

INDICE

Editorial	1
Entrevista	2
Influencia de la temperatura en el carbón producido mediante pirólisis solar de hojas de Agave Angustifolia	3
Lignina, ¿residuo o materia prima? Despolimerización catalítica de Lignina sobre catalizadores de base carbonosa	9
Estudio preliminar del ciclo de vida de una instalación de purificación de biogás basada en adsorción. Análisis de posibles escenarios ..	16
The World Conference on Carbon CARBON 2023.....	23
Development of high-performance and stable electrocatalysts for alkaline water electrolysis	27

Editoras Jefe:

Ma Ángeles Lillo Ródenas

Universidad de Alicante

Covadonga Pevida García

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (CSIC)

Editores:

Noelia Alonso Morales

Universidad Autónoma de Madrid

Raúl Berenguer Betrián

Universidad de Alicante

Tomás García Martínez

Instituto de Carboquímica (CSIC)

Manuel J. Pérez Mendoza

Universidad de Granada

José Luis Pinilla Ibarz

Instituto de Carboquímica (CSIC)

Fabián Suárez García

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (CSIC)

Editorial

Iniciamos este número de septiembre del Boletín del Grupo Español del Carbón con una interesantísima entrevista a Pilar Gayán, Investigadora Científica del Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), recientemente nombrada Directora General de Ciencia e Investigación del Gobierno de Aragón. En la entrevista, descubriremos cómo una investigadora con una trayectoria tan brillante en el ámbito de la ciencia y tecnología del carbón afronta un cargo de responsabilidad en ciencia en el seno de un gobierno autonómico.

Nos complace contar en este número con tres contribuciones científicas del ámbito "bio" procedentes del Instituto de Carboquímica de Zaragoza en colaboración con el Instituto de Energías Renovables de la UNAM (México), de la Universidad de Málaga y del Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono. Tres interesantes artículos que abordan la producción de carbón amorfo mediante pirólisis solar de hojas de agave, la descomposición catalítica de lignina para producir compuestos aromáticos y el análisis de ciclo de vida aplicado a un proceso de purificación de biogás para obtener biometano.

En este número contamos también con una reseña donde nuestra compañera Zoraida González da buena cuenta de la destacada participación española y del GEC en la World Conference on Carbon-CARBON 2023, celebrada en Cancún (México) el pasado mes de julio. Finalmente, cerramos este número con la reseña de tesis doctoral de Gebrehiwet Abraham Gebreslase sobre "Development of high-performance and stable electrocatalysts for alkaline water electrolysis", desarrollada en colaboración por el Instituto de Carboquímica y el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica.

Al cerrar este editorial hemos conocido la triste noticia del fallecimiento del Profesor Harry Marsh, de la Universidad de Newcastle upon Tyne (Reino Unido). Harry Marsh fue un investigador reconocido a nivel internacional. Además, mantuvo una

estrecha colaboración con varios grupos de investigación españoles. Su trayectoria científica, unida a su cercanía, su curiosidad innata y su sentido del humor hicieron de él una persona inolvidable, muy apreciado por toda la comunidad GEC. No le olvidaremos.... Descanse en paz.

Y sin más, os emplazamos a la XVI Reunión del GEC que se celebrará del 22 al 25 de octubre en Gijón.

María Ángeles Lillo Ródenas
Covadonga Pevida García

Síguenos en redes:

@GecBulletin 

@GrupoCarbon 

Boletín del Grupo Español del Carbón 

Entrevistamos a ...

Nos complace poder arrancar este curso 23-24 entrevistando a nuestra compañera, Pilar Gayán Sanz, Investigadora Científica del Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), en un momento en el que, además, inicia su andadura como Directora General de Ciencia e Investigación del Gobierno de Aragón. ¡Enhorabuena Pilar! Todo un orgullo para el GEC.

Pilar ha desarrollado su actividad investigadora en el campo de la Energía y el Medio Ambiente, en concreto, en el desarrollo de las tecnologías *Chemical Looping* en el Grupo de Combustión y Gasificación del ICB. Ha sido reconocida en diferentes rankings como una de las investigadoras españolas más citadas e influyentes en su campo. En 2018 recibió la Medalla de las Cortes de Aragón por su aportación al conocimiento y al progreso de la sociedad.

Pilar, para la mayoría de I@s investigador@s el mundo de la política nos es ajeno y lejano. Podrías comentarnos qué motivó tu salto a la política y cómo has conseguido compaginarlo con un desarrollo tan brillante de tu carrera investigadora.

Mi salto a la política fue a través de la política local, ya que yo vivo en un pequeño pueblo de Huesca y me involucro para formar parte de su ayuntamiento, de aquí pase también a formar parte de la política comarcal en asuntos locales y fue en el 2019 cuando me ofrecieron el salto a la autonómica, ya relacionada con temas de ciencia.

El compaginar varias actividades supone siempre un esfuerzo personal a costa de la familia y el tiempo libre... como bien sabéis, pero cuando haces algo que te gusta, y en mi caso tanto la investigación como la política me apasionan, no me ha importado el esfuerzo realizado.

En un momento en el que organismos como el CSIC han apostado muy fuertemente por iniciativas como Science For Policy, ¿cuál crees que debe ser el papel de los investigadores en el desarrollo de políticas basadas en la evidencia científica?

Creo que es una iniciativa muy necesaria, pues a veces los que tienen que tomar decisiones importantes no tienen los conocimientos o el tiempo necesario para adquirirlos. Por ello la colaboración ciencia-política, en aquellas cuestiones que implican asuntos basados en evidencias científicas, debería haber existido hace tiempo. Si gracias a la pandemia, esta colaboración se reconoce ahora necesaria en los círculos de poder político, bienvenida sea. Los investigadores deben tener una actitud abierta y colaborativa con esos círculos.

Durante muchos años has sido colaboradora de la Agencia Estatal de Investigación. Eso hace que tengas una doble perspectiva, como investigadora principal de proyectos y también como gestora de programas nacionales. Desde esa visión global,

¿qué consideras que se podría mejorar respecto a la financiación de I+D+I en España?, ¿es una cuestión solamente económica o también es posible mejora en cuanto al tipo de programas?

Siempre como investigadora hemos reclamado mas inversión en ciencia y también desde la gestión esa necesidad de aumentar la financiación pública se nota claramente, pero como dices la gestión de la investigación también necesita de unos programas estables en el tiempo y con unos calendarios establecidos, que ayuden a planificar a I@s investigador@s a largo plazo sus líneas de investigación y que fomenten la estabilización y captación de talento joven, algo en lo que actualmente hay un gran déficit.

Centrándonos ahora en tu investigación, de especial interés para nuestros lector@s, desde tu experiencia trabajando en tecnologías limpias y en descarbonización, ¿ves factible que el sector energético alcance la tan comentada neutralidad en carbono?, ¿cuáles consideras que son las líneas prioritarias de investigación en este contexto? y, ¿cómo ves el futuro de la industria carboquímica en los próximos 10-15 años?

Vivimos actualmente un escenario de crisis e inflación que no ayuda a hacer pronósticos en ningún sector, pero especialmente en el energético. Europa quiere liderar esa transición hacia la neutralidad climática en 2050, para lo que nos faltan escasamente 25 años. Creo que es un gran reto difícilmente alcanzable si el resto de países del mundo no mira hacia el mismo horizonte, especialmente aquellos densamente poblados y en desarrollo, como India o China.

Sin embargo, la ciencia y la tecnología han sido siempre las palancas del desarrollo de la humanidad, por lo que estoy segura de que aunque no sea en el 2050, sí que las nuevas formas de energía, sin descartar ninguna, harán posible alcanzar esa descarbonización.

Creo que el almacenamiento energético, los biocombustibles y el hidrógeno, así como el aprovechamiento solar deben ser líneas prioritarias de investigación en el área. Sin olvidar que para muchos sectores industriales, las tecnologías de captura de carbono serán la única alternativa viable de descarbonización.

Pilar, por último, nos gustaría conocer qué deseas/ esperas de la ciencia y la investigación españolas en los próximos años.

Deseo que la ciencia española, que hace mucho con muy poco, consiga la financiación pública y privada que se merece, en comparación con sus vecinos europeos, y que esta investigación de calidad que se realiza, a través de una transferencia del conocimiento generado, se proyecte hacia las empresas para situar a nuestro país como líder innovador y tractor del desarrollo europeo. Ahí es nada.

Influence of temperature on the char produced through solar pyrolysis of *Agave Angustifolia* leaves

Influencia de la temperatura en el carbón producido mediante pirólisis solar de hojas de *Agave Angustifolia*

Alejandro Ayala-Cortés^{1*}, Heidi Isabel Villafán-Vidales², Carlos E. Arreola-Ramos²

¹ Instituto de Carboquímica, CSIC. Miguel Luesma Castán, 4, CP50018, Zaragoza, Spain.

² Instituto de Energías Renovables, UNAM, Priv. Xochicalco, s/n, Temixco, 62580, Morelos, Mexico.

* Corresponding author: aayala@icb.csic.es

Abstract

The coupling of concentrated solar technologies and thermochemical biomass conversion is a promising alternative because there is an improvement on the process efficiency and a reduction of the environmental impact related to the use of fossil fuels for heat process. Therefore, the use of solar pyrolysis of agro-industrial wastes into fuels results attractive due to the biomass versatility to be transformed in a variety of products. In the present work, leaves of agave *Angustifolia* were used as raw material to performed the solar pyrolysis in the IER-UNAM solar furnace (Mexico) to produce amorphous carbon. The experiments were performed in a borosilicate reactor at different temperatures (450-1550 °C), with an average heating rate of 30 °C/min and 60 min of residence time. The main results show a variety of yields in the char produced from 28-14%, and conversion up to 85%. In addition, according to the temperature range, the amorphous chars produced may be suitable for energy storage in symmetric supercapacitors as carbon electrodes.

Resumen

El acoplamiento de tecnologías de concentración solar y los procesos termoquímicos de conversión de biomasa son una alternativa prometedora, debido al mejoramiento de la eficiencia del proceso y reducción del impacto medioambiental asociado al uso de combustibles fósiles para la generación de calor de proceso. Por ello, el uso de pirólisis solar de desechos agroindustriales hacia combustibles resulta atractiva debido a la versatilidad de la biomasa para ser convertida en una variedad de productos. En el presente trabajo, hojas de agave *Angustifolia* fueron usadas como materia prima para llevar a cabo la pirólisis solar en el horno solar del IER-UNAM (México) para la producción de carbón amorfo. Los experimentos se realizaron a diferentes temperaturas (450-1550 °C), con una rampa de calentamiento promedio de 30 °C/min y 60 min de tiempo de residencia. Los resultados principales muestran una variedad en los rendimientos de 28-14 % y una conversión de hasta 85%. Adicionalmente, de acuerdo al rango de temperatura analizado, la producción de carbones amorfos puede ser adecuada para su uso como electrodos en supercapacitores simétricos, para el almacenamiento de energía.

Keywords: Solar pyrolysis, carbon materials, thermochemical biomass conversion, solar reactor.

1. INTRODUCTION

The employment of biomass is required in order to reach a sustainable future [1]. One of the main interests associated to the use of biomass is the low cost, versatility, and minor environmental impact [2]. Biomass presents the ability to be transformed into different products, such as liquid, gas or solid fuels, through thermochemical biomass conversion process [3]. Pyrolysis is a well-known process, it can be classified into a low temperature and high temperature process. At low temperature (450 °C), the process is also known as "carbonization" and the target is to obtain high char yields. Meanwhile, at higher temperature, the process receives the name of pyrolysis (up to 2000 °C) [3].

One drawback of conventional pyrolysis is that uses energy from non-renewable sources, which is an environmental concern. Therefore, the use of concentrated solar technologies (CST) to provide the process energy has emerged as an attractive option to reduce the greenhouse gas emissions. Moreover, the use of CST can add some benefits to the process, such as improvement of the energy conversion efficiency, gas pollutants reduction and, finally that the solar energy is chemically stored as fuels [4]. Moreover, solar and conventional heating pyrolysis have been focused mainly in analyzing the optimal operational parameters that lead to higher bio-oil yields and quality, along with higher H₂ production, which lets the char formation as a product less attractive [4–7] heating rate and argon flow rate on products distribution, gas LHV (lower heating value).

Mescal industry is a booming sector in Mexico, which is based on the fermentation and distillation of many species of agave. In 2022, the mezcal industry produced around 8 million of liters [8] and the increasing consumption suggest its continuous expanding. However, after cooking, the agave leaves and the solid product (known as bagasse) ends in the landfill or burned without controlled conditions, in both scenarios it represents an environmental concern. Therefore, in the present work the use of leaves of agave *Angustifolia* as biomass is proposed to performed solar pyrolysis with the aim of produce an amorphous carbon that can be addressable to other applications.

2. METHODOLOGY

2.1. Experimental setup

Fibers of agave *Angustifolia* leaves were provided by a local mescal industry located in Oaxaca. The fibers were previously dried at sun until constant weight to remove moisture excess and to avoid any further decomposition during storage. The pyrolysis experiments were performed in the IER-UNAM horizontal solar furnace (thermal power up to 25 kW in the focal point with an average solar flux density of 5000 kW/m²). The reactor consisted in a spherical form made of borosilicate of 25 L. Approximately 9-11 g were added in a crucible made of high purity Al₂O₃, and then placed inside the reactor at the focal zone. This arrangement allowed a direct contact of the sample with concentrated solar energy, which lets to reach higher temperatures. An inert atmosphere was achieved by continuously injecting Ar at a rate of 5 NL/min as sweeping gas. Moreover, the continuous addition of Ar permitted to evacuate the gas formation and reduces the tar deposition in the reactor walls, which complicates the transmissivity of solar beams as a result of the tar particles that block the radiation. The reaction temperature was measured in the crucible by using 5 type-K thermocouples, as presented in Fig. 1.

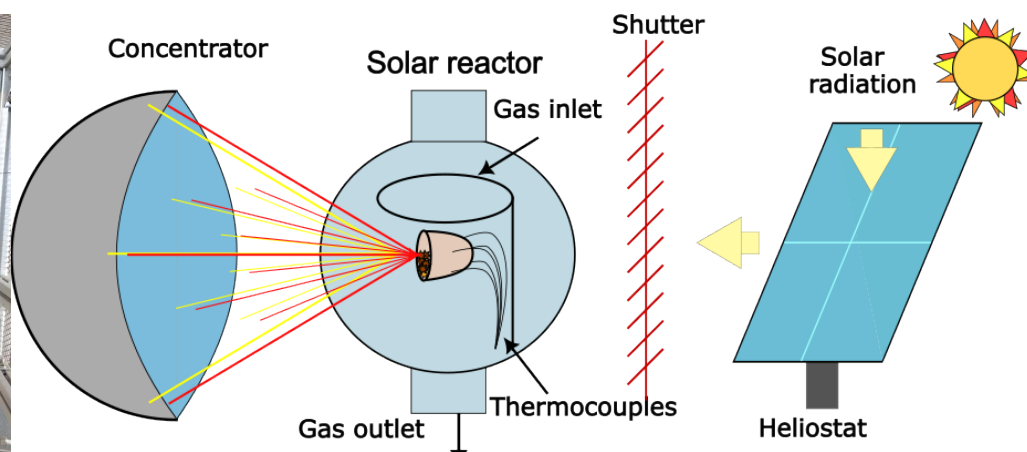


Figure 1. a) Photograph of the solar reactor and b) sketch of the concentrated solar technology "solar furnace" and reactor.

Figura 1. a) Fotografía del reactor solar en el horno solar del IER-UNAM y b) esquema de la tecnología de concentración solar "horno solar" y del reactor.

Experiments were carried out at different temperatures (450, 600, 800, 900, 1100, 1400 and 1550 °C), an average heating rate of 30 °C/min and 60 min of residence time once the target temperature was reached. Temperatures and heating rates were controlled by regulating the aperture of the shutter placed between the heliostat and the solar concentrator (Fig. 1).

Char yield (Y_{char}) was calculated by a gravimetric equation, according to Eq. 1. On the other hand, the conversion was estimated by Eq. 2.

$$Y_{char}(\%) = \frac{m_{char}}{m_{Bagasse}} \times 100(1)$$

$$Conversion(\%) = \frac{m_{Bagasse} - m_{char}}{m_{Bagasse}} \times 100(2)$$

Where m_{char} is the solid residue mass got after solar pyrolysis, and $m_{bagasse}$ is the biomass added to the reactor.

