente.

## Principales desafíos y limitaciones de la tecnología de combustión *BECCS*

Aunque los distintos componentes de la tecnología *BECCS* por combustión poseen un alto grado de madurez tecnológica (TRL 8-9), la integración eficiente de todas las etapas requiere alinear las tecnologías de combustión de biomasa, los sistemas de captura de CO<sub>2</sub>, la infraestructura de transporte y los sitios de almacenamiento. Actualmente, la tecnología se encuentra en fase de desarrollo y no ha sido demostrada comercialmente, lo que implica un mayor riesgo tecnológico.

Un factor limitante para la escalabilidad de *BECCS* como tecnología de eliminación de CO<sub>2</sub> es la disponibilidad de biomasa sostenible conforme a criterios de sostenibilidad establecidos [3]. Adicionalmente, los elevados costes de inversión y operación asociados a las tecnologías de captura y almacenamiento de carbono (CAC), junto con la penalización energética inherente, reducen la eficiencia neta de las plantas de generación de energía.



La viabilidad de la implementación de *BECCS* también está condicionada por el avance tecnológico de los sistemas CAC convencionales. A esto se suman los costes vinculados al aprovisionamiento de biomasa, el transporte del CO<sub>2</sub> y su almacenamiento geológico, lo que incrementa la presión financiera del sistema. Para asegurar un despliegue sostenible de *BECCS* será imprescindible establecer una metodología robusta de certificación, como la que se estudia en el proyecto C-Sink, y establecer marcos normativos que obliguen a monitorizar, reportar y contabilizar adecuadamente las emisiones de CO<sub>2</sub> biogénico derivadas de la biomasa utilizada.

**Tabla 1.** Plantas de combustión BECCS en Europa [2]

Instalación	País	Año	Capacidad (Mtpa CO <sub>2</sub> )
En construcción			
Hafslund Oslo	Noruega	2026	0.4
Asnaes (CHP)	Dinamarca	2026	0.28
Avedore (CHP)			0.15
Silverstone	Iceland	2025	0.03
Desarrollo avanzado			
Drax	UK	2027	8
Stockholm	Suecia	2027	0.8
Red Car Energy	UK	2026	0.4

**Nota:** Los proyectos que incluyen CO<sub>2</sub> para EOR (recuperación de petróleo), EGR (recuperación de gas natural), así como los proyectos en una etapa temprana de desarrollo o en evaluación, no están incluidos en la Tabla.

### Agradecimientos

Trabajo realizado en el marco del proyecto C-Sink (GAP-101080377), financiado por la UE. Los puntos de vista y opiniones expresados son únicamente de los autores y no reflejan necesariamente los de la UE o los de CINEA. Ni la Unión Europea ni CINEA pueden ser considerados responsables de ellos.

### Referencias

- <sup>[1]</sup> C-Sink: Actions required to secure the large-scale deployment of the leading CDR approaches to meet EU climate targets. <https://c-sinkproject.eu/>
- <sup>[2]</sup> GCCSI: The Global Status of CCS: 2024. <https://www.globalccsinstitute.com/wp-content/uploads/2024/10/Global-Status-Report-21-October-FINAL.pdf>
- <sup>[3]</sup> RED III (Directiva (UE) 2023/2413), Directiva de Energías Renovables. [https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/HTML/?uri=OJ:L\\_202302413](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/HTML/?uri=OJ:L_202302413)



# Simulación del proceso de gasificación de microalgas para la producción de biocombustibles usando LD-SLAG como transportador de oxígeno

Daofeng Mei, Francisco García-Labiano, Alberto Abad

Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Miguel Luesma Castán 4, Zaragoza 50018, Spain

dmei@icb.csic.es

Palabras clave: chemical looping gasification, simulación proceso, microalga, biocombustible.

## Introducción

La gasificación con transportadores sólidos de oxígeno en procesos CLG (*Chemical Looping Gasification*) es una tecnología novedosa que permite obtener una corriente de gas de síntesis ( $H_2$ , CO) concentrada sin la necesidad de utilizar una planta de separación de aire. El gas de síntesis producido puede emplearse como materia prima en múltiples procesos incluyendo síntesis Fischer–Tropsch o la producción de hidrógeno verde ( $H_2$ ). Por otro lado, las microalgas son un precursor importante para la producción de biocombustibles de tercera generación, que son más ecológicos y sostenibles que los de primera y segunda generación, aunque su alto contenido de cenizas las hace desaconsejables en muchos procesos termoquímicos. Sin embargo, el proceso de gasificación CLG puede procesar bien este tipo de combustibles a la vez que presenta otras muchas otras ventajas sobre los procesos convencionales [1], aportando asimismo valor añadido a toda la cadena de productos. Este trabajo presenta una simulación del proceso de gasificación CLG con microalgas utilizando un subproducto industrial (*LD slag*) como transportador de oxígeno (OC), con el objetivo de estudiar el rendimiento del proceso y su integración tecnológica con los procesos de pretratamiento y la síntesis final de biocombustibles.

## Metodología

Se ha utilizado el software Aspen Plus® para simular el proceso CLG, Figura 1. El modelo incluye una isla de pretratamiento de microalgas (secado), una isla de gasificación CLG y una de procesamiento posterior para la mejora del gas de síntesis. En el proceso de secado se utiliza un reactor RStoic y para la descomposición se emplea un reactor RYield. Se utilizan dos reactores Gibbs para simular el reactor de gasificación (FR) y el reactor de oxidación (AR), configurados para reacciones en condiciones de equilibrio. Los gases procedentes del FR pasan por una unidad de limpieza de gases ( $SO_2$ , HCl,  $CO_2$ , etc.) antes de alcanzar el reactor Fischer–Tropsch (tipo RYield) para convertir el gas de síntesis en diferentes hidrocarburos hasta C38. La gasolina y el diésel se separan mediante una serie de columnas al final del modelo.

Como transportador de oxígeno se seleccionó el LD slag, un subproducto del proceso de fabricación de acero (32 % Ca, 17 % Fe, 5.9 % Mg, 5.6 % Si y 2.6 % Mn), utilizándose el par  $Ca_2Fe_2O_5/CaO \cdot FeO$  como sistema redox. Como combustible se utiliza microalga *Spirulina* (ver Tabla 1). Al sistema se alimentan 4.5 ton/h de microalgas, equivalente a 25 MW térmicos. Estas pasan por las etapas de secado y descomposición y posteriormente se envían al gasificador (FR) para obtener el gas de síntesis. El transportador de oxígeno se reduce en el FR y luego se transfiere al reactor de oxidación (AR) para ser regenerado y poder comenzar un nuevo ciclo.

## Resultados y discusión

La relación oxígeno/combustible ( $\lambda$ ) aumenta conforme aumenta el flujo de transportador de oxígeno, por lo que la producción de gas de síntesis,  $H_2$  y CO disminuye (Figura 2A). La condición autotérmica del proceso se alcanza cuando el exceso de calor en el AR es igual al requerido en el FR. La Figura 2B muestra el efecto del grado de reducción del OC bajo condiciones autotérmicas, necesitándose un mayor flujo de OC cuanto más reducido se encuentra éste, lo que resulta en una menor diferencia de temperatura entre el AR y el FR. Por otro lado, los rendimientos a gasolina y diésel no se ven afectados en estas condiciones, produciéndose un total de 0.13 kg de biocombustible por cada kg de microalgas utilizadas (Figura 2C).

## Conclusiones

La gasificación de microalgas mediante el proceso CLG permite obtener un rendimiento a gas de síntesis de  $1,2 \text{ Nm}^3/\text{kg}_{\text{microalga}}$  en condiciones autotérmicas, y un rendimiento final a biocombustible de  $0,13 \text{ kg}/\text{kg}_{\text{microalga}}$ .

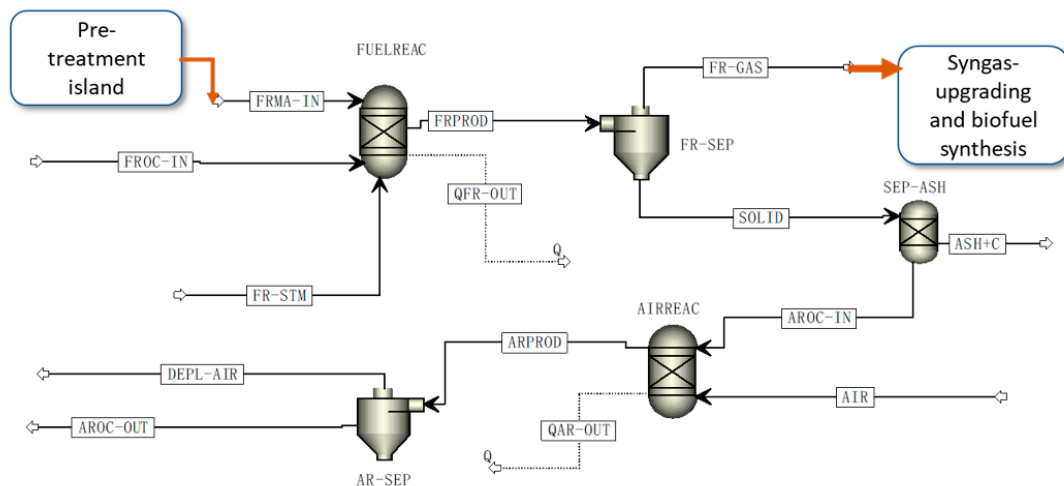


Figura 1. Esquema del modelo del proceso CLG en la producción de biocombustibles.

Tabla 1. Composición de la Spirulina (como recibida, %)

Hum.	Cen.	Vol.	Carb. f	C	H	N	S	Cl	PCI (MJ/kg)
9.4	6.2	71.8	12.6	43.4	6.7	8.0	0.7	0.57	18.6

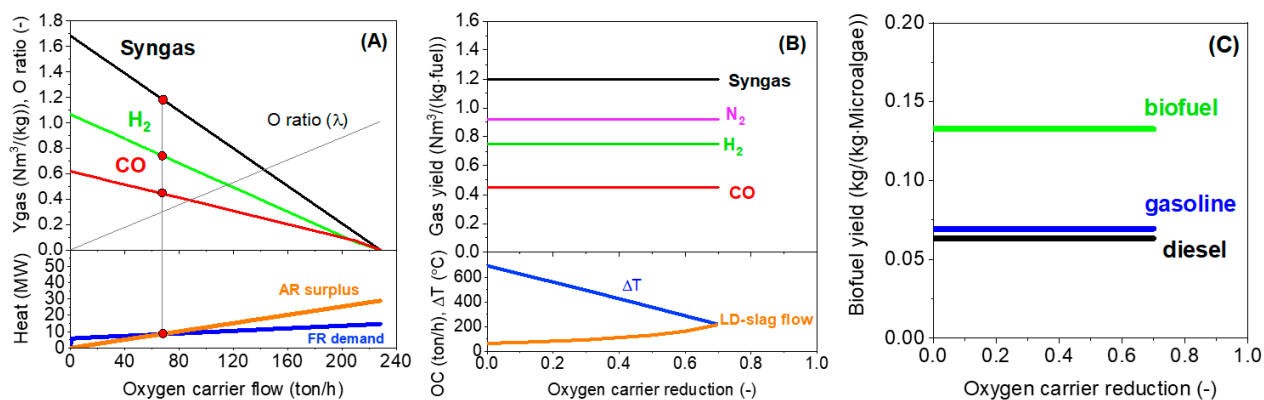


Figura 2. (A) rendimiento a syngas, relación oxígeno/combustible ( $\lambda$ ) y balance de calor (FR-AR); (B) rendimiento, flujo de LD-slag y diferencia de temperatura AR-FR ( $\Delta T$ ),  $\lambda=0.3$  en condiciones autotérmicas; (C) rendimiento a gasolina, diésel y biocombustibles.

## Agradecimientos

This work was funded by the CLG-G3BioF project that received funding from the Horizon Europe Framework Programme under Marie Skłodowska-Curie grant agreement No.101110366.

## Referencias

[1] D. Mei, F. García-Labiano, A. Abad, I. Adánez-Rubio, T. Mattisson, Evaluation of ilmenite, manganese ore, LD slag and iron sand oxygen carriers for chemical looping gasification with microalgae, Fuel Processing Technology, 2025; 275: 108266.



Funded by  
the European Union





# Valorización a hidrógeno de biomásas residuales mediante reformado en fase acuosa directo

M.S. Borges<sup>1</sup>, J. Justicia<sup>2,3</sup>, E. Scapin<sup>1</sup>, F. Heras<sup>1,4</sup>, M.A. Gilarranz<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Ciências do Ambiente, Universidade Federal do Tocantins (UFT), Campus de Palmas. 77001-090 Palmas-TO, Brazil.

<sup>2</sup> Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid. Ciudad Universitaria de Cantoblanco. 28049, Madrid.

<sup>3</sup> Instituto de Ciencia y Tecnología Del Carbono, INCAR (CSIC). Francisco Pintado Fe, 26. 33011, Oviedo.

<sup>4</sup> Institute for Advanced Research in Chemistry (IAdChem). Ciudad Universitaria de Cantoblanco. 28049, Madrid.

fran.heras@uam.es

Palabras clave: biomasa, hidrógeno, reformado en fase acuosa, soporte carbonoso.

## Introducción

La valorización de biomásas sólidas mediante su conversión a H<sub>2</sub> por reformado en fase acuosa (*Aqueous Phase Reforming*, APR) suele acometerse empleando una etapa previa de solubilización hidrotermal de la materia orgánica, que conlleva un consumo adicional de agua y energía. Como alternativa, el reformado directo, con solubilización y APR en una misma etapa, no ha dado hasta el momento resultados competitivos, principalmente debido a las diferencias entre las condiciones óptimas para ambos procesos [1,2]. Este trabajo estudia el APR directo de cáscaras de frutos de tres especies explotadas en la Amazonía de Brasil: Barú (BH), Cupuaçu (CH) y Pequi (PS).

## Experimental

Los ensayos se realizaron en discontinuo, a 220 °C y presión autógena, durante 4h, con un catalizador de 3%w Pt soportado en negro de humo ENSACO 250G, a dos valores de relación catalizador/biomasa -C/B- (2,3 y 4,5 mg<sub>catalizador</sub>/mgCo). Los resultados se evaluaron mediante conversión de C a gas, líquido y sólido (CCgas, CCliq y CCsol), y producción y concentración de H<sub>2</sub> en el gas de APR, a partir de su análisis por GC-MS (Agilent 8860 GC-5977B GC/MSD).

