

Indice

Presentación	1
Nuevos avances en la Descomposición Catalítica de Metano para la producción de hidrógeno libre de CO ₂ y materiales de carbono avanzados.....	2
Reseña. Carbons for Energy Storage and Environment Protection 2009 Conference.....	7
Reseña. X Reunión del Grupo Español del Carbón Mayo 2010, Girona (España).....	8
Reseña Tesis Doctoral. Materiales compuestos carbono/carbono dopados con titanio para su uso en la primera pared de reactores nucleares de fusión.....	9
Reseña Tesis Doctoral. Tratamientos térmicos asistidos con microondas en procesos de valorización energética.....	9
Reseña. Premio de la "Cátedra Mariano López Navarro" a la tesis "Catalizadores para pilas de combustible de electrolito polimérico" de la Dra. Laura Calvillo Lamana.....	10
Reseña. Reconocimiento al Prof. Francisco Rodríguez Reinoso con el SGL Carbon Award George Skakel Memorial Award.....	10

Junta Directiva del GEC

Presidente:
Rosa Menéndez López

Vicepresidente:
Diego Cazorla Amorós

Secretario:
José Rodríguez Mirasol

Tesorera:
M^a Jesús Lázaro Elorri

Vocales:
M Victoria López Ramón
Dolores Lozano Castelló
J. Ángel Menéndez Díaz
Francisco José Maldonado Hódar
Francisco García Labiano
Francisco Carrasco Marín

Editores:
J. Ángel Menéndez Díaz
Ana Arenillas de la Puente

Presentación

Tras el paréntesis estival retomamos nuestra actividad editorial con este nuevo número. Con un poco de retraso incluimos la reseña de la conferencia internacional Carbon for Energy Storage and Environment Protection. Quiero agradecer a nuestro premio jóvenes investigadores del GEC, José Luis Pinilla del Instituto de Carboquímica de Zaragoza (CSIC), por su contribución junto con el interesante artículo en el que recoge sus logros en producción de hidrógeno y materiales carbonosos avanzados. Completan el número las reseñas al Prof. Francisco Rodríguez Reinoso de la Universidad de Alicante por su flamante premio (SGL Carbon Award) y a una joven investigadora del Instituto de Carboquímica, Dr. Laura Calvillo, por el premio Cátedra Mariano López Navarro. Para terminar con los resúmenes de las tesis doctorales presentadas por Alba Centeno y Yolanda Fernández en la Universidad de Oviedo, ambas realizadas en el Instituto Nacional del Carbón (CSIC).

Anticipando lo que va a ser el resumen de los trabajos presentados en Clemson en la CARBON, que aparecerá en el próximo número, y sin extenderme excesivamente, creo que merece la pena detenerse a hacer una pequeña reflexión sobre la frenética actividad que se está desarrollando en el material de carbono estrella de los últimos tiempos, "el grafeno". De acuerdo con las cifras que me ha facilitado nuestro siempre bien documentado compañero el Prof. Ljubisa Radovic, el número de artículos publicados en los que aparece la palabra grafeno se acerca ya a los 5000, y la media es de 200 al mes. No cabe lugar a duda la singularidad de este material que esta creando grandes expectativas, lo que sí sería deseable es que todo el esfuerzo que se está realizando sea algo más que una moda y rinda importantes resultados. Tal vez sea una falsa percepción, pero una vez mas tengo la sensación de que nos sigue fallando la colaboración interdisciplinar entre científicos. Sin ánimo de olvidar colectivos ni ser peyorativa, mientras los físicos se afanan en estudios teóricos, muy serios sin lugar a duda y que han dado lugar a grandes

avances, los químicos luchamos por sintetizar el grafeno y profundizar en las razones que justifican su comportamiento, los especialistas en técnicas instrumentales de alta resolución por adaptarlas o mejorarlas para su caracterización y los ingenieros en producir grafenos a gran escala y utilizarlos ya. Es excelente, pero posiblemente a unos y otros nos esté faltando algo que controla la otra parte, quiero con esto decir que puede ser un buen momento para el diálogo y la discusión, para aunar esfuerzos que permitan avanzar de una forma seria y sensata en el conocimiento de un material tan viejo y tan reciente como puede ser el grafeno, y que puede dar respuesta a infinidad de problemas y lograr grandes avances científicos y tecnológicos. Una hora de discusión puede ahorrar meses de trabajo y posiblemente sortear caminos equivocados.

Sólo me resta desearos a todos un buen inicio de curso, con entusiasmo y energía, creo que aunque la situación no sea la óptima desde el punto de vista económico sí lo es desde el punto de vista científico, y que cada día se abren grandes y nuevas oportunidades a los materiales de carbono. Por supuesto agradecer a Angel Menéndez y Ana Arenillas su impecable labor editorial.



Rosa Menéndez.
Presidenta del GEC.

Nuevos avances en la Descomposición Catalítica de Metano para la producción de hidrógeno libre de CO₂ y materiales de carbono avanzados.

José Luis Pinilla Ibarz

Grupo de Conversión de Combustibles. Departamento de Energía y Medioambiente.

Instituto de Carboquímica. CSIC. Miguel Luesma 4. 50018 Zaragoza, España

José Luis Pinilla Ibarz es Ingeniero Químico por la Universidad de Zaragoza, realizó su Tesis Doctoral con título "Descomposición Catalítica de Gas Natural para la producción de Hidrógeno y Carbono", en el Instituto de Carboquímica (CSIC). Por este trabajo de investigación, realizado bajo la dirección de los doctores Rafael Moliner e Isabel Suelves, ha obtenido el premio "Jóvenes Investigadores Doctores" GEC 2010. José Luis Pinilla ha realizado una estancia post-doctoral en la Plataforma Solar de Almería-CIEMAT y en la actualidad está a punto de incorporarse como *Research Associate* al departamento de Ingeniería Química del Imperial College London para trabajar en aspectos relacionados con la conversión catalítica de fracciones pesadas de petróleo.

1 Introducción

La Descomposición Catalítica de Metano (DCM) ($\text{CH}_4 \text{ g} \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) es una alternativa muy interesante al reformado de metano con vapor de agua ($\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \text{ g} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$) para la producción de H₂ libre de CO₂ [1]. La DCM produce en una única etapa una mezcla de hidrógeno y metano, que puede ser directamente utilizada como combustible en motores de combustión interna [2] o bien separar el H₂ para su alimentación en una pila de combustible [3]. Además, el carbono es capturado como un producto sólido con un alto valor comercial. La DCM requiere todavía de un importante desarrollo científico y tecnológico, relacionado con un mayor conocimiento de los mecanismos de la reacción involucrada. Esto permitirá optimizar tanto el diseño del catalizador como los parámetros de operación, de modo que sea posible obtener productos con las mejores propiedades posibles, tanto para la mezcla gaseosa como para el carbono generado.

