

INDICE

La plataforma temática interdisciplinar del CSIC para abordar el reto de la movilidad urbana: PTI Mobility 20302

Movilidad urbana y calidad del aire9

Avances tecnológicos para vehículos inteligentes: control compartido en contextos de alta complejidad y automatización del transporte en entornos segregados 15

Baterías para una movilidad sostenible: avances, retos y perspectiva.....23

Tecnologías del Hidrógeno...30

Biocombustibles38

Editoras Jefe:

Ma Ángeles Lillo Ródenas
Universidad de Alicante

Covadonga Pevida García
Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (CSIC)

Editores:

Carolina Belver Coldeira
Universidad Autónoma de Madrid

Raúl Berenguer Betrián
Universidad de Alicante

Tomás García Martínez
Instituto de Carboquímica (CSIC)

Manuel J. Pérez Mendoza
Universidad de Granada

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

Editorial

En este número 58 del Boletín del Grupo Español del Carbón se presenta una de las Plataformas Temáticas Interdisciplinarias (PTI) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), la PTI Mobility 2030, que aborda el reto de la movilidad urbana para para lograr que sea más sostenible y saludable, mejorando la calidad de vida de los ciudadanos. El CSIC lanzó en 2018 las Plataformas Temáticas Interdisciplinarias, instrumentos de colaboración público privada para dar respuesta, desde la investigación y la innovación, a los retos que demanda la sociedad. Así, dichas PTIs están basadas en el concepto de misión, y alineadas con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS). La PTI Mobility 2030 aborda tanto el desafío de alcanzar una movilidad urbana intermodal, sostenible y saludable, cómo el de desarrollar soluciones avanzadas para el suministro de energía sostenible. Me gustaría agradecer a todos los autores que han participado en el mismo, tanto en la introducción como en los cinco artículos de este volumen, que se corresponden con los cinco bloques de trabajo en los que se divide la plataforma: i) movilidad y análisis de impacto; ii) conducción autónoma y movilidad compartida; iii) baterías y materiales; iv) tecnologías del hidrógeno; y v) biocombustibles. Una mención especial merece la Coordinadora de la PTI Mobility 2030, Catalina Martínez, vocal asesora de la Vicepresidencia de Organización y Relaciones Institucionales del CSIC. Me gustaría resaltar, igualmente, la participación de los tres grupos de investigación del CSIC que son socios del Grupo Español del Carbón: el Grupo de Captura de CO₂, del Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR-CSIC) y los grupos de Investigaciones Medioambientales y de Conversión de Combustibles del Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC). Cerramos este número con una excelente noticia y un reconocimiento al Grupo Español del Carbón por su participación en el "Festival de Nanociencia y Nanotecnología

10ALAMENOS9", que ha recibido el Premio Gutenberg 2020. Este premio pone en valor y da a conocer prácticas inspiradoras en comunicación de la ciencia y la innovación. El Festival 10ALAMENOS9 se celebra en diferentes ciudades de la geografía española y también en Iberoamericana, contando con un total de cincuenta sedes. Quiero felicitar y agradecer a los socios del Grupo Español del Carbón que han colaborado en estas actividades y lo han hecho posible. Investigadores de los Institutos del CSIC: Instituto de Carboquímica (ICB), Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP) e INCAR (Instituto de Ciencia y Tecnología de Carbono) y de las Universidades de Alicante, Granada, Málaga y UNED han participado en los diferentes formatos que tiene el festival, poniendo de manifiesto los avances científicos que se están realizando en el campo de los nanomateriales del carbono en el siglo XXI. Una mención especial merece Olga Guerrero, Catedrática en Ingeniería Química de la Universidad de Málaga, responsable del festival en el GEC y coordinadora de la edición presentada en el número 56 del Boletín, disponible en (www.gecarbon.org/Boletines/Boletin/BoletinGEC_056.pdf), donde se resumen las conferencias que se impartieron en el Museo del Patrimonio Municipal de Málaga en mayo de 2019. La pandemia de la COVID ha hecho que en este 2020, el festival se haya adaptado al formato online con la actividad "Vermut de Nanociencia", una serie de conferencias online emitidas a través de youtube que se impartieron durante los meses de mayo y junio. Además, en el día de la Nanotecnología (9 de octubre) se mostró, a través de vídeos, el trabajo que realizamos en los laboratorios. Esperamos que disfrutéis de la presente edición del Boletín y os animamos a que participéis en él a través de los distintos formatos posibles.

Ma Jesús Lázaro Elorri
Presidenta del Grupo Español del Carbón

La plataforma temática interdisciplinaria del CSIC para abordar el reto de la movilidad urbana: PTI Mobility 2030

CSIC interdisciplinary thematic platform to address the challenge of urban mobility: PTI Mobility 2030

Catalina Martínez¹, Victoria Moreno², Ángela Ribeiro³

¹ Vocal Asesora, Vicepresidencia de Organización y Relaciones Institucionales, VA-VORI, CSIC, Serrano 117, Madrid, 28006

² Vicepresidenta Adjunta de Áreas Científico-Técnicas, VAACT-VICYT, CSIC, Serrano 113, Madrid, 28006

³ Vicepresidenta Adjunta de Transferencia de Conocimiento, VATC-VICYT, CSIC, Serrano 142, Madrid, 28006

* Corresponding author: catalina.martinez@csic.es (Coordinadora PTI Mobility 2030)



Abstract

Based on the concept of mission, and aligned with the Sustainable Development Objectives (SDA), the interdisciplinary thematic platforms (ITPs) have been consolidated at CSIC since their launch in 2018 into public-private collaboration instruments to respond from research and innovation to the challenges demanded by society joining forces with companies and public and private entities. This special issue of the Boletín del Grupo Español del Carbón of December 2020 is dedicated to the PTI Mobility 2030, which aims to address the challenge of mobility in cities and make it more sustainable and healthy, increasing the quality of life of citizens. In five articles, researchers from groups integrated in the PTI, from different disciplines, present some of the key challenges faced today to reduce emissions, improve air quality, manage multimodal mobility and advance clean energy generation, storage and supply solutions in the cities of the next decade; and they also describe innovative solutions developed at CSIC to address them.

Resumen

Basadas en el concepto de misión, y alineadas con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), las plataformas temáticas interdisciplinarias (PTIs) se han consolidado en el CSIC desde su lanzamiento en 2018 en instrumentos de colaboración público-privada para dar respuesta desde la investigación y la innovación a los retos que demanda la sociedad, uniendo fuerzas con empresas, y entidades públicas y privadas. Este número especial del Boletín del Grupo Español del Carbón de diciembre 2020 está dedicado a la PTI Mobility 2030, cuyo objetivo es abordar el reto de la movilidad en las ciudades para lograr que sea más sostenible y saludable, mejorando la calidad de vida de los ciudadanos. En cinco artículos, investigadores de grupos integrados en la PTI, de diversas disciplinas, presentan algunos de los grandes retos a los que nos enfrentamos hoy en día para reducir las emisiones, mejorar la calidad del aire, gestionar la movilidad multimodal y avanzar en generación, almacenamiento y suministro de energía limpia para las ciudades de la próxima década; y también describen soluciones innovadoras desarrolladas en el CSIC para afrontarlas.

1. Introducción

El Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) es el principal organismo público de investigación de nuestro país y se sitúa entre los más reconocidos de Europa. En el CSIC, más allá del mensaje habitual de que la ciencia impulsa el avance tecnológico con el consiguiente impacto en nuestra sociedad, creemos que es indispensable reaccionar a lo que la ciencia del siglo XXI nos advierte, estamos poniendo en riesgo nuestro planeta y somos tremendamente vulnerables a riesgos emergentes como ha demostrado la actual pandemia COVID-19. Entendemos además que es esencial transmitir que es precisamente en la ciencia donde se trabaja más activamente para diseñar soluciones realistas para el futuro que nos demanda la sociedad. Estas soluciones no deben limitarse a problemas específicos, sino que deben plantearse desde las bases de una sociedad en evolución bajo un cambio global y que busca un futuro mejor y más sostenible. Se trata de retos muy complejos que requieren cada vez más de la colaboración multidisciplinaria y que amplían las fronteras de nuestro conocimiento.