## Resultados y discusión

La influencia de la dosis de catalizador se evaluó usando la biomasa CH. El reparto de C en las diferentes fracciones no se ve significativamente afectado (Fig. 1a). Sin embargo, la producción de H<sub>2</sub> fue un 50% superior con la relación C/B mayor (Fig. 1b), aunque la composición del gas se encontró similar para ambas relaciones C/B, debido al incremento en la generación de CO<sub>2</sub> proporcional al H<sub>2</sub> (Fig. 1c).

El APR de las otras dos biomásas se estudió usando la relación C/B menor (Figura 2). Como puede observarse, todos los indicadores de rendimiento del APR (CCgas, producción de H<sub>2</sub> y composición del gas) mostraron que la biomasa con mayor potencial de valorización es la CH, con la que se alcanzó una producción de 11,5 mmolH<sub>2</sub>/gCo, con una concentración de H<sub>2</sub> del 38%mol en el gas. Esto puede deberse a la menor proporción de lignina y mayor de celulosa y hemicelulosa que presenta esta biomasa, en comparación con PS y CH [3]. De manera opuesta, PS tiene la mayor concentración de lignina en su composición, aportando el peor rendimiento durante el APR, con menor producción de H<sub>2</sub> y mayor extensión de los fenómenos de carbonización hidrotermal.

## Conclusiones

De entre las biomasa estudiadas, la cáscara de Cupuaçu tiene un potencial mayor en APR debido a su menor contenido en lignina y mayor en carbohidratos que generan especies solubles más fácilmente reformables. Los estos resultados de producción de H<sub>2</sub>, del orden de magnitud de otros reportados usando corrientes acuosas mucho más favorables al APR, abren la puerta a la valorización de las biomásas estudiadas para la producción de H<sub>2</sub> a escala local, en comunidades con muy difícil conexión a redes de distribución de este vector energético de futuro.

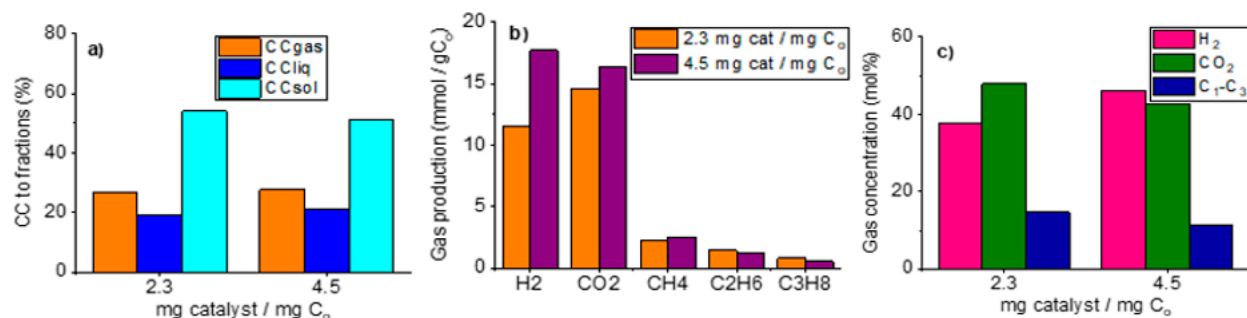


Figura 1. Influencia de la dosis de catalizador en el APR de CH.

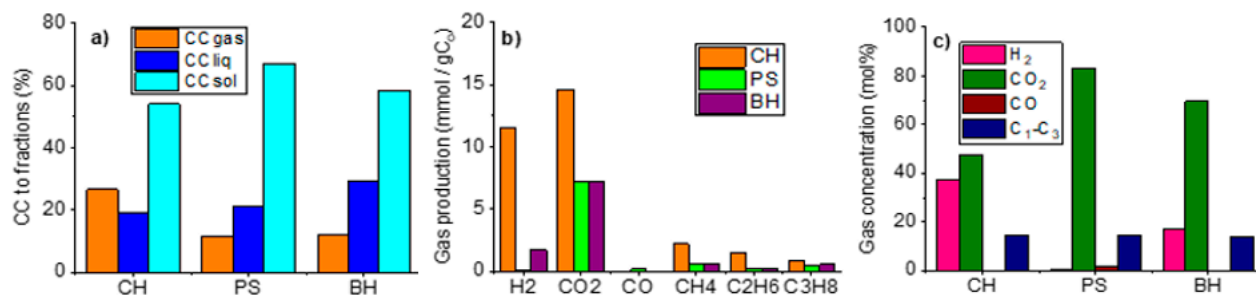


Figura 2. Resultados del APR de las tres biomásas usando 2,3 mg<sub>catal</sub>/mgC<sub>0</sub>.

## Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento a los Ministerios de Ciencia e Innovación (TED2021-130054B-I00) y Ciencia, Innovación y Universidades (PID2019-108445RB-I00) de España, así como a la Universidad Federal de Tocantins (UFT) y la Coordinación para el Perfeccionamiento del Personal de Educación Superior (CAPES) – Código Financiero 001, de Brasil.

## Referencias

- [1] Wen G, Xu Y, Xu Z, Tian Z. Direct conversion of cellulose into hydrogen by aqueous-phase reforming process. *Catal. Comm.* 2010; 11(6):522-526.
- [2] Zakzeski J, Weckhuysen BM. Lignin Solubilization and Aqueous Phase Reforming for the Production of Aromatic Chemicals and Hydrogen. *ChemSusChem* 2011; 4:369-378.
- [3] Borges MS, Santos JR, Pedroza MM, Rambo MKD, Assumpção DB, Frizzo CP, Burrow RA, Scapin E. Exploring the potential of waste biomass from the Brazilian legal amazon in bioproducts production: A comprehensive analysis and promising perspectives. *J. Braz. Chem. Soc.* 2025; 36(5)e-20240202:1-14.



# Pysolo: explorando métodos alternativos para el calentamiento de partículas y su integración en la pirólisis de biomasa

G. Costa<sup>1</sup>, A. Veses<sup>1</sup>, F. Viteri<sup>1</sup>, M. Kirschmeier<sup>2</sup>, T. García<sup>1</sup>, R. Murillo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Carboquímica - CSIC. C. Miguel Luesma Castán, 4. 50018 Zaragoza.

<sup>2</sup> Institute of Future Fuels- German Aerospace Center – DLR. Linder Höhe. 51147 Germany.

gcosta@icb.csic.es

Palabras clave: electrificación, pirólisis, energía solar de concentración, calentamiento por inducción.

## Introducción

La Unión Europea ha establecido ambiciosos objetivos climáticos, incluyendo la reducción de la huella de carbono de los sectores industrial y residencial en un 80 - 95 % para el año 2050. En este contexto, la pirólisis de biomasa lignocelulósica se presenta como una tecnología de biorrefinería clave para la producción de vectores energéticos y la valorización de subproductos químicos renovables como el bioaceite y el biochar. El bioaceite puede ser coprocesado en refinerías convencionales, mientras que el biochar tiene aplicaciones como enmienda agrícola y agente de secuestro de carbono, cumpliendo así los principios de economía circular.

La eficiencia y sostenibilidad de los procesos de pirólisis dependen en gran medida del método de calentamiento utilizado. Tradicionalmente, se emplean transportadores de calor (PHC, por sus siglas en inglés: *Particle Heat Carrier*) calentados por combustión. Sin embargo, este enfoque limita la eficiencia energética y genera emisiones de CO<sub>2</sub>. En este contexto, el proyecto europeo PYSOLO explora métodos alternativos como el calentamiento por inducción y la energía solar de concentración, que buscan mejorar el rendimiento y la eficiencia energética del proceso, reduciendo su impacto ambiental al reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>.

## Experimental

El sistema está constituido por un reactor tipo Auger a escala TRL4, acoplado a un módulo de calentamiento por inducción con una potencia nominal de 50 kW, alimentado por red trifásica de 400 V. El generador de inducción opera con un límite de corriente de 100 Arms y admite una corriente de carga máxima de hasta 400 Arms, permitiendo controlar térmicamente el sistema mediante seis zonas independientes.

Se han empleado como PHCs la arena (material de referencia), la bauxita y olivina, seleccionadas por sus propiedades térmicas, bajo coste, disponibilidad y potencial catalítico. Además, en colaboración con el Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), se está evaluando el uso de concentradores solares como fuente de energía térmica mediante un modelo térmico unidimensional en un horno rotatorio, el cual se encuentra en desarrollo.

## Resultados y discusión

Los resultados experimentales muestran que el calentamiento por inducción permite un control preciso de la temperatura y una significativa reducción en los tiempos de calentamiento y enfriamiento [1]. La eficiencia energética alcanzada, junto con la posibilidad de operar con diferentes materiales como transportadores de calor, demuestran la viabilidad técnica del sistema. Durante las evaluaciones comparativas, el sistema de inducción alcanzó las temperaturas de consigna en la mitad de tiempo y logró una eficiencia energética del 64 % en régimen estacionario, respecto al uso de resistencias eléctricas, demostrando su superioridad energética frente a métodos resistivos convencionales.

Durante los ensayos con un caudal másico constante de 5,5 kg/h (Figura 1a), la olivina mostró alta sensibilidad a las variaciones de temperatura, con un perfil de consumo energético más irregular. En cambio, la bauxita y la arena fueron térmicamente estables hasta 700 °C, evidenciando una mayor adaptabilidad térmica. Las diferencias en el consumo de la arena respecto a los otros materiales se atribuyen a su menor densidad aparente, que conlleva un mayor volumen ocupado en el reactor y una menor homogeneidad térmica. Este fenómeno se confirma al operar con un caudal volumétrico constante (Figura 1b), donde, bajo una potencia similar, es posible alimentar casi el doble de masa de bauxita en comparación con la arena. Esto pone en evidencia la mayor eficiencia térmica de materiales más densos bajo condiciones operativas equivalentes.

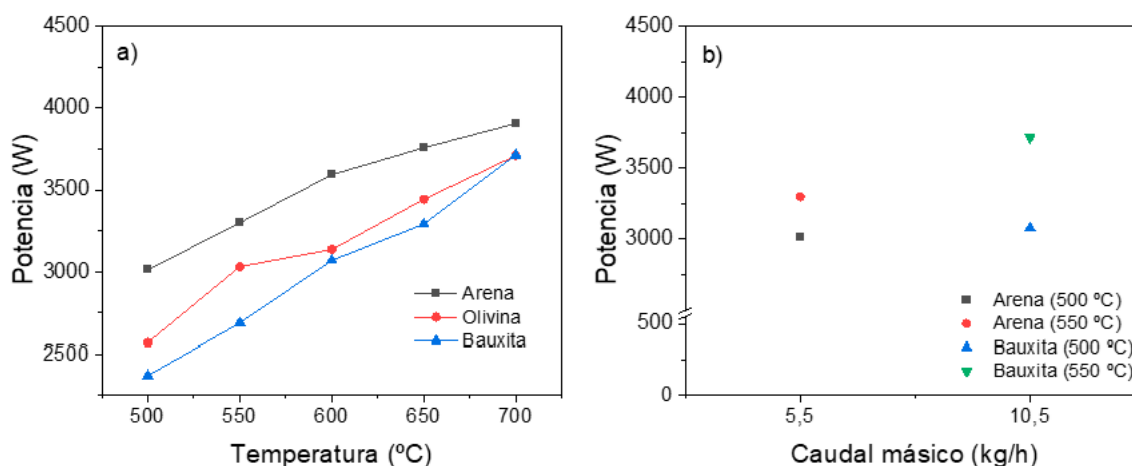


Figura 1. Consumo de potencia en función de la temperatura del PHC:  
a) Caudal másico (5.5 kg/h); b) Caudal volumétrico (0.003 m<sup>3</sup>/h).

### Conclusiones

El estudio confirma la viabilidad de métodos alternativos de calentamiento para la pirólisis de biomasa, destacando la eficiencia y escalabilidad del calentamiento por inducción, especialmente en combinación con energía solar de concentración. Los ensayos preliminares con arena, olivina y bauxita permitieron identificar materiales con buen rendimiento térmico, siendo la bauxita el más eficiente, con un 15 % menos de consumo energético respecto a la arena. Se prevé ampliar la evaluación a nuevos materiales como el char, con el objetivo de optimizar la calidad del biochar y sus aplicaciones en agricultura y mitigación climática. Estos resultados posicionan al sistema de calentamiento por inducción como una tecnología clave para una biorrefinería sostenible y alineada con los objetivos climáticos europeos.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al Gobierno de Aragón (DGA) por el apoyo prestado en el marco del programa de apoyo a grupos de investigación y a la Unión Europea por financiar el proyecto PYSOLO (Acuerdo de subvención n.º 101118270). No obstante, las opiniones y puntos de vista expresados son exclusivamente los de los autores y no reflejan necesariamente los de la Unión Europea o la CINEA. Ni la Unión Europea ni la autoridad concedente pueden ser consideradas responsables de los mismos.

### Referencias

[1] O. Lucia, P. Maussion, E.J. Dede, J.M. Burdio, Induction heating technology and its applications: Past developments, current technology, and future challenges, *IEEE Transactions on Industrial Electronics* 61 (2014) 2509–2520.



# Producción de gas de síntesis mediante un proceso SE-RWGS como plataforma para la producción de *e-fuels*

C. Navarro, L. Gómez, I. Martínez

Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), C/Miguel Luesma Castán, 4, 50018, Zaragoza

imartinez@icb.csic.es

Palabras clave: RWGS, zeolita, catalizador, adsorción de H<sub>2</sub>O.

## Introducción

La descarbonización de sectores industriales difíciles de electrificar, como el transporte pesado o la industria química, requiere el desarrollo de tecnologías sostenibles como la captura y utilización de CO<sub>2</sub> (CCU). En este contexto, los combustibles sintéticos o *e-fuels*, obtenidos a partir de H<sub>2</sub> verde y CO<sub>2</sub> capturado han emergido como una alternativa sostenible para el almacenamiento y transporte de energía. Una de las rutas más utilizadas para su producción es la reacción inversa de desplazamiento de gas a agua (RWGS), donde el CO<sub>2</sub> se convierte en CO en presencia de H<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> → CO + H<sub>2</sub>O), generando una corriente de gas H<sub>2</sub>/CO que se utiliza como corriente de alimentación para la síntesis de metanol, combustibles Fischer-Tropsch, etc. [1]. Sin embargo, el proceso convencional requiere temperaturas elevadas (>800 °C) para alcanzar conversiones significativas y relaciones H<sub>2</sub>/CO adecuadas, lo que implica elevados costes energéticos y limitaciones técnicas. Ante estas limitaciones, el proceso SE-RWGS (RWGS mejorado por adsorción) surge como una alternativa más eficiente que propone la incorporación de un adsorbente capaz de retirar *in-situ* el H<sub>2</sub>O producida, desplazando el equilibrio hacia la formación de CO y permitiendo operar a temperaturas más moderadas (200–350 °C), reduciendo así el consumo energético. [2]. En este trabajo se evalúa el rendimiento del proceso SE-RWGS utilizando una zeolita comercial tipo LTA (4A) funcionalizada con metales activos (Cu, Zn, Fe), para desarrollar un único material que combine propiedades catalíticas y adsorbentes. El objetivo del estudio es identificar el material y las condiciones operativas más prometedoras para maximizar la eficiencia del proceso y obtener mezclas H<sub>2</sub>/CO adecuadas para la síntesis posterior de *e-fuels*.