2.2. Analytical Methods

The elemental composition (CHNS) was determined using an elemental analyzer (Thermo Scientific, 2000 CHNS), the oxygen content was calculated by difference. Thermogravimetric analysis (TGA) were performed in balance (Q500-TA Instruments). Experiments were carried out in oxygen and nitrogen atmosphere with samples around 15 mg to calculate the proximate analysis. For the crystalline structure a X-RAY Diffractometer d/max 2200 Rigaku was used. The surface morphology and energy dispersive spectroscopy (EDS) was observed through a scanning electron microscopy provided by Hitachi S-5500.

3. RESULTS

3.1. Raw material characterization

Table 1 presents the proximate analysis of agave *Angustifolia* leaves, where it can be observed that initial biomass has low humidity content and high volatile matter.

On the other hand, by energy dispersive spectroscopy was observed the presence of other elements such as Ca, K, Si, Mg and P. This is interesting since some elements present in the ashes (Ca, Na, K, Mg, Si, Ti and Al) can have a significant role in nanomaterials through doping. Other micro-elements (Cu, Fe, Mn, Mo and Zn) also found in biomasses are attractive in thermochemical conversion process as a result of its catalytic effect [9].

In addition, as can be seen in Table 2 the initial biomass is rich in carbon and oxygen content, with minor quantities of nitrogen and sulfur, elements considered as undesired, as a result of the NO_x and SO_x that can produce during the combustion of the fuels. Likewise, CHNS-O composition of agave leaves are similar to other lignocellulosic biomasses, such as wood [10].

Table 1. Proximate analysis and EDS of the ashes.**Tabla 1.** Análisis próximo y EDS de las cenizas.

Component	Composition (wt. %)	Ash element	Composition (wt. %)
Moisture	5.7	O	46.5
Volatile matter	71.04	Ca	22.7
Fixed carbon	13.96	K	17.4
Ashes	9.3	Si	0.4
C	6.7	Mg	2.8
S	1	P	2.5

Table 2. Composición elemental de la biomasa inicial y de los carbones producidos por pirólisis solar a diferentes temperaturas, a una tasa de calentamiento de 30 °C/min y 60 min de tiempo de residencia.**Tabla 2.** Elemental composition of the raw biomass and char produced from solar pyrolysis at different temperatures, 30 °C/min and 60 min of residence time.

T (°C)	Y_{char} (%)	Conv. (%)	C (wt.%)	H (wt.%)	O (wt.%)	N (wt.%)	S (wt.%)
Biomass	-	-	43.2	5.9	50	0.9	-
450	28.4	71.5	71.1	1.9	26.9	-	0.1
600	26.3	73.7	73.7	1.3	24.9	-	0.1
800	24	76	74.9	0.8	24	-	0.3
900	23.8	76.2	75.9	0.8	23.1	-	0.2
1100	21.4	78.6	79.4	0.5	19.8	-	0.3
1400	19.3	80.6	83.8	0.2	15.8	-	0.2
1550	14.2	85.8	84	0.2	15.6	-	0.2

3.2. Effect of temperature on the char yield

Many operational parameters impact the products distribution in pyrolysis, among them are temperature, heating rate, sweeping gas, biomass and pressure. However, temperature is one of the most analyzed parameters and considered as primary [11,12]. In Table 2 are reported the char yields as function of temperature during solar pyrolysis. It can be observed that there is a linear trend over the char yield, as temperature increased the char production is reduced, this can be ascribed mainly for two reasons: Pyrolysis is a well-known process able to produce liquid products, where the maximal bio-oil yields are reached in the temperature range of 400-550 °C, then starts to decrease. At superior temperatures (up to 1600 °C), the gas yields are improved, and species like H_2 and CO, and in minor proportion CH_4 , CO_2 and C_2H_6 are the result of tar cracking into lighter compounds [11].

3.3. Effect of temperature on the chemical composition

The chemical composition of the different chars

obtained by solar pyrolysis can be observed in Table 2, where it can be noted that as temperature rises the carbon content increases and oxygen decreases, from 71-84 and 26-15 wt.%, respectively, due to the gas production [13]. Similar results have been previously reported [12], where the increment in carbon content on the char is related to the graphitization on the char structure. Meanwhile, the hydrogen and oxygen variation are related to the cracking of weaker bonds of the biomass structure [14]. Another way to compare the chemical composition is through Van Krevelen diagram (Fig. 2), where the different chars are compared. It can be noted that as temperature increases, the O/C ratio decreases, along with the H/C ratio, according to Cai *et al.* [15], the direction that follow chars in Van Krevelen diagram can suggest dominant dehydration reactions during the thermal biomass degradation, as consequence of the reduction on oxygen and hydrogen content.

This path on the direction that solar chars show in the Van Krevelen diagram suggest that one of the more suitable applications, rather than combustion fuel, it would be in the field of absorption and energy storage, since the elemental composition of the solar

chars is comparable with other works that employ biomass-derived chars, such as nanodiamond or amorphous carbon as electrode for electrochemical implementation [16–18].

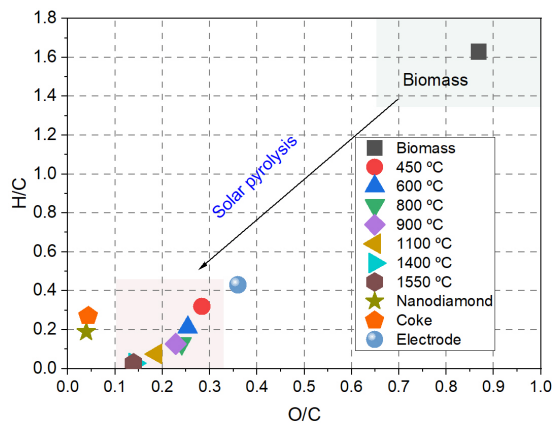
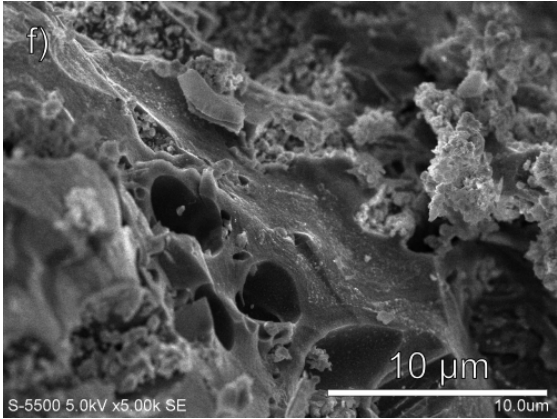
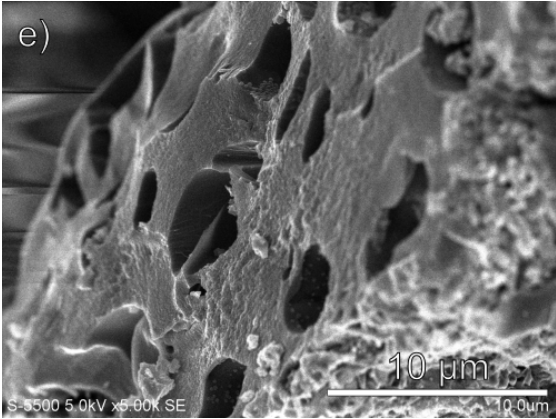
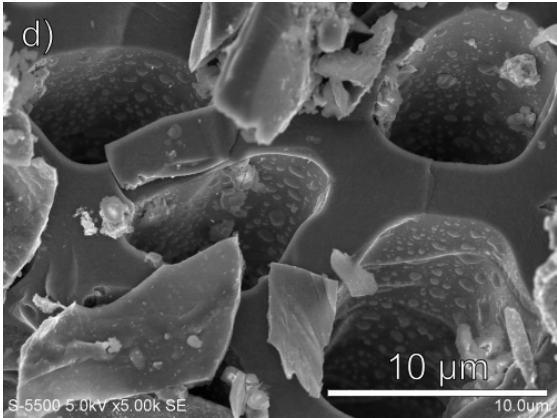
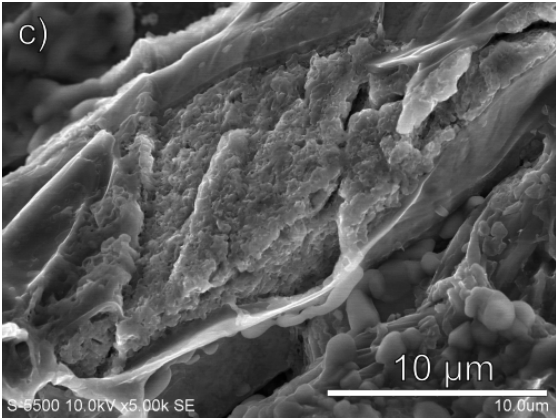
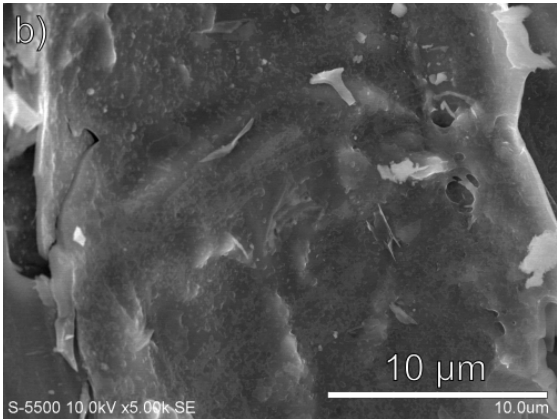
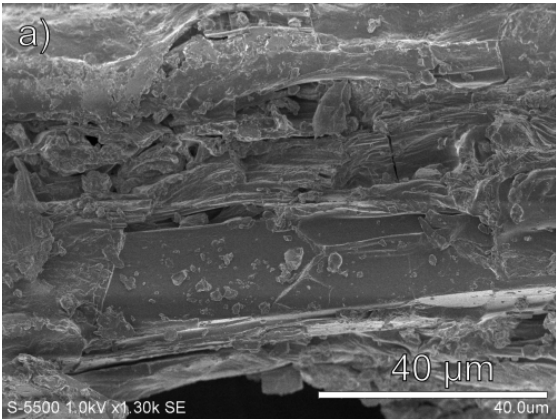


Figure 2. Van Krevelen diagram of the different chars from solar pyrolysis.

Figura 2. Diagrama Van Krevelen de los diferentes carbones producidos por pirólisis solar.

3.4. Effect of temperature on the char’s surface

In Fig. 3 it can be seen the surface structure of the initial agave leaves fibers (Fig. 3a), where it seems to be formed of multiple fibers. After being pyrolyzed at 450 °C (Fig. 3b), the surface structure of the char reveals more defined fibers which could be related to the breaking of lignocellulosic structure. After 600 °C (Fig. 3c), the external structure of the above-mentioned fibers is broken down and starts to decompose. Eventually, at superior temperatures of 800 °C (Fig. 3d), it comes more evident a porous structure on the char’s surface, this phenomenon is also observed at further temperatures (900 and 1100 °C) in Figs. 3e and 3f. At the temperature of 1400 °C it was not observed the same porous distribution (Fig. 3g), but its presence at 1550 °C confirms that a porous structure in the chars is maintained at temperatures above 1500 °C (Fig. 3h).



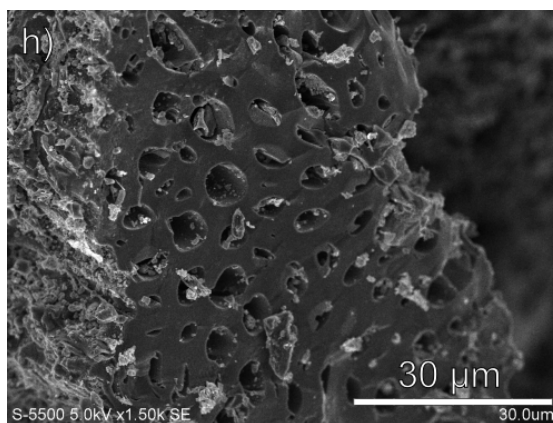
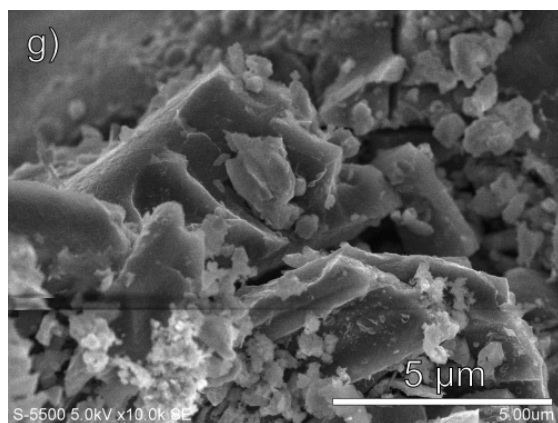


Figure 3. SEM images of the a) agave leave fibers, b) char at 450°C, c) 600°C, d) 800°C, e) 900°C, f) 1100°C, g) 1400°C and h) 1550°C.
Figura 3. Micrografías de la a) hoja de agave, b) carbón a 450°C, c) 600°C, d) 800°C, e) 900°C, f) 1100°C, g) 1400°C and h) 1550°C.

3.5. XRD analysis

The initial crystalline structure obtained by XRD (Fig. 4) of the agave leaves fibers showed a component rich in carbon, calcium and oxygen, known as whewellite ($\text{C}_2\text{CaO}_4\text{H}_2\text{O}$), and representative of lignocellulosic biomasses. After being pyrolyzed the chars showed different compounds as temperature increased. At 450 °C, the whewellite is transformed into calcite (CaCO_3) and portlandite (Ca(OH)_2), dominant compounds in the solar char up to 800 °C, at higher temperatures calcite is decomposed into CO_2 and calcium oxide (CaO). On the other hand, the portlandite is expected to react in the range of temperature of 420-520 °C to be transformed into CaO and H_2O . However, it has been reported that this reaction follows a reversible mechanism [13].

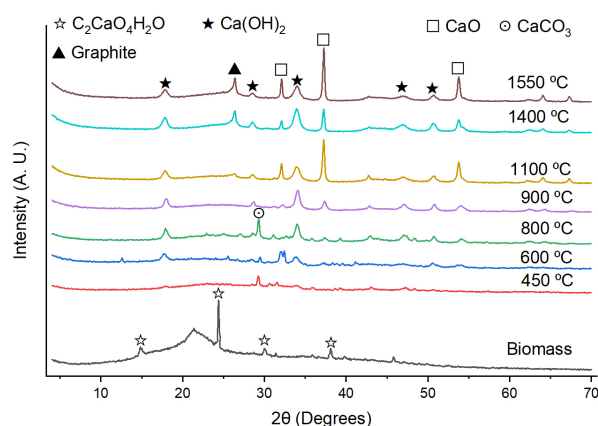


Figure 4. XRD curves of the initial biomass and the chars at different temperatures.

Figura 4. Difractogramas de la biomasa inicial y de los carbonos a diferentes temperaturas.

Applications of solar pyrolysis char

Solar pyrolysis of industrial wastes can be successfully produced by using concentrated solar technologies, in this direction, depending on the desired product the operational parameters can be addressed into favor bio-oils, char or gas fuel. The purpose of the present work was to produce amorphous char without physical or chemical activation in a wide range of temperature and to analyze its main chemical and physical characteristics. Therefore, according to the range temperature analyzed (450-1550 °C), some of the chars produced can be possible candidates to

be used as electrodes in symmetric supercapacitors due to chemical composition and superficial porous structure, however, these materials need a further analysis [16].

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful for the funding received from the Ministry of Science and Innovation (MCIN) with NextGenerationEU funds from the European Union (PRTR-C17-I1) within the Green Energy and Hydrogen-CSIC program, as part of the CSIC Interdisciplinary Thematic Platform (PTI+) Sustainable Energy Transition+ (PTI-TRANSENER+).