En este sentido, la variedad de campos del conocimiento en los que el CSIC aborda los objetivos, a través de los más 1.500 grupos de investigación que trabajan en sus 120 centros, distribuidos por todo el territorio, representa una excelente oportunidad y puede permitir, con la adecuada coordinación interna, la consecución de soluciones equilibradas en los tres pilares del desarrollo sostenible.

Este número especial del Boletín del Grupo Español del Carbón de diciembre 2020 está dedicado a la PTI Mobility 2030, cuyo objetivo es abordar el reto de la movilidad en las ciudades para lograr que sea más sostenible y saludable, mejorando la calidad de vida de los ciudadanos.

En cinco artículos, investigadores de grupos integrados en la PTI, de diferentes disciplinas, presentan algunos de los grandes retos a los que se enfrenta la sociedad para transformar la movilidad ciudadana y la logística en las ciudades, como reducir las emisiones y mejorar la calidad del aire, repensar la organización de las ciudades para dar más espacio a la movilidad activa, al transporte público, los vehículos eléctricos y a la movilidad multimodal en general, e incluso a los vehículos inteligentes, conectados y autónomos, así como

encontrar soluciones limpias para la generación, suministro y almacenamiento de energía para abastecer a la creciente flota de vehículos eléctricos, en un contexto de economía circular.

Desde disciplinas como la física, la geología, la electroquímica y la robótica hasta la demografía, pasando por la economía y la ciencia de datos, los artículos de este número especial describen soluciones innovadoras desarrolladas en el CSIC, y muestran las capacidades de sus investigadores para abordar estos retos en colaboración con empresas y entidades públicas y privadas.

2. Una apuesta institucional por la colaboración público-privada en torno a misiones

Para estimular la colaboración, tanto dentro como fuera del CSIC, y aunar fuerzas para dar solución a grandes retos, dentro del Plan Estratégico CSIC 2021, se diseñó la figura de las Plataformas Temáticas Interdisciplinarias (PTIs), que comenzó de modo piloto en abril de 2018, tras su presentación a las direcciones de los centros y a continuación a todos los investigadores del CSIC. Su objetivo es articular la investigación interdisciplinar de los grupos del CSIC, orientado a resolver retos de alto impacto que requieren nuevos avances en la investigación, con una clara definición de los recursos necesarios y del calendario de desarrollo, y que fomente la colaboración con las empresas, con otras instituciones, agentes sociales y fundaciones, y con la Administración.

Varias de las ideas incluidas en diferentes informes internacionales ([1], [2], [3]) se incorporaron de forma natural en esta iniciativa: las plataformas se posicionan como un instrumento finalista, capaz de agrupar diferentes iniciativas, en proyectos generales, para resolver un reto específico, con un claro impacto social, posibilidad de transferencia y compromiso ciudadano.

Los esfuerzos coordinados e integrados han llevado a que se hayan recibido ya más de 30 propuestas que abarcan la mayoría de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS). Estas PTI incluyen la movilización de más de 700 grupos de investigación y alrededor de 120 empresas, instituciones y diferentes agentes sociales. El objetivo es conseguir que más del 50% de las plataformas alcancen los objetivos propuestos, de manera que al final del actual Plan Estratégico CSIC 2021, haya al menos 15 plataformas consolidadas que hayan demostrado su impacto, y en las que se pueda analizar su éxito en cuanto a misión.

La continuidad de las PTIs se orienta a través de la conexión con las prioridades de la EECTI, con las líneas de actuación del nuevo Plan Estatal 2021-2027 y con varias iniciativas de la Unión Europea, como son el Plan de Reconstrucción y los Clusters temáticos definidos en el nuevo Programa Marco Horizonte Europa.

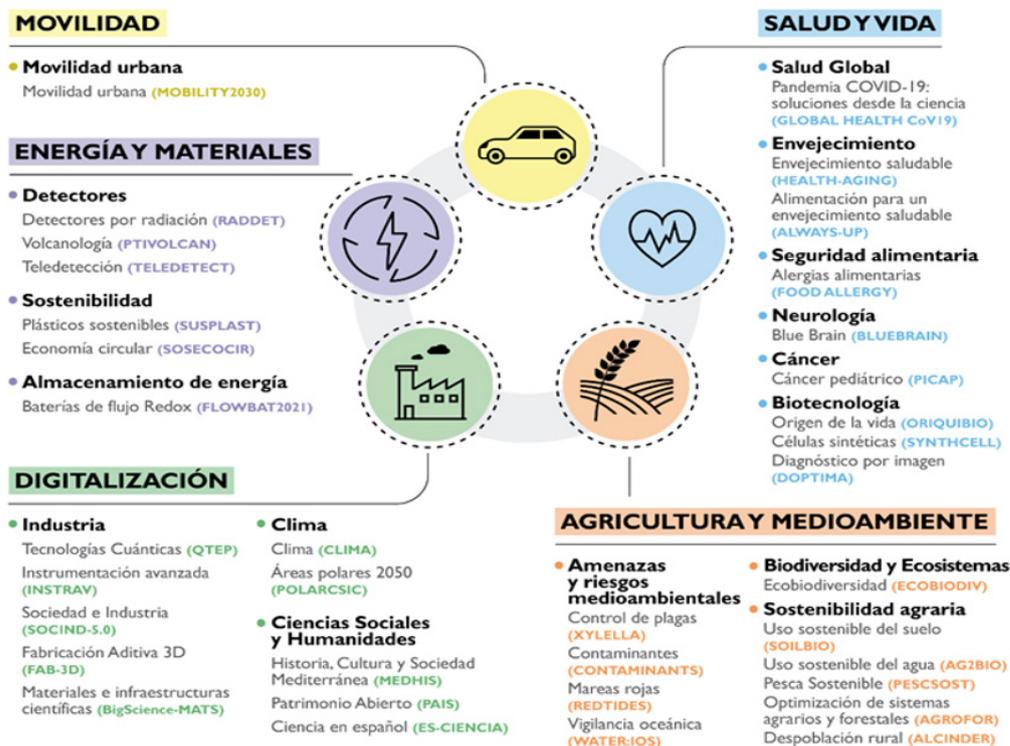


Figura 1. Las Plataformas Temáticas Interdisciplinarias del CSIC, Memoria Anual CSIC 2019 [4] /

Figure 1. CSIC Interdisciplinary Thematic Platforms, 2019 CSIC Annual Report [4]

Los objetivos de las PTIs encuentran un apoyo fundamental en el tercer objetivo del Plan Estratégico del CSIC 2018-2021, “reforzar la generación y transferencia conjunta del conocimiento”. Con

este fin, el CSIC lleva a cabo distintas actividades orientadas a impulsar la colaboración público-privada, en concordancia con los tres ejes prioritarios de la Estrategia Española de Ciencia y Tecnología y

de Innovación 2013-2020, a saber : 1) el estímulo a la Transferencia y Gestión del Conocimiento en entornos abiertos y flexibles de colaboración en I+D+i en los que la interacción, la difusión de ideas y la adopción de objetivos y modelos compartidos favorecen el desarrollo de nuevas ideas que se trasladen a aplicaciones novedosas tanto comerciales como no comerciales; 2) el apoyo al desarrollo social y económico necesario para favorecer la convergencia a partir de las capacidades del tejido productivo existentes, el potencial científico de sus agentes y el impulso a la innovación como motor del cambio y del progreso; 3) la difusión de una Cultura Científica Innovadora y Emprendedora que permee en el conjunto de la sociedad, fomente la creatividad e impulse un mayor grado de aceptación social e

institucional del emprendimiento.

La Figura 2 presenta indicadores globales de transferencia de conocimiento del CSIC en 2019, donde hay que destacar que, desde hace años, es la primera entidad española solicitante de patentes europeas en la European Patent Office (EPO), por delante de empresas como Repsol o Telefónica. Esta condición se ha mantenido en 2019, año en el que se han solicitado 96 patentes prioritarias¹. Asimismo, en 2019 se firmaron 1475 nuevos contratos y convenios por un importe aproximado de 29 millones de euros en el CSIC, con una gran variedad de empresas y entidades nacionales e internacionales.

