

# Biocombustibles

## Biofuels

José Miguel Campos-Martín<sup>1</sup>, Antonio Chica<sup>2</sup>, Marcelo E. Domine<sup>2</sup>, Tomás García<sup>3</sup>, Bárbara Pawelec<sup>1</sup>, José Luis Pinilla<sup>3</sup>, Sergio Rojas<sup>1</sup>, José Manuel Serra<sup>2</sup>, Isabel Suelves<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, ICP, CSIC. C/ Marie Curie 2, 28049 Madrid,

<sup>2</sup> Instituto de Tecnología Química, ITQ, CSIC-Universitat Politècnica de València, Avda. Los Naranjos s/n, 46022 Valencia

<sup>3</sup> Instituto de Carboquímica, ICB, CSIC. C/ Miguel Luesma Castán 4 50018 Zaragoza.

\* Corresponding author: [isuelves@icb.csic.es](mailto:isuelves@icb.csic.es)



### Resumen

Los biocombustibles van a jugar un papel clave en el futuro energético, especialmente en el sector del transporte, reduciendo la dependencia del petróleo y las emisiones de gases de efecto invernadero asociadas. La biomasa, y en particular la biomasa lignocelulósica, es la materia prima esencial para la producción de biocombustibles renovables, por lo que es fundamental desarrollar tecnologías innovadoras y sostenibles para su aprovechamiento integral en una biorrefinería. En este artículo se resumen las líneas y proyectos de investigación más relevantes en el campo de los biocombustibles, que están desarrollando los grupos de investigación del CSIC, que forman parte de la Plataforma Temática Interdisciplinar PTI Mobility 2030.

### Summary

Biofuels will play a key role in the energy of the future, especially in the transport sector, reducing the current dependence on oil and the greenhouse gas emissions associated with this sector. Biomass, and in particular lignocellulosic biomass, is the essential raw material for the production of renewable biofuels. Therefore, it is necessary to develop innovative, efficient and sustainable technologies for biomass valorization in an integrated biorefinery. This article summarizes some of the most relevant research lines and projects in this field that are being developed by the research groups that conform the line of work dedicated to Biofuels within CSIC Interdisciplinary Thematic Platform PTI Mobility 2030.

### 1. Introducción

El transporte es uno de los sectores con mayor demanda de consumo de combustibles fósiles (el petróleo cubre aproximadamente el 95% de sus necesidades energéticas) y el segundo mayor consumidor de energía de la UE. Este consumo de combustibles derivados del petróleo es responsable del agotamiento continuo de las fuentes de petróleo y de aproximadamente el 25% de las emisiones totales de gases de efecto invernadero. La descarbonización del sector del transporte es, por tanto, uno de los mayores desafíos para alcanzar los objetivos climáticos y energéticos tanto de la UE (Energy Roadmap EU 2050) como del resto de países. En este contexto, el desarrollo de combustibles alternativos a partir de fuentes renovables puede jugar un papel

importante, reduciendo tanto la dependencia actual del petróleo como las emisiones.

Los biocombustibles se clasifican en función de la materia prima empleada y el proceso de producción en biocombustibles de primera, segunda, tercera y cuarta generación. La biomasa, y en particular la biomasa lignocelulósica, es la materia prima esencial para la producción de biocombustibles renovables de segunda generación, ya que es la única fuente renovable que contiene carbono e hidrógeno y está disponible en grandes cantidades a un coste relativamente bajo (procedente de residuos y cultivos lignocelulósicos forestales, agrícolas, industriales y urbanos). Además, a partir de biomasa lignocelulósica es posible obtener no sólo biocombustibles si no también una amplia gama de bioproductos químicos, algunos de los cuales pueden ser utilizados como componentes o aditivos para biocombustibles. Existen diferentes tecnologías para la producción de energía y combustibles a partir de biomasa lignocelulósica, que engloban procesos termoquímicos, químicos y bioquímicos.

Los procesos termoquímicos incluyen combustión, gasificación, pirólisis y licuefacción. La biomasa se puede quemar, transformar en un gas combustible, mediante combustión parcial o se puede gasificar a alta temperatura para producir gas de síntesis, a partir del cual, se pueden obtener diferentes vectores energéticos (metano, hidrógeno...), químicos (metanol, dimetiléter, olefinas...) y combustibles líquidos de alta calidad mediante la síntesis de Fischer-Tropsch (FTS). Además, la pirólisis de biomasa a temperatura moderada produce principalmente bioaceites que pueden utilizarse para la producción de diferentes bioproductos químicos y biocombustibles (después de su mejora y procesamiento, incluido el coprocesamiento con fracciones de petróleo). La licuefacción utiliza disolventes (agua, etanol, etc.) a bajas temperaturas y presiones de moderadas a altas (incluyendo condiciones supercríticas) para extraer compuestos valiosos de la biomasa, que luego se pueden utilizar para la producción de combustibles y productos químicos.