REFERENCES

- [1] M. Saleem, Possibility of utilizing agriculture biomass as a renewable and sustainable future energy source, *Heliyon*. 8 (2022) e08905. <https://doi.org/10.1016/J.HELİYON.2022.E08905>.
- [2] A. Demirbas, Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review, *Appl. Energy*. 86 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.04.036>.
- [3] A. Ayala-Cortés, P. Arcelus-Arrillaga, M. Millan, C.A. Arancibia-Bulnes, P.J. Valadés-Pelayo, H.I. Villafán-Vidales, Solar integrated hydrothermal processes: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 139 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110575>.
- [4] K. Zeng, D. Gauthier, J. Lu, G. Flamant, Parametric study and process optimization for solar pyrolysis of beech wood, *Energy Convers. Manag.* 106 (2015) 987–998. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.10.039>.
- [5] R. Serefentse, W. Ruwona, G. Danha, E. Muzenda, A review of the desulphurization methods used for pyrolysis oil, in: *Procedia Manuf.*, Elsevier B.V., 2019: pp. 762–768. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.07.013>.
- [6] A.R.K. Gollakota, M. Reddy, M.D. Subramanyam, N. Kishore, A review on the upgradation techniques of pyrolysis oil, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 58 (2016) 1543–1568. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.180>.
- [7] J.O. Ighalo, K.O. Iwuozor, L.A. Ogunfowora, A. Abdulsalam, F.U. Iwuchukwu, B. Itabana, O.C. Bright, C.A. Igwegbe, Regenerative desulphurisation of pyrolysis oil: A paradigm for the circular economy initiative, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106864>.

- [8] P.A. Becerra-Lucio, E. Diego-García, K. Guillén-Navarro, Y.J. Peña-Ramírez, Unveiling the Microbial Ecology behind Mezcal: A Spirit Drink with a Growing Global Demand, *Fermentation*. 8 (2022) 662. <https://doi.org/10.3390/fermentation8110662>.
- [9] V.G. Matveeva, L.M. Bronstein, From renewable biomass to nanomaterials: Does biomass origin matter?, *Prog. Mater. Sci.* 130 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.100999>.
- [10] K. Zeng, D. Gauthier, J. Soria, G. Mazza, G. Flamant, Solar pyrolysis of carbonaceous feedstocks: A review, *Sol. Energy*. 156 (2017) 73–92. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2017.05.033>.
- [11] K. Zeng, D. Gauthier, R. Li, G. Flamant, Solar pyrolysis of beech wood: Effects of pyrolysis parameters on the product distribution and gas product composition, *Energy*. 93 (2015) 1648–1657. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.10.008>.
- [12] K. Zeng, D.P. Minh, D. Gauthier, E. Weiss-Hortala, A. Nzihou, G. Flamant, The effect of temperature and heating rate on char properties obtained from solar pyrolysis of beech wood, *Bioresour. Technol.* 182 (2015) 114–119. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2015.01.112>.
- [13] A. Ayala-Cortés, D.R. Lobato-Peralta, C.E. Arreola-Ramos, D.C. Martínez-Casillas, D.E. Pacheco-Catalán, A.K. Cuentas-Gallegos, C.A. Arancibia-Bulnes, H.I. Villafán-Vidales, Exploring the influence of solar pyrolysis operation parameters on characteristics of carbon materials, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 140 (2019) 290–298. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.04.006>.
- [14] A. Demirbas, Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 72 (2004) 243–248. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2004.07.003>.
- [15] J. Cai, B. Li, C. Chen, J. Wang, M. Zhao, K. Zhang, Hydrothermal carbonization of tobacco stalk for fuel application, *Bioresour. Technol.* 220 (2016) 305–311. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.098>.
- [16] D.R. Lobato-Peralta, D.M. Arias, P.U. Okoye, Polymer superabsorbent from disposable diaper as a sustainable precursor for the development of stable supercapacitor electrode, *J. Energy Storage*. 40 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102760>.
- [17] M. Zeiger, N. Jäckel, D. Weingarth, V. Presser, Vacuum or flowing argon: What is the best synthesis atmosphere for nanodiamond-derived carbon onions for supercapacitor electrodes?, *Carbon N. Y.* 94 (2015) 507–517. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.07.028>.
- [18] S. Rawat, R.K. Mishra, T. Bhaskar, Biomass derived functional carbon materials for supercapacitor applications, *Chemosphere*. 286 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131961>.

Lignin, feedstock or waste? Catalytic lignin depolymerization over carbon-based catalysts

Lignina, ¿residuo o materia prima? Despolimerización catalítica de Lignina sobre catalizadores de base carbonosa

M. García-Rollán*, M.A. Rodríguez-Cano, M.C. Recio-Ruiz, P. Cabrera-Reyes, N. Rivas-Márquez

Universidad de Málaga, Andalucía Tech., Departamento de Ingeniería Química, Campus de Teatinos s/n, 29010 Málaga, España.

* Autor de correspondencia: mgarciarollan@uma.es

Resumen

La lignina ha sido tradicionalmente considerada como un subproducto de la industria de la producción de pasta de papel, en la que es empleada como combustible para su autoabastecimiento energético. Sin embargo, la estructura de la lignina, rica en compuestos aromáticos oxigenados, junto con su origen renovable hace muy atractiva su valorización mediante la obtención de distintos compuestos de alto valor añadido. En este trabajo se muestra cómo, utilizando materiales de carbono como catalizador y modificando las condiciones de reacción, pueden obtenerse a partir de lignina compuestos aromáticos no oxigenados en la despolimerización reductiva o incluso aldehídos aromáticos con alto valor de mercado en la despolimerización oxidativa.

Introducción

El constante aumento de la población y el consiguiente incremento en el consumo y la producción de materias primas ha traído consigo la necesidad de la elaboración de alternativas renovables al empleo de fuentes fósiles, en paralelo al aprovechamiento de los subproductos procedentes de las industrias químicas tradicionales. Por ello, los organismos internacionales han elaborado normativas con las que fomentan la producción de combustibles a partir de biomasa residual, los conocidos como biocombustibles avanzados, tratando así de reducir la emisión de gases de efecto invernadero sin intervenir en gran medida sobre la producción alimenticia global [1,2]. Por otro lado, la demanda de carbono para la obtención de productos químicos industriales se estima en 550 Mt/año actualmente, siendo abastecida en un 88 % a partir de fuentes fósiles. Se calcula que, en 2050, para eliminar la dependencia de estas fuentes, será necesario una producción de 230 Mt/año de carbono de origen biogénico, lo que también sirve de fuerza impulsora para el empleo de estas nuevas fuentes de carbono renovable [3]. Basándose en los principios de la química verde, la economía circular y los objetivos de desarrollo sostenible, se presenta la valorización de la lignina, principal subproducto de la industria de la producción de pasta de celulosa y bio-etanol de segunda generación, como una oportunidad de mejora de los tradicionales procesos químicos de sendas industrias, contribuyendo, además, a la descarbonización de procesos industriales con alta dependencia de las materias primas fósiles. Todo

esto, sumado al alto contenido en carbono y a la riqueza en grupos aromáticos que posee la estructura molecular de este biopolímero, ha derivado en que, desde hace varias décadas, la obtención de materiales y compuestos de alto valor añadido a partir de lignina haya sido ampliamente estudiada dentro de la comunidad científica [4–10].

Objetivo

Este trabajo tiene como objetivo describir las rutas de despolimerización catalítica de lignina más relevantes para la obtención de compuestos de alto valor añadido, resaltando aquellas en las que se empleen catalizadores basados en carbono.

La lignina y su estructura

La lignina es uno de los tres principales constituyentes de la biomasa lignocelulósica junto con la celulosa y la hemicelulosa. En las paredes celulares, la lignina rellena los huecos entre sus homólogos actuando como la resina que mantiene unida la matriz de la biomasa lignocelulósica. La lignina es un biopolímero tridimensional formado por la polimerización oxidativa de tres unidades metoxiladas de fenilpropanoides, conocidos como monolignoles, el alcohol p-hidroxifenílico (H), el alcohol guaiacílico (G) y el alcohol siringílico (S). Para formar la lignina nativa o protolignina, los monolignoles se unen entre sí a través de distintos tipos de enlaces, siendo el más representativo y el de mayor presencia dentro de la estructura de este biopolímero el enlace arilo éter o β -O-4. A pesar del gran desarrollo presentado en diferentes técnicas de caracterización estructurales, no es posible establecer la estructura real de la protolignina debido a su alta complejidad y variabilidad [10]. Tanto es así, que el peso molecular, composición y presencia de lignina varía de planta a planta dentro de la misma especie [9]. Es por ello por lo que se han propuesto distintos esquemas de la estructura molecular de la lignina como modelo, mostrándose en la Figura 1 uno de los más aceptados.

Todo lo mencionado previamente está relacionado con la lignina en su estado nativo; sin embargo, la lignina que se obtiene como residuo, y cuya valorización es el foco de este trabajo, es la obtenida tras la separación de los componentes principales de la biomasa lignocelulósica, la cual es conocida como lignina técnica. Este tipo de lignina procesada tiene

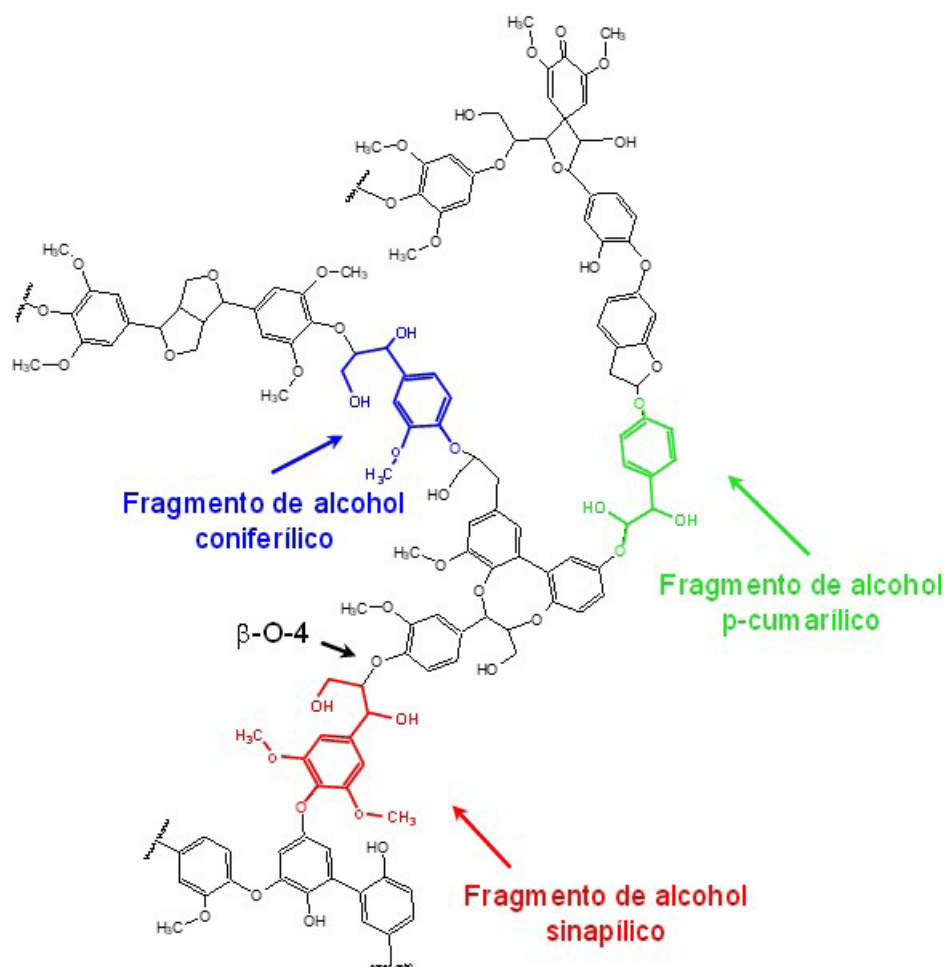


Figura 1. Representación esquemática de la estructura de una lignina nativa, señalando sus principales unidades estructurales. Adaptado de [10].

Figure 1. Schematic representation of the structure of a native lignin, showing its main structural units. Adapted from [10].

unas propiedades fisicoquímicas que diferirán en mayor o menor grado de la lignina nativa dependiendo de cuales sean los métodos por los que haya sido extraída. A continuación, se resume las técnicas empleables para la separación de la lignina del resto de componentes de la biomasa lignocelulósica. de cuales sean los métodos por los que haya sido extraída. A continuación, se resume las técnicas empleables para la separación de la lignina del resto de componentes de la biomasa lignocelulósica.

Procesos de extracción de lignina

Existen múltiples métodos con los que pueden separarse la lignina del resto de los biopolímeros que componen la biomasa lignocelulósica. Se clasifican generalmente en: i) métodos mecánicos, aquellos en los que se produce la disgregación y separación de las fibras del material lignocelulósico valiéndose exclusivamente de la atrición mecánica, sin el empleo de sustancias químicas, más allá de agua o vapor. Entre estos procedimientos destacan el método del molino de piedra, la molienda a presión o el refinado de la pasta mecánica; y ii) los métodos químicos, en los que trata de disolverse alguno de los biopolímeros de la biomasa para aislarlo del resto.

Entre los procesos de aislamiento químico de la lignina destacan, por ser los más empleados, el

proceso Kraft, el proceso del sulfito y los procesos organosolv.

El **proceso Kraft** es el método de mayor implementación industrial para la producción de pasta de celulosa. La producción europea actual de la lignina derivada de este proceso se estima en un total de 630 kt/año [11]. Al comienzo del proceso, la biomasa convertida en astillas de pequeño tamaño es cocinada a una temperatura comprendida entre los 165 y 175 °C en presencia de NaOH y Na₂S durante un máximo de 2 h, obteniéndose como producto principal una pasta rica en celulosa y como subproducto un líquido, conocido como lejía negra, en el que permanecen tanto la lignina como las especies de sodio empleados para la cocción de la biomasa. La lejía negra es posteriormente sometida a un proceso de combustión donde se recupera el Na₂S y NaOH que volverán a ser empleados como reactivo. Además, el poder calorífico de la lignina contenida en dichas lejías negras permite que, durante la combustión, se genere la suficiente cantidad de energía suficiente para el autoabastecimiento de la industria donde esta es producida. La lignina Kraft se caracteriza por poseer un bajo peso molecular, un alto contenido en S, en forma de grupos tioles y tioésteres, y por la presencia de materia inorgánica (principalmente Na).

El **método del sulfito** fue el primer proceso de

extracción de celulosa que se implementó a nivel industrial. Debido a la alta integración del proceso Kraft, el método del sulfito fue desplazado, siendo reservado actualmente su uso para la obtención de lignina técnica con propiedades adecuadas para ciertos tipos de aplicaciones, tales como el intercambio iónico o como aditivo de asfaltos. El proceso del sulfito se puede llevar a cabo a distintos rangos de pH. En términos generales, en este proceso se cocina la biomasa previamente convertida en astillas de pequeño tamaño en presencia de iones HSO_3^- o SO_3^{2-} , dependiendo del tipo de proceso al sulfito que se esté llevando a cabo. De este método de extracción de lignina se obtiene un biopolímero con alto contenido en S, soluble en agua y con un alto peso molecular.

Dentro de los **métodos organosolv** se agrupan todos aquellos procesos de extracción de lignina en los que se empleen disolventes orgánicos para aislar la lignina. Entre ellos destacan el proceso Alcell®, el FormicoFib®, el Acetosolv®, el Organocell® o el ASAM®, entre otros [12]. Las ligninas técnicas producidas a partir de estos métodos de aislamiento tienen un bajo contenido en heteroátomos y en cenizas.

Como se ha comentado, cada uno de los procesos empleados para la separación de los principales

biopolímeros tiene como producto, aparte de la celulosa, una lignina técnica con unas propiedades físicoquímicas que dependen de las condiciones de dicho procedimiento y del origen de la biomasa lignocelulósica. Las principales modificaciones a las que se ven sometidas las ligninas técnicas tras su proceso de extracción son i) la variación de su peso molecular, el cual se ve reducido en mayor o menor medida en función de la agresividad de las condiciones de extracción, ii) la pérdida de los enlaces C-O, arilo-éter, con el consiguiente incremento en el contenido de enlaces tipo C-C, los cuales producen la condensación de la estructura de la lignina, iii) la posible inserción de impurezas inorgánicas, procedentes de los agentes químicos empleados durante el proceso de extracción o iv) o la introducción de heteroátomos, por ejemplo en forma de especies de S, en la estructura molecular de las ligninas [11]. Debido a que estas modificaciones condicionan en gran medida la aplicabilidad de las ligninas, se están desarrollando nuevos protocolos de aislamiento que tienen el objetivo de mantener su estructura original, para así ampliar el campo de aplicación de las mismas, aunque en la actualidad no tengan uso a nivel industrial [13]. Así, la Figura 2 resume los diferentes métodos de aislamiento de las ligninas.