La Figura 3 muestra la distribución por área científica de la financiación recibida en el CSIC por convenios y contratos vigentes en 2019.

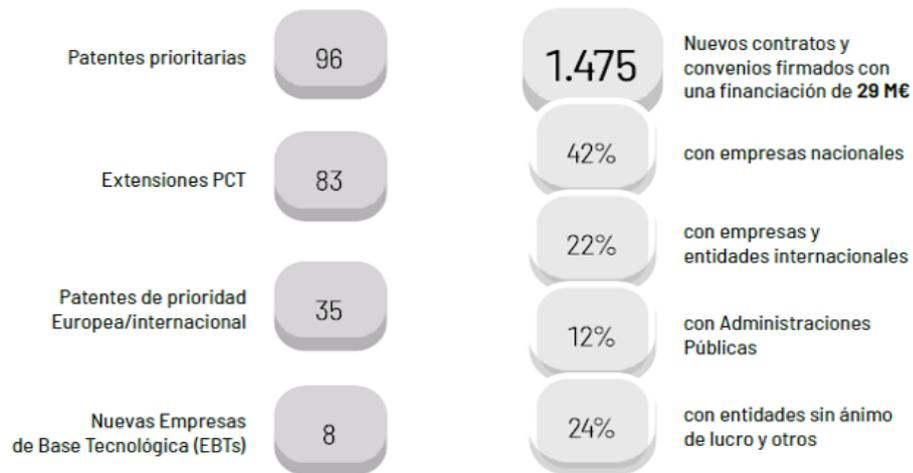


Figura 2. Indicadores de transferencia de conocimiento 2019 en el CSIC, Memoria Anual CSIC 2019 [4]

Figure 2. CSIC 2019 knowledge transfer indicators, 2019 CSIC Annual Report [4]

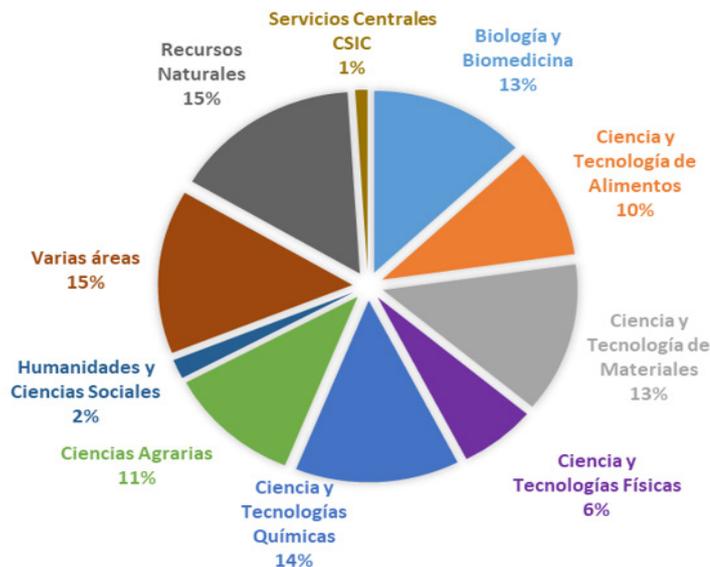


Figura 3. Financiación contratos y convenios vigentes en 2019 por área científica, Memoria Anual CSIC 2019 [4]

Figure 3. Funding from contracts and agreements in force in 2019 by scientific area, 2019 CSIC Annual Report [4]

¹ En 2019 se han protegido un total de 148 activos (patentes, variedades vegetales, software, modelos de utilidad, marcas, material biológico y secreto industrial), de los que 96 son patentes prioritarias (61 en España y 35 internacionales). Se han gestionado un total de 83 PCT, por lo que se han tramitado 119 patentes internacionales. Además, de las 126 patentes solicitadas en 2018, 83 han pasado a PCT en 2019, lo que supone aproximadamente el 43% de las patentes solicitadas el año anterior. Un análisis más detallado en la dimensión internacional, muestra que en 2019 las extensiones a fase se realizaron para Europa y 16 países más que incluían: Canadá, México, Chile, Nueva Zelanda, Australia, Corea, Israel, Brasil, Euroasiática, Argelia, Ucrania, Marruecos, India, China, Japón.

3. La PTI Mobility 2030 del CSIC

Conseguir que la movilidad urbana sea sostenible, eficiente, saludable, y al alcance de todos los ciudadanos, es sin duda una misión, un reto específico, con un claro impacto social, posibilidad de transferencia y compromiso ciudadano, al que se puede dar solución desde la colaboración entre diferentes disciplinas y entidades. Se prevé que para 2030, el 80% de los ciudadanos europeos vivan en ciudades, pero ¿qué tipo de ciudades queremos para la próxima década? Las emisiones de vehículos privados y el transporte de mercancías de la última milla son hoy en día una de las causas más importantes de contaminación atmosférica en las ciudades. La adopción masiva de nuevos servicios de movilidad apunta a un cambio generacional en la forma en que los ciudadanos y las empresas ven el transporte

urbano. Cuatro tendencias tecnológicas apuntalan este cambio: la conectividad en el automóvil, la electrificación y el hidrógeno, el uso compartido y las soluciones basadas en la conducción autónoma. Se está avanzando hacia la movilidad multimodal y las energías limpias, pero es urgente tomar medidas, repensar las ciudades, nuestra movilidad y en definitiva, nuestra forma de vida. No es casualidad que uno de los tres ejemplos de retos para el futuro propuestos por Mariana Mazzucato en su informe sobre Misiones para la Comisión Europea en 2018 [3] sea conseguir que cien ciudades europeas fueran carbono-neutrales para 2030². La Figura 4 reproduce el ejemplo incluido en el informe [3], donde es evidente la necesidad de un enfoque interdisciplinar y colaborativo.

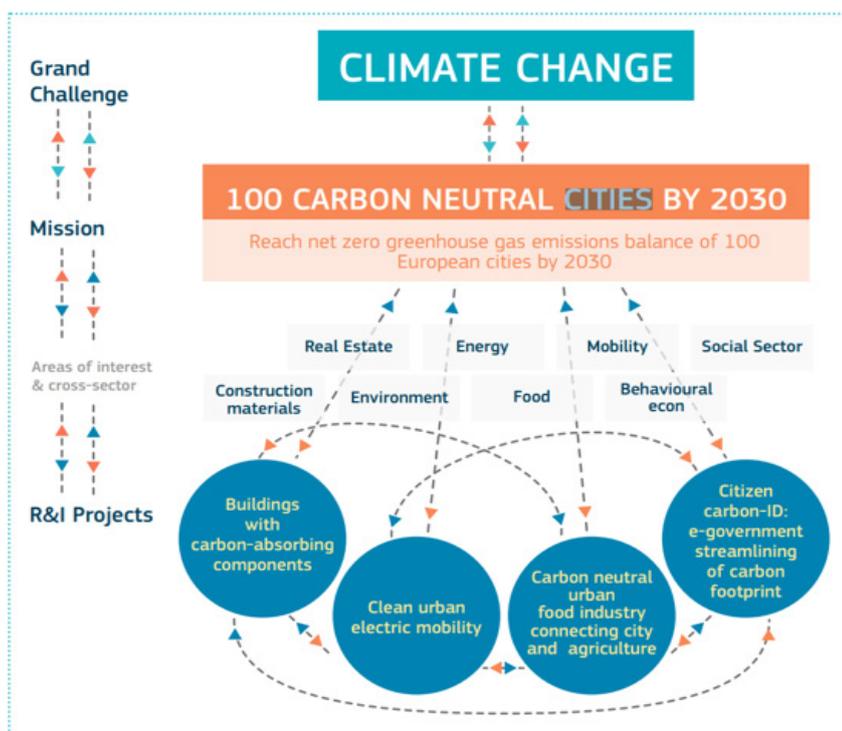


Figura 4. Ejemplo de misiones para el futuro. 100 ciudades carbono-neutrales para 2030. Diagrama disponible en [3] p.22

Figure 4. Example of missions for the future. 100 carbon neutral cities by 2030. Diagram available in [3] p.22

Con este objetivo nace la PTI Mobility 2030 en el CSIC: colaborar con entidades públicas y privadas en la implementación de soluciones innovadoras que aborden la planificación del transporte multimodal, las necesidades energéticas de las ciudades, y el impacto ambiental y socioeconómico de la movilidad en las ciudades de la próxima década. La Figura 5 muestra la página web de la PTI, disponible en inglés y español desde junio 2020.