En cuanto a los procesos bioquímicos, la fermentación y la digestión mediante el uso de diferentes bacterias y microorganismos, son los más comunes; por ejemplo, se puede producir bioetanol mediante la fermentación de azúcares (es decir, materias primas enriquecidas con glucosa) o biogás,

mediante digestión anaerobia de diferentes residuos orgánicos o lignocelulósicos.

Finalmente, los procesos químicos incluyen tanto métodos enzimáticos como catalíticos, tales como la producción de biodiesel mediante transesterificación (catalítica) de aceites vegetales (o animales), el hidrotreamiento catalítico directo de dichos aceites para producir un aceite vegetal hidrotreadado (HVO) o la separación de los componentes principales de la biomasa (lignina, celulosa y hemicelulosa) mediante hidrólisis ácida, para su posterior transformación en distintos productos intermedios (lignina, pulpa de papel, etc.) y finales (bioaceites).

Todos los procesos mencionados, podrían llevarse a cabo en una biorrefinería, imitando así el procesado de petróleo en una refinería. Como en el caso de la petrorrefinería, la rentabilidad general de la biorrefinería puede aumentar significativamente mediante la coproducción de productos químicos de mayor valor añadido y de este modo, el concepto de biorrefinería integrada para la producción de energía, combustibles y productos químicos, puede ayudar a maximizar la eficiencia de los recursos y mejorar la sostenibilidad del procesamiento de biomasa.

Este artículo incluye las principales líneas de investigación, y los desarrollos más relevantes alcanzados en el campo de los biocombustibles por los grupos de investigación que forman parte de la PTI Mobility 2030 del CSIC, con el objetivo de afrontar en el corto, medio y largo plazo, los retos fundamentales para la utilización de biomasa como una fuente segura, limpia y eficiente de energía. Dichas líneas abordan el desarrollo de procesos termoquímicos avanzados, la mejora de la calidad de los bioaceites de pirólisis, el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos para la transesterificación y el

hidrotreamiento de aceites vegetales, la conversión catalítica de gas de síntesis en hidrocarburos y combustibles derivados de metanol, así como nuevas estrategias para la producción de biocombustibles y aditivos mediante procesos en cascada, utilizando biomoléculas plataforma como materia prima.

## 2. Procesos termoquímicos y valorización de productos primarios

Los procesos termoquímicos incluyen combustión, gasificación, torrefacción, pirólisis y licuefacción. Dichos procesos, así como la valorización de los productos primarios obtenidos a partir de ellos (gas de síntesis obtenido tras gasificación y bioaceites obtenidos tras la pirólisis) están siendo estudiados por distintos grupos de investigación en el contexto de la PTI.

Los principales combustibles que se pueden obtener a partir del gas de síntesis generado por gasificación de biomasa son gasolina, diésel, queroseno, metanol y dimetiléter. La producción de biocombustibles a partir del gas de síntesis se denomina tradicionalmente Biomass to Liquids (BtL). Este proceso, análogo a los comerciales, CtL (Carbon to Liquids) o GtL (Gas to Liquids) consta de tres procesos principales, producción de gas de síntesis, FTS y mejora de producto. El FTS es un proceso catalítico para la producción de una mezcla de hidrocarburos denominada "syncrude" a partir de gas de síntesis ( $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_x\text{H}_{2x} + \text{H}_2\text{O} + 165 \text{ kJ/mol}$ ). Este "syncrude" no es en sí mismo un combustible, y ha de ser tratado para obtener los productos (combustibles) deseados. Las plantas CtL y BtL usan catalizadores másicos de Fe (dopado con Cu, K...) o basados en nanopartículas de Co (dopado con Re o Pt) soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , etc.