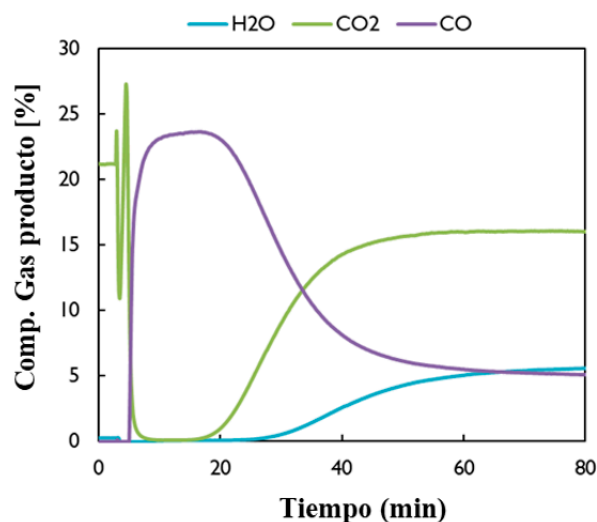
## Experimental

En este trabajo se han sintetizado distintos materiales funcionales basados en la zeolita 4A cargada con diferentes proporciones de Cu y Zn a través de varias rutas de síntesis. Posteriormente, se han evaluado las prestaciones de los materiales obtenidos bajo condiciones SE-RWGS en un reactor de lecho fijo a escala de laboratorio, acoplado a un espectrómetro de masas para el análisis continuo del gas de salida. Además, los resultados obtenidos con estos materiales bifuncionales se compararon con los obtenidos a partir de una mezcla física de un catalizador comercial típico de la reacción RWGS (Cat.1) y zeolita 4A.

## Resultados y discusión

En primer lugar, se sintetizaron materiales funcionales mediante distintos métodos (impregnación húmeda, intercambio iónico e impregnación húmeda incipiente), seleccionándose esta última como la más adecuada debido a una mayor actividad catalítica de los sólidos obtenidos. Una vez definida la ruta de síntesis, se optimizaron parámetros clave como la temperatura de calcinación y de agitación, con el fin de reducir la duración total del protocolo sin comprometer la calidad del material. Paralelamente, se llevó a cabo un estudio paramétrico utilizando una mezcla física entre el Cat.1 y la zeolita 4A, con el fin de identificar las condiciones operativas más favorables para el proceso SE-RWGS. En este estudio se evaluaron distintas relaciones H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> en la alimentación y diferentes proporciones zeolita/catalizador. La Figura 1 muestra un ejemplo representativo de los perfiles de productos obtenidos durante estos ensayos, donde se identifica una fase inicial de pre-breakthrough en la que solo se detectan CO y H<sub>2</sub>. Durante esta fase, la zeolita retiene el H<sub>2</sub>O generada por la reacción RWGS, desplazando el equilibrio hacia la formación de CO. Los mejores resultados se obtuvieron operando a 300 °C y 1 bar, con una alimentación H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de 3:1 y una proporción zeolita/catalizador de 4:1, alcanzándose una relación H<sub>2</sub>/CO de aproximadamente 2.5, valor óptimo para su posterior uso en síntesis de *e-fuels*.

Una vez identificadas estas condiciones óptimas, se evaluaron los materiales sintetizados en la misma instalación para analizar el efecto de la composición metálica. Los resultados recogidos en la Tabla 1 muestran que, aunque el Cu actúa como principal metal activo, su combinación con Zn mejora significativamente la conversión de CO<sub>2</sub> en la etapa post-breakthrough. En concreto, el material 10 %Cu–5 %Zn alcanzó una X<sub>CO<sub>2</sub></sub> del 17.2 %, frente al 14.6 % obtenido con el 10 %Cu, lo que sugiere un efecto sinérgico entre ambos metales que favorece la activación del CO<sub>2</sub> y estabiliza la fase activa del catalizador.



**Figura 1.** Composición del gas producto a la salida del reactor bajo condiciones SE-RWGS a 300 °C, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (4:1) (el producto remanente corresponde al H<sub>2</sub>).

**Tabla 1.** Principales resultados de los materiales funcionalizados con diferentes metales operando bajo condiciones SE-RWGS a 300 °C e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> en proporción 3/1 en la alimentación

	Pre-break.		Post-break.
	H <sub>2</sub> /CO	Tiempo (min)	X <sub>CO2</sub> (%)
10%Zn	-	-	0
10%Cu	8.4	6	14.6
10%Cu - 5%Zn	6.2	5	17.2
5%Cu - 5%Zn	5	6	14.7

### Conclusiones

Estos resultados demuestran el potencial del proceso SE-RWGS como etapa de reacción inicial en una ruta de producción de e-fuels, permitiendo obtener mezclas H<sub>2</sub>/CO adecuadas bajo condiciones más suaves que el proceso RWGS convencional. La incorporación de Zn junto a Cu en la zeolita 4A ha demostrado mejorar el rendimiento catalítico en condiciones SE-RWGS, por lo que se plantea la evaluación futura de nuevas combinaciones de metales y condiciones de operación.

### Agradecimientos

Los autores agradecen el proyecto CNS2023-145330 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033/ y por "FEDER, Una manera de hacer Europa".

### Referencias

- <sup>[1]</sup> M. González-Castaño, B. Dorneanu, H. Arellano-García. *React. Chem. Eng.* 6 (2021), 954.
- <sup>[2]</sup> B.T. Carvill, J.R. Hufton, M. Anand, S. Sircar. *AIChE J.* 42 (1996), 2: 2765-2772.



# Diseño y optimización de un sistema de reformado mejorado de CH<sub>4</sub> con procesos Chemical Looping (SE-CLR)

J. González-Torrijo, M. de las Obras Loscertales, T. Mendiara, A. Abad

Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) Miguel de Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, España

jgonzalez@icb.csic.es

Palabras clave: hidrógeno, Chemical Looping, reformado mejorado, captura CO<sub>2</sub>.

## Introducción

El sistema SE-CLR (Sorption Enhanced Chemical Looping Reforming) está diseñado para la producción de hidrógeno con emisiones de carbono negativas. Este sistema (Figura 1) está compuesto por tres reactores interconectados por los que circula un material bifuncional (con NiO y CaO) capaz de transportar oxígeno y capturar el CO<sub>2</sub> generado: (1) en el Fuel Reactor (FR) se produce el reformado del biocombustible y la captura de CO<sub>2</sub>, generando una corriente gaseosa rica en H<sub>2</sub>, junto con una fase sólida de níquel reducido y carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>); (2) el Calcinador (CR), donde se libera el CO<sub>2</sub> y se regenera el CaO; y (3) el Air Reactor (AR), donde el níquel se oxida nuevamente a NiO y se genera el calor necesario en el CR.

En este trabajo se realizan los correspondientes balances de materia y energía al sistema SE-CLR para determinar el potencial de producción de H<sub>2</sub> y las condiciones que permiten la operación del sistema en condiciones autotérmicas, principalmente la ratio de aire y la velocidad de circulación de sólidos entre los reactores. Para ello, se tendrá también en cuenta la composición del material bifuncional, el cual puede tener la presencia de un soporte inerte con el objetivo de aportar mayor resistencia mecánica y estabilidad química a las partículas producidas.

## Metodología

Para llevar a cabo este estudio se buscó lograr una integración eficiente de sus tres reactores, garantizando un funcionamiento estable y una óptima transferencia de energía. Utilizando metano como combustible y el material bifuncional previamente mencionado, se llevaron a cabo una serie de balances de materia y entalpía para evaluar el comportamiento del sistema. Para llevar a cabo los balances de entalpía se utilizó el software HSC 6.1. Los reactores FR y CR se suponen adiabáticos, y el balance de entalpía de todo el sistema se evalúa a través del flujo de calor existente en el AR, ΔH<sub>AR</sub>. Mediante las modificaciones de variables clave como la ratio de aire, la composición del material bifuncional, la ratio de circulación de sólidos o la variación de conversión de los sólidos, se identificaron las condiciones de operación más favorables con el objetivo de optimizar la eficiencia energética y el rendimiento a hidrógeno.

## Resultados y discusión

En primer lugar, se evalúa el efecto que tiene la ratio de aire (λ) y la ratio de recirculación de sólidos (R) sobre el flujo de calor en el sistema. Estas variables quedan definidas por las ecuaciones 1 y 2 respectivamente.

$$\lambda = \frac{\text{moles de oxígeno alimentados al AR}}{\text{moles de CH}_4 \text{ alimentados al FR}} \quad (1)$$

$$R = \frac{\dot{m}_{CR}}{\dot{m}_{FR}} = \frac{\dot{m}_{FR} + \dot{m}_{AR}}{\dot{m}_{FR}} \quad (2)$$

Se observa que, a medida que aumenta el valor de λ, el sistema adquiere una mayor capacidad de generar energía debido a un mayor grado de combustión, acercándolo así al estado autotérmico (ΔH<sub>AR</sub>=0), o en algunos casos, exotérmico (ΔH<sub>AR</sub><0); véase Figura 2). No obstante, este efecto positivo se ve acompañado por un incremento en el valor de la circulación, lo que implica un mayor flujo de sólidos circulando a través del sistema. Se observa que el sistema es altamente adaptable a cambios a la velocidad de circulación con un valor de λ=1.6. lo que permitiría una ratio de producción de H<sub>2</sub> de 2.4 mol/mol CH<sub>4</sub> en condiciones autotérmicas y con captura inherente de CO<sub>2</sub>. λ mayores conllevan una menor producción de H<sub>2</sub>, ya que se produciría un mayor grado de combustión.

Por otro lado, un aumento del porcentaje de inerte (I) conlleva un aumento en la masa total de sólidos que circulan a lo largo del sistema. Este fenómeno repercute directamente en la eficiencia térmica del proceso, ya que una mayor cantidad de material en movimiento requiere más energía para que los sólidos alcancen la temperatura deseada, dificultando de esta manera la autotermicidad del sistema; véase la Figura 2. Por ello, se requieren mayores λ a medida que se usan materiales con una mayor fracción de inerte. No obstante, puede hacerse necesario para mantener la integridad física de las partículas utilizadas como material bifuncional.

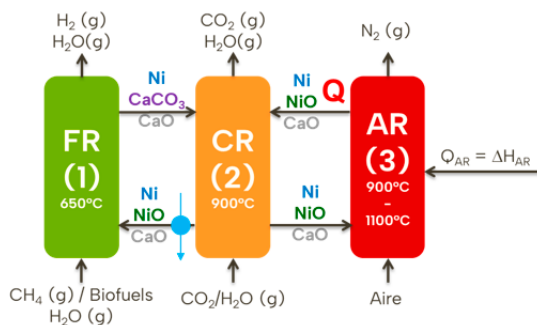


Figura 1. Esquema del sistema SE-CLR.

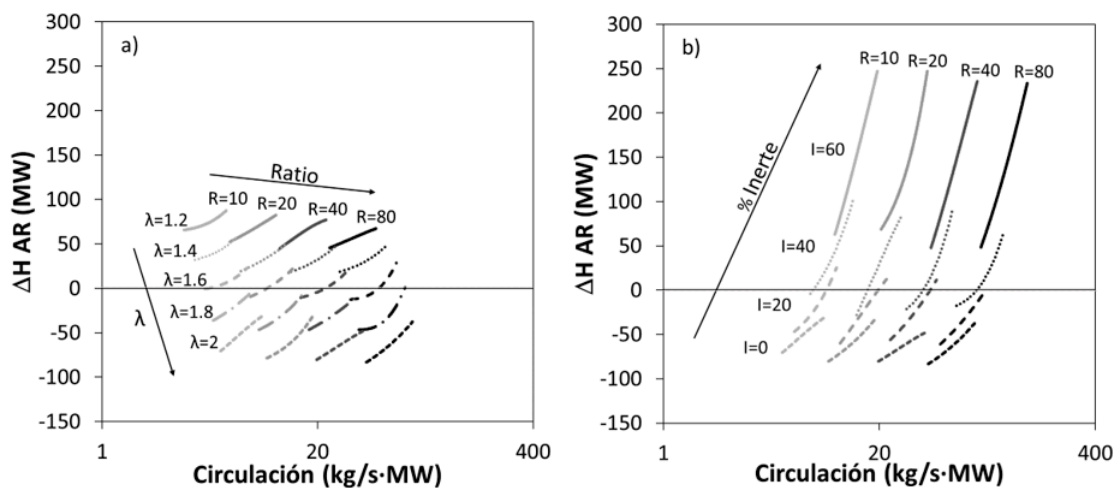


Figura 2. a) Comparativa entre diferentes valores de  $\lambda$  y ratios. b) Comparativa entre las diferentes recirculaciones para  $\lambda = 2$ .

### Conclusiones

Se han identificado las condiciones que permiten operar una unidad SE-CLR en condiciones autotérmicas. De este modo, el sistema se ve favorecido si: (a) aumenta el valor de  $\lambda$ ; (b) disminuye el porcentaje de inerte presente en el material bifuncional; (c) aumenta la ratio de recirculación. El valor óptimo de la ratio de aire se elegirá en función de la circulación de sólidos del sistema y de la composición del material bifuncional.



# Análisis del potencial energético de biomasa residual y cultivos energéticos disponibles en diferentes regiones europeas

J. Justicia, M.V. Gil, F. Rubiera, C. Pevida

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR (CSIC). Francisco Pintado Fe, 26. 33011 Oviedo

jessica.justicia@incar.csic.es

Palabras clave: biomasa residual, potencial energético, bioenergía, mapeo regional.

## Introducción

Con el objetivo de alcanzar los actuales retos medioambientales relativos a la producción energética, existe un interés creciente en la explotación de residuos procedentes de actividades forestales y agrícolas. Además, la valorización de desechos forestales favorece el desarrollo rural y fomenta prácticas de gestión forestal respetuosas con el medioambiente [1]. Sólo entre 2016 y 2020 se generaron alrededor de 425 millones de toneladas anuales de residuos agrícolas en la Unión Europea (UE), derivados principalmente de la producción de cereales [2].