Tanto la investigación de los grupos de la PTI Mobility 2030, como sus colaboraciones con empresas y entidades públicas y privadas, giran en torno a dos desafíos fundamentales. Por un lado, el desafío de alcanzar una **movilidad urbana intermodal, sostenible y saludable**, basada en el desarrollo

de soluciones globales para la gestión integrada del transporte en las ciudades, utilizando elementos de ciencia de datos e inteligencia artificial a partir de estimaciones de la demanda de transporte obtenidas con grandes cantidades de datos procedentes de las tecnologías de la información y las comunicaciones, de encuestas sobre la adopción y aceptación de nuevas tecnologías y de proyecciones de la evolución demográfica, donde también se integre la repercusión de nuevas formas de movilidad en los indicadores ambientales, de emisiones y de salud. Por otro lado, el desafío de desarrollar **soluciones avanzadas para el suministro de energía sostenible**. Soluciones basadas en la investigación para atender las diferentes necesidades de los

² Los otros dos ejemplos son: 1) océanos limpios (reducir el 90% los plásticos que entran en el medio ambiente marino y recoger más de la mitad de los plásticos presentes en nuestros océanos, mares y zonas costeras para 2025); y 2) mejorar la salud y el bienestar de los ciudadanos (reducir en un 50% la progresión de la demencia en pacientes afectados).

agentes que se enfrentan a la transición energética para toda la gama de soluciones de movilidad en términos de tamaño y kilometraje de los vehículos, incluidas las baterías, las tecnologías del hidrógeno y los biocombustibles. Concretamente, las baterías y la aplicación de la carga eficiente de los vehículos

eléctricos. Las tecnologías del hidrógeno, incluida la producción de hidrógeno, el almacenamiento, la distribución y el despliegue de vehículos de hidrógeno (pilas de combustible). Producción y utilización de biocombustibles³.

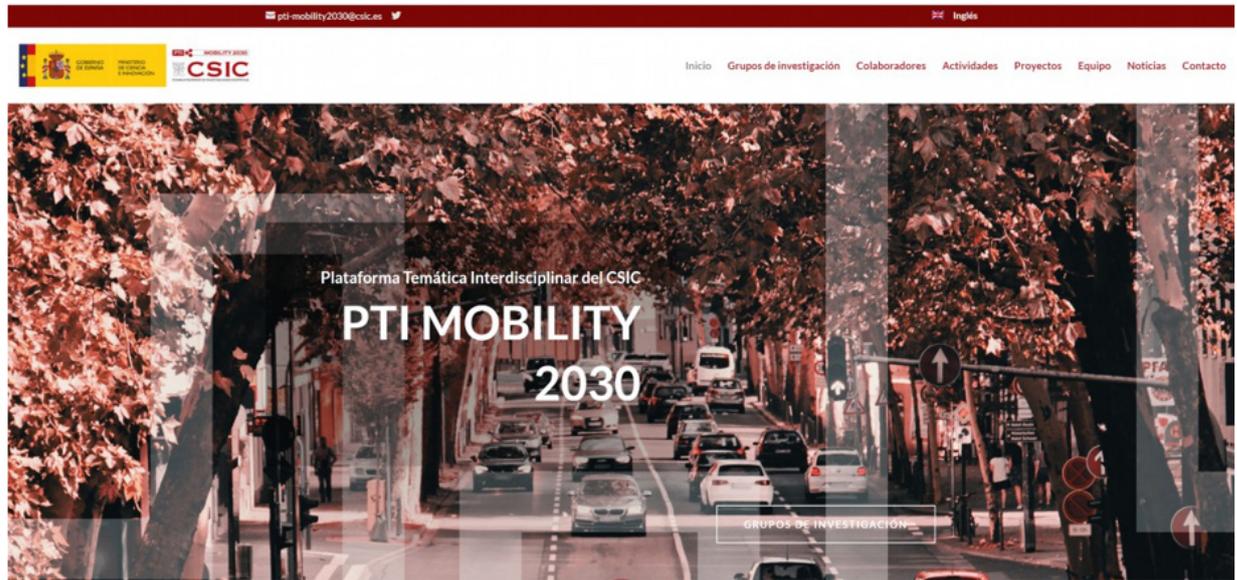


Figura 5. Página web de la PTI Mobility 2030 [5], <https://pti-mobility2030.csic.es/?lang=es>
 Figure 5. Website of the PTI Mobility 2030 [5], <https://pti-mobility2030.csic.es>

Tomando estos desafíos como punto de partida, la PTI se estructura en cinco bloques interrelacionados, dentro de los cuales se organizan los grupos de investigación del CSIC que la integran (Figura 6). Estos cinco bloques son: i) movilidad y análisis de impacto; ii) conducción autónoma y movilidad compartida; iii) baterías y materiales; iv) tecnologías

del hidrógeno; y v) biocombustibles³. Los últimos meses de 2019 y los primeros de 2020 han marcado la consolidación de la PTI Mobility 2030, desde la visibilidad conseguida durante la COP25 en Madrid en diciembre 2019⁴, pasando por presentación oficial a empresas y entidades el 28 de febrero en Zaragoza, en un evento



Figura 6. Grupos de investigación del CSIC integrados en la PTI Mobility 2030 en octubre 2020, organizados por bloques [5]
 Figure 6. CSIC research groups integrated into the PTI Mobility 2030 as of October 2020, organised by blocks [5]

³ La configuración de las PTIs en el CSIC está en continua evolución y evaluación, para conseguir que sean estructuras eficientes y consigan los objetivos por los que se crearon. En octubre 2020 se ha unido un nuevo grupo a la PTI, Sistemas Constructivos y Habitabilidad en la Edificación (giSCHE), del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja del CSIC (IETCC), todavía en proceso de integración en el momento de escribir este artículo.

organizado en colaboración con la Delegación del CSIC en Aragón⁵, hasta la firma de acuerdos marco contractuales con varias entidades entre junio y octubre 2020⁶ y la participación de investigadores de la PTI en diversos eventos para presentar resultados de su investigación y en los que además se hacía referencia a las capacidades globales de la PTI y su relación con otros grupos⁷.

Queda todavía mucho por hacer, y aunque muchos de los planes de difusión y colaboración inicialmente concebidos para 2020 se han visto interrumpidos por el confinamiento derivado de la pandemia covid19, estas circunstancias también han permitido ver las ciudades de otra manera, y pensar que la movilidad sostenible y saludable en las ciudades no tiene por qué esperar a la próxima década. Podemos ir tan rápido como queramos, si aunamos fuerzas y hay verdaderamente una voluntad de cambio por parte de todos los actores implicados.

4. Una presentación de la PTI Mobility 2030 en cinco artículos

Para concluir esta introducción al número especial del Boletín del Grupo Especial del Carbón, no queda más que presentar los cinco artículos que siguen. Cada uno dedicado a uno de los cinco bloques en los que se organiza la PTI Mobility 2030.

En el primero, titulado **Movilidad urbana y calidad del aire** y escrito por Xavier Querol, Jose J. Ramasco, Mar Viana y Teresa Moreno, se incide en la necesidad de reducir el número de vehículos urbanos circulantes para mejorar la calidad del aire, pues el tráfico es responsable del 60-70% de la exposición humana al NO₂ y del 25-35% al PM_{2.5} en entornos urbanos. La caracterización de la movilidad en ciudades es fundamental para ello, siendo necesario unir información sobre demografía, localización de servicios, economía espacial, una buena dosis de geografía y aspectos de física, matemáticas ingeniería y, en general, ciencia de datos para poder monitorizar la movilidad. Para ello, recuerdan los autores que es importante conseguir una mayor colaboración entre ciudades, administraciones y ciudadanía, así como integrar las necesidades y desafíos de calidad del aire con los de la mitigación y adaptación al cambio climático. Los enfoques integrados constituirán la hoja de ruta que conducirá a una mejor calidad de vida en

las ciudades. Los grupos de investigación del CSIC integrados en la PTI trabajan en este sentido.