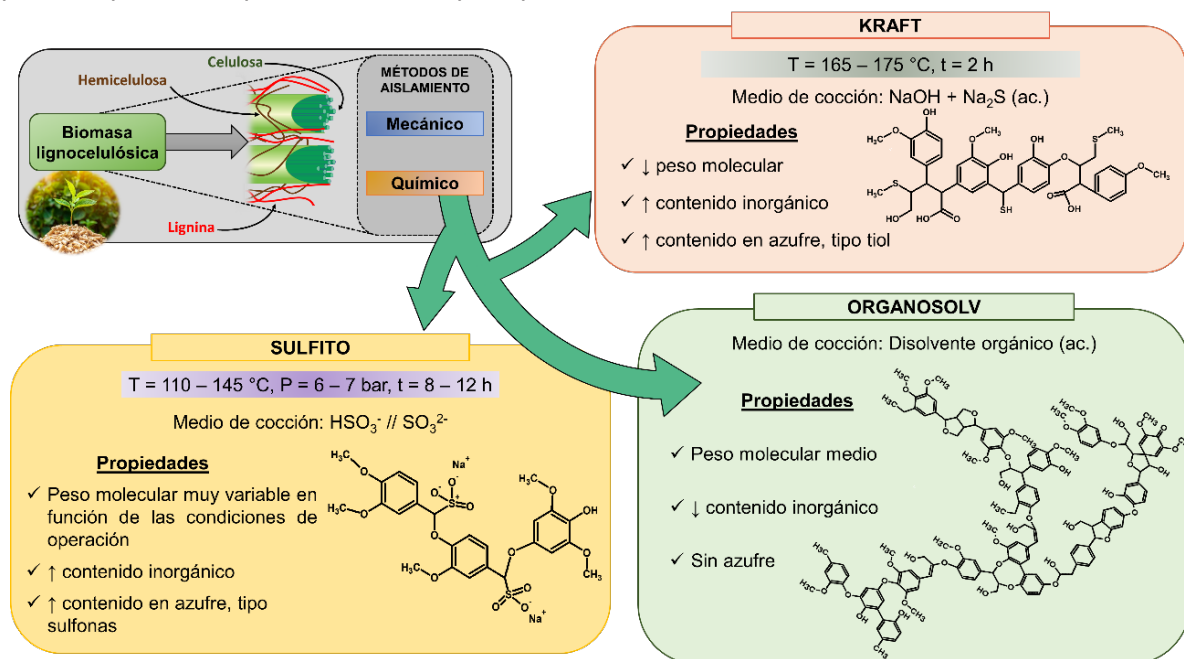


Figura 2. Esquema de los principales métodos de aislamiento de lignina y las propiedades físicoquímicas más importantes de las ligninas técnicas derivadas.

Figure 2. Schematic representation of the main lignin isolation methods and the most important physicochemical properties of the technical lignins.

Las aplicaciones que puede desempeñar una lignina técnica se agrupan en función a cada una de sus tres características principales i) su carácter polimérico; ii) alto contenido en carbono; y iii) alto contenido en compuestos aromáticos. Atendiendo a sus características poliméricas, la lignina se puede utilizar como sustituto renovable en la producción de poliuretanos y resinas fenólicas, como agente de mezcla en asfaltos o como agente dispersante. Por otro lado, en previas publicaciones de este boletín [14] se ha visto cómo su alto contenido en carbono

ha convertido a la lignina en un precursor clave para la elaboración de algunos materiales de carbono susceptibles, como los carbones con estructura jerarquizada, los carbones altamente ordenados, los tamices moleculares de carbono, las fibras de carbono o los carbones activados. Sin embargo, las que han recibido mayor interés en los últimos años son las aplicaciones de la lignina como materia prima renovable para la obtención de compuestos aromáticos.

Los procedimientos investigados en este campo se pueden clasificar en tres grandes grupos, como son i) los procesos biológicos, en los cuales se emplean bacterias y hongos para la obtención de monómeros aromáticos oxigenados [15]; ii) los procesos termoquímicos, entre los que destaca la pirólisis [16,17]; y iii) los procesos de despolimerización catalítica que serán los desarrollados en el subsiguiente apartado.

Despolimerización catalítica de lignina para la producción de compuestos químicos de alto valor añadido

La despolimerización de lignina es un proceso en el que se tiene como objetivo la producción de compuestos de alto valor añadido fraccionando de forma selectiva la estructura reticulada y tridimensional de la lignina. En función de las condiciones a las que ésta se lleve a cabo se pueden obtener compuestos como la vainillina, en la despolimerización oxidativa, o aromáticos no oxigenados y cicloalcanos en la despolimerización reductiva, productos cuyo valor económico e industrial es muy elevado [12]. Esto sumado al bajo coste y la alta disponibilidad del reactivo principal, hace que los procesos de despolimerización catalítica de lignina estén recibiendo gran atención.

En la despolimerización oxidativa, la lignina previamente disuelta en el medio de reacción, generalmente alcalino, se oxida a temperatura suave en presencia un catalizador para obtener monómeros aromáticos oxigenados [10]. A pesar de que el agente oxidante más selectivo hacia vainillina, principal producto de la reacción, sea el nitrobenzénico, su alta toxicidad y relativo coste de adquisición han propiciado que el O_2 o el aire, a presiones comprendidas entre los 2.5 y 10 bar, se conviertan en el oxidante más utilizado en este tipo de reacciones. Por otro lado, los catalizadores más empleados son sales u óxidos metálicos de Cu, en disolución o soportados. Para este cometido, es posible emplear catalizadores basados en materiales carbonosos como derivados del grafeno [18]. En este sentido, nuestro grupo de investigación ha analizado la doble valorización de lignina empleando un material de base carbonosa procedente de la activación química con H_3PO_4 de lignina como catalizador de la despolimerización oxidativa de ese mismo residuo biomásico (Figura 3) [19]. En concreto, el P fijado durante la activación química con H_3PO_4 fue aprovechado para anclar grupos nitro semejantes al nitrobenzénico tan activo en esta reacción [20]. Estas especies P-N superficiales mostraron actuar como un catalizador redox altamente selectivo hacia vainillina, siempre que la atmósfera de reacción fuera rica en oxígeno.

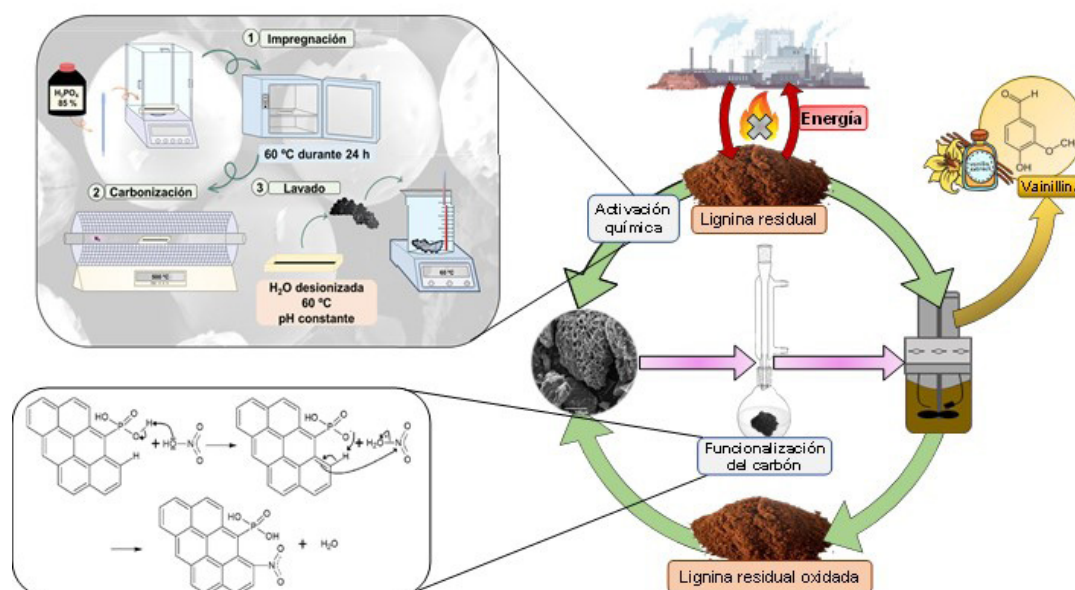


Figura 3. Representación esquemática de la doble valorización de lignina a través de su despolimerización oxidativa sobre catalizadores de base carbonosa producidos a través de su activación química con H_3PO_4 [19].

Figure 3. Schematic representation of the integral lignin valorization by its oxidative depolymerization on carbon based activated carbon from lignin chemical activation with H_3PO_4 [19].

Por otro lado, como un caso especial de la despolimerización oxidativa se encuentra la despolimerización electrooxidativa, a la que se le ha prestado gran atención por obtener como producto principal una mezcla de compuestos similar al producido en la despolimerización oxidativa, pero en condiciones de operación suaves: temperatura ambiente y presión atmosférica. En su caso, la lejía alcalina de lignina o la lignina técnica disuelta en medio alcalino se introduce en una celda electrolítica, donde es despolimerizada hacia monómeros

aromáticos, los cuales son subsecuentemente oxidados. El proceso de electrooxidación puede llevarse a cabo a través de varios mecanismos: i) electrooxidación directa, en la que la lignina y las fracciones de la misma son electrooxidadas en la superficie del electrocatalizador, ii) la electrooxidación indirecta, en la que un agente mediador es el encargado de oxidar el reactivo principal y la iii) electrooxidación mixta (eléctrico-química), donde la oxidación puede ser producida tanto en el ánodo del sistema, como en la disolución, por el efecto de las

especies reactivas de oxígeno (ROS por sus siglas en inglés), producidas tanto en el cátodo como en el ánodo [21,22]. Los electrodos más utilizados para la oxidación directa están basados en metales de transición como níquel [23] y cobalto, metales nobles (principalmente, paladio o rutenio) [24], o electrodos de plomo/óxido de plomo [25]. Para la generación de especies oxidantes en el cátodo, es habitual utilizar electrodos de carbono de elevada superficie, como los fieltros de carbono, que reducen el oxígeno de forma selectiva a peróxido de hidrógeno [26].

Las fibras de carbono pueden ser empleadas de forma muy satisfactoria como electrocatalizadores en este tipo de proceso químico, como se expuso en la I Jornadas de Jóvenes Investigadores del Grupo Español del Carbón [27], donde se mostraba

el uso de unas fibras de carbono preparadas por el electrohilado de una disolución de lignina organosolv cargada con Ni (Figura 4). Dichas fibras cargadas con un 10 % en peso de Ni fueron empleadas como electrodo catódico en la electrooxidación directa de lignina Kraft empleando como ánodo unas fibras de carbono sin metal. En atmósfera inerte y a un voltaje de trabajo de 0.6 V vs SHE, éstas mostraron ser poco activas para la producción de los monómeros de interés, respecto a los resultados obtenidos. Con el aumento del voltaje de trabajo y bajo atmósfera oxidante, el comienzo de la producción de especies reactivas de oxígeno en el cátodo y de H_2O_2 en el ánodo, incrementó la capacidad de despolimerización de lignina del sistema, produciendo un considerable crecimiento en la producción de monómeros aromáticos oxigenados.



Figura 4. Representación esquemática de la valorización integral de lignina mediante la producción de vainillina por electrooxidación de lignina y producción de electrocatalizadores de fibras de carbono producidos por electrohilado de lignina llevada a cabo en [27].

Figure 4. Schematic representation of the integral valorization of lignin through the production of vanillin by electrooxidation of lignin and production of carbon fiber electrocatalysts produced by electrospinning of lignin carried out in [27].

Por su parte, la despolimerización reductiva, la cual tiene como principales productos de reacción monómeros aromáticos y cicloalcanos no oxigenados, opera en atmósfera de hidrógeno y bajo condiciones de reacción mucho más severas que la despolimerización oxidativa. Para producir la despolimerización de la lignina y la desoxigenación de los productos derivados de la misma, se requieren altas presiones parciales de H_2 , generalmente superiores a los 100 bar y altas temperaturas de reacción, superiores a los 350 °C [28]. Los catalizadores más utilizados en este tipo de reacción pertenecen a tres grandes bloques: i) los sulfuros de metales de transición, en los que se requiere un aporte extra de azufre para evitar la desactivación del catalizador; ii) metales preciosos soportados, que operan en ausencia total de azufre para evitar su desactivación; iii) carburos, nitruros y fosfuros de metales de transición, los cuales actúan

esencialmente como los sulfuros pero sin la necesidad del aporte de S al medio de reacción. El empleo de cada tipo de catalizador permite obtener de forma mayoritaria un conjunto de productos de distinta composición. La reacción de despolimerización reductiva de lignina sobre catalizadores basados en metales nobles facilita la producción de cicloalcanos por la tendencia de este tipo de catalizadores a hidrogenar las insaturaciones del anillo aromático [29]. Por su parte, los catalizadores basados en sulfuros o fosfuros metálicos, en condiciones de alta presión de hidrógeno (100 bar) y temperatura (al menos 400 °C), permiten la proliferación de reacciones de hidroxigenación incrementando así la selectividad hacia compuestos aromáticos no oxigenados, tales como BTX [30]. Los soportes más empleados para estos catalizadores son la $\gamma-Al_2O_3$, las zeolitas o los carbones activados. Estos últimos han sido ampliamente estudiados como soporte de

metales nobles, Ru o Pt [31,32] y de metales de transición, Ni, Cu, Co o Mo [33–35], debido a que presentan reducidos costes de producción, elevadas superficies específicas donde dispersar la fase activa, gran desarrollo de la porosidad y facilidad para modificar su química superficial.

En lo expuesto anteriormente, se destaca como los materiales de carbono son aptos como soporte para las diferentes reacciones de despolimerización

catalítica de lignina para obtener compuestos químicos de valor añadido, con la ventaja adicional de poder ser sintetizados de forma sostenible a partir de residuos biomásicos, incluyendo la misma lignina. Así, se conseguiría la doble valorización de este residuo, convirtiéndolo en uno de los principales ejes sobre los que diseñar una posible biorrefinería lignocelulósica, como se representa en el esquema de la Figura 4.

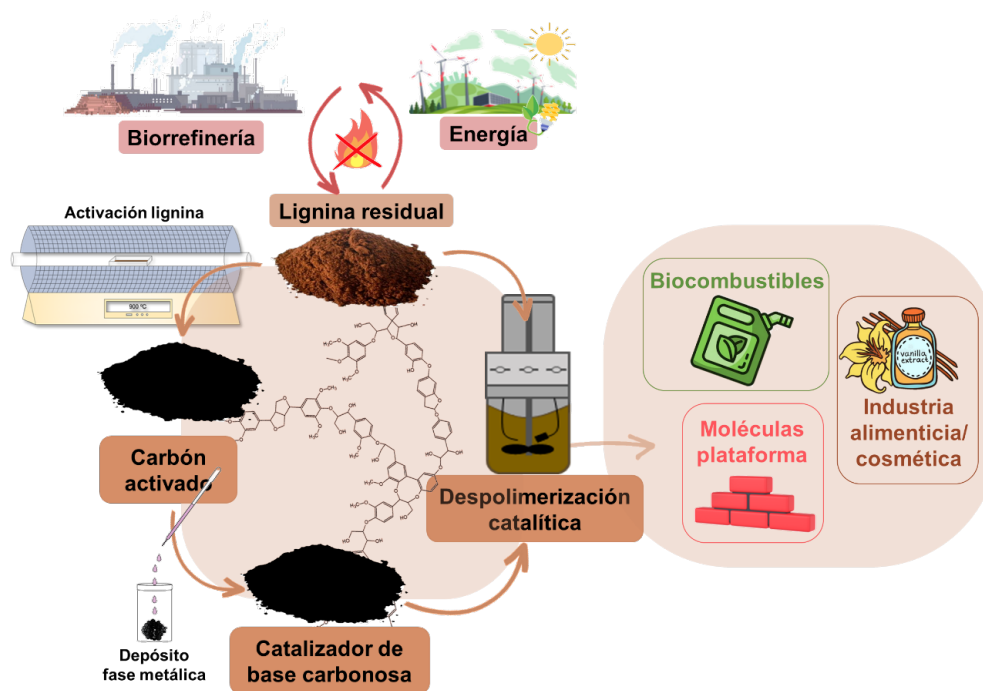


Figura 5. Representación esquemática de la valorización integral de lignina mediante su despolimerización catalítica sobre catalizadores producidos de base carbonosa producidas a partir de su activación.