Las principales líneas de trabajo que se desarrollaron en la Tesis Doctoral premiada con el premio "Jóvenes Investigadores Doctores" GEC 2010 fueron tratadas anteriormente en el nº 11 (Marzo 2009) del boletín del GEC. Por ello, en este artículo nos centramos en las líneas de investigación desarrolladas en el seno del Grupo de Investigación de Conversión de Combustibles del Instituto de Carboquímica (CSIC) como continuación de dicha Tesis Doctoral. Una de las líneas de investigación que se abordan en este trabajo es el desarrollo de catalizadores de alta temperatura basados en hierro, que permiten obtener mayores concentraciones de hidrógeno en los gases de salida en comparación con los catalizadores basados en Ni, además de obtener el material carbonoso en forma de nanotubos. En lo que se refiere al escalado del proceso, se ha diseñado una nueva instalación experimental basada en un reactor

de lecho rotatorio, además del diseño de un instalación basada en un reactor de lecho fluidizado que permite alimentar catalizador y retirar el material carbonoso generado de forma continua. Por otro lado, se ha estudiado la utilización del material carbonoso nanoestructurado obtenido en el proceso DCM en la preparación de nanocomposites para aplicaciones en los sectores de energía y transporte.

2 Desarrollo de catalizadores de alta temperatura basados en hierro

La reacción de descomposición de metano ocurre típicamente a temperaturas superiores a 1300°C, aunque con unas cinéticas muy lentas; por ello, con el fin de reducir la temperatura de reacción así como obtener elevadas velocidades de descomposición de metano, es necesario el uso de catalizadores. Los catalizadores tradicionalmente usados para esta reacción se basan en metales de transición del grupo VIII, tales como Ni, Fe y Co [4]. Entre ellos, los catalizadores basados en Ni son los que más ampliamente se han estudiado en la reacción de DCM, debido a su alta actividad, su estabilidad y su precio. Además, estos catalizadores permiten alcanzar unos rendimientos a carbono compuesto principalmente por nanofibras (NFC) muy elevados, de hasta 500 g·g⁻¹_{cat} [5].

Sin embargo, las condiciones de operación, principalmente la temperatura, determinan las prestaciones de estos catalizadores [6,7]. En la Figura 2 se muestra la dependencia de la cantidad de carbono depositado, expresado como gramos de carbono depositado por gramo de catalizador (izq.) y la velocidad de descomposición de metano (drcha.), en función de la temperatura de operación para un catalizador NiCu/Al₂O₃ (composición molar 78:6:16), preparado por el método de fusión. Estos datos se han extraído de experimentos realizados



Figura 1. Esquema de la DCM

en termobalanza –operando en modo reactor diferencial- con una alimentación de metano puro [8].

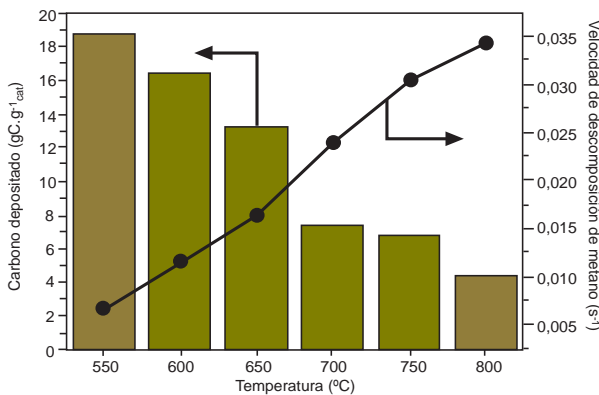
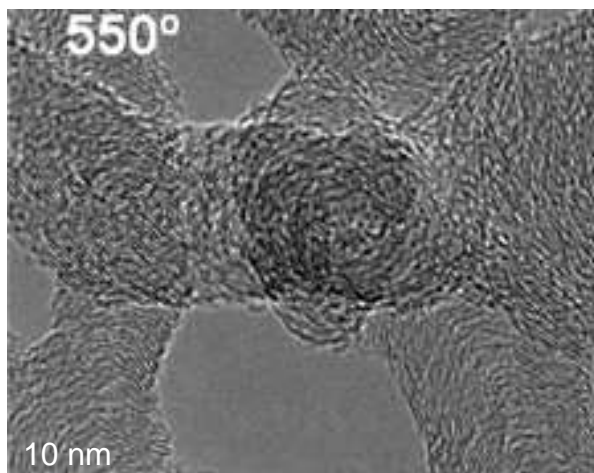


Figura 2. Cantidad de carbono depositado (izq.) y velocidad de reacción de descomposición de metano (dcha) en función de la temperatura de operación. Catalizador: NiCu/Al₂O₃

Se observa cómo la velocidad de reacción aumenta de forma prácticamente lineal con el incremento de la temperatura, mientras que la cantidad de carbono depositado hasta la desactivación presenta la tendencia contraria, es decir, la cantidad de carbono depositada es mayor al trabajar a menores temperaturas. El estudio mediante XRD y TEM del carbono depositado a bajas y altas temperaturas demostró que tanto la microestructura como el grado de orden estructural dependen principalmente de la temperatura de operación: la formación de carbono filamentos, con bajo orden estructural y gran número de defectos estructurales, se ve favorecida a temperaturas moderadas. Por el contrario, la operación a altas temperaturas conlleva a la formación de recubrimientos uniformes no deseados con un carácter altamente grafitico que encapsulan las partículas de Ni, provocando la desactivación del catalizador y explicando así los bajos rendimientos a carbono obtenidos a altas temperaturas. Concretamente, se ha observado que estos catalizadores se desactivan rápidamente cuando se trabaja a temperaturas superiores a 650°C. En la Figura 3 se muestran dos micrografías obtenidas mediante TEM del carbono depositado a baja temperatura (550°C) y a alta temperatura (800°C) donde se puede observar claramente las diferentes estructuras carbonosas formadas en función de la temperatura de operación. Este hecho está íntimamente relacionado con el mecanismo de descomposición de metano y posterior formación de carbono, explicado en mayor detalle en nº 11 de este Boletín.



Por tanto, se pone de manifiesto que es necesario encontrar una solución de compromiso para los catalizadores basados en Ni de manera que sea posible obtener altos rendimientos a carbono en forma de nanofibras con cinéticas lo más altas posibles, siendo la temperaturas óptimas de operación en el rango de 600-650°C. Sin embargo, el uso de estas temperaturas moderadas tiene ciertas desventajas desde el punto de vista termodinámico. Así, en la Figura 4 se muestra la curva de conversión para el equilibrio termodinámico de la reacción de descomposición de metano en función de la temperatura, en la que se puede observar cómo las temperaturas a las que los catalizadores de níquel muestran su comportamiento óptimo, las conversiones máximas que se pueden alcanzar vienen limitadas por el equilibrio termodinámico. Por ejemplo, a 650°C la conversión máxima que se puede alcanzar es de 71%. De esta manera, se pone en evidencia la necesidad de desarrollar catalizadores capaces de operar a mayores temperaturas, produciendo simultáneamente hidrogeno y material carbonoso nanoestructurado. Estudios recientes han demostrado que los catalizadores de hierro son capaces de mantener su actividad a temperaturas superiores a 700°C promoviendo la formación de nanofilamentos de carbono [9], lo que permitiría obtener mayores conversiones en comparación con los catalizadores de Ni debido al desplazamiento positivo en el equilibrio termodinámico.