En el segundo, titulado **Avances tecnológicos para vehículos inteligentes: control compartido en contextos de alta complejidad y automatización del transporte en entornos segregados**, y escrito por Jorge Villagra, Joan Vallvé, Juan Medina-Lee, Joan Solà, Antonio Artuñedo y Juan Andrade-Cetto, los autores, conscientes de las barreras tecnológicas que aún tiene que vencer la conducción autónoma para ser una realidad en las ciudades, avanzan escenarios de implantación gradual, priorizando su aparición en entornos operacionales de complejidad acotada, o que se requiera eventualmente la intervención humana, en un paradigma de responsabilidad compartida entre la máquina y el conductor. Y con tal fin presentan las contribuciones que los grupos del CSIC integrados en la PTI están haciendo actualmente en esos dos campos, de forma complementaria.

El tercero se titula **Baterías para una movilidad sostenible: avances, retos y perspectiva**, por Javier Carretero-González, Cinthia Alegre, María Jesús Lázaro, Alodia Orera, Olga Rodríguez, Lorena Alcaraz y Miguel Ángel López-Manchado. En él se defiende de forma muy convincente que la aplicación de baterías acopladas a sistemas de conversión de energía renovable en las ciudades ayudará en gran medida a superar algunos de los retos tecnológicos para la electrificación de la red y el transporte. Estos nuevos tipos de baterías sostenibles solucionarán los problemas asociados a la difícil accesibilidad a puntos de carga, y su coste, mejorando capacidades técnicas y haciendo que el sistema energético a nivel global sea más sostenible. Asimismo, el artículo destaca las estrategias actuales de reciclado de baterías que se aplican hacia un futuro con cero emisiones de carbono y basado en el concepto de economía circular. En el artículo se hace referencia a los avances que los grupos del CSIC integrados en la PTI están desarrollando en el área de baterías sostenibles y reciclado de baterías.

El cuarto, titulado **Tecnologías del hidrógeno**, está escrito por Antonio Chica, Asunción Fernández, José Ramón Fernández, Gemma Grasa, Miguel Ángel Laguna-Bercero, María Jesús Lázaro, Isabel Martínez, Miguel Antonio Peña, José Luis Pinilla, David Sebastián, José Manuel Serra,

⁴ <https://www.youtube.com/watch?v=vPeDPLwFrG4&feature=youtu.be>

⁵ <https://youtu.be/9fii0vcmxwA>

⁶ Entre junio y octubre 2020, se firmaron varios acuerdos marco contractuales con diferentes entidades para fomentar el desarrollo de proyectos conjuntos en el área de la movilidad en las ciudades en el marco de la PTI Mobility 2030. Entre ellos destaca el firmado con la Fundación Ibercaja, dentro de su iniciativa Mobility City (<https://www.fundacionibercaja.es/galeria-salaprensa/4257>). En octubre 2020 también se consolidó la relación entre la PTI Mobility 2030 y la Asociación Española de Hidrógeno (AeH2) al incorporarse el CSIC como socio institucional. Los investigadores en tecnologías del hidrógeno de la PTI participan muy activamente en la AeH2 y en la Fundación del Hidrógeno de Aragón, de la que el CSIC es patrono.

⁷ i) <https://www.mobilitycity.es/noticia/el-investigador-del-csic--jose-ramasco-ha-inaugurado-el-ciclo--movilidad-urbana-y-covid---de-fundacion-ibercaja/>

ii) <https://www.fundacionibercaja.es/videoconferencia-movilidad-urbana-y-calidad-del-aire-2020>

iii) <https://www.fundacionibercaja.es/videoconferencia-fusion-sensorial-para-la-conduccion-autonoma-de-vehiculos-pesados>

iv) <https://www.fundacionibercaja.es/videoconferencia-hidrogeno-un-combustible-que-promete>

María Serra, Isabel Suelves y Luis Valiño. El artículo comienza recordando que el interés por las Tecnologías del Hidrógeno ha crecido en los últimos años, principalmente porque una economía basada en el hidrógeno puede dar respuesta a los grandes desafíos de la economía global del futuro: seguridad energética y cambio climático. Prueba de ello es la Estrategia Europea del Hidrógeno que establece al hidrógeno como un elemento esencial en la descarbonización total del actual sistema energético para alcanzar el compromiso de la UE con la neutralidad de carbono en 2050. El artículo describe algunos de los proyectos de los grupos de investigación del CSIC que forman parte del bloque de tecnologías del hidrógeno, dentro de la PTI Mobility 2030 del CSIC, en áreas tan diversas como la generación, el almacenamiento, la distribución y los usos del hidrógeno.

El quinto y último artículo se titula **Biocombustibles** y está escrito por José Miguel Campos, Antonio Chica, Marcelo E. Domínguez, Tomás García, Bárbara Pawelec, José Luis Pinilla, Sergio Rojas e Isabel Suelves. Partiendo de la premisa de que 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 a dicho sector, profundiza en el uso de la biomasa, y en particular la biomasa lignocelulósica, como 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. El artículo resume las líneas y proyectos de investigación más relevantes en el campo de la producción de biocombustibles, que están desarrollando los grupos de investigación del CSIC que forman parte de la PTI Mobility 2030.

5. Agradecimientos

Esta plataforma temática interdisciplinar no hubiera sido posible sin el apoyo prestado por Jesús Marco de Lucas, Vicepresidente de Investigación Científica y Técnica del CSIC. Gracias también a la ayuda financiera del proyecto 201890E121 (Preparación, lanzamiento y seguimiento de las Plataformas Temáticas Interdisciplinarias PTI), a la delegación del CSIC en Aragón y al proyecto Mobility City de la Fundación Ibercaja por la colaboración en la difusión de la PTI. Un agradecimiento especial a Lorenzo Ramos y Sonia Rodríguez, de la Vicepresidencia Adjunta de Áreas Científicas del CSIC, y a Carlos Prieto, coordinador de área científica Materia en el CSIC.

La PTI Mobility 2030 está formada por los siguientes grupos de investigación, distribuidos en los cinco bloques de la PTI (<https://pti-mobility2030.csic.es/research-groups/>): IFISC, Egar-IDAEA, Dinámicas demográficas-IEGD, Investigación e innovación-IPP, GiSCHE-IETCC, IIIA, Mobile robotics-IRI, Autopia-CAR, Nanomagnetismo-ICMM, Compuestos

poliméricos-ICTP, TecnoEco-CENIM, Fuels Conversion-ICB; Environmental Research-ICB; CO2 Capture-INCAR; ITQ; ProCaCEF-INMA; Materiales nanoestructurados-ICMS; Pilas de combustible-LIFTEC; Conversión y almacenamiento de energía-ICP; Control automático-IRI. <https://pti-mobility2030.csic.es/team/>

6. Referencias

- [1] European Commission (2017), *LAB – FAB – APP Investing in the European future we want*. Report of the independent High Level Group on maximising the impact of EU Research & Innovation Programmes, Directorate General Research and Innovation, European Commission, Brussels, https://ec.europa.eu/research/evaluations/pdf/archive/other_reports_studies_and_documents/hlg_2017_report.pdf
- [2] European Commission (2018), *Transitions on the Horizon, Perspectives for the European Union's future research and innovation policies*, Final report from project BOHEMIA. Beyond the horizon: foresight in support of the EU's future research and innovation policy, Directorate General Research and Innovation, European Commission, Brussels, https://ec.europa.eu/info/publications/transitions-horizon-perspectives-european-unions-future-research-and-innovation-policies_en
- [3] Mazzucato, M. (2018), *Mission-Oriented Research & Innovation in the European Union. A problem-solving approach to fuel innovation-led growth*, Directorate General Research and Innovation, European Commission, Brussels, https://ec.europa.eu/info/sites/info/files/mazzucato_report_2018.pdf
- [4] CSIC (2020), *Memoria Anual 2019*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, <https://www.csic.es/es/el-csic/informacion-corporativa/memorias-anales>
- [5] Página web de la PTI Mobility 2030 en español <https://pti-mobility2030.csic.es> y en inglés <https://pti-mobility2030.csic.es/?lang=es>