Figure 5. Schematic representation of lignin valorization process through catalytic lignin depolymerization over carbon-based catalysts from its activation.

Conclusiones

La necesidad de nuevas fuentes renovables de carbono suscita un creciente interés en el estudio de la transformación de lignina en compuestos de alto valor añadido, con el objetivo de aprovechar de forma integral y eficiente una corriente residual de la industria química y de reducir considerablemente el consumo de materiales y compuestos procedentes de fuentes fósiles. En este trabajo se han presentado diferentes rutas para la producción de monómeros aromáticos de alto valor añadido a partir de lignina, tales como su despolimerización oxidativa sobre carbones activados, su electrooxidación sobre fibras de carbono para la producción de vainillina o la despolimerización reductiva de este residuo sobre carbones activados para la producción de compuestos aromáticos no oxigenados. Considerando que la lignina puede ser el precursor de los mencionados materiales de carbono, la doble valorización y el aprovechamiento integral de este residuo de la industria del papel puede ser alcanzado siguiendo alguna de las rutas catalíticas descritas en este trabajo.

Referencias

[1] European Commission, On the promotion of the use of energy from renewable sources (recast), 2016.

[2] European Commission, A new Circular Economy Action Plan For a cleaner and more competitive Europe, 2020. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/sustainable-consumption-production>.

[3] F. Kähler, O. Porc, M. Carus, RCI Carbon Flows Report: Compilation of supply and demand of fossil and renewable carbon on a global and European level, 2023.

[4] J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, J.J. Rodríguez, Activated Carbons from CO₂ Partial Gasification of Eucalyptus Kraft Lignin, *Energy and Fuels* 7 (1993) 133–138. <https://doi.org/10.1021/ef00037a021>.

[5] J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, J.J. Rodríguez, Preparation and characterization of activated carbons from Eucalyptus Kraft Lignin, *Carbon* 31 (1993) 87–95. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(93\)90160-C](https://doi.org/10.1016/0008-6223(93)90160-C).

[6] Y. Uraki, S. Kubo, H. Kurakami, Y. Sano, Activated carbon fibers from acetic acid lignin, *Holzforschung* 51 (1997) 188–192. <https://doi.org/10.1515/HFSG.1997.51.2.188> MACHINEREADABLECITATION/RIS.

[7] Y. Uraki, R. Taniwatashi, S. Kubo, Y. Sano, Activated carbon sheet prepared from softwood acetic acid lignin, *Journal of Wood Science* 46 (2000) 52–58. <https://doi.org/10.1007/BF00779553/METRICS>.

[8] J. Hayashi, A. Kazehaya, K. Muroyama, A.P. Watkinson, Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation, *Carbon* 38 (2000) 1873–1878. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00027-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00027-0).

[9] Z. Fang, R.L. Smith, Production of Biofuels and Chemicals from Lignin, 2016. <http://www.springer.com/series/11687>.

- [10] J. Zakzeski, P.C.A. Bruijninx, A.L. Jongerius, B.M. Weckhuysen, The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals, *Chem Rev* 110 (2010) 3552–3599. https://doi.org/10.1021/CR900354U/ASSET/CR900354U.FP.PNG_V03.
- [11] S. Mastrolitti, E. Borsella, A. Giuliano, M. Petrone, I. De Bari, R. Gosselink, G. van Erven, E. Annevelink, K. Triantafyllidis, H. Stichnothe, H. Lange, G. Bell, Sustainable lignin valorization Technical lignin, processes and market development, 2021.
- [12] S. Gillet, M. Aguedo, L. Petitjean, A.R.C. Morais, A.M. Da Costa Lopes, R.M. Łukasik, P.T. Anastas, Lignin transformations for high value applications: towards targeted modifications using green chemistry, *Green Chem* 19 (2017) 4200–4233. <https://doi.org/10.1039/C7GC01479A>.
- [13] D.S. Zijlstra, C.W. Lahive, C.A. Analbers, M.B. Figueirêdo, Z. Wang, C.S. Lancefield, P.J. Deuss, Mild Organosolv Lignin Extraction with Alcohols: The Importance of Benzylic Alkoxylation, *ACS Sustain Chem Eng* 8 (2020) 5119–5131. https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.9B07222/ASSET/IMAGES/LARGE/SC9B07222_0004.JPEG.
- [14] T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, Materiales de carbono a partir de lignina Carbon materials from lignin, *Bol. Grupo Español Carbón*. (2017) 17–19..
- [15] M.U. Khan, B.K. Ahring, Lignin degradation under anaerobic digestion: Influence of lignin modifications -A review, *Biomass Bioenergy* 128 (2019) 105325. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBOIE.2019.105325>.
- [16] C. Amen-Chen, H. Pakdel, C. Roy, Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review, *Bioresour Technol* 79 (2001) 277–299. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00180-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00180-2).
- [17] M.P. Pandey, C.S. Kim, Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods, *Chem Eng Technol* 34 (2011) 29–41. <https://doi.org/10.1002/CEAT.201000270>.
- [18] J. Zeng, Z. Tong, H. Bao, N. Chen, F. Wang, Y. Wang, D. Xiao, Controllable depolymerization of lignin using carbocatalyst graphene oxide under mild conditions, *Fuel* 267 (2020) 117100. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2020.117100>.
- [19] M. García-Rollán, N. Rivas-Márquez, R. Ruíz-Rosas, J.M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, Bio-based vanillin production by oxidative depolymerization of Kraft lignin on a nitrogen and phosphorus functionalized activated carbon catalyst, *Fuel* in press (2023).
- [20] J.J. Ternero-Hidalgo, J.M. Rosas, J. Palomo, M.J. Valero-Romero, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, Functionalization of activated carbons by HNO₃ treatment: Influence of phosphorus surface groups, *Carbon* 101 (2016) 409–419. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.02.015>.
- [21] M. Garedew, F. Lin, B. Song, T.M. DeWinter, J.E. Jackson, C.M. Saffron, C.H. Lam, P.T. Anastas, Greener Routes to Biomass Waste Valorization: Lignin Transformation Through Electrocatalysis for Renewable Chemicals and Fuels Production, *ChemSusChem* 13 (2020) 4214–4237. <https://doi.org/10.1002/CSSC.202000987>.
- [22] X. Du, H. Zhang, K.P. Sullivan, P. Gogoi, Y. Deng, Electrochemical Lignin Conversion, *ChemSusChem* 13 (2020) 4318–4343. <https://doi.org/10.1002/CSSC.202001187>.
- [23] B. Mahdavi, A. Lafrance, A. Martel, J. Lessard, H. Ménard, L. Brossard, Electrocatalytic hydrogenolysis of lignin model dimers at Raney nickel electrodes, *J Appl Electrochem* 27 (1997) 605–611. <https://doi.org/10.1023/A:1018463131891>.
- [24] A. Cyr, F. Chiltz, P. Jeanson, A. Martel, L. Brossard, J. Lessard, H. Ménard, Electrocatalytic hydrogenation of lignin models at Raney nickel and palladium-based electrodes, *Can J Chem* 78 (2000) 307–315. <https://doi.org/10.1139/V00-009>.
- [25] P. Cai, H. Fan, S. Cao, J. Qi, S. Zhang, G. Li, Electrochemical conversion of corn stover lignin to biomass-based chemicals between Cu/Ni–Mo–Co cathode and Pb/PbO₂ anode in alkali solution, *Electrochim Acta* 264 (2018) 128–139. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2018.01.111>.
- [26] S. Cotillas, J. Llanos, M.A. Rodrigo, P. Cañizares, Use of carbon felt cathodes for the electrochemical reclamation of urban treated wastewaters, *Appl Catal B* 162 (2015) 252–259. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2014.07.004>.
- [27] M. García-Rollán, M. Toscano-de los Riscos, R. Ruiz-Rosas, J. M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, Preparación de fibras de carbono por electrohilado de lignina, para su uso como electrodo en la reacción de electrooxidación de lignina, in: *I Jornada Jóvenes Investigadores Del GEC Baeza 2022*, 2022.
- [28] M.B. Figueirêdo, Z. Jotic, P.J. Deuss, R.H. Venderbosch, H.J. Heeres, Hydrotreatment of pyrolytic lignins to aromatics and phenolics using heterogeneous catalysts, *Fuel Process Technol* 189 (2019) 28–38. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2019.02.020>.
- [29] C.R. Lee, J.S. Yoon, Y.W. Suh, J.W. Choi, J.M. Ha, D.J. Suh, Y.K. Park, Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol, *Catal Commun* 17 (2012) 54–58. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2011.10.011>.
- [30] A.L. Jongerius, R.W. Gosselink, J. Dijkstra, J.H. Bitter, P.C.A. Bruijninx, B.M. Weckhuysen, Carbon Nanofiber Supported Transition-Metal Carbide Catalysts for the Hydrodeoxygenation of Guaiacol, *ChemCatChem* 5 (2013) 2964–2972. <https://doi.org/10.1002/CCTC.201300280>.
- [31] D. Panke, G. Bechthold, T.E. Müller, Solvent Effect in Catalytic Lignin Hydrogenolysis, *Catalysts* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/catal12060664>.
- [32] S. Arjan Kloekhorst, H. Jan Heeres, C. Sci, A. Kloekhorst, Catalytic hydrotreatment of Alcell lignin fractions using a Ru/C catalyst, *Catal Sci Technol* 6 (2016) 7053–7067. <https://doi.org/10.1039/C6CY00523C>.
- [33] L. Zhang, J. Feng, B. Cai, H. Zhu, Y. Zhu, H. Pan, Efficient Ni-Cu/AC Bimetal Catalyst for Hydrogenolysis of Lignin to Produce High-Value-Added Chemicals, *ChemistrySelect* 5 (2020) 10090–10097. <https://doi.org/10.1002/SLCT.202002069>.
- [34] B. Biswas, A. Kumar, R. Kaur, B.B. Krishna, T. Bhaskar, Catalytic hydrothermal liquefaction of alkali lignin over activated bio-char supported bimetallic catalyst, *Bioresour Technol* 337 (2021) 125439. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2021.125439>.
- [35] J. Osorio Velasco, I. Van Der Linden, P.J. Deuss, H.J. Heeres, Efficient depolymerization of lignins to alkylphenols using phosphided NiMo catalysts, *Catal Sci Technol* 11 (2021) 5158–5170. <https://doi.org/10.1039/D1CY00588J>.

Estudio preliminar del ciclo de vida de una instalación de purificación de biogás basada en adsorción. Análisis de posibles escenarios

Alejandra Vega*, María Victoria Gil, Covadonga Pevida

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

* Corresponding author: alejandra.vega@incar.csic.es

Resumen

Actualmente nos enfrentamos a un nuevo escenario energético, en el que se hace necesario implementar nuevas tecnologías de emisiones negativas que permitan eliminar el CO₂ de la atmósfera. Entre ellas se encuentran los procesos BECCUS (acrónimo del inglés, *bioenergy with carbon capture, utilization, and storage*). Por su relevancia en el contexto de la bioenergía, tanto el biogás como el biometano se postulan como fuentes importantes de energía renovable. El aprovechamiento del biometano contenido en el biogás, como sustituto del metano de origen fósil (gas natural), requiere necesariamente un proceso de purificación o *upgrading* que separe el CO₂. Para poder evaluar el beneficio ambiental de esta tecnología se plantea un Análisis de Ciclo de Vida (ACV) del proceso de purificación de biogás. Este proceso integra una unidad de PSA (adsorción por cambio de presión), que es una parte fundamental en el proceso de separación CO₂/CH₄. Tanto considerando el CO₂ recuperado como un residuo o como un producto, los resultados obtenidos mostraron que, independientemente de la fuente de energía que se utilice (renovable o fósil), la purificación de biogás con captura de CO₂ resulta en un valor negativo del impacto ambiental, ya que, en primer lugar, se reducen las emisiones de dióxido de carbono (que no se emite a la atmósfera), y además el CO₂ capturado podría tener una segunda vida útil. Se trata, por lo tanto, de un ejemplo claro de economía circular.

Abstract

We are currently facing a new energy scenario, in which it is necessary to implement new negative emission technologies to eliminate CO₂ from the atmosphere. These technologies include the BECCUS processes (bioenergy with carbon capture, utilization, and storage). Due to their relevance in the context of bioenergy, both biogas and biomethane are postulated as important renewable energy sources. The use of biomethane contained in biogas, as a substitute for methane of fossil origin (natural gas), necessarily requires a purification, or upgrading, which is a process that separates the CO₂. In order to evaluate the environmental benefit of this technology, a Life Cycle Assessment (LCA) of the biogas purification process is proposed. This process integrates a PSA (pressure swing adsorption) unit, which is a fundamental part of the CO₂/CH₄ separation process. Whether considering

the recovered CO₂ as a waste or as a product, the results obtained showed that, regardless of the energy source used (renewable or fossil), biogas purification with CO₂ capture results in a negative environmental impact value, since, firstly, carbon dioxide emissions are reduced (which is not emitted into the atmosphere), and also the captured CO₂ could have a second useful life. It is, therefore, a clear example of a circular economy.

1. Introducción

Las consecuencias del cambio climático son ya perceptibles a pesar de que en los últimos años, gracias a la implementación de medidas correctoras y a los acuerdos ambientales para alcanzar la neutralidad de emisiones en carbono entre 2050-2100, las emisiones de gases de efecto invernadero se han reducido. A pesar de ello, el ritmo de mitigación sigue siendo insuficiente y cada vez resulta más inalcanzable el objetivo de limitar el calentamiento global por debajo de 2 °C [1]. Las emisiones de CO₂, como el principal gas de efecto invernadero, se han incrementado a un ritmo anual de 1,9% en los últimos 30 años, siendo ésta una de las mayores preocupaciones hoy en día desde un punto de vista ambiental [2]. Por lo tanto, no será suficiente con reducir las emisiones a la atmósfera, sino que es necesario implementar tecnologías de emisiones negativas que permitan la eliminación neta de CO₂. Entre estas tecnologías se encuentran los procesos BECCUS (acrónimo del inglés, *bioenergy with carbon capture, utilization, and storage*).

La bioenergía combinada con la captura, uso y/o almacenamiento de carbono (BECCUS) es una tecnología de mitigación que puede resultar en una reducción neta de las emisiones de CO₂ a la atmósfera, lo que se conoce como "emisiones negativas". El concepto BECCUS incluye una gran variedad de tecnologías energéticas e industriales con diferentes grados de emisiones de CO₂. El CO₂ liberado durante la transformación de la biomasa es igual al utilizado durante su crecimiento, dando lugar a emisiones neutras en el proceso global. Sin embargo, la captura y almacenamiento del CO₂ producido durante su aprovechamiento conduce a emisiones negativas. También es posible el uso de este CO₂ capturado obtenido a partir de biomasa, dando lugar en ese caso a emisiones neutras de CO₂. La tecnología BECCUS presenta grandes posibilidades de desarrollo ya que puede aplicarse a gran variedad de procesos de conversión de

diferentes biocombustibles, como el biogás, bio-líquidos, o biomasa sólida. A día de hoy, la experiencia acumulada en tecnologías BECCUS a la escala necesaria para la lucha contra el cambio climático es limitada. Solamente se capturan en torno a 2 Mt de CO₂ biogénico al año (de los cuales solamente 1 Mt son almacenadas), principalmente en instalaciones de producción de bioetanol [3]. Desde enero de 2022 se han anunciado planes para poner en marcha unas 20 instalaciones que capturarán en conjunto alrededor de 15 Mt de CO₂/año de emisiones biogénicas [3]. Teniendo en cuenta los proyectos que se encuentran actualmente en fase de desarrollo inicial y avanzado, la eliminación de carbono mediante BECCUS podría alcanzar alrededor de 50 Mt de CO₂/año en 2030, cifra muy inferior a las aproximadamente 190 Mt de CO₂/año previstas en 2030 en el Escenario de Emisiones Netas Cero para 2050 (NZE) [3]. Será necesario un apoyo específico dirigido a tecnologías de eliminación de dióxido de carbono (CDR, acrónimo del inglés *carbon dioxide removal*), y en particular de BECCUS, para traducir el reciente impulso en capacidad operativa real [3].