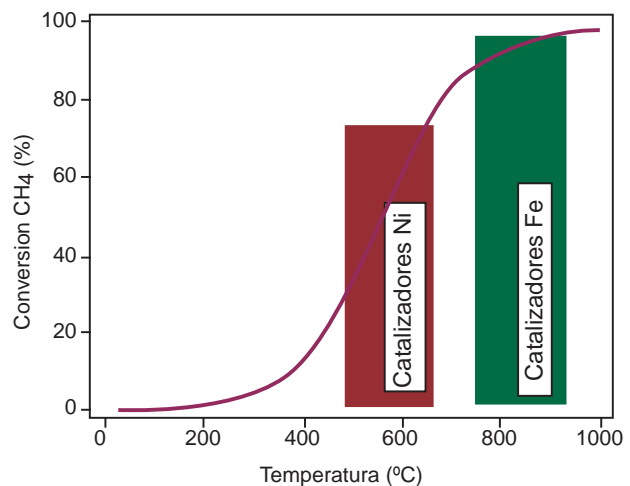


Figura 4. Curva de equilibrio termodinámico de la reacción de descomposición de metano

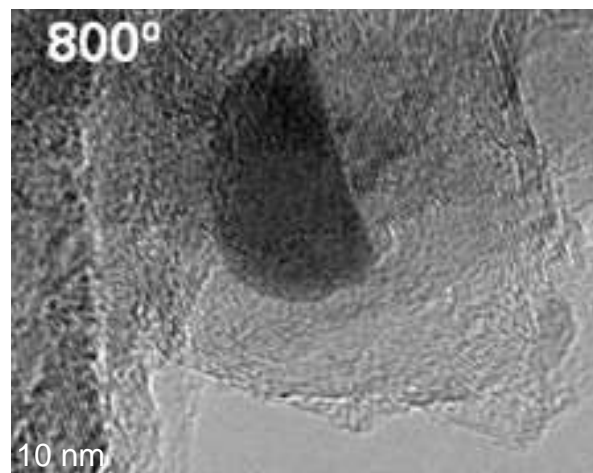


Figura 3. Micrografías TEM del carbono depositado sobre el catalizador NiCu/Al₂O₃ a distintas temperaturas

Teniendo en cuenta estas consideraciones termodinámicas, se han sintetizado distintos catalizadores basados en hierro, usando distintos soportes (MgO , Al_2O_3). En primer lugar, se optimizó la relación fase activa/promotor textural. Estos catalizadores se ensayaron en termobalanza a 800°C alimentando metano sin diluir, comprobándose su actividad para la descomposición de metano a esta temperatura. De los resultados obtenidos se determinó un óptimo para una relación $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 50:50, mientras que para los catalizadores Fe/MgO la relación óptima se obtuvo con una relación $\text{Fe}:\text{MgO}$ en el rango 50:50 a 70:30. Los catalizadores preparados con Al_2O_3 como promotor textural presentan una mayor capacidad para acumular carbono en comparación con los catalizadores preparados con MgO ($7,5$ frente a $3,3 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{cat}}$) además de una mayor velocidad de reacción de descomposición de metano. Además, se estudió el efecto de la adición de Ce, La y Mo como dopantes de los catalizadores de hierro, con el objetivo de mejorar el rendimiento a carbono. Se observó que la adición de Ce o La no mejora la actividad de los catalizadores con respecto al catalizador sin dopar. Sin embargo la adición de Mo mejoró ostensiblemente la capacidad de acumulación de carbono y la velocidad de reacción en el caso de los catalizadores que utilizan MgO como promotor textural, determinando la carga óptima de Mo en un 7,5% en peso, con acumulaciones de carbono de $11 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{cat}}$. El análisis SEM reveló la presencia mayoritaria de estructuras filamentosas. El método de preparación y la composición de estos catalizadores ha sido objeto de una solicitud de patente [10].

En la Figura 5 se muestra un ejemplo de la mejora en la conversión de metano alcanzado mediante el uso de catalizadores de hierro optimizados (FeMo/MgO , relación molar 50:7,5:42,5), en comparación con el catalizador $\text{NiCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$. En dicha figura se puede observar claramente las mayores conversiones que se pueden alcanzar con los catalizadores de Fe debido a la mayor temperatura de operación a la que es posible trabajar. No obstante, hay que mencionar que los catalizadores de Ni muestran una mayor actividad frente a la DCM, lo que se pone de manifiesto por la menor velocidad espacial necesaria para alcanzar conversiones cercanas al límite termodinámico cuando se usan catalizadores basados en hierro.

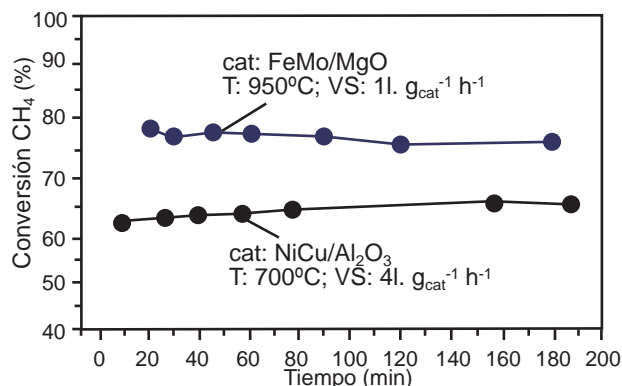


Figura 5. Ejemplo de la mejora en la conversión a metano obtenida con un catalizador basado en Fe con respecto a un catalizador de Ni

Además, es interesante destacar cómo la microestructura de los filamentos carbonosos formados mediante descomposición de metano varía en función del catalizador usado. Así, mediante

catalizadores de níquel se obtiene lo que se denomina nanofibras tipo *fishbone*, que se caracterizan porque los planos gráficos tienen un cierto grado de inclinación con respecto al eje de la fibra. Sin embargo, mediante los catalizadores basados en hierro se obtienen estructuras conocidas como nanotubos de carbono, caracterizadas por la disposición paralela de los planos gráficos con respecto al eje, además de otras estructuras carbonosas denominadas nanofibras tipo cadena (*chain-like*). Algunos ejemplos de estas estructuras carbonosas se muestran en la Figura 6.

3 Nuevas configuraciones de reactores para el proceso de DCM

En la última década se han incrementado los esfuerzos de investigación relativos al estudio de los reactores de lecho fluidizado para la producción simultánea de hidrógeno y material carbonoso nanoestructurado mediante DCM. El uso de esta tecnología fácilmente escalable ha demostrado ser idónea para esta aplicación debido a que solventan los problemas típicos asociados a la operación en reactores de lecho fijo, en los que la gran cantidad de carbono acumulado provoca la aglomeración del lecho de partículas. A este respecto, nuestro grupo de investigación ha diseñado y construido una instalación consistente en un reactor de lecho fluidizado (RLF) que es capaz de alcanzar producciones del orden de $\text{m}^3/\text{día}$ de H_2 y cientos de gramo/día de material carbonoso estructurado [11,12], con propiedades análogas a las obtenidas en una instalación en lecho fijo [13]. El siguiente paso en el desarrollo de esta tecnología ha consistido en el diseño y construcción de una instalación que permita operar en modo continuo, de tal manera que sea posible la descarga del material carbonoso a medida que transcurre la reacción, a la vez que se añade catalizador fresco. Esto permitirá simular las condiciones en las que esta tecnología podría llevarse a cabo a nivel industrial. Además, dicha planta permitirá desarrollar los modelos necesarios para definir las dimensiones del reactor a mayor escala, así como estudiar los problemas inherentes asociados a esta configuración de reactor, estableciendo las condiciones óptimas de operación.