En el marco del proyecto europeo *BioNETzero*, el objetivo de este trabajo ha sido analizar el potencial energético disponible en la UE, procedente de biomasa residual sólida y cultivos energéticos, basado en criterios de disponibilidad y sostenibilidad.

## Experimental

Se seleccionaron tres regiones representativas de la UE: la Península Ibérica (España y Portugal), los países V4 (Polonia, Hungría, República Checa, y Eslovaquia), y la región nórdica (Suecia, Finlandia, Noruega, y Dinamarca). Los datos empleados proceden de ENSPRESO (*ENergy System Potentials for Renewable Energy SOURces*), una base de datos de acceso abierto creada por la *European Commission's Joint Research Centre (JRC)* [3]. ENSPRESO incluye estimaciones del potencial energético de la biomasa para los países de la UE-28 en tres escenarios (alta, media y baja disponibilidad de bioenergía), en función de las restricciones técnicas y medioambientales aplicadas. En este trabajo se seleccionó como referencia el nivel medio, ya que ofrece las predicciones más plausibles basadas en las tendencias actuales de la bioenergía, y se diferenciaron tres categorías de biomasa sólida: residuos agrícolas, cultivos energéticos, y residuos forestales.

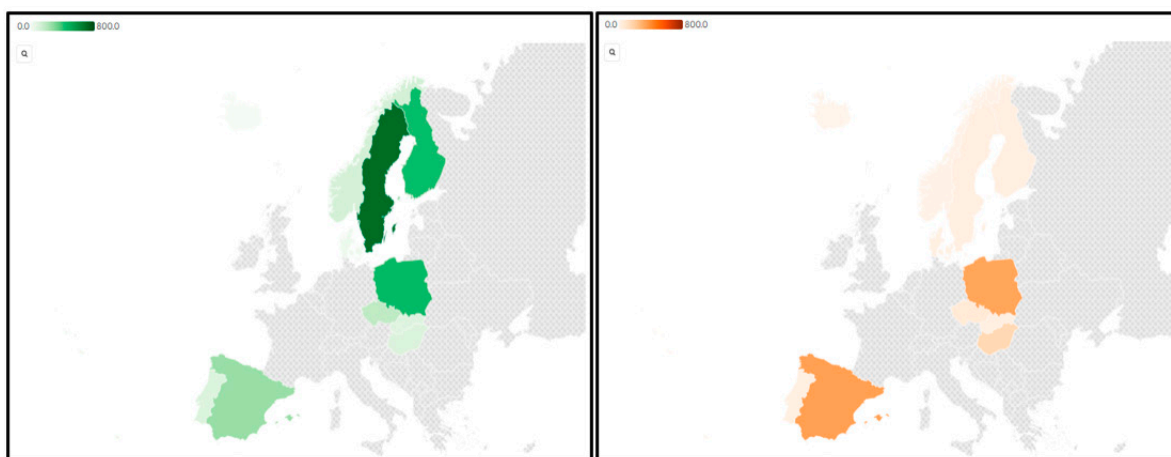
## Resultados y discusión

La Figura 1 muestra el mapeo realizado para las regiones estudiadas, en términos de potencial energético procedente de residuos forestales, y cultivos energéticos y restos agrícolas. Según el análisis llevado a cabo, España cuenta con el mayor potencial energético de biomasa en la Península Ibérica (600,3 PJ), procedente mayoritariamente de cultivos energéticos y residuos forestales (el 85%). Las fuentes de biomasa que más contribuyen al potencial energético de España son los residuos de leña (144,4 PJ) y los cultivos energéticos de plantas perennes (208,7 PJ). Polonia, por otro lado, dispone de 760,8 PJ para la producción de bioenergía, el valor más elevado de los países V4. Un 57% podría obtenerse a partir de residuos forestales y, el resto, de desechos agrícolas y cultivos energéticos. Las principales fuentes que contribuyen a dicho potencial son los residuos de leña, los cultivos energéticos, y las astillas y pellets. Por último, Suecia es el país de la región nórdica que mayor cantidad de energía procedente de biomasa podría aportar: 724 PJ. El 95,6% procede de residuos forestales como astillas (248,4 PJ) y pellets de leña (273 PJ), entre otros.

Es fundamental tener en cuenta que cada país europeo tiene su propia normativa en materia de producción de bioenergía a partir de biomasa sólida residual y cultivos energéticos. Entre los países analizados, Finlandia, Suecia, Noruega, la República Checa, Eslovaquia y Portugal utilizan sólo entre el 1 y el 7% de sus terrenos agrícolas para la producción de bioenergía. Por el contrario, Dinamarca, Hungría, Polonia y España destinan entre el 14 y el 20% de sus zonas cultivables agrícolas a este fin.

## Conclusiones

Según los datos disponibles de los diez países evaluados, basados en criterios de disponibilidad y sostenibilidad, España, Polonia y Suecia serían los países europeos con mayor potencial energético generado a partir de biomasa residual sólida y cultivos energéticos.



**Figura 1.** Potencial energético (en PJ) procedente de residuos forestales (en verde), y cultivos energéticos y restos agrícolas (en naranja). Los mapas interactivos se encuentran en [4].

### Agradecimientos

Trabajo realizado en el marco del proyecto *BioNETzero* (GAP-01146616), financiado por la UE. Los puntos de vista y opiniones expresados son únicamente de los autores y no reflejan necesariamente los de la UE o los de CINEA. Ni la UE ni CINEA pueden ser considerados responsables de ellos. Especial agradecimiento a nuestros socios, *Silesian University of Technology*, *AGH University of Science and Technology* y *SINTEF*, por la información proporcionada sobre la disponibilidad de biomasa en sus respectivas regiones.

### Referencias

- [1] Casau M, Dias MF, Matias JCO, Nunes LJR. Residual biomass: A comprehensive review on the importance, uses and potential in a circular bioeconomy approach, *Resources*, 2022; 11(4): 35.
- [2] Avitabile V, Baldoni E, Bruth B, Bausano G, et al. Biomass supply and uses in the UE, European Commission, Joint Research Centre, 2023.
- [3] Ruiz P, Nijs W, Tarvydas D, Sgobbi A, et al. ENSPRESO - An open, EU-28 wide, transparent and coherent database of wind, solar and biomass energy potentials. *Energy Strat Rev*, 2019; 26:100379.
- [4] <https://public.flourish.studio/story/2804956/>



# Producción de gas de síntesis a partir de biomasa residual mediante gasificación con transportadores de oxígeno

J.I. Ruiz<sup>1</sup>, H. Lu<sup>2</sup>, T. Mendiara<sup>1</sup>, F. García-Labiano<sup>1</sup>, L.F. de Diego<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), 50018, Zaragoza, España

<sup>2</sup> Institute of Clean Coal Technology, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

j.i.ruiz@icb.csic.es

Palabras clave: gasificación, transportador de oxígeno, biomasa residual, gas de síntesis.

## Introducción

Este trabajo se enmarca dentro del proyecto europeo Bio-MeGaFuel [1], que tiene por objetivo el desarrollo de un proceso innovador, eficiente y escalable para convertir residuos biogénicos de bajo valor y desechos orgánicos en biometanol a bajo coste.

El proyecto utiliza la tecnología de gasificación con transportadores de oxígeno (*Chemical Looping Gasification, CLG*) para producir gas de síntesis, que una vez acondicionado, puede alimentarse a reactores de membrana para producir metanol. El Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) ha desarrollado la tecnología de gasificación con transportadores de oxígeno a lo largo de los últimos años [2,3]. Se basa en dos reactores fluidizados interconectados. En el reactor de reducción (RR), la biomasa se convierte en productos gaseosos (gas de pirólisis), líquidos (alquitran) y sólidos (char) que reaccionan con el transportador de oxígeno y se oxidan parcialmente (gas de síntesis) y el transportador de oxígeno se reduce. El transportador de oxígeno reducido es transferido al reactor de oxidación (RO) donde se regenera en aire para comenzar un nuevo ciclo.

## Experimental

Se muestran los esquemas y dimensiones de las plantas piloto de 1,5 kW<sub>th</sub> y 20 kW<sub>th</sub> ubicadas en el ICB (Figura 1). La planta de 1,5 kW<sub>t</sub> consta de dos lechos burbujeantes que actúan como RR y RO, respectivamente. Están interconectados mediante un reactor de cierre para evitar la mezcla de atmósferas gaseosas. Los sólidos se transfieren de RR a RO pasando por dicho reactor y de RO retornan a RR a través de un depósito, desde el que se puede controlar el caudal de sólidos que circula. La planta de 20 kW<sub>t</sub>, presenta una configuración similar, pero en este caso, tanto RR como RO son lechos fluidizados circulantes. Se han elegido distintos residuos biomásicos de bajo coste (residuos de madera, forestales y agrícolas) y microalgas para ser utilizados en el proyecto (Tabla 1). Los resultados obtenidos servirán para seleccionar el residuo a utilizar en una planta de gasificación con transportadores de oxígeno de 1 MW<sub>th</sub> en Darmstadt (Alemania), lo que permitirá demostrar el proceso a escala TRL5-6.

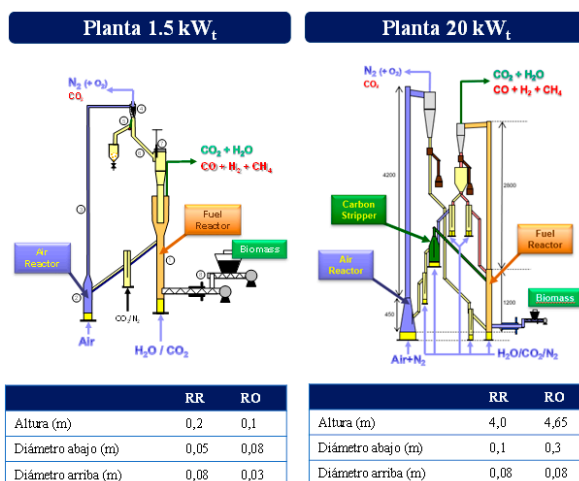


Figura 1. Plantas de gasificación de 1,5 y 20 kW<sub>t</sub> existentes en ICB-CSIC.

## Resultados

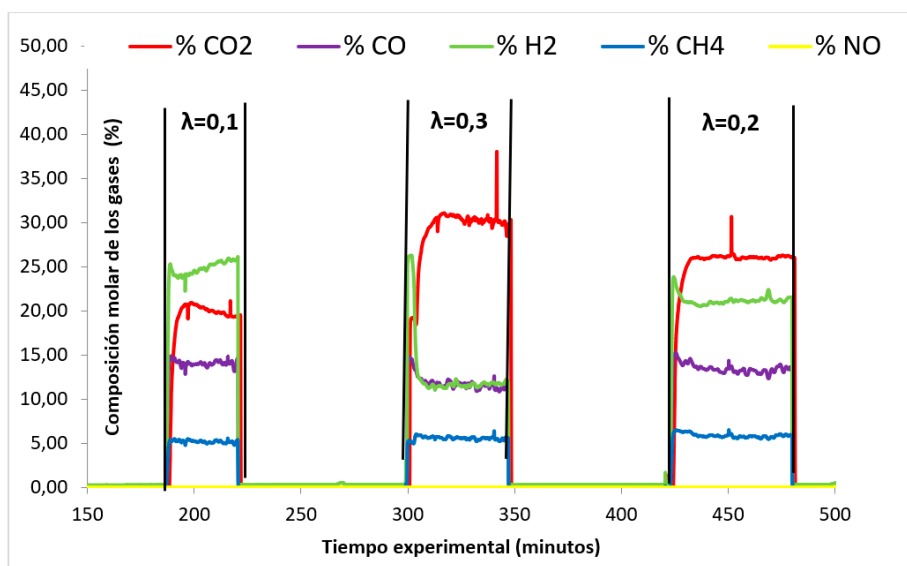
En la siguiente figura se representa la evolución experimental de los diferentes gases a la salida del reactor de reducción en función de diferentes valores de  $\lambda$ , utilizando como ejemplo residuo de madera tipo B como biomasa e ilmenita actuando como transportador de oxígeno. Dicho parámetro adimensional ( $\lambda$ ) determina la relación oxígeno-biomasa, variando el caudal de aire a la entrada del reactor de oxidación.

## Conclusiones

El uso de diferentes biomásas en tecnología CLG tiene un alto potencial de investigación en la generación de diferentes concentraciones de gas de síntesis que permitan la generación de biometanol a bajo coste, objetivo principal del proyecto Bio-MegaFuel.

**Tabla 1.** Composición de los residuos biomásicos en BioMeGaFuel (base húmeda)

	Residuo Madera tipo B	Hueso Oliva	Residuos Madera abeto	Microalgas	Cáscara trigo sarraceno
<b>ANÁLISIS ELEMENTAL (% peso)</b>					
C	45,6	47,8	37,0	45,5	45,0
H	5,5	6,1	4,3	5,7	5,2
N	0,7	0,4	0,2	8,8	0,6
S	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
O	37,9	38	30	26,9	37,5
<b>ANÁLISIS INMEDIATO (% peso)</b>					
Humedad	9,5	7,3	25,8	5,8	9,7
Cenizas	0,8	0,3	2,7	7,3	2,0
Volátiles	73,5	74,9	57,8	68,9	66,4
C fijo	16,2	17,4	13,7	18,0	21,8
<b>PCI (kJ/kg)</b>	<b>17167</b>	<b>17351</b>	<b>13731</b>	<b>17739</b>	<b>16611</b>


**Figura 2.** Gasificación de residuo de madera tipo B en la planta de 1,5 kW<sub>th</sub>.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido subvencionado por el Programa de Financiación de Investigación e Innovación Horizonte Europa de la Unión Europea bajo el acuerdo de subvención n.º 101147737 (Producción de biometanol mediante gasificación con transportadores sólidos de oxígeno y reactores de membrana; Bio-MeGaFuel).

### Referencias

<sup>[1]</sup> <https://www.biomegafuelproject.eu/>

<sup>[2]</sup> O. Condori, F. García-Labiano, L. F. de Diego, M. T. Izquierdo, A. Abad, J. Adánez, Biomass chemical looping gasification for syngas production using ilmenite as oxygen carrier in a 1.5 kW<sub>th</sub> unit, Chem. Eng. J.; 2021; 405:126679.