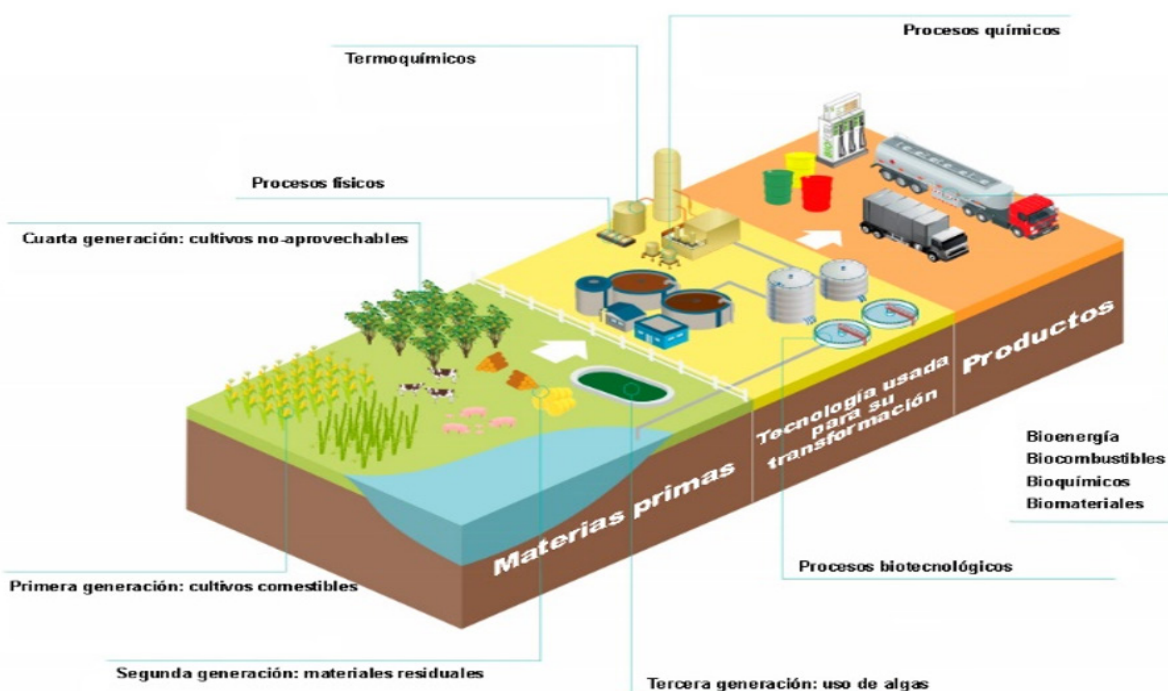


Figura 1. Diagrama esquemático de una biorrefinería (adaptado de [1])

Figure 1. Schematic diagram of a biorefinery (adapted from [1])

Debido a la escasa disponibilidad local de biomasa (comparada con la de carbón o gas natural) las plantas BtL han de ser sensiblemente menores que las CtL o GtL, con producciones de hasta 100.000 barriles/día. Esta disminución de tamaño implica una pérdida de competitividad, ya que la viabilidad de estas plantas está condicionada por la economía de escala. Por tanto, las plantas BtL han de ser más productivas que las tradicionales. Para esto, hay que diseñar catalizadores más eficientes, y que permitan aumentar la conversión. En este contexto, el uso del Ru como catalizador podría considerarse como una alternativa a los catalizadores tradicionales.

El grupo de Energía y Química Sostenibles (EQS) del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP) ha estudiado los catalizadores de Ru para el FTS identificando el tamaño óptimo de partícula de Ru alrededor de 9 nm. Por otra parte, se ha demostrado que los catalizadores más activos son los soportados en  $\text{TiO}_2$ , especialmente en la fase rutilo, ya que generan nano-islas de Ru con una alta actividad inicial, de alrededor de dos órdenes de magnitud más elevada que la de los catalizadores basados en Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . También se ha demostrado que los defectos con una geometría B5 son responsables de la elevada actividad inicial de estos catalizadores posiblemente porque en ellos la reacción FTS procede a través de la disociación directa de CO, en lugar de mediante un mecanismo asistido por hidrógeno, que tiene lugar preferentemente en las terrazas de las partículas de Ru, siendo el mecanismo principal de la FTS en estado estacionario [2]. Además, es necesario desarrollar reactores que permitan intensificar el proceso, es decir conseguir conversiones más elevadas. Los reactores de microcanal permiten una mejor gestión del calor (la reacción FTS es muy exotérmica) lo que permite lograr unas mayores productividades. Otra estrategia es el uso de catalizadores de membrana. Existen dos aproximaciones, una de ellas consiste en utilizar membranas selectivas al  $\text{H}_2\text{O}$  de tal forma que la eliminación del  $\text{H}_2\text{O}$  del lecho catalítico conlleve un aumento en la producción de hidrocarburos y la otra la alimentación distribuida de uno de los reactivos ( $\text{H}_2$  o CO) a lo largo del lecho catalítico para controlar la selectividad del proceso. En el proyecto DEMCAMER (H2020) del EQS, se ha demostrado que es posible aumentar la fracción de hidrocarburos C5+ usando membranas selectivas a  $\text{H}_2$  [3].

Por otra parte, en el EQS (proyecto FLEDGED), se están desarrollando catalizadores parasíntesis directa de dimetiléter (DME) a partir de gas de síntesis proveniente de biomasa. El DME es un biocombustible con un alto potencial como sustituto (mezcla) del diésel. Su síntesis directa a partir de gas de síntesis se lleva a cabo usando dos lechos catalíticos con dos funciones diferenciadas, i) la producción de metanol a partir de gas de síntesis y ii) la deshidratación de metanol a DME con catalizadores ácidos. Las condiciones ideales de operación de dichas reacciones son diferentes, por lo que es necesario optimizar la composición del lecho catalítico [4].

El gas de síntesis de biomasa puede tener un alto contenido en  $\text{CO}_2$ . Si bien el  $\text{CO}_2$  es considerado como la fuente de metanol, la velocidad de reacción disminuye drásticamente cuando se usa un gas de síntesis con una concentración de  $\text{CO}_2$  superior al 5 % vol. Debido a que los catalizadores de Cu son activos en la reacción de desplazamiento de gas de agua ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) es posible transformar el  $\text{CO}_2$  en CO en el propio lecho de la reacción. Este proceso conlleva la producción de  $\text{H}_2\text{O}$ , que promueve la desactivación del Cu y de la función ácida de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . El EQS ha desarrollado catalizadores ácidos demostrando que cuando están dispersos en materiales como el  $\text{TiO}_2$ , algunos heteropoliácidos (HPA) presentan una elevada actividad hacia la producción de DME desde metanol, muy superior a la de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , especialmente a temperaturas bajas (160-200 °C) [5]. La alta actividad de los HPAs está siendo estudiada para el proceso de producción de olefinas, principalmente etileno, desde bioetanol en el proyecto URBIOFIN.