Sin embargo, el reactor de lecho fluidizado también presenta una serie de inconvenientes, relacionados principalmente con la producción del material carbonoso nanoestructurado: así, durante la operación se produce una gran variación en la densidad del lecho de partículas, se puede producir la separación del soporte catalítico y la ruptura del material carbonoso. Todo esto hace que la selección de las condiciones de fluidización sea un aspecto fundamental para controlar tanto la calidad del producto como asegurar la estabilidad del lecho.

Por todo ello, en el grupo de Conversión de Combustibles del ICB se ha propuesto una configuración novedosa para la DCM basada en un reactor de lecho rotatorio (RLR) [14]. Los tambores rotatorios tienen una amplia utilización en la industria química como hornos, mezcladores, secadores y reactores. El RLR combina todas las ventajas del lecho fluidizado y de los hornos rotatorios proporcionando una atmósfera controlada y al mismo tiempo, la agitación de las partículas sólidas. La rotación del reactor asegura un buen grado de mezclado así como la no aglomeración del lecho de partículas. En la Figura 7 se muestra una imagen de la instalación del reactor de lecho rotatorio, que

consiste en un reactor cilíndrico horizontal que gira alrededor de su eje central, calentado por un horno eléctrico. El diámetro y la longitud del reactor es de 0,065 y 0,80 m, respectivamente. Los detalles de esta instalación pueden encontrarse en [14].



Figura 7. Imagen del reactor de lecho rotatorio

Dicha instalación se validó mediante una serie de experimentos con un catalizador NiCu/Al₂O₃ ampliamente estudiado con anterioridad en la instalación de lecho fluidizado [11-13]. Los resultados obtenidos demostraron que la operación en el RLR en las mismas condiciones de operación permite alcanzar concentraciones de H₂ más elevadas en comparación con un experimento realizado en el RLF en idénticas condiciones, proporcionando un comportamiento catalítico más estable [14]. Además, se observó una distribución más homogénea en cuanto a tamaño y diámetros de la nanofibras de carbono obtenidas.

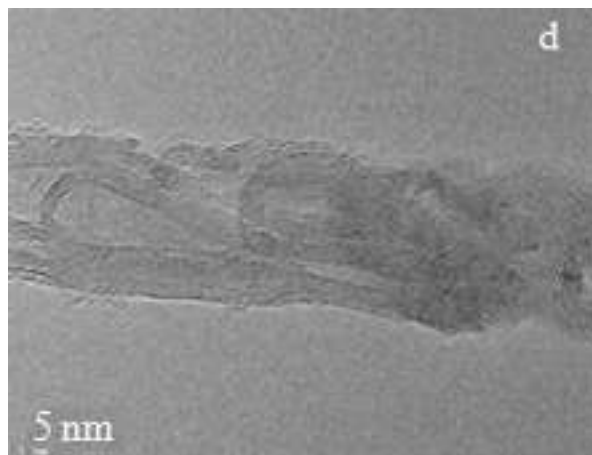
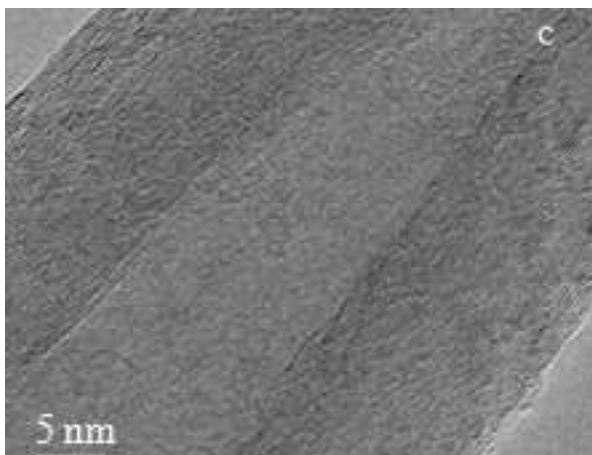
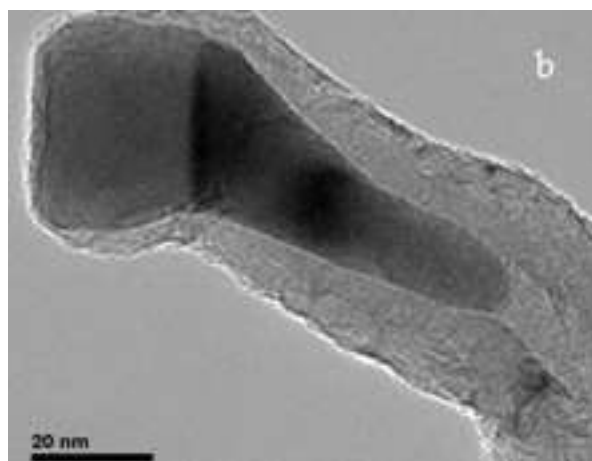
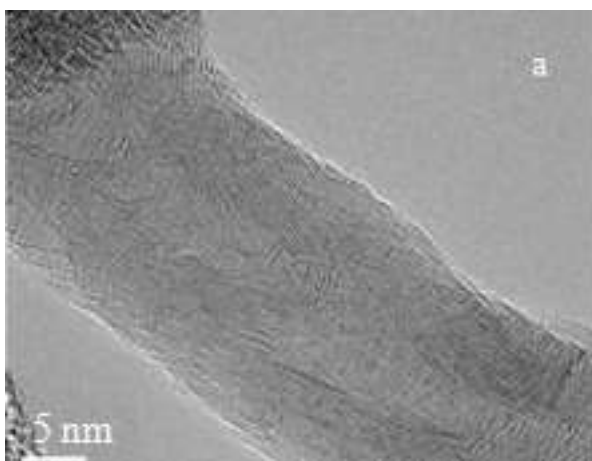


Figura 6. Distintas estructuras carbonosas formadas con los catalizadores de Ni (a, b) y Fe (c,d)

En la Figura 8 se muestra el comportamiento de los catalizadores de hierro optimizados, descritos en el apartado anterior, en experimentos de larga duración llevados a cabo en la instalación RLR a 800°C.