<sup>[3]</sup> O. Condori, A. Abad, M. T. Izquierdo, L. F. de Diego, F. García-Labiano, J. Adánez, Assessment of the chemical looping gasification of wheat straw pellets at the 20 kW<sub>th</sub> scale, Fuel; 2023, 344:128059.



# Desarrollo de materiales bifuncionales para producción de metano sintético por procesos de Chemical Looping

Laura Rojas, Arturo Cabello, Francisco García-Labiano, Luis F. de Diego, María T. Izquierdo

Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC). Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, España

lrojas@icb.csic.es

Palabras clave: captura de CO<sub>2</sub>, metanación, Chemical Looping.

Las tecnologías Power-to-Gas (PtG) permiten transformar excedentes de energía eléctrica provenientes de fuentes renovables en un gas que se puede almacenar a largo plazo como el hidrógeno (H<sub>2</sub>) o metano sintético (CH<sub>4</sub>), en cuyo caso se necesitaría una fuente de CO<sub>2</sub>. En particular, el metano sintético obtenido mediante metanación catalítica con H<sub>2</sub> renovable es un portador energético eficiente y compatible con la infraestructura actual del gas natural. Así, las tecnologías PtG permiten almacenar energía renovable y descarbonizar sectores difíciles de electrificar.

Esta investigación propone integrar la captura de CO<sub>2</sub> mediante tecnologías de “Chemical Looping” y la metanación asistida con adsorción de H<sub>2</sub>O (SEM, Sorption Enhanced Methanation) en un sistema unificado denominado ICC-SEM. En este sistema, el CO<sub>2</sub> se captura de los gases de combustión industrial o de generación de energía, mediante un material bifuncional (DFM) que actúa como transportador de CO<sub>2</sub> y catalizador para facilitar la reacción de metanación. Por otro lado, junto al DFM circulan zeolitas que actúan como adsorbentes retirando el vapor de agua generado, desplazando el equilibrio hacia una mayor conversión de metano. En la Figura 1 se muestra un esquema del proceso ICC-SEM junto con las reacciones que tienen lugar en los dos reactores que conforman el sistema experimental: el reactor de metanación asistida con adsorción de H<sub>2</sub>O (SEM) y el reactor de captura de CO<sub>2</sub> (CC). El objetivo principal de esta investigación es demostrar la viabilidad operativa del proceso ICC-SEM en una planta piloto en continuo.

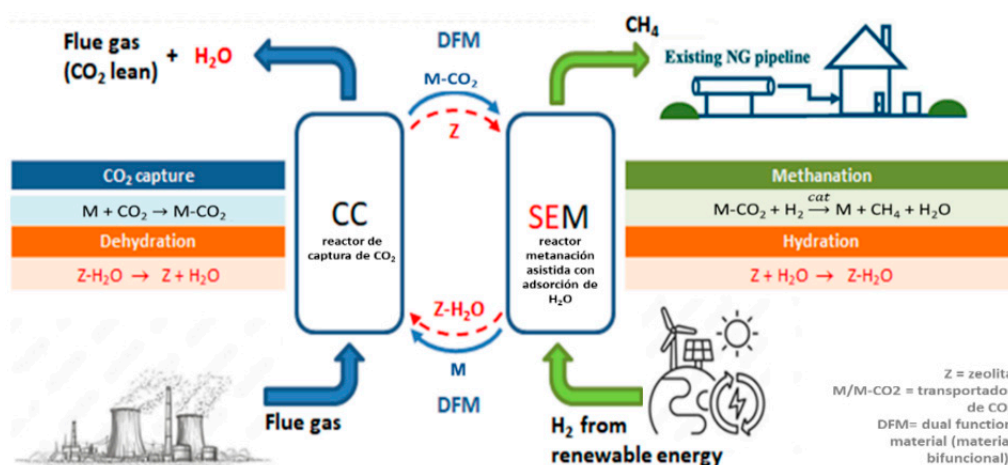


Figura 1. Descripción del proceso ICC-SEM.

Los DFMs suelen estar compuestos por un material adsorbente alcalino y un metal catalítico soportados sobre un material con alta resistencia mecánica y superficie específica. En este proyecto de investigación, la primera tarea consiste en seleccionar DFMs adecuados para el proceso de captura de CO<sub>2</sub> y metanación (ICCM). Para ello, se plantea la preparación de al menos 20 materiales empleando diferentes contenidos en peso tanto de la fase adsorbente alcalino (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) como del metal catalítico (Ni, Ru) y seleccionando  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como soporte.

Todos los materiales serán preparados mediante la técnica de impregnación incipiente. Las muestras serán caracterizadas mediante análisis termogravimétrico (TGA) para evaluar su reactividad en función de la temperatura y la atmósfera de reacción (CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>). En esta fase, se seleccionarán al menos 6 potenciales DFMs.

Por otro lado, se escogerán zeolitas comerciales para evaluar sus capacidades de adsorción y desorción de vapor de agua en las condiciones de operación del proceso. Para ello, se harán pruebas en TGA con diferentes concentraciones de vapor de agua (10-20% en volumen) y temperaturas (200 – 350 °C). En esta fase, se seleccionarán las 2 zeolitas más prometedoras para operar en las condiciones del sistema SEM.

El siguiente paso consistirá en evaluar en un reactor de lecho fluidizado discontinuo los DFMs más prometedores para el proceso ICCM. Con cada material se llevarán a cabo ciclos carbonatación-metanación con el fin de estudiar la distribución de gases de reacción y el comportamiento de atrición bajo condiciones de operación de interés.



A partir de los resultados obtenidos, se seleccionarán 2 DFMs, uno basado níquel y otro en rutenio. A continuación, estos dos materiales, junto con las dos zeolitas seleccionadas previamente, serán sometidos a ciclos de metanación-hidratación/carbonatación-deshidratación en la misma instalación experimental para determinar la relación óptima DFM/zeolita y un rango de posibles condiciones de operación. Los resultados obtenidos permitirán seleccionar una zeolita para el proceso ICC-SEM en la planta piloto que opera en continuo.

Antes de llevar a cabo la experimentación en la planta piloto en continuo, se producirán lotes de partículas de los 2 DFMs seleccionados en cantidades suficientes (2-3 kg). A continuación, se hará la prueba del proceso ICCM analizando el efecto de las principales variables de operación, tales como temperatura, concentración de  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$  en el gas alimentado al reactor CC y tiempos de residencia de los sólidos y gases, sobre la eficacia de la captura de  $\text{CO}_2$ , la selectividad de metanación y la cantidad de  $\text{CH}_4$  producido. Asimismo, se estudiará la posible desactivación del DFM por sinterización y la integridad de las partículas en términos de atrición.

Una vez demostrado el proceso ICCM en la planta en continuo, se hará la prueba del concepto ICC-SEM con la finalidad de mejorar la capacidad de producción de metano mediante el uso de la zeolita más prometedora como adsorbente de vapor de agua. En este caso, la prueba de concepto del proceso ICC-SEM se llevará a cabo con un nuevo lote del DFM que mejor comportamiento muestre para el proceso ICCM y se prestará un especial interés al estudio del efecto de la relación DFM/zeolita sobre el proceso de adsorción y desorción de agua en los reactores SEM y CC, respectivamente. La campaña experimental concluirá con la realización de al menos 50 h de operación en continuo bajo las condiciones óptimas del proceso previamente seleccionadas. Finalmente, los materiales empleados en la planta en continuo serán sometidos a una caracterización físico-química exhaustiva.

La última tarea de este proyecto de investigación será la realización de un análisis tecno-económico para evaluar el potencial del proceso ICC-SEM identificando los posibles obstáculos técnicos y/o económicos para su futuro escalado.

### **Agradecimientos**

Esta publicación es parte del proyecto de I+D+i "ICC-SEM", PID2023-149232OB-I00, financiado por MICIU/AEI/10.13039/501100011033. Laura Gabriela Rojas Delgado agradece al MICIU y al FSE+ la concesión de la ayuda predoctoral PREP2023-001902.



# Modelos predictivos para la evaluación de adsorbentes derivados de biomasa para la captura sostenible de CO<sub>2</sub>

M. V. Gil, C. de la Cruz, M. Gallegos, N. Méndez, F. Rubiera, C. Pevida

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR), CSIC. Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo

victoria.gil@incar.csic.es

Palabras clave: biomasa, carbón activado, captura de CO<sub>2</sub>, machine learning.

## Introducción

Los carbones activados derivados de biomasa constituyen una alternativa sostenible para la captura de CO<sub>2</sub>, contribuyendo al objetivo de alcanzar la neutralidad en carbono. Destacan por su bajo coste, elevada área superficial, porosidad ajustable, posibilidad de funcionalización superficial y relativa facilidad de regeneración [1]. Su carácter hidrofóbico les confiere además estabilidad en ambientes húmedos, lo que los hace prometedores para la captura postcombustión y aplicaciones industriales, tales como la gasificación de biomasa o la purificación de biogás.

Estos adsorbentes se sintetizan a partir de recursos biomásicos ampliamente disponibles mediante procesos relativamente simples de activación física o química, que generan la porosidad responsable de su capacidad de adsorción [2]. Dado que diferentes precursores requieren condiciones específicas y que los ensayos experimentales son costosos, el desarrollo de modelos predictivos puede acelerar la identificación de materiales precursores prometedores. En este trabajo se evalúan distintos modelos de *machine learning* para predecir la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a partir de las características del precursor, las condiciones de síntesis y las condiciones de adsorción.

## Experimental

Se desarrollaron modelos de machine learning a partir de datos experimentales recopilados de la literatura científica sobre síntesis de carbones activados biomásicos para captura de CO<sub>2</sub> por adsorción. El conjunto de datos contiene 1170 registros, utilizándose el 80% para entrenamiento del modelo y el 20% para su evaluación. La Figura 1 muestra la distribución de valores de capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>. Se utilizó el algoritmo XGBoost.

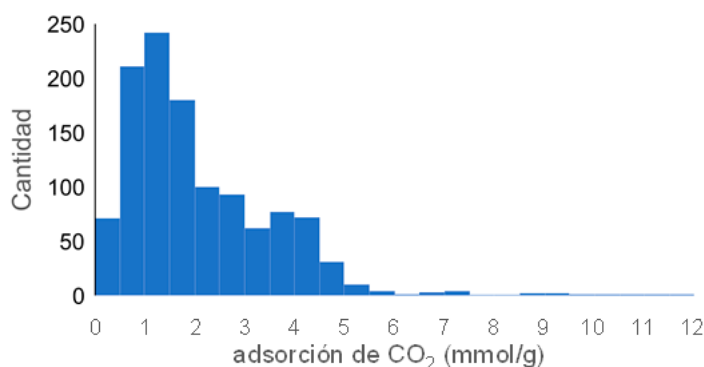
Se evaluaron modelos para predecir la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a partir de precursores biomásicos utilizando diferentes grupos de variables predictivas que incluyen propiedades del precursor (tipo de biomasa, análisis elemental, análisis inmediato), condiciones de síntesis (carbonización, activación) y condiciones de adsorción (presión, temperatura). Como referencia, se analizó también la predicción basada en las propiedades texturales del adsorbente sintetizado y las condiciones de adsorción.

## Resultados y discusión

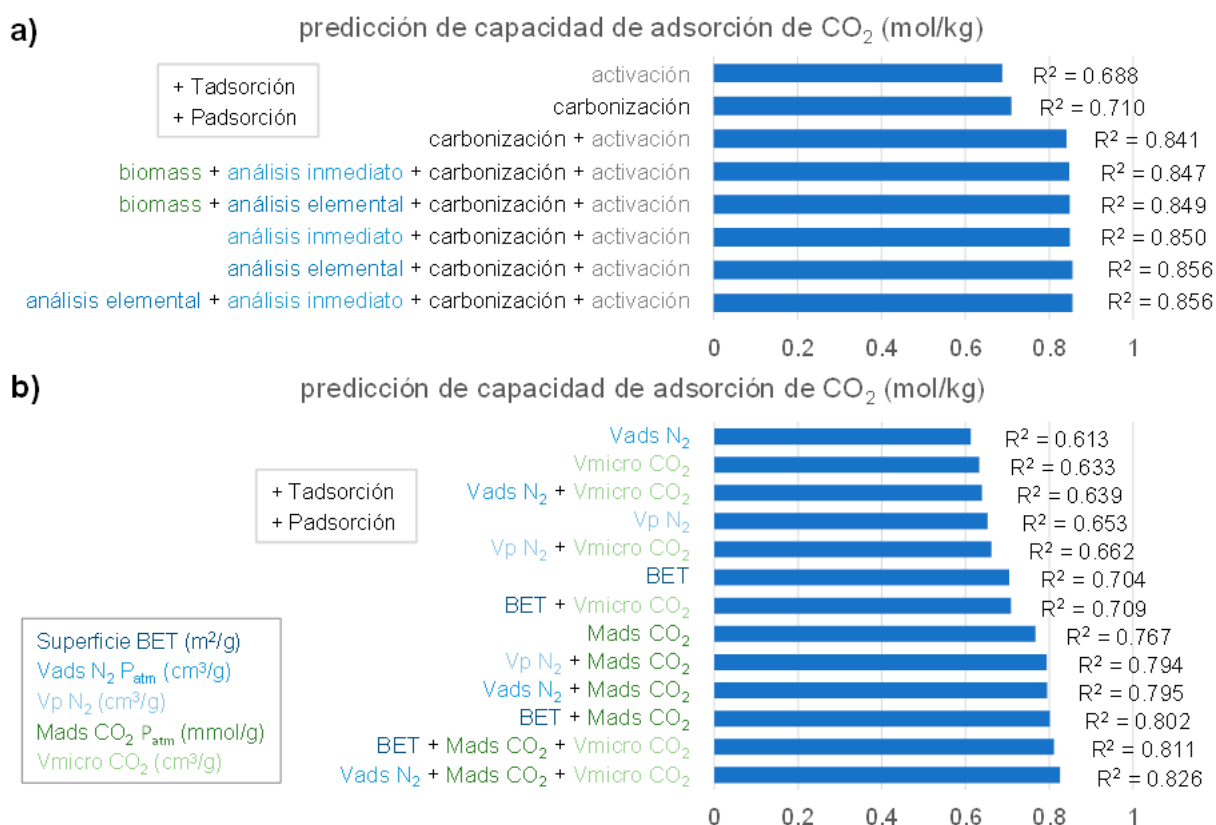
La Figura 2a muestra la predicción de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a partir de distintas propiedades del precursor y condiciones de síntesis junto con las condiciones de adsorción. Se obtuvo una precisión del 85% al utilizar como variables predictivas el tipo de biomasa, su análisis elemental o inmediato, y las condiciones de síntesis y de adsorción. Esta precisión es comparable a la obtenida al predecir la capacidad de adsorción a partir de propiedades texturales del adsorbente sintetizado junto con las condiciones de adsorción (Figura 2b), que alcanzó un 83%. Los parámetros texturales se determinaron a partir de isotermas de N<sub>2</sub> (volumen de N<sub>2</sub> adsorbido) y de CO<sub>2</sub> (adsorción de CO<sub>2</sub> a presión atmosférica, Mads, y volumen de microporos, Vmicro CO<sub>2</sub>).