Algunas rutas BECCUS son comerciales, pero las más críticas están aún en fase de demostración o piloto. La captura de CO₂ a partir de la producción de bioetanol de primera generación es la ruta BECCUS más madura, con operaciones que se remontan a finales de la década de 2000. La captura de CO₂ en plantas de combustión de biomasa se encuentra en fase de demostración comercial desde octubre de 2020 con la puesta en marcha de una unidad de captura en la central eléctrica de Mikawa (Japón). Sin embargo, la gasificación a gran escala de biomasa para aplicaciones del gas de síntesis aún se encuentra en la fase de prototipo a gran escala [3].

En la industria, la co-combustión de biomasa es comercial en fábricas de pasta y papel, cementeras y altos hornos siderúrgicos. Sin embargo, la captura de CO₂ de los hornos y de los gases de escape de los altos hornos está aún en fase de prototipo o demostración, aunque se está construyendo la primera unidad comercial de captura de CO₂ del mundo en un horno de cemento, en la fábrica de Holcim en Carboneras (Almería), que entrará en servicio en 2024 [4].

El mayor proyecto BECCUS en funcionamiento hasta la fecha es el *Illinois Industrial CCS Project*, que captura CO₂ procedente de la fermentación de maíz a etanol, para su almacenamiento permanente en una formación geológica profunda desde 2018 [5]. El proyecto de captura en la producción de bioetanol de *Red Trail Energy*, el segundo en Estados Unidos destinado al almacenamiento, entró en funcionamiento en 2022. Otras instalaciones de producción de bioetanol a pequeña escala capturan CO₂ en Europa y Estados Unidos, pero venden el CO₂ a invernaderos para aumentar su rendimiento o lo utilizan para recuperación mejorada de petróleo.

Uno de los ejemplos más relevantes de BECCUS en Europa es la central térmica de Drax, un ambicioso proyecto de reconversión de una central térmica de

carbón a 100% biomasa que integra dos plantas piloto de captura de CO₂. La primera instalación piloto de captura de CO₂ comenzó a funcionar en 2019, utilizando la tecnología de *C-Capture*, y tiene capacidad para capturar hasta una tonelada de CO₂ al día [6]. El segundo piloto se puso en marcha en 2020 con tecnología de *Mitsubishi Heavy Industries*, capturando alrededor de 300 kg de CO₂ al día [6]. El proyecto está venteando las pequeñas cantidades de CO₂ capturadas, pero planea su uso por parte de varias empresas asociadas. El plan a largo plazo es una planta a escala comercial con almacenamiento geológico permanente (prevista para 2027) [7].

Por su relevancia en el contexto de la bioenergía, tanto el biogás como el biometano están llamados a ocupar un papel destacado dentro del mercado de las energías renovables. Como referencia, cabe mencionar lo indicado por Harmen Dekker, CEO de la *European Biogas Association*, durante las primeras jornadas del “*Task force 1 – National biomethane targets, strategies and policies*” del *Biomethane Industrial Partnership* (BIP), celebradas en Madrid en abril de 2023 y de las que ha sido anfitrión el Ministerio de Transición Ecológica y Reto Demográfico de España: “El biometano es actualmente el más escalable y económico de los gases renovables. Es muy gratificante poder trabajar conjuntamente con otras partes interesadas con el objetivo europeo de disponer de una energía local, segura, y alineada con la economía circular”.

El gas renovable contribuye a cumplir varios objetivos: reduce las emisiones de gases de efecto invernadero, contribuye a la economía circular y aporta energía de fuentes renovables para diversos usos. Su generación se puede gestionar para utilizarse de manera continua, pues no depende de las condiciones de viento o insolación como otras energías renovables. Cuando se inyecta a la red de distribución o transporte de gas natural, el biometano puede consumirse en cualquier otro punto de la red, sin importar la distancia.

Europa produce hoy 18,4 bcm (del inglés *billion cubic metres*) de biogás y biometano combinados. Los cálculos muestran que para 2030 la producción puede duplicarse hasta alcanzar los 35-45 bcm. Para 2050, la producción puede quintuplicarse como mínimo con respecto a los niveles actuales, llegando a 167 bcm [8]. De este modo, su potencial para 2050 representa hasta el 40% del consumo de gas de la UE en 2021. Suponiendo una reducción de la demanda de gas, el biometano podría cubrir hasta el 61% de la demanda de gas en 2050. Este crecimiento representaría 460.000 puestos de trabajo en 2030 y más de un millón en 2050 [8]. El potencial del biogás en España se estima en unos 26,4 TWh y las oportunidades para explotarlo son muy grandes pues apenas se ha iniciado el camino.

En la actualidad, el precio del biometano puede ser un 30% inferior al del gas natural. El biometano puede producirse a partir de 55 €/MWh, mientras que el gas natural cuesta unos 80 €/MWh, sin tener en cuenta los precios del CO₂ [8]. Es probable que este

gas renovable siga siendo más barato que el gas natural a corto y también a largo plazo. Mientras que otros gases renovables, como el hidrógeno verde, necesitan tiempo para escalar y siguen siendo entre 2 y 4 veces más caros, el biometano ya está disponible y podrá escalar durante los próximos años.

Para poder inyectar el biogás en la red de gas natural o utilizarlo como combustible para vehículos, hay que purificarlo o “mejorarlo” (proceso denominado *upgrading* en inglés), lo que significa eliminar el dióxido de carbono y aumentar la proporción de metano hasta valores normalmente superiores al 96% para que cumpla las normas de calidad del gas natural. Durante el desarrollo inicial del proceso de mejora del biogás, las tecnologías dominantes eran el lavado con agua (WS, acrónimo del inglés *water scrubbing*) y la adsorción por cambio de presión (PSA, acrónimo del inglés *pressure swing adsorption*). A pesar de ser la tecnología más utilizada, fiable y establecida comercialmente en múltiples escalas, la tecnología PSA sigue presentando algunos inconvenientes, ya que, por ejemplo, necesita un proceso de dos etapas para eliminar el CO₂ y el H₂S, puede llevar asociadas emisiones de metano bastante elevadas y requiere alta presión, por lo que, en consecuencia, tiene un elevado potencial de calentamiento global (PCG) de 83,6-85,3 kg CO₂ eq/100 Nm³ biometano. Por otro lado, la tecnología PSA es competitiva en precio

(0,064-0,13 €/Nm³ de biogás) y nivel de purificación, y puede eliminar tanto el oxígeno como el amonio junto con el CO₂. Así pues, la tecnología PSA es adecuada como base de comparación con nuevas tecnologías de *upgrading* del biogás [9].

El Análisis de Ciclo de Vida (ACV) es una valiosa herramienta que se utiliza para analizar las tecnologías en desarrollo y sus cuellos de botella, creando vías más sostenibles. Estudia los aspectos ambientales y los impactos potenciales a lo largo del ciclo de vida de un producto o de una actividad. El ciclo de vida de un producto considera toda su “historia”, desde su origen (*cradle*) como materia prima hasta su final como residuo (*gate*). A partir de la década de 1980, el ACV se ha utilizado ampliamente en la industria para tratar de reducir la carga medioambiental derivada de la producción, uso y eliminación de muchos productos. En la última década, el ACV se ha aplicado cada vez más a la gestión de residuos, proporcionando información sobre el aspecto medioambiental de su gestión. La complejidad del ciclo de vida requiere un protocolo al que deberá ajustarse todo estudio de ACV, el cual se ha establecido en la normativa elaborada por la “*International Standards Organisation*” ISO. Las categorías generales de impactos medioambientales que precisan consideración incluyen: el uso de recursos, la salud humana y las consecuencias ecológicas [10].

Tabla 1. Características del biogás de partida.
Table 1. Input biogas properties.

Origen	Flujo biogás (m³/día)	Composición					
		CH ₄ %	CO ₂ %	O ₂ %	H ₂ O %	H ₂ ppm	H ₂ S ppm
Planta de procesos de degradación anaerobia de residuos orgánicos (Brandis, Saxony, Alemania)	32.000	51,4	47	0,05	1	72	55

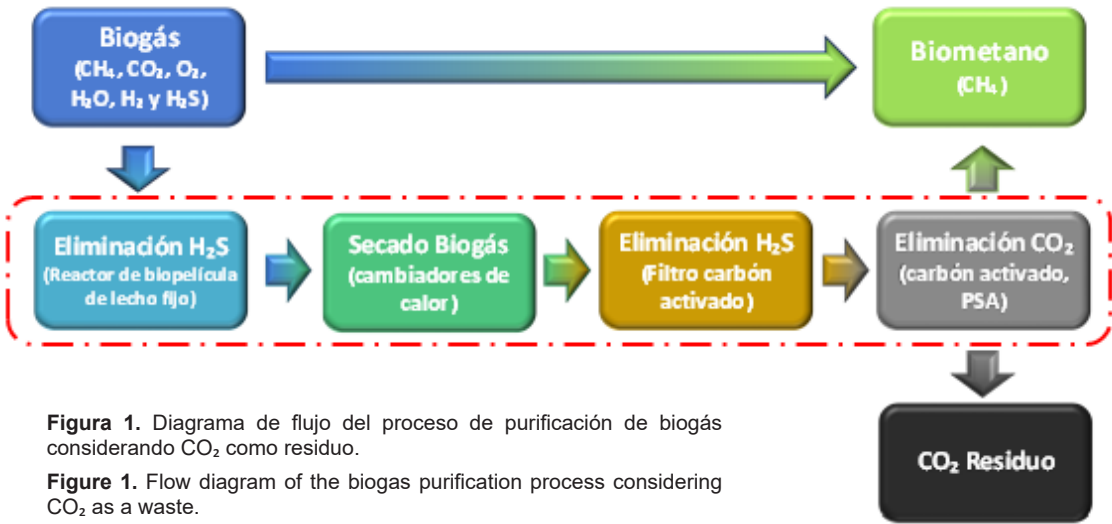


Figura 1. Diagrama de flujo del proceso de purificación de biogás considerando CO₂ como residuo.
Figure 1. Flow diagram of the biogas purification process considering CO₂ as a waste.

Los estudios previos que evalúan la sostenibilidad de las tecnologías de mejora del biogás no sólo son limitados en número, sino que también difieren en cuanto a la tecnología evaluada, el alcance, la base de datos aplicada, la unidad funcional (UF) y el modelo de caracterización, lo que dificulta su comparación y el análisis posterior. El análisis de ciclo de vida aplicado a un proceso de mejora de biogás puede ser, por tanto, sumamente complejo. Partiendo del trabajo desarrollado por Kohlheb et al. [9], se ha planteado un ACV simplificado de una planta de mejora de biogás, considerando dos escenarios: (i) uno en el que el producto final es únicamente biometano; y (ii) otro en el que se producen tanto biometano como CO₂ para su posterior utilización. Las características del biogás de partida se muestran en la Tabla 1. La planta estudiada integra las siguientes unidades (ver diagrama de la Figura 1): eliminación de H₂S, deshumidificación y PSA para la separación de CO₂.

2. Materiales y métodos

El impacto ambiental del proceso de purificación de biogás en el contexto de procesos BECCUS se ha evaluado mediante el Análisis de Ciclo de Vida (ACV) utilizando el software libre OpenLCA, siguiendo la norma ISO14040 [11]. De acuerdo a esta norma, el ACV requiere tres etapas: (1) determinar el objetivo y alcance del estudio; (2) realizar un inventario cuantificando las entradas y salidas del sistema a la naturaleza y a la tecnosfera (conjunto de medios artificiales, como sustancias, materiales, productos y servicios, creados por la humanidad, que soportan su desarrollo y evolucionan hacia una analogía de la biosfera con la que interactúan); y (3) representar y analizar los datos en las categorías de impacto seleccionadas.

El ACV modela el ciclo de vida como un sistema de producto, fraccionándolo en diferentes procesos unitarios vinculados entre sí por medio de flujos intermedios, a su vez vinculados con otros sistemas de producto a través de flujos de producto y vinculados con el medio ambiente mediante flujos elementales. Estos flujos elementales comprenden los recursos, las emisiones al aire, y los vertidos al suelo y al agua asociados al sistema. De esta forma, es necesario recopilar los flujos de entrada (*inputs* en inglés, como materias primas, energía y productos intermedios), y también los flujos de salida (*outputs* en inglés, como emisiones atmosféricas, vertidos al agua, vertidos al suelo y productos) desde y hacia la naturaleza, para obtener unos resultados que representen los impactos ambientales potenciales asociados a dichos flujos. El análisis se fundamenta en un enfoque relativo organizado en torno a una unidad funcional, que define aquello que se está estudiando, de manera que los análisis posteriores son relativos a dicha unidad funcional, fijando una referencia para relacionar las entradas y las salidas del sistema considerado. La unidad funcional seleccionada para este caso de estudio se indica en la Figura 1 con línea discontinua roja.

Para obtener el inventario de entradas y salidas se ha recurrido a datos de producción de biogás disponibles de una planta de referencia (Tabla 1) y a las bases de datos Ecoinvent y ELCD (*European reference Life Cycle Database*) accesibles a través del software OpenLCA versión 1.10. Existen tres etapas principales: los productos donde se almacena el sistema completo, la etapa de procesos donde están los elementos que componen el sistema que se quiere analizar y, finalmente, los flujos donde se almacenan las relaciones internas que tiene el sistema.

El método de análisis utilizado es *CML Baseline 2000, World 2000*, que analiza las siguientes categorías de impacto: Calentamiento global, Degradación de la capa de ozono, Toxicidad humana, Ecotoxicidad acuática en agua dulce, Ecotoxicidad acuática marina, Ecotoxicidad terrestre, Acidificación, y Eutrofización.

Como se mencionó anteriormente, las características de los flujos de entrada al sistema están en su mayoría disponibles en la propia base de datos del programa. Sin embargo, las bases de datos que dispone el programa no incluyen biogás, por lo que para poder introducirlo en el sistema de análisis se utilizaron las composiciones de la corriente de biogás a la entrada. Estas composiciones se asumen iguales para los dos casos de estudio analizados, es decir considerando el CO₂ como producto o como emisión (residual). Se ha tomado como unidad temporal un periodo de 20 años ya que se tienen datos tanto de consumo de energía de la planta y de necesidades auxiliares, como son agua, aceite lubricante o carbón activado, tal y como se indica en el estudio de referencia [12].

Se cuantificó el potencial de calentamiento global (PCG) por medio de la metodología de impacto IPCC2007, y la demanda de energía no renovable por medio del método de demanda acumulada de energía (DAE). Una vez realizado el sistema completo, se ejecutó la simulación bajo la metodología ReCiPe 2016 Mindpoint (H) y se obtuvieron los resultados para una alimentación a la planta de mejora de biogás de 32.000 Nm³ biogás/ día.

3. Resultados

Se ha analizado el impacto del proceso de purificación de biogás, es decir, de la captura de CO₂, empleando como materia prima biogás procedente de la degradación anaerobia de residuos orgánicos y una unidad PSA como sistema de separación de CO₂. Se ha tomado como referencia el estudio de Kohlheb et al. [9] pero en este estudio se ha dado una doble consideración al CO₂ recuperado: residuo y producto.