Siguiendo con los procesos termoquímicos para aprovechamiento de biomasa, la pirólisis está siendo estudiada por grupos del Instituto de Tecnología Química (ITQ), en colaboración con la empresa URBASER S.A. en los proyectos CDTI: 3R2020+ [6] y CEUS [7], para el aprovechamiento de los residuos sólidos urbanos, en particular, residuos con altos contenidos de plásticos, que tras separación pueden ser transformados vía pirólisis térmica y posterior hidrotrotamiento (o hidrocrqueo) catalítico en biodiesel de elevada calidad ("Green diesel"). La innovación pretende producir el biodiesel en una planta de demostración y culminará en 2022.

El Grupo de Investigaciones Medioambientales (GIM) del Instituto de Carboquímica (ICB), ha desarrollado una línea de investigación de valorización energética de residuos y biomasa mediante pirólisis, para la producción de biocombustibles de segunda generación. Dada la baja estabilidad y prestaciones que presentan los bioaceites obtenidos a partir de pirólisis convencional, se planteó conseguir un bioaceite estable en el almacenamiento y con propiedades controladas, que pudiera ser considerado como un vector energético renovable. Para ello, se ensayaron dos posibles rutas, la primera, la pirólisis catalítica mediante la adición de catalizadores de bajo coste (proyecto GA-LC-015/2011), para obtener un producto con mejores prestaciones y estable en el almacenamiento previo a posteriores procesos de mejora; y la segunda, la co-pirólisis con diferentes residuos que actúen como promotores de la calidad del líquido (proyecto ENE2015-68320-R), de forma que simultáneamente a la obtención de un bioaceite, se pudieran resolver problemas relativos al tratamiento y la disposición de diferentes residuos plásticos. Recientemente, se está desarrollando un proceso mejorado basado en la combinación de ambas rutas, demostrándose que ambas rutas son compatibles y además se llegan a conseguir efectos sinérgicos para la obtención de un bioaceite con mejores prestaciones. Todos



estos estudios se han realizado a diferentes escalas, desde escala de laboratorio (termobalanza y lecho fijo), hasta escalas relevantes desde un punto de vista industrial, como un reactor de tipo tornillo sinfín con capacidad máxima de 20 Kg/h.

Los bioaceites de segunda generación obtenidos de pirólisis de biomasa de origen lignocelulósico tienen un contenido en oxígeno alto (35-40 %), que dificulta su utilización directa como combustible por lo que, en el ICB, también se han desarrollado diferentes líneas de actuación para mejorar su calidad, tales como el craqueo y la hidroxigenación catalítica. En el primero de estos procesos, el craqueo catalítico, el GIM ha desarrollado diferentes tipos de catalizadores (CTQ2012-37984-C02-01), destacando los resultados de desoxigenación alcanzados con catalizadores bifuncionales basados en nanopartículas de óxidos metálicos depositados sobre zeolitas jerarquizadas. A través de esta estrategia, se ha demostrado que no solamente se puede obtener un biocombustible de segunda generación que puede ser mezclado directamente en bajas proporciones (hasta un 10% en volumen) con combustibles convencionales, como la gasolina, sino que también dicha mezcla puede ser utilizada con éxito en un motor de gasolina, presentando un correcto funcionamiento y reduciéndose las emisiones contaminantes a la atmósfera.

Otra de las opciones para mejorar los bioaceites, es la reacción de hidroxigenación (HDO), que se lleva a cabo en presencia de altas presiones de hidrógeno. Sin embargo, los catalizadores utilizados habitualmente presentan desventajas relacionadas con el coste en el caso de los metales nobles o con la contaminación por compuestos de azufre de los biocombustibles, lo que hace difícil su implementación a nivel industrial. Los carburos de metales de transición han recibido recientemente atención como catalizadores de hidroxigenación de bioaceites, ya que sus propiedades se asemejan a las de los catalizadores basados en metales nobles, pero con coste mucho más bajo. El desarrollo de catalizadores basados en carburos de molibdeno soportados en materiales de carbono nanoestructurados se está estudiando por el grupo de Conversión de Combustibles (GCC) del ICB (ENE2014-52189-C2-1-R y ENE2017-83854-R). Inicialmente, se evaluó el potencial de los materiales de carbono nanoestructurados como soportes catalíticos en la HDO de compuestos modelo representativos de líquidos procedentes de la pirólisis de biomasa. Se optimizó la ruta de síntesis de los catalizadores, determinando las condiciones óptimas [8-9]. Los resultados de actividad catalítica mostraron una ostensible mejora con respecto a otros materiales de carbono comerciales y mayor estabilidad en comparación con catalizadores soportados en alúmina. La actividad catalítica del catalizador optimizado (carburo de molibdeno soportado en nanofibras de carbono) se estudió en condiciones relevantes desde el punto de vista industrial, profundizado en dos aspectos