## Conclusiones

Los resultados muestran que la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de un carbón activado derivado de biomasa puede predecirse a partir de las propiedades del precursor, las condiciones de síntesis y las de adsorción. Esto permitiría estimar la adsorción de nuevos materiales previamente a su síntesis, lo que resulta especialmente relevante dada la gran diversidad de biomásas disponibles. Los modelos predictivos son, así, prometedores para optimizar la selección de biomasa y el diseño de adsorbentes, pudiendo ayudar a reducir costes y tiempos experimentales en la fase de desarrollo.



**Figura 1.** Distribución de los valores de capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> en el conjunto de datos. Mediana = 1,7 mmol/g.



**Figura 1.** Predicción de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a partir de: (a) propiedades del precursor y condiciones de síntesis; y (b) propiedades texturales del adsorbente. Todos los modelos incluyen también condiciones de adsorción (T=273-313K, P=10-101 kPa).

### Agradecimientos

Proyectos: CNS2022-135474, financiado por MICIU/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea NextGenerationEU/PRTR; ILINK23047, financiado por el CSIC; y IDE/2024/000791, financiado por el Gobierno del Principado de Asturias (PCTI).

### Referencias

- [<sup>1</sup>] A. Samanta, A. Zhao, G.K.H. Shimizu, P. Sarkar, R. Gupta, Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture Using Solid Sorbents: A Review. *Industrial & Eng Chem Res* 51 (2012) 1438-1463
- [<sup>2</sup>] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. *Carbon* 30 (1992) 1111-1118.



# Aprovechamiento de la energía solar para la conversión hidrotermal de residuos orgánicos: avances científicos actuales y perspectivas tecnológicas

P. Arcelus-Arrillaga<sup>1</sup>, M. Peña-Cruz<sup>2</sup>, E. Bautista-Peñuelas<sup>2</sup>, H. Villafán-Vidales<sup>3</sup>, AJ. Herrera-González<sup>1</sup>, JL. Pinilla<sup>1</sup>, I. Suelves<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Carboquímica – CSIC, Calle Miguel Luesma Castán 4, Zaragoza, España, 50018

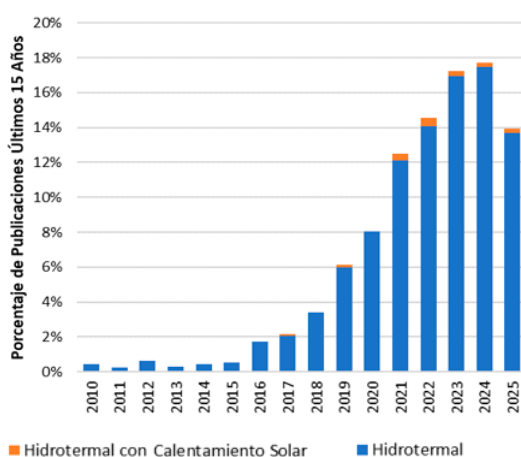
<sup>2</sup> Centro de Investigaciones en Óptica A.C. - Unidad Aguascalientes, Prol. Constitución 607, Fracc. Reserva Loma Bonita, 20200, Aguascalientes, México.

<sup>3</sup> Instituto de Energías Renovables, UNAM, Privada Xochicalco S/N, Temixco, 62580, Morelos, México.

parcelus@icb.csic.es

Palabras clave: procesamiento hidrotermal, biocombustibles, calentamiento solar, residuos orgánicos.

La creciente demanda energética global y el impacto ambiental de los combustibles fósiles requieren el desarrollo de tecnologías para la producción de combustibles limpios y renovables. En este sentido la biomasa y los residuos orgánicos presentan una alternativa atractiva para la generación de biocombustibles renovables debido a sus características y alta disponibilidad. En 2024, se reportó que más de 1.4 billones de toneladas de residuos orgánicos se generaron a nivel mundial [1], de los cuales un alto porcentaje puede ser destinado a la generación de biocombustibles mediante el concepto “Waste to Fuel”. La transformación de biomasa en biocombustibles mediante procesos termoquímicos tradicionales presenta grandes retos debidos a su heterogeneidad, alta humedad y alto contenido en oxígeno que afectan los rendimientos de proceso y el contenido energético del combustible. El tratamiento hidrotermal favorece la conversión de biomasa al emplear agua como medio de reacción, sin requerir un pre-secado energéticamente intensivo. Otra ventaja es que la calidad y poder calórico del bioaceite obtenido es superior debido a su menor contenido de oxígeno y agua. Sin embargo, el calentamiento del agua hasta las condiciones de proceso implica un alto consumo energético, lo que limita su implementación en altos niveles de madurez tecnológica (TRL). Una alternativa poco investigada para cubrir la demanda energética del proceso es su integración con tecnologías de calentamiento a base de energía solar concentrada. La Figura 1, muestra que la mayor parte de los trabajos de investigación de los últimos 15 años sobre procesamiento hidrotermal de biomasa (~80%) se ha realizado en los últimos 5 años y muy pocos trabajos exploran el calentamiento solar del sistema. La integración con calentamiento solar presenta grandes desafíos debido al diseño complejo de reactores y sistemas de calentamiento, aún en fases iniciales de TRL, con la mayoría de los estudios realizados a la fecha en escala laboratorio. Esta integración se propone mediante dos rutas principales: calentamiento directo del reactor o uso de un fluido térmico precalentado con energía solar [2]. Ambas opciones presentan ventajas y desventajas técnicas, económicas y operacionales para el proceso de conversión hidrotermal de residuos orgánicos como se muestra en la tabla 1 [3].

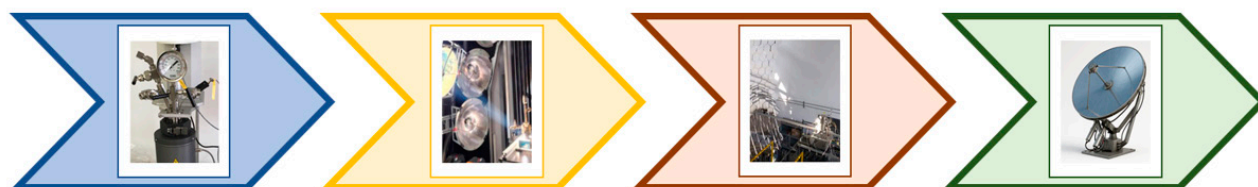


**Figura 1.** Porcentaje de publicaciones sobre Procesamiento Hidrotermal de Biomasa entre 2010 y 2025.

	Calentamiento Directo	Calentamiento Indirecto
<b>Medio de Calentamiento</b>	Calentamiento directo mediante concentradores solares.	Calentamiento indirecto mediante fluidos de transferencia de calor
<b>Eficiencia en Calentamiento</b>	Alta: Reducida pérdida de calor	Pérdidas de calor Reactor- Colector
<b>Control de Temperatura</b>	Complejo cambios intensidad solar	Mayor control de temperatura
<b>Complejidad del Sistema</b>	Sistema sin circuito fluido intermedio.	Complejidad de diseño y equipamiento
<b>Mantenimiento</b>	Sistema con pocos componentes.	Mantenimiento regular de equipo

**Tabla 1.** Comparativa de sistemas de calentamiento solar directo e indirecto para sistemas hidrotermales.

La implementación de tecnología de calentamiento solar directo en procesos de conversión hidrotermal de biomasa se ha desarrollado a pequeña escala principalmente para investigación en laboratorio. Esto debido a que son sistemas más sencillos con alta eficiencia energética, menor costo y mantenimiento sencillo comparado con los sistemas de calentamiento indirecto. Este trabajo presenta resultados de las investigaciones sobre procesamiento hidrotermal solar de residuos orgánicos, comparando las diferentes tecnologías de calentamiento directo empleadas y su evolución en el tratamiento hidrotermal de residuos lignocelulósicos como se muestra en la Figura 2.



**Calentamiento Convencional**

- Moderada tasa de calentamiento.
- Distribución de T homogénea.

**Simulador Solar**

- Alta tasa de calentamiento.
- Presencia de Puntos Calientes.
- Buen control de T interna.

**Horno Solar**

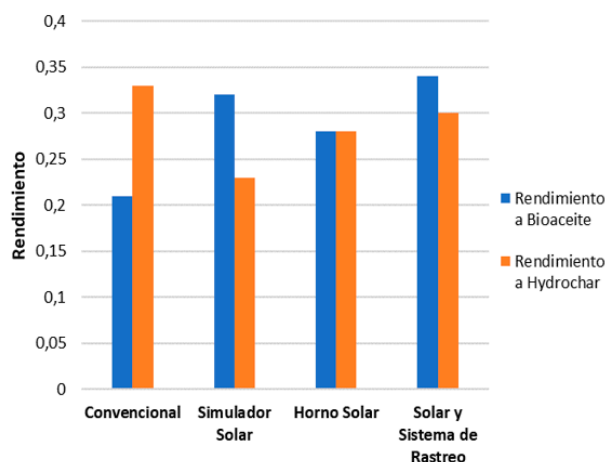
- Alta tasa de calentamiento.
- Altos grados térmicos.
- Intermitencias en calentamiento.

**Solar con Sistema de Seguimietno**

- Alta tasa de calentamiento.
- Altos grados térmicos.
- Mejora en control de intermitencias.

**Figura 2.** Evolución de la implementación de energía solar para calentamiento en procesos de tratamiento hidrotermal de residuos orgánicos.

Cada configuración representa una mejora ingenieril específica orientada a optimizar la eficiencia del proceso y la integración del sistema, contribuyendo de manera conjunta al avance progresivo del TRL del proceso. Se observó que el cambio de calentamiento convencional a calentamiento solar directo tiene un impacto importante en la tasa de calentamiento la cual llegó a aumentar hasta por un factor de 4 en el simulador solar con respecto al sistema convencional de calentamiento. A su vez, el calentamiento solar directo resulta en gradientes internos de temperatura principalmente debido a que la energía se enfoca en una cara (iluminada) del reactor. Esto resulta en diferencias en cuanto a la selectividad de productos obtenidos de la licuefacción hidrotermal de residuos orgánicos como se muestra en la Figura 3 [4,5]. En esta se observa que en general, a condiciones moderadas de reacción (~300°C y tasas de calentamiento entre 1 y 9 K/min), los rendimientos a bioaceite e hidrochar combinados son superiores al 50% (64% en el caso del reactor solar con sistema de rastreo), lo cual muestra potencial para generación de biocombustibles. A su vez, se concluye que las tasas de calentamiento altas en los sistemas con calentamiento solar directo favorecen una mayor selectividad a bioaceites, lo que es un avance muy positivo para la tecnología. Esto es debido a que en un sistema por lote, una tasa de calentamiento alta significa tiempos más cortos de reacción a tasas cinéticas más altas donde se favorecen las reacciones de pirólisis e hidrólisis sobre reacciones de craqueo, repolimerización y condensación que se ven favorecidas a tiempos de reacción largos [6]. La intermitencia en el calentamiento mejora con el uso de un concentrador parabólico acoplado a un sistema de rastreo solar impactando positivamente al sistema. Sin embargo, aún se requiere mucha investigación para resolver los retos tecnológicos para su implementación industrial.



**Figura 3.** Comparativa de rendimientos a bioaceite e hidrochar obtenidos a 300 °C con distinto sistema de calentamiento solar.

**Agradecimientos**

PA agradece al Mecanismo de Recuperación y Resiliencia de la UE-Next Generation, en el marco de la Invitación General de la entidad pública empresarial Red.es para participar en los programas de atracción y retención del talento dentro de la Inversión 4 del Componente 19 del Plan de Recuperación, Transformación y Resiliencia.

**Referencias**

[1] Adhikari S, et al. J Clean Prod. 2024; 472: 143496  
[2] Ayala-Cortés A, et al. Renew Sustain Energy Rev. 2021; 139: 110575.  
[3] Yadav D, Banerjee R. Renew Sustain Energy Rev. 2016; 54: 497-532.  
[4] Bautista-Peñuelas E, et al. Appl Therm Eng. 2025; 268: 125891.  
[5] Ayala-Cortés A, et al. Renew Energy. 2022; 192: 14-23.  
[6] Brand S, Hardi F, et al. Energy. 2014; 68: 420-7.



# Electrocatalizadores de Ni<sub>x</sub>P soportados sobre nanofibras de carbono electrohiladas

R. Ruiz-Rosas<sup>1</sup>, P. Cabrera-Reyes<sup>1</sup>, K. M. Pabón-Román<sup>2</sup>, J.M. Rosas<sup>1</sup>, J. Rodríguez-Mirasol<sup>1</sup>, T. Cordero<sup>1</sup>, E. Morallón<sup>2</sup>, D. Cazorla-Amorós<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ingeniería Química e Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología, IMANA, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos 29010, Málaga, España

<sup>2</sup> Instituto Universitario de Materiales. Universidad de Alicante, 03690 San Vicente del Raspeig, Alicante, España

ramiro@uma.es

Palabras clave: nanofibras de carbono, electrohilado, electrólisis de agua, fosfuros de níquel.

## Introducción

El desarrollo de electrocatalizadores basados en metales de transición para la electrólisis del agua es uno de los retos para mejorar la sostenibilidad de este proceso. Los fosfuros de níquel han demostrado una actividad notable y elevada estabilidad en esta aplicación, aunque tradicionalmente se emplean en su síntesis rutas hidrotermales con empleo de reactivos de elevado coste, disolventes tóxicos o no renovables, o con bajos rendimientos de preparación. Adicionalmente, es necesario soportar estas fases activas en soportes de elevada conductividad y con carácter hidrófobo, que permitan separar el agua de los gases generados, añadiendo pasos de síntesis y costes adicionales.

En este trabajo se propone desarrollar electrocatalizadores de fosfuros de níquel basados en fibras de carbono obtenidas a partir del electrohilado de disoluciones de lignina con PVP en ácido acético.