Por lo tanto, el estudio se ha centrado en comparar los impactos ambientales que genera el proceso de purificación de biogás bajo dos supuestos: (i) considerando como único producto el biometano, tal y como se muestra en el esquema de la Figura 1, and (ii) considerando además el CO₂ recuperado como un producto con posteriores aplicaciones (por

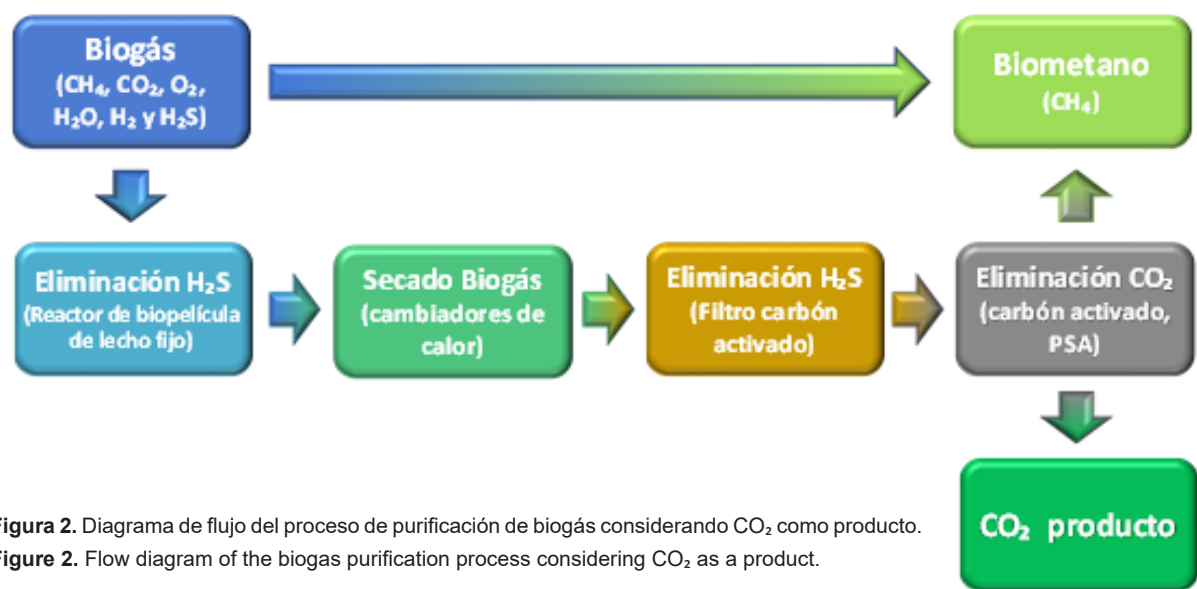


Figura 2. Diagrama de flujo del proceso de purificación de biogás considerando CO₂ como producto.
Figure 2. Flow diagram of the biogas purification process considering CO₂ as a product.

lo tanto, no se considera como emisión), tal y como se muestra en el esquema de la Figura 2 [13]. Desde un punto de vista técnico la obtención de dióxido de carbono como producto precisaría una mayor complejidad técnica en cuanto al diseño del proceso PSA para conseguir separar CO₂ y CH₄ y recuperar ambos productos en condiciones de pureza lo suficientemente elevada para su posterior aplicación. Por otro lado, el estudio ha considerado tanto fuentes de energía renovable como fósil para cubrir la demanda energética del proceso de purificación de biogás con el objetivo de comparar la influencia que tiene el origen de la energía en las emisiones del proceso.

De todas las categorías de impacto ambiental estudiadas, a priori, ambos casos diferirán únicamente en las emisiones de dióxido de carbono, aparte de las posibles fugas de metano que se pudieran producir. Por tanto, se ha centrado el análisis en la categoría de calentamiento global que se evalúa en función de los kilogramos de CO₂ que se emiten a la atmósfera. En la Tabla 2 se muestran los resultados del análisis del resto de categorías de impacto ambiental estudiadas. Como puede observarse, los resultados son similares independientemente de la consideración del CO₂ como producto o residuo. Sin embargo, cuando se utilizan combustibles fósiles como fuentes de energía se observa un incremento notable en los valores de todas las categorías.

Tabla 2. Resultados de los impactos ambientales para el caso de purificación de biogás con CO₂ como producto vs. residuo.
Table 2. Environmental impact results for the biogas upgrading case considering CO₂ product vs. waste.

	Combustibles Fósiles		Energía Renovable	
	CO ₂ Residuo	CO ₂ Producto	CO ₂ Residuo	CO ₂ Producto
Acidificación (kg SO ₂)	1,40E+06	1,40E+06	0	0
Eutrofización (kg PO ₄)	1,48E+05	1,48E+05	0	0
Ecotoxicidad acuática en agua dulce (kg 1,4-diclorobenceno)	3,36E+05	3,36E+05	0	0
Toxicidad humana (kg 1,4-diclorobenceno)	4,29E+07	4,29E+07	3,90E+03	3,90E+03
Ecotoxicidad acuática marina (kg 1,4-diclorobenceno)	3,67E+09	3,67E+09	0	0
Degradación de la capa de ozono (kg CFC-11)	14,3	14,3	0	0
Ecotoxicidad terrestre (kg 1,4- diclorobenceno)	6,53E+05	6,53E+05	0	0

A continuación, se analiza la categoría de calentamiento global para los cuatro escenarios objeto de estudio, es decir, utilizando combustibles fósiles o energía renovable como fuentes de energía, por un lado, y considerando que se obtiene como producto únicamente biometano o bien biometano y CO₂ por otro lado.

• Combustibles fósiles como fuente de energía

En la Figura 3 se muestran las emisiones de CO₂ en toneladas de CO₂ equivalentes (t CO₂ eq). Como cabría esperar, estas emisiones son inferiores en el caso del proceso de purificación de biogás con captura de CO₂ en el que se realiza un aprovechamiento de este gas como producto. La diferencia de valores es muy significativa, existiendo un orden de magnitud de diferencia en el parámetro de calentamiento global entre ambos casos de aproximadamente 200 kt CO₂ eq. Para la planta de mejora de biogás que se está considerando, esto supondría que en el caso de utilizar el CO₂ se dejarían de emitir 0,11 t CO₂ eq/t CH₄ si se asume que la capacidad de producción de biometano es independiente de la de CO₂ e igual para ambos casos.

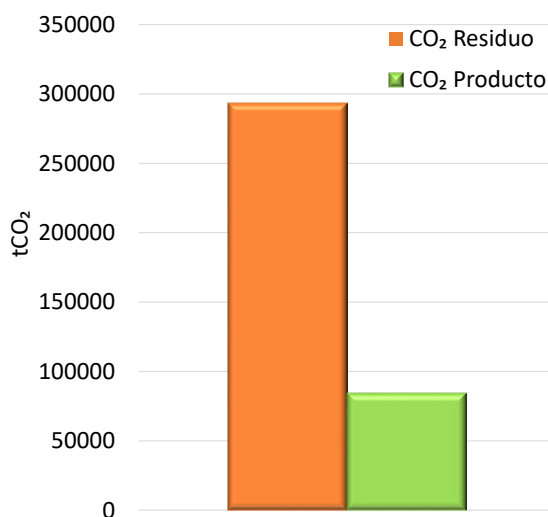


Figura 3. Comparación de las toneladas de CO₂ emitidas a la atmósfera para el caso de utilización de fuentes de energía fósil [13].

Figure 3. Comparison between the CO₂ emitted to atmosphere (in tonnes) for the case of using fossil fuels [13].

Por tanto, desde un punto de vista ambiental resultaría mucho más atractiva la opción de purificación de biogás con recuperación de CO₂ para su posterior aplicación ya que se reduciría significativamente el impacto ambiental asociado a la categoría de calentamiento global.

• Fuente de energía renovable

Para el caso del uso de energía renovable se ha considerado la utilización de energía solar. Como se observa en la Figura 4 se obtienen valores negativos en la categoría de calentamiento global para el caso de recuperación de CO₂ como producto. Un factor de impacto ambiental con valor negativo indica que se reduce su efecto, resultando, por tanto, positivo

desde el punto de vista ambiental. En este caso, la diferencia en el valor del parámetro de calentamiento global entre ambas opciones de estudio se sitúa también en torno a 200 kt CO₂ eq. Estos resultados indican que se dejarían de emitir 94,5 t CO₂ eq/t CH₄ para el caso de captura de CO₂ sin uso posterior, mientras que se lograrían reducir de forma neta las emisiones en torno a 25,8 t CO₂ eq/t CH₄ para el caso de captura y uso de CO₂.

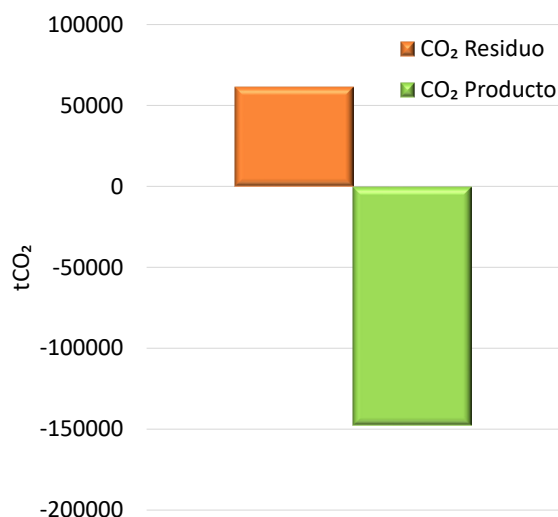


Figura 4. Comparación de las toneladas de CO₂ emitidas a la atmósfera para el caso de utilización de fuentes de energía renovable [13].

Figure 4. Comparison between the CO₂ emitted to atmosphere (in tonnes) for the case of using renewable energy sources[13].

Por lo tanto, el proceso de captura considerando el CO₂ como producto se plantea como una opción interesante ya que, independientemente de la fuente de energía utilizada, dicho proceso consigue disminuir los niveles de emisión asociados al parámetro de calentamiento global, reduciendo así el impacto ambiental. Los resultados muestran que el uso combinado de fuentes de energía renovables, captura de dióxido de carbono y su posterior utilización supone una reducción significativa del impacto ambiental. Se trata, por tanto, de una alternativa prometedora desde el punto de vista de la economía circular y la sostenibilidad.

4. Conclusiones

Los resultados del ACV permiten concluir que, para el caso objeto de este estudio, un proceso de purificación de biogás con captura integrada de CO₂ de una corriente de biogás procedente de digestión anaerobia no supondría un aumento de las emisiones de CO₂ a la atmósfera. La fuente de energía que se utilice para cubrir las necesidades energéticas del proceso, es decir, renovable o no renovable, tiene un efecto relevante en si se reduce significativamente o no la contaminación ambiental. En el caso de utilizar fuentes de energía renovables el impacto ambiental generado es mucho menor en todas las categorías analizadas, concluyendo así que uno de los principales factores que influyen sobre la

contaminación asociada al proceso de purificación de biogás es la fuente de energía que se utilice.

Por otro lado, el proceso de captura considerando el CO₂ recuperado como producto se plantea como una opción interesante ya que, independientemente de la fuente de energía utilizada, dicho proceso consigue disminuir los niveles de emisión asociados al parámetro de calentamiento global, reduciendo así el impacto ambiental. Por ello, se trata de una alternativa interesante tanto desde el punto de vista ambiental, como potencialmente económico, ya que implica la reutilización y aprovechamiento de un subproducto.

5. Referencias bibliográficas

[1] «La Unión Europea en la lucha contra el cambio climático». Acceso: 5 de septiembre de 2023. Disponible en: <https://www.miteco.gob.es/es/cambio-climatico/temas/el-proceso-internacional-de-lucha-contra-el-cambio-climatico/la-union-europea.html>.

[2] J. R. Puthalpet, «Mitigation of Climate Change», en *The Daunting Climate Change*, CRC Press, 2022, pp. 219-276.

[3] «Bioenergy with Carbon Capture and Storage - Energy System - IEA». Acceso: 25 de septiembre de 2023. Disponible en: <https://www.iea.org/energy-system/carbon-capture-utilisation-and-storage/bioenergy-with-carbon-capture-and-storage>.

[4] «LafargeHolcim y Carbon Clean desarrollarán una planta de captura y uso de carbono a gran escala». Acceso: 25 de septiembre de 2023. Disponible en: <https://www.holcim.es/planta-captura-y-uso-carbono-a-gran-escala-carboneras-net-zero>.

[5] S. McDonald y B. Development Director, «Illinois Industrial Carbon Capture & Storage Project Eliminating CO₂ Emissions from the Production of Bio Fuels-A "Green" Carbon Process», 2017.

[6] «Drax BECCS – CCUS around the world – Analysis - IEA». Acceso: 25 de septiembre de 2023. Disponible en: <https://www.iea.org/reports/ccus-around-the-world/drax-beccs>.

[7] «CCUS around the world – Analysis - IEA». Acceso: 5 de septiembre de 2023. Disponible en: <https://www.iea.org/reports/ccus-around-the-world>.

[8] «European Biogas Association». Acceso: 25 de septiembre de 2023. Disponible en: <https://www.europeanbiogas.eu/benefits/#growth-potential>.

[9] N. Kohlheb, M. Wluka, A. Bezama, D. Thrän, A. Aurich, y R. A. Müller, «Environmental-Economic Assessment of the Pressure Swing Adsorption Biogas Upgrading Technology», *Bioenergy Res*, vol. 14, n.º 3, pp. 901-909, sep. 2021, doi: 10.1007/S12155-020-10205-9.

[10] «ISO 14040:1997 - Environmental management — Life cycle assessment — Principles and framework». Acceso: 6 de septiembre de 2023. Disponible en: <https://www.iso.org/standard/23151.html>.

[11] R. K. Singh, H. R. Murty, S. K. Gupta, y A. K. Dikshit, «An overview of sustainability assessment methodologies», *Ecol Indic*, vol. 9, n.º 2, pp. 189-212, mar. 2009, doi: 10.1016/J.ECOLIND.2008.05.011.

[12] N. Kohlheb, M. Wluka, A. Bezama, D. Thrän, A. Aurich, y R. A. Müller, «Environmental-Economic Assessment

of the Pressure Swing Adsorption Biogas Upgrading Technology», *Bioenergy Res*, vol. 14, n.º 3, pp. 901-909, 2021, doi: 10.1007/s12155-020-10205-9.

[13] A. Vega Rodríguez, Trabajo fin de Máster «Purificación de biogás en el contexto de procesos BECCUS (Bioenergy with CO₂ Capture, Utilization and Storage)», Máster en Ingeniería Química, Universidad de Oviedo, Junio 2022.

The World Conference on Carbon - CARBON 2023 (Cancún - Méjico)

Zoraida González Arias

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

Entre los días 16-21 de julio de 2023 se celebró en Cancún (Méjico) el congreso “*The World Conference on Carbon – CARBON 2023*”, punto de encuentro para los científicos del mundo de los materiales de carbono. Gracias a la excelente organización por parte de la Asociación Mejicana del Carbón (AMEXCarb), en colaboración con la Sociedad Americana del Carbón (AmCS), y al idílico entorno seleccionado (Cancún-Riviera Maya, Quintana Roo) los numerosos participantes procedentes de 34 países disfrutamos, bajo un calor de justicia, de varias jornadas de ciencia de calidad en las que se mostraron los últimos avances tanto en la síntesis, procesado y caracterización de materiales de carbono como en sus cada vez más numerosas aplicaciones, las cuales pretenden abordar importantes retos de la sociedad.



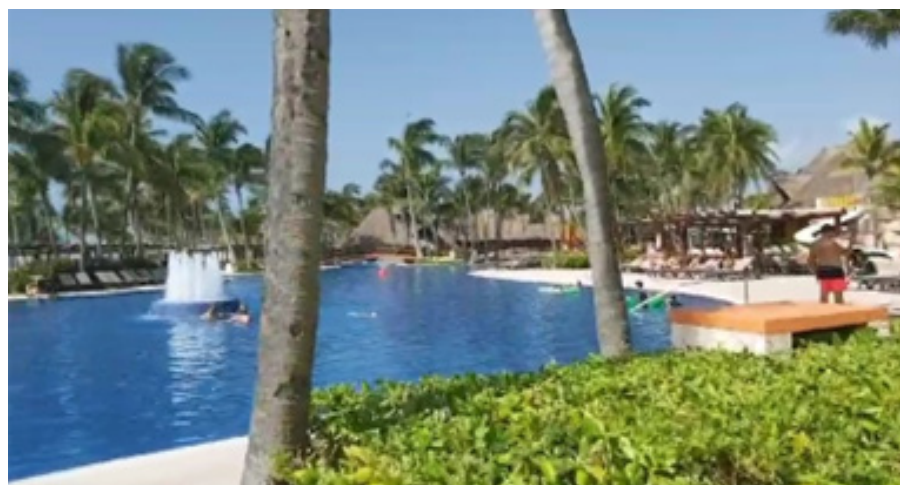
El congreso comenzó, en las instalaciones del Hotel Barceló Maya Colonial, la tarde del domingo 16, con la recogida de las acreditaciones y la documentación correspondiente y el disfrute de un coctel de bienvenida con sabor caribeño. Como no podía ser de otra manera, comenzaron los saludos y encuentros con colegas a los que no veíamos hace tiempo....y allí estábamos una importante representación de españoles (gran parte de ellos

socios del GEC) procedentes de diferentes centros y puntos de la geografía nacional.