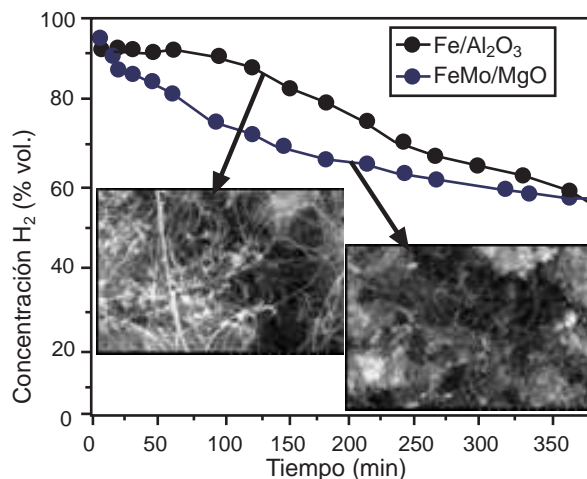


Figura 8. Variación de la concentración de H₂ en los gases de salida del RLR con el tiempo en ensayos de larga duración con los catalizadores basados en Fe (Fe/Al₂O₃ 50:50; FeMo/MgO 50:45:5) e imágenes SEM obtenidas tras los experimentos. Condiciones: velocidad espacial: 1,5 l.g_{cat}⁻¹ h⁻¹. T: 800°C

Se observa una concentración de H₂ en los gases de salida muy elevada, próxima al 90% vol., que corresponde con una conversión de metano de 81%, seguida de una ligera desactivación. Así, tras 350 minutos de reacción, la concentración de H₂ obtenida con ambos catalizadores toma valores próximos al 60% vol. Además, el análisis SEM del carbono depositado confirmó la presencia mayoritaria de estructuras filamentosas, tal y como se observa en la Figura 8.

4 Aplicaciones del material nanoestructurado obtenido mediante DCM: materiales compuestos poliméricos

La DCM utilizando catalizadores metálicos está recibiendo atención creciente por parte de la comunidad científica internacional, debido a la posibilidad de obtener simultáneamente hidrógeno y nanofibras de carbono (NFC). Dichas nanofibras tienen una estructura cristalina turboestrática con un carácter principalmente mesoporoso, lo que les confiere unas propiedades muy interesantes para su utilización en aplicaciones en las que la conductividad térmica y eléctrica de los materiales es un factor determinante. Además, el precio de venta del carbono generado y por tanto su posible introducción en el mercado, marcarán la viabilidad económica del proceso de producción de H₂ mediante DCM, por lo que el estudio de posibles aplicaciones para las nanofibras de carbono producidas en el proceso se antoja fundamental para el desarrollo de esta tecnología.

Por ello, las nanofibras de carbono obtenidas en el proceso de DCM se han utilizado para la preparación de materiales compuestos poliméricos con elevada conductividad eléctrica, que puedan ser utilizados como materiales estructurales y funcionales en diferentes industrias (aeronáutica, automoción, electrónica), absorbiendo importantes cantidades de carbono.

En la preparación de los materiales compuestos se han utilizado dos resinas epoxi comerciales de diferente viscosidad. Triepox LM de Gairesa (en adelante RES-G) con una viscosidad de 200 mPa•s, y Epoxiber 20 de Ibérica de Industrias Químicas (en adelante RES-IB) con 900-1350 mPa•s de viscosidad. Los materiales compuestos se procesaron añadiendo cargas de 0,5 a 10% en peso de NFC, sintetizadas usando el catalizador NiCu/Al₂O₃, a los dos tipos de resinas. La dispersión de las NFC en la matriz epoxi se llevó a cabo manualmente durante 1 minuto y otros 30 posteriores en baño de ultrasonidos. Tras añadir el endurecedor, la mezcla se mantuvo en el baño de ultrasonidos otros 15 minutos. Los materiales se procesaron en pastillas de 17 mm de diámetro y 3 mm de espesor, aplicando un barniz de plata conductor en ambas caras para obtener contacto eléctrico en toda la superficie de la pastilla y determinar su resistencia eléctrica.

La Figura 9 muestra la resistividad eléctrica de las 2 series de materiales poliméricos preparadas. En algunos casos, no fue posible determinar la resistividad debido a limitaciones del propio aparato de medida. Se han alcanzado resistividades del orden de 10⁶ Ω•cm con ambas resinas, y a pesar de que el contenido en NFC es alto (10%), los datos son muy prometedores dado que se trata de un material carbonoso sin ningún tipo de tratamiento previo.

Además con estos valores de resistividad se puede evitar la descarga electrostática y desarrollar el pintado electrostático. A medida que el contenido en NFC aumenta, la resistividad disminuye sin producirse grandes saltos y sin llegar a estabilizarse, lo que parece indicar que sería posible reducir todavía más la resistividad de los nuevos materiales con contenidos de NFC superiores.

A través del análisis SEM de los materiales compuestos, concretamente de la muestra RES-G con 10% de NFC, mostrado en la Figura 10, se

puede observar la existencia tanto de NFC aisladas como formando conglomerados, ambas impregnadas dentro de la matrix epoxi y al parecer, sin producirse el contacto directo entre ellos, lo que explicaría la tendencia en la resistividad eléctrica de las muestras, en las que no se produce un salto claro tras una carga umbral de NFC, tal y como describe la teoría de percolación.

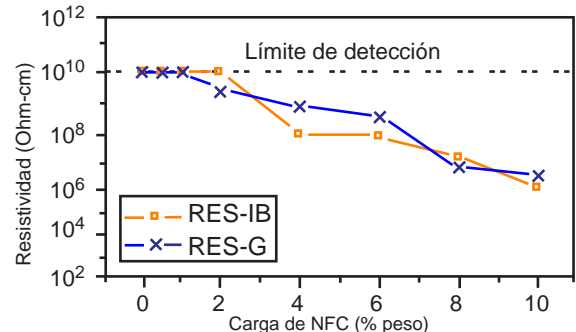


Figura 9. Resistividad eléctrica de los materiales compuestos procesados con dos resinas epoxi [15]

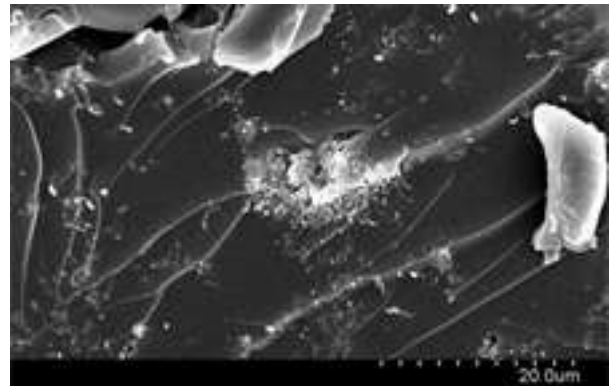


Figura 10. SEM de RES-G con 10% de NFC [15]

5 Líneas futuras

En lo que se refiere a las líneas de investigación que se están desarrollando en la actualidad en el Grupo de Conversión de Combustibles del ICB-CSIC, se puede destacar la solarización del proceso DCM en colaboración con la Plataforma Solar de Almería (CIEMAT), poniendo especial énfasis en las mejoras medioambientales derivadas del aporte de calor del proceso mediante energía solar. Dicho estudio se ha llevado a cabo en un horno solar rotatorio disponible en la PSA, debido a su analogía con el sistema experimental desarrollado en el ICB, en el que el aporte energético se realiza mediante un horno eléctrico. Los resultados preliminares obtenidos han demostrado la viabilidad de la solarización del proceso, con el que se ha conseguido la producción de hidrógeno sin emisión indirecta de CO₂.