## Experimental

El electrocatalizador FCNiP se preparó mediante electrohilado coaxial de disoluciones concentradas de lignina organosolv en ácido acético. Se añadió polivinilpirrolidona (PVP) como aglomerante, así como acetato de níquel -Ni(Ac)<sub>2</sub>- y ácido fosfórico en relación atómica P:Ni de 1.5, con objeto de conseguir una carga final de fase activa de 10% en peso. La disolución de lignina se alimenta por la aguja interna a 1.8 ml/h, con un caudal 0.35 ml/h de acético por la externa para mantener estable el hilado de fibras, empleando una diferencia de potencial entre aguja y colector de 15 kV. Las fibras se recuperaron en forma de fieltro y se termoestabilizaron en aire a 200 °C previamente a la etapa de carbonización, realizada en atmósfera de N<sub>2</sub> a 900 °C. A modo de control, se prepararon para su posterior caracterización las fibras de carbono libre de fase activa, así como tres electrocatalizadores adicionales:

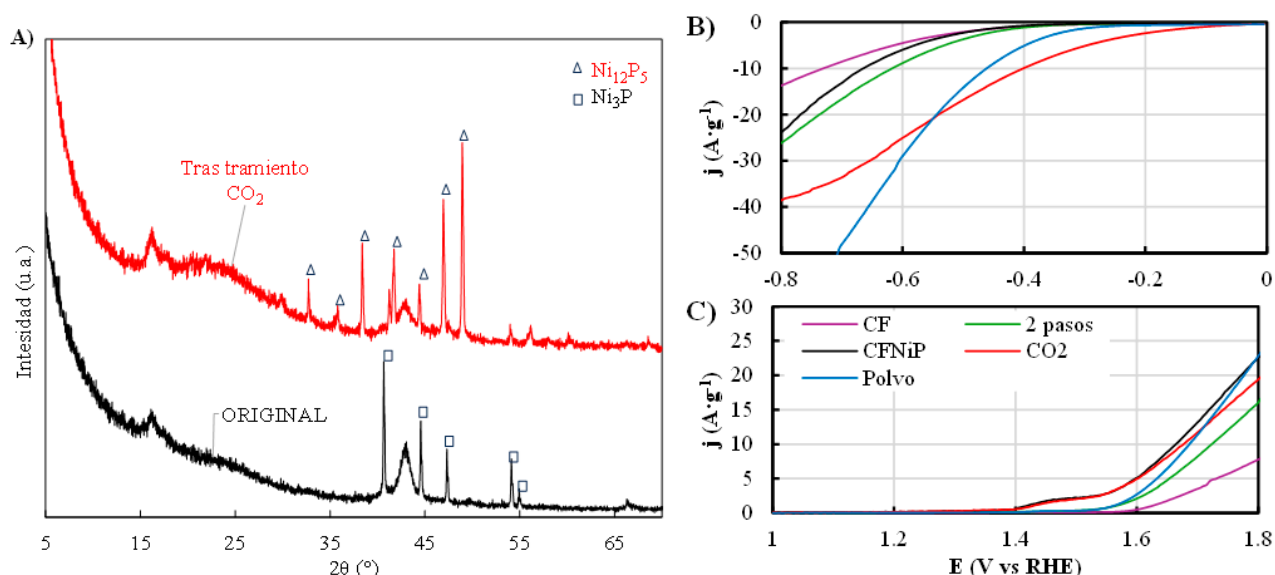
- i) catalizador resultante de activación de FCNiP tratamiento en atmósfera de CO<sub>2</sub> a 800 °C por 1 hora.
- ii) Síntesis de electrocatalizador en polvo, siguiendo el mismo protocolo (composición de disolución de partida, programa térmico de estabilización y carbonización) descrito con anterioridad.
- iii) Síntesis de soporte de fibras de carbono por el mismo procedimiento, pero en ausencia de los precursores de la fase activa, seguido de impregnación húmeda del soporte obtenido con una disolución de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y Ni(Ac)<sub>2</sub> en ácido acético y tratamiento térmico en atmósfera de N<sub>2</sub> a 700 °C durante 2 horas.

Los electrocatalizadores resultantes fueron dispersados en tintas y depositados sobre un electrodo de disco rotatorio, para su caracterización mediante voltametría de barrido lineal en las reacciones de reducción de oxígeno (ORR), de formación de hidrógeno (HER) y de formación de oxígeno (OER) en medio alcalino (0.1 M KOH).

## Resultados y discusión

El electrocatalizador FCNiP presenta una morfología fibrilar, con diámetros de 1-2 μm, un carácter microporoso (S<sub>BET</sub> de 1010 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, VDRN2 0.48 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>) y una distribución heterogénea del níquel, con mayor concentración en el interior de las fibras de acuerdo a las diferencias observadas entre los valores obtenidos con las técnicas XRF y XPS. El patrón de difracción de rayos X confirma la obtención de fases cristalinas de Ni<sub>3</sub>P (Figura 1A). El tratamiento en atmósfera de CO<sub>2</sub> aumento un 30% el S<sub>BET</sub> y generó mesoporosidad de carácter estrecho, sin apenas alterar la morfología fibrilar, incrementando también la concentración de Ni detectada en superficie por XPS. Asimismo, se observó un cambio en la fase cristalina de fosfuro de níquel, apreciándose la formación de Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> (Figura 1A).

La caracterización electroquímica reveló una mayor actividad para el catalizador FCNiP que para los catalizadores obtenidos por síntesis en ausencia de electrohilado (en polvo) o por depósito por impregnación húmeda (en dos pasos), Figura 1B y C. Sin embargo, la activación en CO<sub>2</sub> del catalizador sí se tradujo en una mejora de sus prestaciones catalíticas en ORR (potencial a -0.1 mA cm<sup>-2</sup> de 0.81 a 0.85 V) y de HER (potencial a 10 A g<sup>-1</sup> de -0.46 a -0.40 V), sin alterar significativamente la actividad en OER (potencial a 10 A g<sup>-1</sup> de 1.66 a 1.68 V).



**Figura 1.** A) Patrón de difracción de rayos X del catalizador FCNiP original (curva negra) y tras su tratamiento en  $\text{CO}_2$ . B) Curvas OER y C) HER para las fibras de carbono sin fase activa, catalizador FCNiP, catalizador tratado en  $\text{CO}_2$ , preparado en polvo y preparado en dos pasos.

## Conclusiones

Los resultados obtenidos demuestran que es posible realizar una síntesis de electrocatalizadores (conjunto de fase activa y soporte colector) de fosfuro de níquel por incorporación directa de los precursores en una disolución de lignina seguida de electrohilado y carbonización. La síntesis directa obtiene resultados superiores a una realizada con depósito de la fase activa sobre fibras de carbono. La comparación con la síntesis en polvo confirma que el uso de electrohilado es necesario para obtener un catalizador de elevada actividad. Una activación en  $\text{CO}_2$  del electrocatalizador electrohilado permite generar porosidad adicional que hace accesible la fase activa, mejorando la actividad en HER y ORR.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico al MCIN/AI a través de los proyectos PID2022-140844OB-I00 y PID2024-156796OB-I00 (MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y ERDF/UE). P. C. R. agradece a la Universidad de Málaga la financiación de su contrato predoctoral. KMPR agradece a la GV por su contrato Santiago Grisolia (GRISOLIAP/2021/033).



# Combustible renovable a partir del raspón de uva: efectos del pretratamiento de la biomasa en la calidad del bioaceite

R. Pardo-Fernández, L. Taboada-Ruiz, E. Ciurcina, M. Diaz-Somoano, B. Ruiz

*Biocarbono, Circularidad y Sostenibilidad (BC&S), Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR), CSIC, C/ Francisco Pintado Fe 26, 33011, Oviedo, España*

*rodrigo.pardo@incar.csic.es*

*Palabras clave: biocombustibles, pretratamientos químicos, pirólisis, sostenibilidad.*

## Introducción

En España, la industria vitivinícola genera anualmente grandes cantidades de residuos lignocelulósicos, entre los que destaca el raspón de uva. Este subproducto representa una prometedora materia prima para la producción de biocombustibles sostenibles [1]. No obstante, los bioaceites obtenidos por pirólisis presentan una baja calidad debido a su alto contenido de compuestos oxigenados, su elevada acidez, su alto contenido en cenizas, su baja densidad energética (HHV) y su alta viscosidad. Además, los procesos de mejora convencionales, como la hidrodeshoxigenación (HDO), son costosos y técnicamente complejos [2].

En este estudio se propone una estrategia de pretratamiento químico, mediante el uso de ácidos o bases, con el objetivo de optimizar la calidad de los bioaceites de pirólisis.

## Experimental

El procedimiento se llevó a cabo utilizando raspones de uva secos y molidos, sometidos a pretratamiento ácido con  $H_2SO_4$  (GST-A) y básico con NaOH (GST-B). Posteriormente, se llevó a cabo una pirólisis convencional (60 min) y una flash (10 min) a una temperatura de 500 °C en un reactor de lecho fijo. Se analizaron las fracciones resultantes (bioaceite, gas y biocarbón) y se aplicaron métodos cinéticos (KAS, FWO y Friedman) para evaluar la influencia de los pretratamientos.

## Resultados y discusión

Los resultados mostraron mejoras significativas con ambos tratamientos, los cuales provocaron cambios notables en la composición lignocelulósica de la biomasa. Esto se refleja en el estudio cinético (Tabla 1), donde se observa una disminución de la energía de activación en ambos casos. Asimismo, el tratamiento ácido permitió una disminución del contenido de cenizas en un 90 % y un aumento en el rendimiento de bioaceite, que pasó del 34 % al 39 %.

En lo que respecta a la composición de los aceites, ambos tratamientos incrementaron en cerca de un 140% el contenido de hidrocarburos, al tiempo que se produjo una reducción notable en compuestos ácidos y compuestos fenólicos (Fig. 1). En el caso del tratamiento básico, este incremento en el contenido de hidrocarburos resultó en una mejora notable en el HHV, gracias en parte a la reducción del contenido de oxígeno del bio-oil. Estas diferencias se pueden explicar considerando que el tratamiento ácido descompone principalmente la hemicelulosa, mientras que el tratamiento básico es más efectivo degradando la lignina [3].

## Conclusiones

El pretratamiento básico se presenta como una estrategia eficaz para biomásas caracterizadas por un alto contenido de lignina y bajo contenido mineral, al favorecer la ruptura de enlaces aromáticos y disminuir la presencia de compuestos oxigenados. Por su parte, el pretratamiento ácido resulta más adecuado para biomásas con elevado contenido de cenizas, ya que mejora tanto el rendimiento como la calidad del bioaceite mediante la eliminación de las mismas y la degradación de la hemicelulosa. Esta estrategia amplía el potencial de valorización de residuos agrícolas para la producción de biocombustibles renovables de mayor calidad.

**Tabla 1.** Estudio cinético de la biomasa original (GST) y de los materiales obtenidos con el tratamiento ácido (GST-A) y básico (GST-B)

	KAS			FWO			FRIEDMAN		
	Ea (KJmol <sup>-1</sup> )	R2	A (s <sup>-1</sup> )	Ea (KJ mol <sup>-1</sup> )	R2	A (s <sup>-1</sup> )	Ea (KJ mol <sup>-1</sup> )	R2	A (s <sup>-1</sup> )
GST	249.73	0.97	4.83E+24	282.03	0.97	2.14E+31	259.60	0.96	1.25E+32
GST-A	201.84	0.91	4.19E+18	231.56	0.93	1.76E+25	218.06	0.92	7.84E+27
GST-B	163.12	0.95	1.06E+13	190.82	0.96	4.37E+19	167.04	0.91	2.49E+21

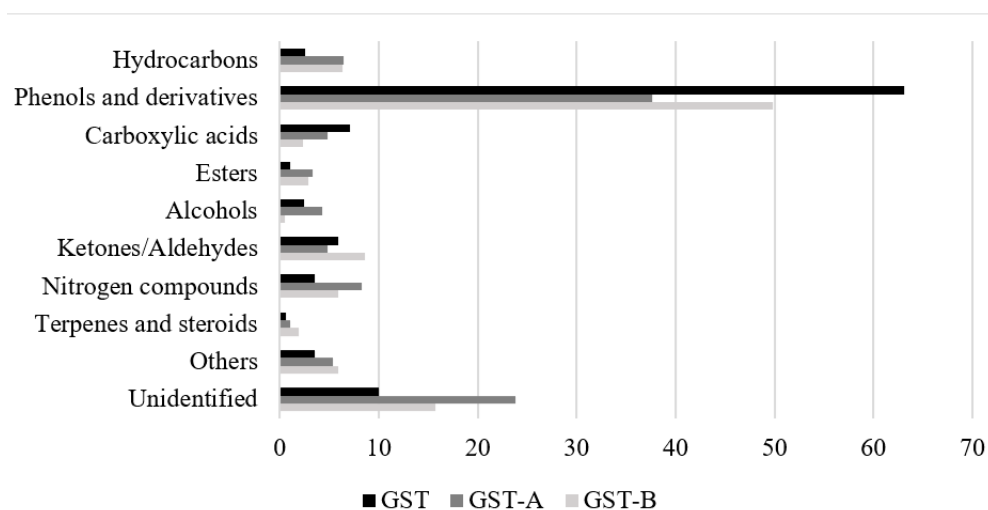


Figura 1. Abundancia relativa de los compuestos en el bio-aceite.

### Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Ministerio de Ciencia e Innovación de España (“Proyectos Transición Ecológica y Transición Digital, 2021”, TED2021-131713B-I00). Asimismo, los autores agradecen al Laboratorio de Ecotoxicología de la Universidad de Castilla–La Mancha por facilitar la obtención de raspones de uva de un viñedo en la Comunidad Valenciana.

### Referencias

- [1] M.G. Guerrero, L.C. Luna, K. Sapag, G.E. Feresin, C. Deiana, Grape stalks as a renewable source for the production of value-added products: application of hydrothermal carbonization, analysis of the process and products, *Biomass Conv. Bioref.* (2025).
- [2] R.K. Mishra, D. Jaya Prasanna Kumar, R. Sankannavar, P. Binnal, K. Mohanty, Hydro-deoxygenation of pyrolytic oil derived from pyrolysis of lignocellulosic biomass: A review, *Fuel* 360 (2024) 130473.
- [3] M. Muñoz, M. Rosero, A.N. García, A. Marcilla, Effect of alkaline catalysts on the valorization of sugarcane bagasse via pyrolysis, *Industrial Crops and Products* 211 (2024) 118225.



# Análisis comparativo del proceso de metanación en presencia de cao en reactor de lecho fijo y fluidizado a escala TRL3

Y. García, I. Martínez, G. Grasa

Grupo de Investigaciones Medioambientales, Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), C/ Miguel Luesma Castán, 4, 50018

ygarcia@icb.csic.es

Palabras clave: metanación, CaO, lecho fijo, lecho fluidizado.