fundamentales: i) utilización de alimentaciones reales: líquidos de pirólisis de lignina obtenida en la industria de la pulpa y del papel, así como de biomasa de origen lignocelulósico; ii) estudio del proceso en un reactor en continuo. Los resultados tras optimizar las variables del proceso muestran una excelente estabilidad del catalizador  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$  a tiempos largos de operación, además de la posibilidad de obtener según las condiciones, un biocombustible con bajo contenido en oxígeno y excelentes propiedades o un líquido con alto contenido en compuestos fenólicos [10].

La valorización de lignina y derivados es otro campo que también se desarrolla en el ITQ. En colaboración con la empresa UPM Kymene Corp. (Finlandia), se han desarrollado catalizadores sólidos y procesos catalíticos para la transformación en dos etapas (de polimerización+hidrotratamiento) o bien en una sola, de lignina tipo Kraft para la producción de fracciones de hidrocarburos de utilidad como combustibles para barcos ("bunker fuels") [11]. Más recientemente, se trabaja en el desarrollo de catalizadores sólidos nuevos y más resistentes para el hidrotratamiento eficiente de líquidos derivados de lignina en el proyecto europeo (IDEALFUEL: Lignin as a feedstock for renewable marine fuels, GA 883573) [12].

En lo que se refiere a los procesos de licuefacción, el GCC del ICB trabaja en licuefacción de biomasa con agua en condiciones sub/supercríticas, en colaboración con distintas instituciones. En colaboración con el Imperial College (Londres, Reino Unido) se han utilizado catalizadores de Ni y  $\text{CeO}_2$  soportados en NFC en la licuefacción de lignina tipo Kraft con agua en condiciones supercríticas [13]. Se optimizó la ruta de síntesis del catalizador, mejorando no sólo la actividad catalítica sino también la resistencia a la desactivación. Los resultados muestran que es posible convertir de manera selectiva la lignina tipo Kraft en una mezcla de compuestos monoaromáticos obteniendo unos rendimientos a estos compuestos superiores al 75%. Por otra parte, en el proyecto COOPB2036, se ha estudiado la licuefacción hidrotermal de residuos generados en la industria del procesamiento de la planta del café. Se optimizaron las condiciones de operación (temperatura, presión, tiempo y concentración de biomasa) para obtener altos rendimientos a un bioaceite y a un biochar con excelentes propiedades combustibles. Además, se han aplicado herramientas de modelado, simulación y ciclo de vida para obtener un diseño conceptual óptimo del proceso. Esta investigación se lleva a cabo en colaboración con la Universidad Iberoamericana, el Instituto Mexicano del Petróleo y la Universidad Nacional de Colombia. Los estudios de licuefacción hidrotermal se han extendido a otros agroresiduos no convencionales como los pericarpios de almendra. Además, se ha estudiado la influencia de la adición de catalizadores heterogéneos en el proceso de licuefacción hidrotermal, y la adición de hidrógeno al medio de reacción, mostrándose, que era posible transformar directamente un 90% de los pericarpios de almendra

en un producto líquido acuoso con un alto contenido en alcoholes (75% en masa), tanto poli-hídricos, como glicítoles, de importante aplicación industrial como precursores de biocombustibles.

### 3. Procesos catalíticos

Los procesos químicos estudiados por los grupos de investigación que integran la PTI, incluyen distintos métodos catalíticos: producción de biodiesel mediante transesterificación (catalítica) de aceites vegetales (o animales), hidrotratamiento catalítico de dichos aceites para producir un aceite vegetal hidrotratado (HVO), obtención de combustibles mediante nuevas rutas de aprovechamiento de CO<sub>2</sub> o el desarrollo de estrategias para la producción de biocombustibles y aditivos, utilizando como materia prima biomoléculas plataforma obtenidas mediante procesos de transformación de componentes de la biomasa (celulosa).

El grupo de Conversión y Almacenamiento de Energía del ITQ en la línea de producción de biodiesel ha trabajado en los proyectos BIOTABACUM (IPT-2012-0060-120000) [14] y ARVINA-BIOCOMBUSTIBILIS (RTC-2016-4756-3), donde ha abordado el estudio de diferentes catalizadores heterogéneos para su uso en un proceso de producción de biodiesel mediante el empleo de metanol supercrítico, utilizando como materia prima aceite de semillas de tabaco y grasas animales, respectivamente. Actualmente el Grupo trabaja en un proyecto europeo, Life-SUPERBIODIESEL [15], en el que se desarrollan nuevas tecnologías catalíticas para producir biodiesel, junto a un nuevo biocombustible avanzado, a partir de grasas residuales animales de la industria del curtido de pieles. El objetivo es construir una planta de demostración que empleará catalizadores heterogéneos y contará con la validación del nuevo biocombustible obtenido por parte de Cepsa. Una de las principales ventajas del proyecto es poder hacer uso de grasas sin refinar, evitando etapas de pre-tratamiento y reduciendo la generación de residuos.