Movilidad urbana y calidad del aire

Urban mobility and air quality

Xavier Querol¹, José Javier Ramasco², Mar Viana¹, Teresa Moreno^{1*}

¹ Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, IDAEA, CSIC, c/Jordi Girona 18-24, 08034 Barcelona

² Instituto de Física Interdisciplinar y Sistemas Complejos, IFISC, CSIC-UIB, Campus UIB, 07122 Palma

* Corresponding author: teresa.moreno@idaea.csic.es



Abstract

Air quality is a serious public health issue and therefore action must be taken. In the 28 European countries overall there are around 374,000 premature deaths annually attributable to the chronic and acute health effects of PM_{2.5}, 68,000 to NO₂ and 14,000 to O₃. Traffic is responsible for 60-70% of human exposure to NO₂ and 25-35% to PM_{2.5} in urban environments, so it is obvious that to improve air quality and lessen the health impact the number of circulating urban vehicles needs to be reduced. The characterisation of mobility in cities is fundamental for this, allowing us to bring together information on demography, location of services, spatial economy, geography, aspects of physics, mathematics, engineering and, in general, data science. The COVID-19 pandemic has revealed not only how healthier a city can be with less traffic contamination, but has also underlined the great value of data generated by personal electronic devices for the public management of an emergency and for future urban planning. Air quality improvement plans in cities not only seek to reduce annual premature deaths, but also to improve the quality of life with healthier and more pleasant cities to live in. It is important to achieve greater collaboration between cities, administrations and citizens, as well as to integrate the needs and challenges of air quality with those of mitigation and adaptation to climate change. Integrated approaches will constitute the roadmap that will lead to a better quality of life in cities.

Resumen

La calidad del aire es un tema de salud pública y por tanto se debe actuar en consecuencia. En la Europa de los 28 se producen 374000 muertes prematuras anuales atribuibles a PM_{2.5}, 68000 al NO₂ y 14000 al O₃. El tráfico es responsable del 60-70% de la exposición humana al NO₂ y del 25-35% al PM_{2.5} en entornos urbanos, es evidente por tanto que para mejorar la calidad del aire se ha de reducir el número de vehículos urbanos circulantes. La caracterización de la movilidad en ciudades es fundamental para ello, siendo necesario unir información sobre demografía, localización de servicios, economía espacial, una buena dosis de geografía y aspectos de física, matemáticas ingeniería y, en general, ciencia de datos para poder monitorizar la movilidad. La pandemia de COVID-19 ha puesto de manifiesto no solo como puede ser una ciudad más saludable, pero también la gran utilidad de los datos generados por dispositivos electrónicos personales para la

gestión pública de una emergencia y para la futura planificación urbana. Los planes de mejora de calidad del aire en las ciudades no solo persiguen reducir las muertes prematuras anuales, sino la mejora de la calidad de vida con ciudades más saludables y agradables de habitar. Es importante conseguir una mayor colaboración entre ciudades, administraciones y ciudadanía, así como integrar las necesidades y desafíos de calidad del aire con los de la mitigación y adaptación al cambio climático. Los enfoques integrados constituirán la hoja de ruta que conducirá a una mejor calidad de vida en las ciudades.

1. Los contaminantes críticos y el estado actual de la calidad del aire

Llamamos contaminantes críticos a aquellos que actualmente superan los umbrales legales de protección de la salud humana o los valores guía de la Organización Mundial de la Salud (OMS). La OMS [1] nos indica que el contaminante con mayor impacto sobre la salud es el PM₁₀ y PM_{2.5} (partículas en suspensión inferiores a 10 y 2,5 micras respectivamente), y por lo tanto estos son los más evaluados en todo el mundo en cuanto a impacto sobre la salud¹. En las regiones en vías de desarrollo además del PM, los metales, los contaminantes orgánicos persistentes, el dióxido de azufre (SO₂) y otros contaminantes como el benceno (C₆H₆), el dióxido de nitrógeno (NO₂) o el monóxido de carbono (CO) pueden presentar superaciones de los umbrales de protección. En las regiones desarrolladas, el NO₂, ozono troposférico (O₃) suelen ser los contaminantes críticos [2]. En ciudades de Europa se suele cumplir los niveles límite de PM_{2.5} de la legislación, sin embargo, más del 80% de la población urbana europea respira aire que supera el valor guía de protección a la salud humana de la OMS [2] (Figura 1). En el caso del NO₂ y O₃, muchas ciudades y regiones de Europa, incluidas las españolas, superan los valores límite y objetivo de la legislación. En la Europa de los 28, AEMA [2] informa que se producen 374000 muertes prematuras anuales atribuibles a PM_{2.5}, 68000 al NO₂ y 14000 al O₃. Por tanto, es evidente que son necesarias medidas para seguir reduciendo la contaminación del aire.

Hay un consenso generalizado en asumir que entre el 60 y 70% de la exposición humana al NO₂ en entornos urbanos se atribuyen a las emisiones del tráfico rodado, y de éstas el 90% a los motores diésel. Las emisiones de CO₂ (gas de efecto invernadero,

¹ PM es la abreviatura de particulate matter en inglés, material particulado en español.

que no contaminante urbano), de los motores diésel pueden ser un 20-30% inferiores a los de gasolina equivalentes, pero en cuestión de NOx, los EURO4 y EURO5 (vehículos de 2006 a 2015) en condiciones reales de circulación las emisiones de NOx pueden ser el 1200% superiores a los equivalentes gasolina [3]. En lo referente a PM2.5, Amato et al. [4] mostraron que la contribución del tráfico rodado a la media anual en ciudades del sur de Europa es del 25-35%. Aquí es necesario tener en cuenta otros

focos, como la industria, la agricultura/ganadería, emisiones domésticas, y puertos, entre otras; pero aun así la contribución mayor es la del tráfico rodado (tanto de tubos de escape como de desgaste de frenos, ruedas, pavimento y resuspensión de polvo de rodadura). Finalmente, el O₃ es un contaminante secundario, generado en la atmósfera a partir de NOx y de compuestos orgánicos volátiles (COVs), los dos con gran contribución del tráfico en zonas urbanas.

Pollutant	EU reference value (*)	Urban population exposure (%)	WHO AQG (*)	Exposure estimate (%)
PM ₁₀	Day (50)	13-19	Year (20)	42-52
PM _{2.5}	Year (25)	6-8	Year (10)	74-81
O ₃	8-hour (120)	12-29	8-hour (100)	95-98
NO ₂	Year (40)	7-8	Year (40)	7-8
BaP	Year (1)	17-20	Year (0.12) RL	83-90
SO ₂	Day (125)	< 1	Day (20)	21-31

Key	< 5 %	5-50 %	50-75 %	> 75 %

Figura 1. Porcentaje de población urbana en los EU-28 expuesta a concentraciones de contaminantes atmosféricos superiores a las concentraciones de referencia de la EU o la OMS (mínimo y máximo observados entre 2015 y 2017). Tomado de AEMA 2019 [2].

Figure 1. Percentage of the urban population in the EU-28 exposed to air pollutant concentrations above certain EU and WHO reference concentrations (minimum and maximum observed between 2015 and 2017). From AEMA 2019 [2].

2. Vehículos, contaminación y COVID19

En base a lo expuesto, es evidente que para mejorar la calidad del aire se ha de reducir el número de vehículos urbanos circulantes. El coche es uno de los mejores inventos del hombre pues nos permite, no solamente ahorrar tiempo, sino otras cosas tan importantes como, por ejemplo, en un fin de semana, visitar a nuestros amigos y familiares en zonas sin buen transporte público. Sin embargo, en entornos urbanos, su uso debe ser racional, especialmente en zonas con alta carga de contaminantes críticos.

El problema de calidad del aire urbano se produce de manera asociada a una alta densidad de población, la cual tiene ventajas de eficiencia energética, pero puede generar problemas de calidad del aire, ruido y reducción del espacio verde urbano, si no se toman medidas de restricción del uso de vehículos privados o de distribución urbana de mercancías. Las sociedades más avanzadas cultural y económicamente transforman las ciudades congestionadas por el tráfico en otras con una mayor calidad de vida; y para ello la reducción del número de vehículos circulantes está siendo una de las principales claves. Es también muy importante ver cómo éstas han resuelto o eliminado los posibles efectos sociales colaterales negativos.