## Introducción

En la actualidad, los combustibles fósiles tradicionales siguen representando la principal fuente de energía primaria a nivel mundial. Sin embargo, la creciente preocupación por las emisiones de CO<sub>2</sub> relacionadas con la explotación de los combustibles fósiles ha promovido el desarrollo de alternativas energéticas más sostenibles. En los últimos años, el gas natural sintético (GNS) ha surgido como fuente de metano sostenible y alternativa al gas natural. La principal ventaja del GNS radica en que este podría utilizar la misma red de almacenamiento y distribución que ya ha sido desarrollada para el gas natural. Además, el GNS podría servir como solución de almacenamiento de energía a largo plazo, utilizando el exceso de energía renovable y garantizando un suministro energético continuo y estable. En este contexto, la metanación asistida con un absorbente de agua se plantea como una estrategia eficaz para mejorar el rendimiento del proceso. El uso de CaO como absorbente se presenta como una opción prometedora debido a su bajo precio, alta disponibilidad y alta capacidad de hidratación a temperatura moderada. La captura del H<sub>2</sub>O generada durante las reacciones de metanación, mediante la hidratación del CaO, favorece el desplazamiento del equilibrio hacia la formación de CH<sub>4</sub>.

El objetivo de este trabajo es comparar el desempeño de la metanación en presencia de CaO en dos configuraciones de reactor diferentes, en reactor de lecho fijo y lecho fluidizado, ambos a escala TRL3. Se han estudiado diferentes parámetros de operación como la velocidad espacial de los gases, la temperatura, la presión y la composición de la alimentación.

## Experimental

En este trabajo se han seleccionado los siguientes materiales funcionales: CaO proveniente de caliza natural y un catalizador comercial de metanación a base de níquel. El reactor de lecho fijo consiste en un tubo de Kanthal con una altura de lecho de 325 mm y un diámetro interno de 18 mm. Este sistema cuenta con 15 puntos de medición de temperatura distribuidos a lo largo del lecho catalítico, lo que permite obtener el perfil de temperatura del lecho durante el experimento. La instalación permite operar a presiones de hasta 8.5 bar. Para este estudio se utilizaron 75 g de catalizador y 75 g de CaO, ambos con un tamaño de partícula entre 400 y 500 μm.

Por otro lado, el reactor de lecho fluidizado consiste en un reactor tubular de acero inoxidable AISI 310 con una longitud de 853 mm y un diámetro interno de 53.1 mm. En este caso se emplearon 130 g de catalizador y 130 g de CaO, con tamaño de partícula entre 100 y 200 μm. En ambos sistemas, el análisis de los gases se realizó mediante el análisis de una alícuota del gas de salida, utilizando un analizador Agilent 990 micro GC.

## Resultados y discusión

El control de la temperatura en los procesos de metanación es fundamental debido a la elevada exotermicidad de las reacciones. La presencia de un absorbente en el lecho catalítico intensifica aún más la exotermicidad del sistema, ya que tanto la hidratación como la carbonatación del CaO son reacciones altamente exotérmicas. Experimentalmente a una velocidad espacial de 0.8 kg<sub>CO</sub>/kg<sub>cat</sub> h, 1 bar, 280 °C y una relación H<sub>2</sub>/CO en la alimentación de 3, se han observado diferencias significativas en la distribución del calor de ambos sistemas. En el reactor de lecho fijo se registró un incremento de temperatura de 150 °C, mientras que en el lecho fluidizado el aumento fue de 70 °C aproximadamente.

El perfil de concentración a la salida del reactor también demuestra un comportamiento diferente entre ambos sistemas. En el reactor lecho fijo se obtiene perfil caracterizado por una sola etapa en la cual se alcanzan purezas de CH<sub>4</sub> en torno a 60-80 vol. %. En el reactor de lecho fluidizado se observan dos etapas claramente diferenciadas. En la primera etapa se ve favorecida la WGS ya que se está carbonatando el CO<sub>2</sub> producido por esta reacción; en la segunda etapa de la reacción se ve favorecida la hidratación del H<sub>2</sub>O por lo que la pureza de CH<sub>4</sub> alcanza 60-70 vol.% CH<sub>4</sub>. La conversión de CO obtenida en ambos sistemas fue del 100%, lo que evidencia una elevada eficiencia en las condiciones operativas empleadas. La conversión de CaO a CaCO<sub>3</sub> alcanzada en lecho fijo fue de 11.7% y en lecho fluidizado de 30.42%. Esta diferencia se debe principalmente a las características operativas de los reactores. En el lecho fijo, la alta temperatura localizada en la primera sección limita la carbonatación, mientras que en el lecho fluidizado, la distribución térmica homogénea y el mejor contacto sólido-gas favorecen significativamente esta conversión. En cuanto a la conversión de CaO a Ca(OH)<sub>2</sub>, ambas configuraciones presentan valores similares, superiores al 30%.

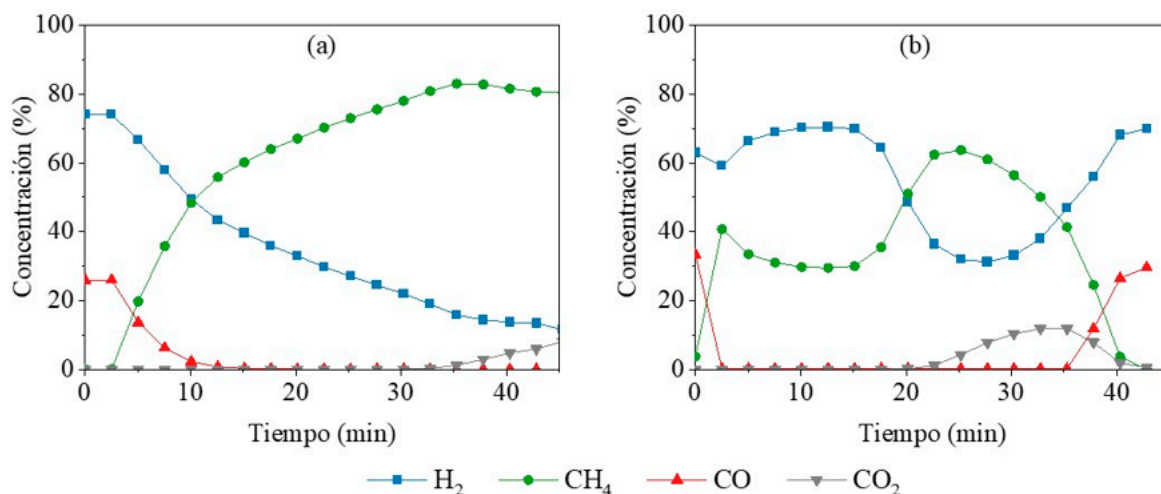


Figura 1. Perfil de concentraciones obtenido en el reactor de lecho fijo (a) y lecho fluidizado (b) a 0.8 kg<sub>CO</sub>/kg<sub>cat</sub> h, 1 bar y un módulo H<sub>2</sub>/CO estequiométrico.

### Conclusiones

La comparación entre ambos sistemas demuestra que el control de la temperatura influye significativamente en el perfil de concentraciones, en la aparición de reacciones secundarias y, en consecuencia, en la conversión CaO a CaCO<sub>3</sub>.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto PID2021-123878OB-I00 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033/ y FEDER Una manera de hacer Europa. Isabel Martínez agradece la ayuda RYC2019-026929-I financiada por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por El FSE invierte en tu futuro.



# Biochar: una estrategia de fertilización sostenible para la agricultura mediterránea

Simoos-Mota, Ana<sup>1</sup>; Franco-Luesma, Samuel<sup>2</sup>; García, Tomas<sup>3</sup>; Álvaro-Fuentes, Jorge<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Suelo y Agua, Estación Experimental de Aula Dei (EEAD), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Avd. de Montañana, 1005, Zaragoza, 50059, Zaragoza

<sup>2</sup> Departamento de Sistemas Agrícolas, Forestales y Medio-ambiente, Centro de Investigación y Tecnología Agroalimentaria de Aragón (CITA), Avd. de Montañana, 930, Zaragoza, 50059, Zaragoza

<sup>3</sup> Instituto de Carboquímica (ICB), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), C. Miguel Luesma Castán, 4. 50018, Zaragoza  
asimoes\_mota@eead.csic.es

Palabras clave: agricultura sostenible, biochar, fertilidad del suelo, emisiones de gases, pirólisis.

## Introducción

El biochar es un material rico en carbono obtenido a partir de la descomposición térmica de la biomasa. Su uso en suelos agrícolas puede mejorar la retención de nutrientes, aumentar la capacidad de retención de agua y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) del suelo [1]. Estos beneficios son especialmente relevantes en regiones semiáridas, donde los suelos suelen presentar bajos niveles de materia orgánica y una alta vulnerabilidad a la degradación [2]. Sin embargo, los efectos positivos del biochar dependen del tipo de materia prima, la temperatura de producción, la dosis de aplicación y su interacción con la fertilización mineral. Cuando se combina con fertilizantes minerales, el biochar puede reducir las pérdidas de N<sub>2</sub>O al mejorar la eficiencia en el uso del nitrógeno, aunque los resultados varían según el tipo de suelo [3]. Comprender estas interacciones bajo condiciones de campo mediterráneas es fundamental para diseñar estrategias de fertilización que equilibren la productividad de los cultivos con la mitigación del cambio climático. Objetivo principal: Evaluar el potencial del biochar para mejorar la eficiencia en la gestión del nitrógeno, manteniendo o reduciendo las emisiones de GEI en los sistemas de cereales mediterráneos.

## Experimental

El biochar utilizado en este estudio se produjo a partir de astillas de madera de pino mediante pirólisis lenta a 500 °C. Antes de su aplicación, se secó al aire, se trituró y se tamizó a <2 mm. Las emisiones de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O del suelo se midieron mediante el método de cámara estática y se analizaron por cromatografía de gases. Las muestras se recogieron cada 2 semanas, y después de cada fertilización se tomaron diariamente durante la semana siguiente. Las emisiones acumuladas de la temporada se calcularon mediante interpolación lineal entre las fechas de muestreo. El experimento se desarrolló en un clima mediterráneo semiárido, con una temperatura media anual de 14,1 °C y una precipitación anual de 298 mm. El suelo es franco limoso, bien drenado, y está clasificado como Typic Xerofluvent (Soil Survey Staff, 2014). Las principales operaciones de campo se llevaron a cabo de la siguiente manera: en noviembre de 2024 se aplicó la fertilización basal NPK 8-15-15 (48 kg N ha<sup>-1</sup>) junto con el biochar y se realizó el laboreo del suelo, seguido de la siembra de trigo (*Triticum durum*); en marzo de 2025 se efectuó la fertilización de cobertera primaveral; y en julio de 2025 se realizó la cosecha. Los tratamientos evaluados fueron los siguientes: C, control de referencia; MF, control con fertilizante (0,6 t ha<sup>-1</sup>); LB, biochar bajo (2 t ha<sup>-1</sup>); MB, biochar medio (6 t ha<sup>-1</sup>); LB + MF, biochar bajo combinado con fertilización mineral (2 + 0,6 t ha<sup>-1</sup>); y MB + MF, biochar medio combinado con fertilización mineral (6 + 0,6 t ha<sup>-1</sup>).

## Resultados y discusión

Durante la temporada de medición de emisiones diarias, la dinámica de los gases de efecto invernadero estuvo fuertemente influenciada por las condiciones estacionales. La temperatura del suelo aumentó de aproximadamente 6 °C en febrero a cerca de 30 °C en julio, mientras que la humedad del suelo disminuyó de alrededor del 20 % al 5 %, modulando la actividad microbiana y las emisiones de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O a lo largo de los diferentes tratamientos. En cuanto al CO<sub>2</sub>, los flujos más altos se observaron en los tratamientos que combinaban biochar con fertilización mineral (MF), mientras que los tratamientos con biochar solo mostraron una respiración más baja y estable durante toda la temporada. Las emisiones de N<sub>2</sub>O presentaron picos en primavera, coincidiendo con eventos de lluvia y temperaturas más cálidas, lo que sugiere la ocurrencia de “momentos calientes” impulsados por el ambiente. La fertilización mineral amplificó estos pulsos, mientras que la co-aplicación de biochar con MF los atenuó ligeramente. Por otra parte, los picos ocasionales observados en el tratamiento MB y en los controles probablemente reflejan efectos de rehumedecimiento del suelo. En términos de emisiones acumuladas a lo largo de la temporada, la fertilización mineral fue la responsable de las mayores pérdidas de N<sub>2</sub>O. La combinación de biochar con MF redujo las emisiones en aproximadamente un 16 %, mientras que los tratamientos con biochar aplicado solo mantuvieron las emisiones cercanas a los niveles del control, confirmando su bajo impacto sobre la producción de N<sub>2</sub>O en el suelo.



## Conclusiones

En conclusión, la fertilización mineral (MF) fue el principal factor impulsor de las emisiones de  $N_2O$ , especialmente durante los “momentos calientes” de primavera caracterizados por temperaturas cálidas y lluvias. La co-aplicación de biochar con MF redujo ligeramente las pérdidas de  $N_2O$ , lo que evidencia su potencial como estrategia de mitigación. Por su parte, el biochar aplicado sin fertilización mineral tuvo un impacto mínimo sobre las emisiones de  $N_2O$ . Las emisiones de  $CO_2$  mostraron menor sensibilidad a los tratamientos, mientras que las condiciones ambientales actuaron como disparadores de los picos de emisión durante la fertilización primaveral.

## Referencias

- <sup>[1]</sup> Schmidt, H. P., Kammann, C., Hagemann, N., Leifeld, J., Bucheli, T. D., Sánchez Monedero, M. A., & Cayuela, M. L., Biochar in agriculture—A systematic review of 26 global meta-analyses, *GCB Bioenergy*, 2021; 13(11):1708-1730.
- <sup>[2]</sup> Melo, L. C. A., Lehmann, J., Carneiro, J. S. D. S., & Camps-Arbestain, M., Biochar-based fertilizer effects on crop productivity: a meta-analysis, *Plant and Soil*, 2022; 472(1):45-58.
- <sup>[3]</sup> Lyu, H., Zhang, H., Chu, M., Zhang, C., Tang, J., Chang, S. X., ... & Ok, Y. S., Biochar affects greenhouse gas emissions in various environments: A critical review, *Land Degradation & Development*, 2022; 33(17):3327-3342.



## Socios protectores del Grupo Español del carbón

---



Química del Nalón