La obtención de biocombustibles a partir de residuos oleaginosos conlleva diversas etapas catalíticas. Primero se produce la hidrogenación del residuo para generar una mezcla de hidrocarburos lineales que se pueden emplear como combustibles líquidos que por sus propiedades fisicoquímicas se pueden emplear en diversos sectores, tales como aviación, transporte por carretera (diésel) y transporte marítimo. Se emplean catalizadores basados en metales de transición soportados en sólidos de elevada área superficial. Los mejores resultados se han obtenido con sistemas basados en fosfuros metálicos, en especial de Mo, que permiten obtener catalizadores estables con elevada conversión y selectividad. El trabajo realizado por el grupo EQS del ICP, ha mostrado que los catalizadores basados en fosfuros bimetalicos poseen mayor actividad que la suma de las actividades de los fosfuros monometálicos.

Además, en el proyecto (S2013/MAE-2882) el grupo EQS ha desarrollado catalizadores para

hidrotratamiento de aceites vegetales incidiendo en las funcionalidades del soporte y la naturaleza de las fases activas [16]. Para mejorar la calidad del combustible obtenido, se ha estudiado el empleo de catalizadores de hidroisomerización/desparafinado, mejorándose las propiedades de los combustibles, especialmente en condiciones ambientales de bajas temperaturas. Los catalizadores a emplear deben tener unas características de acidez e hidrogenación adecuadas para el tipo de moléculas a tratar se han obtenido resultados muy interesantes con metales (Pt y Ni) soportados sobre alúmina modificada con wolframio. Para aumentar el rendimiento del proceso, se ha estudiado el uso de catalizadores microestructurados a partir de impresión 3D (ENE2016-74889-C4-3-R y BIO3-CM). Este tipo de sistemas catalíticos favorece en gran manera la transferencia de materia y energía, etapa muy importante en reacciones en las que interviene varias fases como gas, un líquido, y un sólido (el catalizador). Los catalizadores estudiados consisten en estructuras tridimensionales con una gran cantidad de canales a escala mili y/o micrométrica, que aseguran el paso de fluidos con bajas pérdidas de carga y una gran área geométrica, constituida por las paredes de estos canales en la que se adherirá una película delgada de catalizador. El empleo de la impresión 3D permite el diseño de una estructura de canales compleja que aumente al máximo las excelentes propiedades de transferencia de calor y materia. Esta estructura en 3D permite mejorar el rendimiento de los catalizadores, minimizar la formación de puntos calientes, y en consecuencia reducir los costes de producción.

El estudio de la HDO de residuos oleaginosos o grasas y aceites no comestibles también ha sido abordado por el GCC del ICB (ENE2017-83854-R) empleando un catalizador basado en Mo<sub>2</sub>C/CNF dopado con Ce. El dopaje del catalizador incrementó de manera significativa la conversión de ácido esteárico y la selectividad a productos desoxigenados de tipo alcohol y alcanos. Para el aprovechamiento de ácidos grasos, se desarrollaron también catalizadores heterogéneos para la decarbonilación de ácidos grasos, reacción que típicamente se lleva a cabo mediante catalizadores homogéneos. Estos catalizadores, basados en especies de Pd dispersadas atómicamente sobre CNF, mostraron unos excelentes resultados en dicha reacción alcanzando valores de conversión y selectividad a la alfa olefina correspondiente (1-heptadeceno) superiores a los obtenidos con catalizadores homogéneos basados en PdCl<sub>2</sub> [17].

La obtención de biocombustibles mediante procesos avanzados de utilización de CO<sub>2</sub> está siendo estudiada por el grupo de Conversión y Almacenamiento de Energía del ITQ. En uno de los proyectos del programa H2020 (eCOCO2) [18] se está abordando la conversión electrocatalítica directa de CO<sub>2</sub> en portadores de energía química en un reactor co-iónico de membrana. Así, la combinación de la tecnología puntera de producción de hidrógeno