A la mañana siguiente (17 de julio) tuvo lugar el arranque oficial de la programación científica del congreso con la correspondiente ceremonia de bienvenida a cargo del Dr. Rene Rangel Méndez (IPICYT, Méjico) en calidad de Chairman. Seguidamente, disfrutamos de la primera de cinco interesantes Conferencias Plenarias impartida por el Profesor Alberto Bianco (CNRS), quien empezó a despertar nuestras mentes mostrando las interesantes aplicaciones de los nanomateriales de carbono en biomedicina. A partir de entonces, comenzaron las sesiones paralelas en cuatro salas con nombres mayas (como no podía ser de otra manera) en las que a través de Keynotes y comunicaciones orales se abordaron las investigaciones más recientes, enmarcadas en 8 topics:

- Carbono en aplicaciones medioambientales
- Carbono en procesos y tecnologías electroquímicas
- Carbono en biología, medicina y salud
- Fibras y materiales compuestos de carbono
- Carbonos innovadores
- Carbón, coque y negro de carbono
- Grafito y grafito
- Catálisis

La delegación española participó activamente desde un principio, con varios miembros del GEC actuando como president@ de sesiones de orales o de conferencias plenarias. Pero quizá lo más destacable fueron los trabajos presentados durante las 5 jornadas del congreso, tanto como keynotes (4 contribuciones) y comunicaciones orales (11 contribuciones) como en formato poster (28 contribuciones).



Instalaciones del hotel Barceló Maya Colonial, sede del congreso



Participantes españoles



Ceremonia inaugural del congreso



Comunicación oral impartida por Raúl Llamas (INCAR-CSIC)



Sesión de posters

En dichas comunicaciones se trataron aspectos relacionados con la preparación (haciendo especial hincapié en nuevas y prometedoras técnicas de procesado, como la impresión 3D), caracterización y, por supuesto, aplicación de diversos materiales de carbono. Fueron numerosos los trabajos dirigidos a la eliminación de contaminantes emergentes (pesticidas, herbicidas, antibióticos) de corrientes de agua, empleando carbones activados derivados de lignina o nueces de macadamia, biochares sintetizados a partir de semillas de uva o materiales de grafeno producidos a partir de precursores pre-grafíticos derivados de la industria carboquímica. En la misma línea, también se abordó el uso de membranas de óxido de grafeno optimizadas, empleadas en procesos de filtración.

Siguiendo con el acuciante problema de contaminación de aguas, se mostraron resultados relativos al desarrollo de materiales de carbono destinados a la eliminación de varios contaminantes mediante procesos de reducción química (nitritos), reactores de membrana catalítica (nitratos), reacciones de Fischer-Trops y tratamientos electroquímicos (CO_2). Dando un paso más allá, se abordó también la detección de algunos de los contaminantes de mayor interés (de acuerdo con la legislación vigente) como metales pesados y productos farmacéuticos. Para ello se han desarrollado MOFs, los cuales, a través de la técnica conocida como extracción magnética dispersiva en fase sólida, son capaces de detectar metales, y un nuevo concepto de sensores electroquímicos (fabricados mediante inkjet printing) destinados a la determinación de contaminantes emergentes como el diclofenac.

Otro de los topics con mayor representación española fue el del diseño y optimización de materiales con base carbonosa, con el objetivo de poder disponer de catalizadores eficientes en foto y electrocatálisis para generación de H_2 y O_2 a través de la descomposición del agua. Se abarcó también la producción de materiales eficientes para aplicaciones en energía, como las baterías de Zn-aire (fibras de carbono derivadas de lignina y dopadas con materiales de grafeno), las baterías de ion Na (hard carbons a partir

de residuos de cáñamo o sarmiento), o las pilas de combustible (catalizadores tipo Fe-N-C).

No podemos olvidarnos de otro tipo de aplicaciones en las que los grupos españoles se encuentran trabajando, como la ingeniería de tejidos, producción industrial de biocombustibles, la adsorción/separación/almacenamiento de gases, el manejo de residuos de biomasa o la producción de productos de alto valor añadido a partir de, por ejemplo, residuos de neumáticos usados.

Es más que evidente, pues, que el carbono, sus materiales, técnicas de procesado y aplicaciones siguen en la brecha de la investigación científica más puntera y que los grupos españoles están a la vanguardia de la misma.

Pero no todo iban a ser charlas, posters y discusiones científicas. Estaba claro que, teniendo en cuenta el idílico enclave en el que nos encontrábamos, había que aprovechar la oportunidad. El miércoles por la tarde, la organización del congreso había programado un acto social, el cual consistió en la visita al parque Xcaret, situado a 6 km de Playa del Carmen. Allí disfrutamos del espectáculo "Xcaret México Espectacular" en el teatro Gran Tlachco.



Acto social en las instalaciones del parque Xcaret



El jueves por la tarde/noche, y tras haber disfrutado de la excelente Conferencia Plenaria impartida por Sir Andrew Geim, todos los participantes asistimos a la cena de gala organizada (y muy bien) por nuestros colegas mejicanos en las propias instalaciones del hotel del congreso. En un ambiente cordial y

distendido disfrutamos tanto de la cena en sí como de la música ambiente a cargo de un grupo local. El baile estuvo más que animado y el colofón lo puso un grupo de mariachis que pusieron el broche final al evento.



Cena de gala celebrada el 22/07/2023

Development of high-performance and stable electrocatalysts for alkaline water electrolysis

Gebrehiwet Abrham Gebreslase

Presented in 2023, Department of Chemical and Environmental Engineering, Universidad de Zaragoza, C. de Pedro Cerbuna, 12, 50009 Zaragoza, Spain.

SUPERVISORS: Maria Jesus Lázaro Elorri (Instituto de Carboquímica-CSIC, Zaragoza, Spain) and María Victoria Martínez-Huerta (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica-CSIC, Madrid, Spain).

* Corresponding author: gagebreslase@icb.csic.es

OBJECTIVES AND NOVELTY

Water electrolysis, powered by renewable energy, has been regarded as the most promising approach for high-purity H_2 production. However, slow kinetics in the Hydrogen Evolution Reaction (HER) and Oxygen Evolution Reaction (OER) result in significant overpotential, hindering mass hydrogen production. Thus, efficient electrocatalysts are required to expedite the process. To date, the most effective electrocatalysts are primarily based on noble metals such as Pt, Ir- and Ru and their derivatives. However, their scarcity and high cost hinder their sustainable use in large-scale applications. Hence, it is crucial to pursue cost-effective and high-performance electrocatalysts for practical alkaline exchange membrane water electrolysis.

This Doctoral Thesis primarily focuses on investigating and designing bimetallic electrocatalysts for OER and HER electrodes utilizing earth-abundant transition metals. Ni, Fe, and Co were selected as precursor materials due to their favorable performance and cost-effectiveness. Combining these active metals with conductive carbon materials can lead to intriguing properties by adjusting electronic structure, morphology, and particle size – crucial factors for catalysis. Bimetallic combinations can exhibit higher activity than single metals, thanks to synergistic effects. Additionally, depositing metals on a 3D conductive substrate enhances their activity by forming a thin, highly conductive layer, thereby improving mass transfer during the reaction.

RESULTS

Two spinel structures, $NiFe_2O_4$ and $CoFe_2O_4$, were modified through integration with carbon. The metal oxides were prepared using a hydrothermal route, and the as-prepared bimetallic oxides underwent further modification through in-situ polymerization, followed by carbonization. Polydopamine (PD) was selected as the ideal carbon source and surface functionalizing agent. PD contains diverse functional groups (e.g., catechol, imine, amine) and offers eco-friendly, cost-effective material modification. PD transforms into nitrogen-doped graphitized carbon at high pyrolysis temperatures, enhancing electrical conductivity through improved graphitization and electron transport. Nitrogen-doped carbon-coated CoFe and NiFe electrocatalysts were synthesized via hydrothermal method and dopamine-based in-situ polymerization, followed by carbonization. The

as-prepared $CoFe_2O_4$ powder was combined with various dopamine content (10, 20, 30, and 40 wt. %). Controlled optimization led to the $CoFe_2O_4$ spinel structure changing to carbon-coated CoFe alloy. The as-prepared electrocatalysts were measured for their electrochemical performance in a three-electrode system controlled by a potentiostat/galvanostat. $CoFe/NC_{30\%}$ electrocatalyst exhibits excellent catalytic activity towards OER in 1M KOH aqueous solution, in which a small overpotential of 340 mV was required to generate 10 mA cm^{-2} accompanied with 24 h durability. Optimal dopamine content attributed to high OER activity and stability due to synergistic CoFe and N-doped carbon coating and reduced charge transfer resistance.

Besides, spinel oxide composed of $NiFe_2O_4$ was prepared and transformed into nitrogen-doped carbon-decorated $Ni_3Fe@NiFe_2O_4$ nanocomposite (denoted as $NiFe/NC_x$) electrocatalysts using the same method. The NiFe electrocatalyst containing 10 wt.% dopamine ($NiFe/NC_{10\%}$) exhibited relatively higher catalytic activity for OER measured in 1M KOH. It revealed a low overpotential (350 mV at 10 mA cm^{-2}), a low Tafel slope (56 mVdec^{-1}), a low charge transfer resistance, and a relatively higher electrochemically active surface area. The most notable feature is that it remained stable for at least 12 hours.

Besides, we developed a promising electrocatalyst by incorporating CoFe into a phosphorus and nitrogen co-doped carbon foam derived from petroleum pitch waste. First, a support material consisting of (P, N) co-doped carbon foam was prepared through a thermo-chemical process; next, the incorporation of mono and bimetallics consisting of Co and Fe into the (P, N) co-doped carbon foam was performed, and finally, the resulting composite was subjected to carbonization process. The resulting $CoFe@PN-CF$ electrocatalyst exhibited remarkable performance, including low overpotential (320 mV) at 10 mA cm^{-2} current density, a small Tafel slope (48 mVdec^{-1}), and stability over 20 hours of continuous operation in a 1M KOH solution.

Figure 1a illustrates the OER polarization curve of the top-performing electrocatalyst selected from the aforementioned synthesized materials. The electrocatalysts ($CoFe@PN-CF$, $CoFe@NC_{30\%}$, and $NiFe/NC_{10\%}$) show enhanced electrocatalytic activity compared to commercial IrO_2 . The overpotential needed for a 10 mA cm^{-2} current density evaluation, a benchmark for water electrolysis, is as follows:

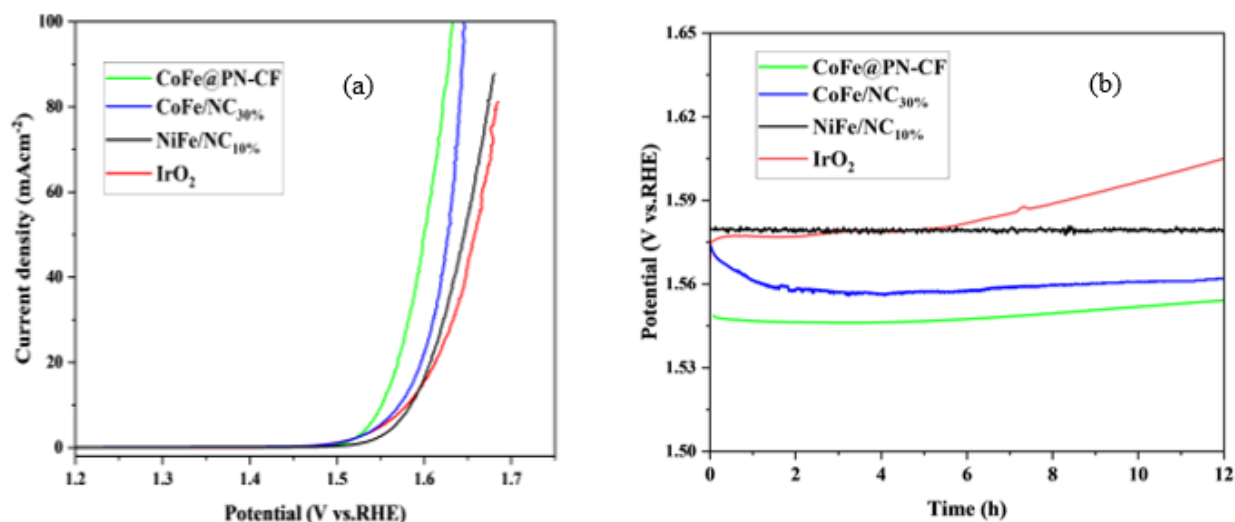


Figure 1. (a) OER polarization curves, (b) stability test at $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ in 1 M KOH.

CoFe@PN-CF (320 mV), CoFe@NC_{30%} (340 mV), NiFe/NC_{10%} (350 mV), and IrO₂ (350 mV). Among them, CoFe@PN-CF stands out as the most promising OER electrocatalyst. **Figure 1b** shows the stability result of the best-performing sample. It appears that the as-prepared electrocatalyst displayed relatively high stability for OER, further demonstrating the significant potential for long-term, extensive application.

Apart from the OER electrodes, catalysts for HER were also prepared. Ni and Co metals were grown on the SSM through the hydrothermal and phosphorization process, resulting in NiCoP@SSM catalyst. It showed exceptional hydrogen evolution activity in 1M KOH solution, achieving 10 mA cm⁻² current density at a low 138 mV overpotential. The catalyst maintained stability over 24 hours and owed its performance to the porous SSM structure and synergy between metals and phosphorus. This method offers a simple, binder-free way to produce cost-effective HER electrocatalysts using SSM.

To sum up, this Thesis successfully developed three electrocatalysts based on transition metals (CoFe/NC_{30%}, NiFe/NC_{10%}, and CoFe@PN-CF) for OER, along with one electrocatalyst (NiCoP@SSM) for HER, all of which exhibited impressive performance. These electrocatalysts were further assessed in complete single-cell water electrolysis, showcasing noteworthy efficiency, with CoFe@PN-CF displaying relatively enhanced activity.

RELATED PUBLICATIONS

[1] G.A. Gebreslase, M.V. Martínez-Huerta, D. Sebastián, M.J. Lázaro, NiCoP/CoP sponge-like structure grown on stainless steel mesh as a high-performance electrocatalyst for hydrogen evolution reaction, *Electrochim. Acta.* 438 (2023) 141538.

[2] G.A. Gebreslase, M.V. Martínez-Huerta, D. Sebastián, M.J. Lázaro, Transformation of CoFe₂O₄ spinel structure into active and robust CoFe alloy/N-

doped carbon electrocatalyst for oxygen evolution reaction, *J. Colloid Interface Sci.* 625 (2022) 70–82.

[3] G.A. Gebreslase, D. Sebastián, M.V. Martínez-Huerta, M.J. Lázaro, Nitrogen-doped carbon decorated-Ni₃Fe@Fe₃O₄ electrocatalyst with enhanced oxygen evolution reaction performance, *J. Electroanal. Chem.* 925 (2022) 116887.

[4] G.A. Gebreslase, D. Sebastián, M.V. Martínez-Huerta, T. Tsoncheva, B. Tsyntsarski, G. Georgiev, M.J. Lázaro, CoFe-loaded P, N co-doped carbon foam derived from petroleum pitch waste: an efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction; *Catalysis Today* : doi: 10.1016/j.cattod.2022.12.022

[5] G.A. Gebreslase, M.V. Martínez-Huerta, M.J. Lázaro, Recent progress on bimetallic NiCo and CoFe based electrocatalysts for alkaline oxygen evolution reaction: A review, *J. Energy Chem.* 67 (2022) 101–137.

Socios protectores del Grupo Español del carbón



Industrial Química del Nalón, S.A.
NalónChem