Además, se ha estudiado la descomposición catalítica de biogás (DCB) - recurso renovable formado por mezclas de metano y CO₂- con el objetivo de producir un gas de síntesis compuesto por CO e H₂. La descomposición de dicha mezcla se está estudiando mediante catalizadores basados en Ni, en un rango de temperaturas en las que la formación de carbono está favorecida, tal y como se extrae del estudio termodinámico realizado. La presencia de CO₂ junto con la selección de las condiciones óptimas de operación para la deposición del carbono en forma de nanofibras, permite evitar la rápida desactivación del catalizador de descomposición, dando lugar a un nuevo proceso de valorización de biogás en el que se obtiene un gas de síntesis con alto contenido en H₂ junto con carbono nanoestructurado.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado gracias a la financiación recibida del Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyecto ENE2008-06516). Las imágenes HRTEM mostradas en las Figuras 6c y 6d fueron realizadas por Ana Beatriz García (INCAR-CSIC) en el Laboratoire de Réactivité de Surface de la Universidad Pierre et Marie Curie (Paris) gracias a la financiación del Programa de Movilidad de Científicos Españoles del CSIC (ref. PR2009-0195). Mi agradecimiento a R. Moliner, I. Suelves, M.J. Lázaro y R. Utrilla del ICB-CSIC, y a J.M. Palacios del ICP-CSIC, por su colaboración que ha hecho posible la realización de este trabajo.

Bibliografía

- 1 N. Muradov. Int. J. Hydrogen Energy, 3, 211-215, 1993.
- 2 M.J. Lázaro, J.L. Pinilla, R. Utrilla, I. Suelves, R. Moliner, F. Moreno, M. Muñoz. Energy & Fuels, doi: 10.1021/ef901504x.
- 3 N. Z. Muradov, T. N. Veziroglu. Int J of Hydrogen Energy 2005 (30) 225-237.
- 4 H. F. Abbas, W.M.A. Wan Daud. Int J of Hydrogen Energy, 35 (2010) 1160-1190.
- 5 T. V. Reshetenko, L. B. Avdeeva, Z. R. Ismagilov, A. L. Chuvilin, V. A. Ushakov. Applied Catalysis A: General, 247 (2003) 51-63.
- 6 I. Suelves, J.L. Pinilla, M.J. Lázaro, R. Moliner, J.M. Palacios. Journal of Power Sources, 192 (2009) 35-42.
- 7 J.L. Pinilla, I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, J.M. Palacios. Applied Catalysis A: General, 363 (2009) 199-207.
- 8 J.L. Pinilla, I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, J. M. Palacios. Int J of Hydrogen Energy, 33 (2008) 2515-2524.
- 9 M.A. Ermakova, D. Y. Ermakov, Catalysis Today 77 (2002) 225-235.
- 10 I. Suelves, J.L. Pinilla, R. Utrilla, M.J. Lázaro, R. Moliner, J.M. Palacios. Patente N° Solicitud P200900879.
- 11 J.L. Pinilla, R. Moliner, I. Suelves, M.J. Lázaro, Y. Echegoyen, J.M. Palacios. Int J of Hydrogen Energy, 32 (2007) 4821-4829.
- 12 J.L. Pinilla, I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, J.M. Palacios. Int J of Hydrogen Energy, en prensa (doi:10.1016/j.ijhydene.2009.10.008).
- 13 J.L. Pinilla, M.J. Lázaro, I. Suelves, R. Moliner, J.M. Palacios. Chem Eng J, 156 (2010) 170-176.
- 14 J.L. Pinilla, R. Utrilla, M.J. Lázaro, I. Suelves, R. Moliner, J.M. Palacios. Int J of Hydrogen Energy, 34 (2009) 8016-8022.
- 15 R. Utrilla, J.L. Pinilla, I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner. Materials Letters, en revisión.

Reseña. Carbons for Energy Storage and Environment Protection 2009 Conference

Autores: Sergio Morales Torres, José Luis Pinilla Ibarz
Dirección: Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC)

El pasado mes de Octubre tuvo lugar el congreso CESEP (Carbons for Energy Storage and Environment Protection 2009 Conference), en el Hotel Amaragua de la localidad malagueña de Torremolinos, organizada por el Grupo Español del Carbón. Esta edición seguía a las anteriores citas que tuvieron lugar en Orleans y Cracovia en 2005 y 2007, respectivamente.

Esta tercera edición del congreso contó con dos conferencias plenarias, impartidas por Jean-Michel Leger (Carbon materials as conducting support for fuel cell catalyst) y Juan José Rodríguez (Applications of activated carbons in catalytic processes for the abatement of water pollutants), además de 11 keynotes, 42 presentaciones orales y 88 en formato póster. Estas comunicaciones se agruparon en los siguientes bloques:

- Gas separation and gas storage
- Structural and nanotextural characterization
- Synthesis of new forms of carbons
- Carbons as catalyst and catalyst support
- Adsorption of gas phase pollutants
- Carbon for water production and remediation
- Supercapacitors
- Fuel Cells
- Lithium batteries and advanced batteries.

Una de las peculiaridades que caracteriza a las reuniones del CESEP es la existencia de una única sesión en lugar de varias sesiones paralelas. Esto permitió un gran aprovechamiento científico así

como el fomento de las discusiones tras cada presentación oral por medio de numerosas preguntas que daban lugar a encendidos debates. En cuanto a la representación de los asistentes por países, destacó la numerosa presencia de científicos españoles seguida de la representación francesa, polaca, portuguesa, japonesa y norteamericana, además de representaciones procedentes de otros países.

En lo que respecta al programa social, la recepción del congreso junto con la entrega de documentación fue en el mismo Hotel Amaragua, concretamente en una terraza desde la que se podía respirar puro Mediterráneo. Esa noche se comprobó que la comida y bebida iba a estar a la altura del congreso, como no podía ser de otra manera hallándonos en tierras malagueñas. Después del *cocktail* de bienvenida, algunos optaron por seguir degustando la rica gastronomía del lugar, formada principalmente por *pescaíto* frito y rico y espetos de sardinas. Otros decidieron buscar un local donde poder discutir de Ciencia hasta altas horas de la madrugada el resto de días. Así conocimos el "Beach Club Playa Miguel" a su dueño *Migué Shanshé* y a un simpático camarero ruso *Yuri*. Como no podría ser de otra manera el Chiringuito se encontraba a escasos metros de la playa lo que proporcionaba un ambiente ideal para disfrutar de las últimas noches estrelladas en Torremolinos.

Siguiendo con el programa social, el tercer día del congreso tuvo lugar una visita por la ciudad de

Málaga, dónde pudimos contemplar el esplendor de su catedral y alcazaba, desde dónde se vislumbraba el puerto malagueño. Tras pasar por el antiguo teatro romano, el guía turístico nos aconsejó hacer una visita al *Pimpi*, bar que acostumbraba visitar nuestro Antonio Banderas con sus colegas de *Hollywood*. En honor a él no podíamos dejar escapar la oportunidad de degustar un Málaga Virgen fresquito. La cena de clausura del congreso fue en el Chiringuito "Casa Juan", conocido más como "Los Mellizos", con buen *pescaíto* de la zona y rico vino blanco. Algunos decidieron que ya era suficiente para este congreso,

aunque una nutrida representación pensó en tomar algo en el Chiringuito Playa Miguel, dónde acabó la noche hasta altas horas de la madrugada, midiendo la temperatura del mar con la sonda de nuestro cuerpo.