a través de energía renovable y la revalorización de CO<sub>2</sub>, se utilizan para la producción directa de combustibles de aviación sintéticos de forma eficiente tanto energética como económicamente. También este grupo, trabaja en el desarrollo de catalizadores eficientes aplicados a la hidrogenación selectiva de CO<sub>2</sub> a metano (Proyectos: PROMETEO/2018/006, ENÉ2014-57651-R y RTI2018-102161-B-I00). Concretamente se han desarrollado nuevas formulaciones catalíticas basadas en óxidos de manganeso estructurados y sepiolita con excelentes actividades en la metanación de CO<sub>2</sub>. Estudios adicionales, realizados en colaboración con el Instituto de Catálisis de Leibniz (LIKAT alemán), han permitido dilucidar a nivel fundamental el mecanismo de reacción más probable [19]. La actividad y estabilidad de estos catalizadores también se probó frente a un biogás simulado (CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>=40:60) para conocer su comportamiento frente al CH<sub>4</sub> (producto mayoritario de la reacción de metanación). La idea es obtener un biogás enriquecido en CH<sub>4</sub>, similar al gas natural y, por tanto, de mayor valor comercial. Los resultados muestran la producción de una corriente de biogás enriquecida en metano (80 vol.%). Actualmente se trabaja en la optimización de las formulaciones catalíticas iniciales, para alcanzar corrientes de biogás con altos contenidos en metano, por encima del 90-95 vol.%. El GIM del ICB también ha comenzado a investigar la reacción de metanación de CO<sub>2</sub> tanto mediante el uso combinado de un plasma no térmico y catalizadores basados en CeO<sub>2</sub> nanoestructurado en el proyecto europeo PIONEER, como a partir del concepto de metanación mejorada, en el que junto con catalizadores basados en Ni o MoS<sub>2</sub> se incorporan al proceso adsorbentes de H<sub>2</sub>O o absorbentes de CO<sub>2</sub> que permiten incrementar la eficiencia y el uso de condiciones más suaves de reacción (RTI2018-095575-B-I00).

Finalmente, a partir de celulosa y hemicelulosa, principales componentes de la biomasa, se pueden obtener una gran variedad de moléculas plataforma que posteriormente pueden ser transformadas en biocombustibles u otros productos químicos mediante distintos procesos catalíticos. Por ejemplo, la transformación de la celulosa se basa principalmente en la hidrólisis ácida para la formación de glucosa, seguida de procesos catalíticos selectivos para la formación de productos químicos de valor añadido, tales como alcanos C6 y otros aditivos usados en la formulación de biocombustibles. Otra ruta catalítica atractiva implica la conversión secuencial de celulosa en hidroximetilfurfural (HMF), vía despolimerización en glucosa, isomerización a fructosa y deshidratación a HMF. El HMF es otra molécula de gran interés industrial ya que posteriormente puede ser transformada en una gran variedad de productos. Uno de ellos es el 2,5-dimetilfurano (DMF), uno de los biocombustibles líquidos más prometedores para el transporte debido a su alta densidad energética, alto punto de ebullición e insolubilidad en agua. Estos aspectos están siendo investigados por el GCC del ICB y grupos del ITQ, desarrollando catalizadores

heterogéneos multifuncionales que permiten alcanzar dichas transformaciones de manera selectiva en una sola etapa, en lo que se denomina procesos en cascada o de tipo one-pot.

La producción de fracciones de hidrocarburos en el rango de la nafta y el queroseno de aplicación como componentes de combustibles para aviones a partir de biomasa lignocelulósica y sus derivados se está investigando en el ITQ. En el proyecto VALACUOXI (CTQ2015-67592) se han desarrollado catalizadores basados en óxidos mixtos de metales de transición y el proceso catalítico para la producción de componentes de bio-jet fuel a partir de compuestos orgánicos oxigenados (C1-C4) de fracciones acuosas provenientes de tratamientos primarios de biomasa [20]. Este proceso se continúa estudiando en el proyecto CATBIOREF (PGC2018-097277-B-I00) y la optimización y producción de componentes de bio-jet fuel en un reactor prototipo ha sido recientemente financiado por la Generalitat Valenciana (AVI - GVA), para lograr la valorización de efluentes acuosos producidos en tratamientos de biomasa (pirolisis térmica, fermentación) de empresas valencianas (IMECAL y GREENE). Así mismo, recientemente se ha concedido el proyecto europeo HIGFLY: HIGee to Furanic-based jet Fuel technology, GA 101006618, 2021-2024), donde el ITQ participará en el desarrollo de catalizadores para la producción de compuestos furánicos a partir de fracciones residuales C5 provenientes de tratamientos de biomasa y la posterior conversión catalítica de estos furánicos en bio-jet fuel.

#### 4. Conclusiones

Los avances que se alcancen en los próximos años, en el desarrollo de combustibles alternativos a partir de fuentes renovables, tanto en los aspectos básicos para su producción como en el desarrollo industrial posterior, son fundamentales para conseguir los objetivos climáticos y energéticos marcados por las instituciones de todo el mundo. En este contexto, resulta especialmente relevante la investigación desarrollada por los diferentes grupos del CSIC integrados en la Plataforma Temática Interdisciplinar de Movilidad, con el objetivo de favorecer la colaboración y las sinergias entre ellos y abordar nuevos proyectos y desarrollos.

#### 5. Agradecimientos

Grupo de Investigaciones Medioambientales y Grupo de Conversión de Combustibles del Instituto de Carboquímica, Grupo de Energía y Química Sostenibles del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica y Grupo de Conversión y Almacenamiento de Energía del Instituto de Tecnología Química. Plataforma Temática Interdisciplinar Movilidad 2030 (<https://pti-mobility2030.csic.es>).