Como hemos expuesto anteriormente, los vehículos emiten contaminantes gaseosos y partículas procedentes de la combustión en el motor. Estos se han venido reduciendo mucho (menos en algunos gases y bastante en las partículas) gracias a la legislación europea de emisiones. Pero además de estas emisiones, el desgaste de frenos (disco y pastilla), ruedas, superficie de rodadura, y las emisiones del asfalto son fuentes de contaminación atmosférica relevantes en entornos urbanos.

El confinamiento de la crisis COVID-19 nos ha

hecho meditar más de lo que solemos hacer, nos ha causado más ganas de pasear por nuestras calles, y nos ha hecho ver que el teletrabajo es posible y cómodo en muchos casos. Además, al salir a pasear hemos visto que nuestras ciudades sin tantos coches tienen menos ruido y contaminación; la calidad de vida en las ciudades con menos coches incrementa y favorece ir al trabajo andando o en bicicleta; y que la naturaleza parece infiltrarse más en la ciudad.

Obviamente la bajada de la circulación de vehículos en día laboral en un 80% durante el confinamiento total (30/03/2020 a 13/04/2020) hizo que la contaminación de NO₂ se redujera en 55-60% durante el mismo periodo de años anteriores en la mayor parte de las ciudades españolas. No obstante, en la flota de vehículos circulantes durante el confinamiento la proporción de furgonetas y camionetas de reparto (casi todos, diésel de bastante antigüedad, y por tanto muy contaminantes) incrementó mucho; de otro modo aún se hubieran reducido más los niveles de este contaminante. Los niveles de PM2.5 se redujeron mucho menos (desde incrementos a una reducción máxima del 35%). Como sabíamos también, para mejorar en este contaminante hay otras fuentes (citadas anteriormente) además de la del tráfico rodado sobre las que debemos actuar.

Así pues, el efecto del confinamiento durante la COVID-19 sobre algunos parámetros ambientales nos ha permitido entender mejor el efecto del tráfico rodado sobre los mismos, pero también hemos visto (en el confinamiento parcial) como puede ser una ciudad más saludable donde nos atraen más los modos de transporte activos (andar y bicicleta), que a su vez mejoran nuestra salud y la de la ciudad. Además, hemos visto que una elevada proporción de trabajos pueden hacerse remotamente sin desplazarnos, y que ello, y una flexibilización del horario de la jornada reduce las aglomeraciones en

el transporte público e incrementa su capacidad. No olvidemos además la electrificación del parque, muy necesaria y necesariamente simultánea a la transformación urbana. Sin embargo, no debemos pensar que la electrificación de la flota resolverá el problema. Es una pieza clave en políticas climáticas y de calidad del aire, pero esta está siendo muy lenta en nuestro país, y requiere además de una transición rápida a renovables para que sea efectiva ambientalmente. Además, la política de subvenciones debería focalizarse en vehículos con muchos kilómetros de circulación urbana (mercancías, taxis, etc.). El cambio de modalidad del vehículo privado a los transportes públicos y activos es más rápido y obtiene resultados en plazos de 4-5 años, que es la mira que debe tener un plan de calidad del aire.

3. Movilidad urbana y estructura de las ciudades

La caracterización de la movilidad en ciudades es fundamental para entender cómo se organizan en el espacio y es esencial para la investigación y la práctica de ingeniería civil, arquitectura y urbanismo. Hay que tener en cuenta que dicha movilidad es un producto de las infraestructuras, pero también de la distribución de la población, de sus necesidades, la distribución de los servicios, el uso del suelo, y, es generada de forma auto-organizada por la propia población. Explicar los patrones de movilidad supone un importante desafío para un vasto espectro de disciplinas, dando a lo que se ha dado en llamar la nueva "Ciencia de las ciudades" [5]. Para llegar a este objetivo es necesario contar con información sobre demografía, localización de los servicios, economía espacial, una buena dosis de geografía y aspectos de física, matemáticas ingeniería y, en general, ciencia de datos para poder monitorizar la movilidad. Tradicionalmente, la información que se obtiene sobre la movilidad de la población se obtiene mediante encuestas, se pregunta a las personas sobre sus viajes en un día "normal" y se asocian a sus datos sociodemográficos. Todo ello conlleva un proceso lento y costoso. Sin

embargo, la última década ha visto la proliferación de fuentes de información que se pueden tildar de no convencionales. Los dispositivos electrónicos que muchos de nosotros llevamos encima generan grandes cantidades de información geolocalizada en tiempo real según nos movemos por la ciudad. Dicha información genera una imagen de la movilidad urbana sin precedentes en cuanto a la resolución temporal y espacial. La colección pública de esta información ha resultado a veces polémica, como sucedió en otoño de 2020 con el censo de 2021 en el que la movilidad se ha obtenido de datos de telefonía móvil. Sin embargo, la pandemia de COVID-19 ha puesto de manifiesto la gran utilidad de estos datos para la gestión pública de una emergencia y ha mostrado hasta que punto pueden ser cruciales para la futura planificación urbana. Tanto es así que el futuro pasa por juntar los datos con modelos computacionales que permitan comprobar *in silico* el impacto de las medidas antes de su implementación y mejorar de esa forma la eficiencia de la gestión de la política pública.

Antes de llegar a modelos complicados e implementaciones guiadas por datos, la caracterización directa de la movilidad permite estudiar y comprender mejor cómo se relaciona la configuración de las ciudades, la contaminación y la calidad de vida. Esta es una cuestión que ha estado en la mesa en el urbanismo por décadas y sobre la cuál los nuevos datos pueden ofrecer algo luz. Esto es precisamente lo que hemos llevado a cabo en un artículo publicado en 2019 [7]. Los datos de movilidad en este caso se han obtenido de la aplicación "Location History" de Google y están formados por flujos de viajes entre zonas de un poco más de un kilómetro cuadrado en distintos lugares del planeta. El poder considerar distintas ciudades del mundo es importante porque nos permite realizar un análisis comparativo de sus indicadores de movilidad, transporte, calidad del aire y salud. Lo primero que se observa como se puede ver en la Figura 2 es que hay dos modelos de ciudades: aquellas cuya movilidad gravita en torno a un área central bien

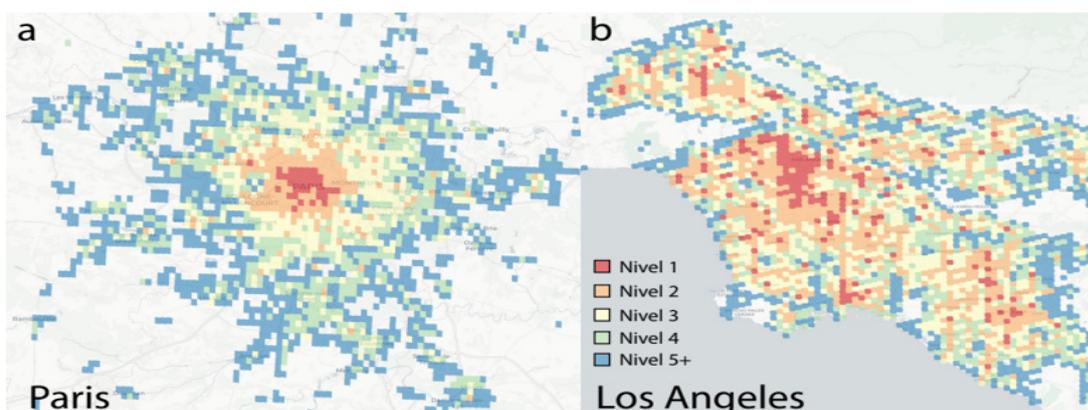


Figura 2. Clasificación de las zonas de las ciudades por movilidad: la escala va de rojo, más intensidad, a azul, menos. Las dos ciudades (París a la izquierda y Los Ángeles, a la derecha) son representativas de una ciudad compacta y otra extendida. La figura se ha recuperado de la Ref. [6].