Por último, cabe destacar que durante la ceremonia de clausura del congreso, François Beguin anunció la posibilidad de que la siguiente edición del CESEP pudiera celebrarse en Alemania, auspiciada por el Arbeitskreis Kohlenstoff (Grupo Alemán del Carbón), quedando a la espera de la designación de la sede así como la fecha definitiva de las mismas.

Reseña. X Reunión del Grupo Español del Carbón Mayo 2010, Girona (España)

Autores: Juan Pablo Marco Loza*, Ángel Berenguer Murcia*, Juan Antonio Maciá Agulló**
Dirección: *Universidad de Alicante, **Instituto Nacional del Carbón (CSIC)

Ni tan siquiera las cenizas procedentes del volcán islandés de nombre impronunciable (Eyjafjallajökull) impidieron que el domingo 9 de Mayo diera comienzo la andadura de la X Reunión del Grupo Español del Carbón en la ciudad de Girona. Si además de la excelencia de los trabajos que iban a ser presentados se unía el marco incomparable de la celebración de la exposición "Temps de Flors", todo apuntaba que no era recomendable perderse el evento. Un "Temps de Flors" que adornó y transformó, con motivos florales de todos los colores y olores, los monumentos, patios y jardines de la ya de por sí bella Girona. La recepción se llevó a cabo en el Hotel Carlemany donde la comida que sirvieron fue copiosa y muy apreciada, a pesar de un debate inicial entre los escritores de esta reseña sobre si lo que había en unos boles eran tubérculos fritos o decoración de las mesas (para el registro, era lo primero). En la cartera que nos dieron en la inscripción, además del programa y el libro de resúmenes, encontramos un cuadernillo con su bolígrafo y una taza de la Universitat de Girona de regalo.

En lo que se refiere al aspecto puramente científico, las diferentes comunicaciones se agruparon dentro de distintas áreas desde la clásica preparación y caracterización de materiales de carbono o catálisis y reactividad hasta la captura de CO₂ o las aplicaciones energéticas (que en los últimos años se han hecho un hueco en prácticamente todos los congresos). Todas las presentaciones orales se llevaron a cabo en el salón principal del Hotel Carlemany. Sobra decir que la calidad de todos y cada uno de los trabajos (ya fueran orales o pósters) fue más que notable, resaltando la actuación de los investigadores noveles, que cómo decía aquel anuncio: jóvenes aunque sobradamente preparados (JASP). No podemos olvidar dar la enhorabuena al Dr. José Luís Pinilla Ibarz por conseguir el IV Premio de Jóvenes Investigadores que convoca el Grupo (tesis presentadas en el período 2007-2008). Las conferencias plenarias -excelentes, como no podía ser de otra manera- trataron sobre catalizadores ácidos de base carbonosa y dispositivos de almacenamiento y generación de electricidad,



Asistentes a la cena de gala de la X Reunión del GEC, 12 de Mayo, Hotel AC Palau de Bellavista, Girona.

impartidas por los profesores Tomás Cordero y Rafael Moliner, respectivamente. Durante los días que duró la reunión gozamos de un tiempo soleado y muy agradable, lo cual acompañó perfectamente tanto las pausas para tomar café de la reunión como los distintos eventos del programa social. Mención aparte dentro de dicho programa merece la iniciativa del comité organizador al programar la actividad "el GEC se mueve", que tuvo una gran acogida entre los asistentes, tanto en la sección baloncesto como fútbol 7. Tanto fue así, que el partido de fútbol, inicialmente programado de Microporos F.C. vs. Racing de Nanotubos se convirtió en una especie de torneo a cuatro, donde aparte del susodicho encuentro se produjo el enfrentamiento Atlético Mesoporoso vs. Carbon United. Desde esta tribuna y aprovechando esta reseña, proponemos:

1) Nombramiento, con carácter retroactivo, del gato del Manzanares (Prof. Juan José Rodríguez

Jiménez) como MVP (Most Valuable Player) del torneo en base a sus méritos como portero sin parangón y los logros de su "Atleti" (fuentes fidedignas apuntan a que Vicente del Bosque dudaba entre Valdés y el susodicho de cara al mundial de Sudáfrica, pero las presiones mediáticas socavaron la candidatura de nuestro compañero)

2) Que en las siguientes ediciones de la reunión del GEC se celebre además una final entre los dos ganadores de los partidos, y así intentar institucionalizar una sana costumbre como es la de hacer deporte al aire libre.

Por último, también felicitar a la organización por la cena de gala, excelente escenario, excepcional festín y por supuesto inmejorable compañía.

!!!Merci Girona!!!
!!!Nos vemos en Badajoz!!!

Reseña Tesis Doctoral

Título: *Materiales compuestos carbono/carbono dopados con titanio para su uso en la primera pared de reactores nucleares de fusión*

Autora: *Alba Centeno Pérez*

Director/es de la Tesis: *Clara Blanco / Ricardo Santamaría*

E-mail: *clara@incar.csic.es / riqui@incar.csic.es*

Fecha de lectura: *18 de Febrero de 2010*

Resumen:

El actual modelo energético plantea la necesidad de buscar nuevas formas de energía de bajo impacto ambiental y que garanticen el abastecimiento a largo plazo. La energía nuclear de fusión se perfila como una de las alternativas energéticas de futuro. Sin embargo, una de las mayores dificultades que presenta su desarrollo es el encontrar materiales para la primera pared, directamente expuesta al plasma, que soporten las condiciones extremas a las que estarán expuestos (alta temperatura, ataque físico-químico). Los materiales compuestos carbono/carbono son candidatos idóneos para su uso en la zona expuesta al mayor flujo de carga térmica gracias a sus excelentes propiedades. Sin embargo, debido a las condiciones tan extremas que tendrán que soportar, se hace necesario mejorar aún más su resistencia frente al choque térmico y a la erosión química que directamente afectan al deterioro del material y por tanto a su tiempo de vida. Se ha demostrado que la adición de metales y carburos al carbono contribuyen significativamente a la reducción de la erosión química de los materiales de carbono, así como a mejorar su conductividad térmica y con ello su resistencia al choque térmico.

En este trabajo se planteó la preparación de materiales compuestos C/C fibrorreforzados en dos y tres direcciones mediante infiltración líquida con una brea de mesofase comercial. Con vistas a mejorar propiedades como la conductividad térmica se incorporaron fibras de brea de mesofase de alto

módulo y, como principal novedad, se propuso la incorporación de carburo de titanio estudiando distintos procedimientos para conseguir una distribución y tamaño de partícula adecuados.

Se estudió la influencia de las condiciones de procesado en la estructura y propiedades de los materiales obtenidos y se realizó un estudio comparativo entre los materiales dopados y no dopados, evaluando el efecto de la presencia del dopante en la estructura y propiedades del material. La incorporación del dopante mostró un aumento en el grado de orden estructural del material y con ello una mejora muy significativa de la conductividad térmica. Además, mejoró notablemente la unión fibra/matriz que repercutió favorablemente en una importante mejora de las propiedades mecánicas del material.

Por último, con el objeto de profundizar en el comportamiento de los materiales bajo las condiciones que tendrán que soportar en la cámara del reactor, se sometieron a distintos ensayos de erosión, tales como impacto frente a altos flujos de cargas térmicas y fatiga térmica. Los resultados obtenidos mostraron que la presencia del dopante trajo consigo una mejora muy importante en el comportamiento frente a choque térmico y termomecánico del material, concluyendo que los materiales preparados presentan un comportamiento muy competitivo para su uso en la primera pared de reactores termonucleares.