## 6. Referencias

- [1] Botero C, Restrepo L, Cardona C. A comprehensive review on the implementation of the biorefinery concept in biodiesel production plant. *Biofuel Research Journal* 217; 4: 691-703.
- [2] González Carballo JM, Pérez-Alonso FJ, Ojeda M, García-García FJ, Fierro JLG, Rojas S. Evidences of Two-Regimes in the Measurement of Ru Particle Size Effect for CO Dissociation during Fischer-Tropsch Synthesis. *ChemCatChem*. 2014; 6: p.2084–2094.
- [3] Liuzzi D, Pérez Alonso F, Fierro JLG, Rojas S, F. van Wijk, I. Roghair, M. van S. Annaland, E. Fernandez, J. Viviente, D.A.P. Tanaka, Catalytic membrane reactor for the production of biofuels, *Catal. Today*. 2016;268; p.37–45.
- [4] Liuzzi D, Peinado C, Peña MA, van Kampen J, Boon J, Rojas S. Increasing dimethyl ether production from biomass-derived syngas via sorption enhanced dimethyl ether synthesis, *Sustain. Energy Fuels*. 2020; 11: p. 5674–5681.
- [5] Peinado C, Liuzzi D, Ladera-Gallardo RM, Retuerto M, Ojeda M, Peña MA, Rojas S, Effects of support and reaction pressure for the synthesis of dimethyl ether over heteropolyacid catalysts, *Sci. Rep*. 2020; 10; p. 8551.
- [6] [http://3r2020.com/?lang=es\\_ES](http://3r2020.com/?lang=es_ES)
- [7] <https://www.residuosprofesional.com/proyecto-ceus-valorizacion-plasticos/>
- [8] Ochoa E, Torres D, Moreira R, Pinilla JL, Suelves I. Carbon nanofiber supported Mo<sub>2</sub>C catalysts for hydrodeoxygenation of guaiacol: The importance of the carburization process. *App. Catal. B: Environ.* 2018; 239: p 463-474.
- [9] Remon J, Ochoa E, Foguet C, Pinilla JL, Suelves I. Towards a sustainable bio-fuels production from lignocellulosic bio-oils: Influence of operating conditions on the hydrodeoxygenation of guaiacol over a Mo<sub>2</sub>C/CNF catalyst. *F. Proc. Tech.* 2019; 191: p.111-120.
- [10] Remón J, Casales M, Gracia, J, Callén MS, Pinilla JL, Suelves I. Sustainable production of liquid biofuels and value-added platform chemicals by hydrodeoxygenation of lignocellulosic bio-oil over a carbon–neutral Mo<sub>2</sub>C/CNF catalyst. *Chem. Eng. J.* 2021; 405: 126705-126722.
- [11] Domine ME, Chávez-Sifontes, A. Gutiérrez, K. Vilonen, T. Strengell, P. Jokela, I. Eilos. Simple process for converting lignocellulosic materials. WO 2018015610, 2018.
- [12] <https://idealfuel.eu/>
- [13] Cardoso A, Ramirez Reina T, Suelves I, Pinilla JL, Millan M, Hellgardt K. Effect of carbon-based materials and CeO<sub>2</sub> on Ni catalysts for Kraft lignin liquefaction in supercritical water. *Green Chem.* 2018; 20: p 4308-4318.
- [14] García-Martínez N, Martínez PA, Quesada-Medina J, Pérez de los Ríos A, Chica A, Beneito-Ruiz R, Carratalá-Abril J. Optimization of non-catalytic transesterification of tobacco (*Nicotiana tabacum*) seed oil using supercritical methanol to biodiesel production. *Energy Conversion and Management* 2017; 131: p. 99–108.
- [15] <https://www.aju.es/proyectos/biodiesel-avanzado/>
- [16] Echeandia S, Arias PL, Barrio VL, Pawelec B, Fierro JLG. Synergy effect in the HDO of phenol over Ni-W catalysts supported on active carbon: Effect of tungsten precursors. *Appl. Catal. B: Environ.* 2010;101;1-12.
- [17] Ochoa E, Henao W, Fuertes S, Torres D, van Haasterech T, Scott E, Bitter H, Suelves I, Pinilla JL. Synthesis and characterization of a supported Pd complex on carbon nanofibers for the selective decarbonylation of stearic acid to 1-heptadecene: the importance of subnanometric Pd dispersión. *Cat. Sci. & Tech.* 2020;10 (9): p. 2970-2985.
- [18] <https://ecocoo.eu/>
- [19] Cerda-Moreno C, Chica A, Kelle S, Rautenberg C, Brentup U. Ni-Sepiolite and Ni-Todorokite as efficient CO<sub>2</sub> methanation catalysts: Mechanistic insight by operando DRIFTS. *App. Catal. B: Environ.* 2020; 264: 118546.
- [20] Domine ME, Fernández-Arroyo A, López-Nieto JM. Proceso catalítico para la producción de hidrocarburos y compuestos aromáticos a partir de compuestos oxigenados presentes en mezclas acuosas. WO 201924412, 2019.