Reseña Tesis Doctoral

Título: *Tratamientos térmicos asistidos con microondas en procesos de valorización energética*

Doctor que la ha presentado: *Yolanda Fernández Díez*

Director/es de la Tesis: *J. Ángel Menéndez, J.J. Pis, A. Domínguez*

Dirección: *Instituto Nacional del Carbón (C.S.I.C), Apdo. 73, 33080-Oviedo*

E-mail: *angelmd@incar.csic.es*

Fecha: *21 de mayo de 2010, Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medioambiente, Universidad de Oviedo.*

Resumen:

Se ha llevado a cabo un estudio de la pirólisis de residuos orgánicos. Concretamente, el trabajo se ha enfocado hacia la optimización de los procesos de pirólisis para maximizar la fracción gaseosa resultante y, dentro de ésta, el rendimiento en gas de síntesis (mezcla de H_2+CO). Los residuos de carácter orgánico (biomasa residual), objeto de estudio, fueron: lodos de EDARs de núcleos urbanos, un residuo de la industria agrícola (cascarilla de café) y un subproducto industrial, la glicerina. Como hecho novedoso, se ha estudiado la pirólisis asistida con microondas. Los resultados obtenidos con este tipo de pirólisis han sido comparados con los de otros procesos de pirólisis similares utilizando calentamiento convencional. En todos los casos, la

pirólisis asistida con microondas ha demostrado conseguir un ahorro de tiempo (hasta del 60%), una mayor producción de gases y una mejora del rendimiento de H_2+CO , llegando a constituir hasta el 94% de la fracción gaseosa. Como consecuencia del estudio de la pirólisis asistida con microondas, se ha propuesto un nuevo proceso que permite llevar a cabo el reformado seco de metano (reformado con CO_2), utilizando catalizadores carbonosos y energía microondas, con rendimientos muy superiores a los alcanzados mediante calentamiento convencional.

La memoria completa de esta tesis doctoral se puede descargar en:

<http://hdl.handle.net/10261/25033>

Reseña. Premio de la “Cátedra Mariano López Navarro” a la Tesis “Catalizadores para pilas de combustible de electrolito polimérico” de la Dra. Laura Calvillo Lamana

Con el objetivo de apoyar la excelencia de la Universidad de Zaragoza en áreas relacionadas con la Ingeniería Civil o la Ingeniería del Medio Ambiente, la Cátedra Mariano López Navarro convoca cada año el premio a la mejor Tesis Doctoral.

En la Quinta Convocatoria de los premios “Cátedra Mariano López Navarro”, celebrada este año, la Dra. Laura Calvillo Lamana ha obtenido el premio a la mejor Tesis Doctoral presentada en el curso académico 2008-2009 por su Tesis Doctoral titulada “Catalizadores para pilas de combustible de electrolito polimérico”, dirigida por la Dra. M^a Jesús Lázaro y el Dr. Rafael Moliner, y realizada en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC). La Tesis Doctoral aborda la preparación de nuevos materiales de carbono para su uso como soporte de electrocatalizadores

para pilas de combustible de electrolito polimérico, con el fin de mejorar la eficiencia y durabilidad de los catalizadores en la pila. La entrega del premio tuvo lugar el día 4 junio en la Universidad de Zaragoza, durante la tradicional entrega de diplomas a los alumnos que han terminado los estudios de Ingeniería.

Asimismo, el pasado 26 de marzo, la Dra. Laura Calvillo Lamana recibió el Premio Extraordinario de Doctorado otorgado por la Universidad de Zaragoza dentro del macroárea de Ingeniería y Arquitectura. La entrega del premio tuvo lugar durante un acto solemne celebrado en el salón de actos del Edificio Paraninfo con motivo de la celebración de la festividad de su patrono San Braulio.

Reseña. Reconocimiento al Prof. Francisco Rodríguez Reinoso con el SGL Carbon Award George Skakel Memorial Award

Autora: Rosa Menéndez

Dirección: INCAR-CSIC



Nuestro compañero el Prof. Rodríguez-Reinoso de la Universidad de Alicante, ha sido reconocido con el prestigioso George Skakel Memorial Award, patrocinado por SGL Carbon Group y la American Carbon Society. El premio le ha sido entregado en el transcurso de la Conferencia Internacional CARBON 2010, celebrada en Clemson (Carolina del Sur), el pasado mes de Julio. Se trata de un premio de reconocido prestigio internacional, que se concede cada tres años a científicos cuyas contribuciones y logros han influido de forma significativa en el progreso de la ciencia y/o tecnología de los materiales de carbono.

El Prof. Rodríguez-Reinoso se ha dedicado durante cuatro décadas al estudio de la relación entre la estructura, propiedades y aplicaciones de los materiales de carbono. Su investigación se ha centrado fundamentalmente en el desarrollo de materiales de carbono porosos para un amplio espectro de aplicaciones tecnológicas, incluyendo adsorción en fase gas y fase líquida, purificación y separación de gases, así como almacenamiento de gases y energía. Sus estudios sobre síntesis y caracterización de carbones activados son considerados como referencia internacional. Algunas de las recomendaciones básicas para la

caracterización de carbones activados son utilizadas por la mayoría de los investigadores que desarrollan su actividad en este campo. Además, su conocimiento de los materiales de carbono porosos ha sido aplicado a la síntesis, caracterización y aplicaciones de catalizadores metálicos heterogéneos que utilizan carbono como soporte. En los últimos veinte años, su actividad se ha extendido a aplicaciones estructurales y a interpretar las relaciones entre el comportamiento de residuos de petróleo durante el proceso de pirólisis/carbonización y la estructura de los materiales de carbono resultantes. Materiales con aplicaciones en condiciones extremas como pueden ser reactores de fusión nuclear, vehículos espaciales, etc. Cabe destacar sus logros en el campo de los materiales compuestos metal-carbono.

El Prof. Rodríguez-Reinoso tiene un extenso historial, con más de 300 artículos publicados en revistas de alto índice de impacto y reconocido prestigio internacional y ha dirigido 50 tesis doctorales. Ha participado activamente en un buen número de

consorcios internacionales, siendo coordinador de varios Proyectos Europeos. Ha liderado proyectos con empresas multinacionales y tiene ocho patentes, de las cuales cuatro son internacionales. Es editor de la revista CARBON desde 1991. En el 2008 ha recibido el reconocimiento "Japan Carbon Award for Life-time Achievement".

Por último, y no menos importante, por lo que para todos nosotros representa, ha sido el Presidente fundador del Grupo Español del Carbón, en 1991, de nuestro Grupo, del GEC. Algo que en un principio parecía difícil de aglutinar y mantener en el tiempo, como es el integrar a científicos de muy diversas disciplinas que van desde la ingeniería química y la ingeniería de materiales a la física y la química, se ha logrado y no sólo eso, sino que aumenta el número de integrantes cada año. Es un logro que debemos a los pioneros, entre los que se encuentra nuestro amigo y compañero Paco con el que celebramos su reconocimiento con este importante premio que hoy nos ocupa.