Figure 2. Classification by mobility intensity of the different areas of a city: from red (most intense) to blue (weakest). The two cities (Paris, on the left, and Los Angeles, on the right) are representative of the two extremes: a compact and an extended urban area. The figure is recovered from [6].

definida y aquellas que están más extendidas en el espacio con muchos pequeños centros. Esta es una cuestión que se conoce bien en términos espaciales, pero no se entendía los efectos que tiene sobre la movilidad: en realidad se genera una jerarquía entre los centros de movilidad que es mucho más marcada en las ciudades compactas que en las extendidas. Esa jerarquía se puede medir directamente desde la movilidad y se puede modificar con políticas que cambien el transporte y el uso del suelo de las zonas. Hemos probado que la jerarquía en la movilidad se correlaciona con indicadores como la presencia y uso del transporte público, de cuánto la gente camina en la ciudad, indicadores de emisiones de gases contaminantes o de efecto invernadero per cápita e, incluso, en la accesibilidad a los hospitales y los marcadores de salud. En general, las ciudades jerárquicas ganan en todos estos indicadores con un punto débil: en caso de epidemias de enfermedades de contacto como la actual COVID-19, el hecho de que exista un centro claro favorece la mezcla de la población y se producen curvas epidémicas explosivas. En esas ciudades se necesita, pues, una monitorización reforzada de la propagación de enfermedades infecciosas. Por suerte, también se puede responder mejor a las medidas de contención mediante la implementación de la distancia social que aquellas zonas urbanas más extendidas [7].

4. Las medidas eficaces sobre el tráfico urbano/metropolitano

Los países y ciudades más avanzados en política ambiental han asumido social y políticamente que la calidad del aire no es un tema solamente de ecologismo, sino que lo es de salud pública en primer lugar; y por tanto se debe actuar en consecuencia. En el ámbito urbano/metropolitano, muchas de las medidas de mejora de la calidad del aire afectan al vehículo privado y la distribución de mercancías. Algunas sociedades son reacias a admitir cambios en su movilidad urbana, sean o no necesarios. También es verdad que en épocas de economía boyante el transporte público metropolitano no ha sido muy favorecido en cuanto a inversiones en infraestructuras en muchos de nuestros países. En el proyecto AIRUSE-Life+, financiado por la Comisión Europea, evaluamos la eficacia de estrategias para la mejora de calidad del aire urbano, y fue galardonado como el mejor proyecto 'Ciudades Verdes' de 2018 por la propia Comisión. Ello nos permitió proponer una estrategia de actuaciones sobre el tráfico rodado basado en 6 pilares resumido a continuación [8, 9] (Figura 3).

1. Los planes deben ser diseñados con un ámbito metropolitano (que puede incluir varias ciudades), pues la red de transporte y parkings disuasorios necesarios, así como los carriles bus-taxi o VAO asociados, deben cubrir dicho ámbito y no solo el municipal (una única ciudad).
2. Mejora del transporte público (principalmente metropolitano) y de la red de parkings disuasorios

y carriles bus interurbanos y carriles bici, asociados al mismo que facilite transferencias modales del vehículo privado al público, o al transporte activo (bicicletas en este caso).

3. Reducción del número de vehículos circulantes (existen muchos vehículos relativamente nuevos que son muy contaminantes en NOx y eliminar los más antiguos no tienen gran efecto sobre reducción de NO₂ urbano), mediante peajes y restricción del parking público exterior (permitido solo a residentes). Milán y Estocolmo son ejemplos de ciudades con peaje o tasa urbana de congestión que han conseguido reducir un 30% el número de vehículos circulantes de manera permanente.
4. Zonas de bajas y ultra-bajas emisiones, que permitan convertir la flota de vehículos circulantes a otra más eco-eficiente. Para ello se suele etiquetar los vehículos y prohibir acceso a los más contaminantes (en PM y en NOx), como Madrid Central o la ZBE de Barcelona. El objetivo es abarcar mucho territorio (unos 100 km² de media en ciudades europeas) y ser ambiciosos en el tipo de vehículo a afectar.
5. Transformación profunda de la logística de distribución urbana de mercancías (DUM) y taxis, además de conversión eco-eficiente de sus flotas, cuyos vehículos tienen un elevado km/día. Electrificar una furgoneta de reparto o un taxi que circulan 10 h/día tiene el efecto de electrificar 10 vehículos privados *en itinere*, que suelen circular 1-1.5 h/día. Se debe cambiar el objeto de las subvenciones al respecto. Actualmente una gran proporción de los vehículos eléctricos son adquiridos por familias de alto poder adquisitivo (que no necesitan probablemente subvención para adquirirlo) para utilizar el vehículo *en itinere*. La mayor parte de propietarios de vehículos DUM sí necesitan tales subvenciones para la electrificación o hibridación.
6. Transformación urbanística, la más importante pero muy lenta en su aplicación: alejar a los ciudadanos de los focos contaminantes, ganar espacio al tráfico rodado en pro de una reducción de contaminación y ruido, y mejora de la salud urbana.

Las medidas de mejora de calidad del aire no solo persiguen reducir las muertes prematuras anuales, sino, como hemos dicho, la mejora de la calidad de vida; conseguir ciudades más saludables y agradables de habitar; y conseguir que esos años que hemos ganado en esperanza de vida los disfrutemos más. Además, estas medidas se retro-alimentan. Cuando los ciudadanos vemos que mejoran nuestras ciudades, estamos dispuestos a asumir nuevos retos y desafíos para continuar con la mejora, a la vez que reafirmamos nuestra confianza en nuestros dirigentes y la estima a nuestra ciudad.

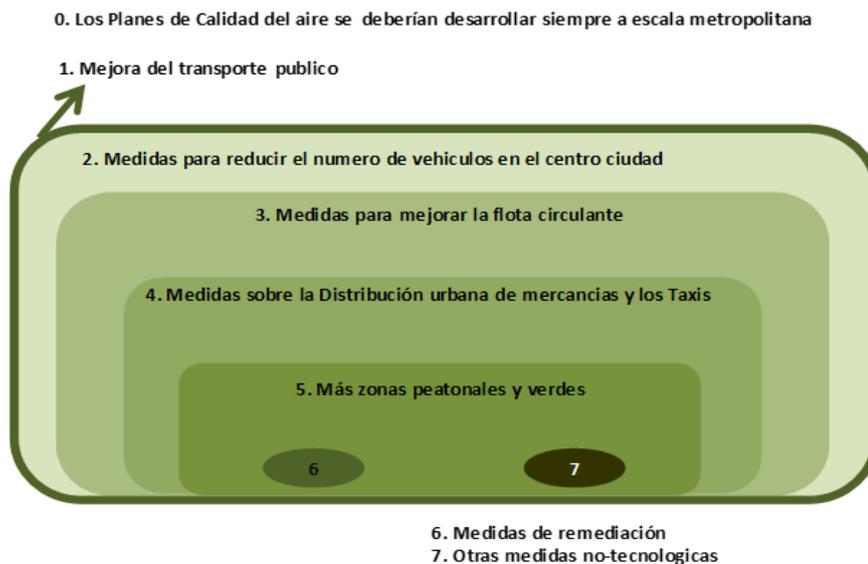


Figura 3. Medidas sobre las emisiones de tráfico para mejorar la calidad del aire urbano. (Elaboración X. Querol)

Figure 3. Measurements on traffic emissions to improve urban air quality.

5. La visión de las ciudades europeas

Las ciudades son, actualmente, motores de la mejora y gestión de la calidad del aire. Sin embargo, los responsables de las redes de calidad del aire urbanas deben lidiar con desafíos como la actualización constante del conocimiento técnico (por ejemplo, las emisiones de diferentes tipos de motores y combustibles), la falta de información sobre la efectividad de ciertas medidas de mitigación (por ejemplo, soluciones basadas en TiO_2) o la complejidad derivada de la implementación de normativas a distintos niveles (municipal, regional, nacional, europeo). Para obtener una visión global de esta problemática, la Agencia Europea de Medio Ambiente (AEMA) llevó a cabo una iniciativa en la que consultaron a los/as responsables de calidad del aire de 12 ciudades europeas (Amberes, Berlín, Dublín, Madrid, Malmö, Milán, París, Ploiesti, Plovdiv, Praga, Viena y Vilnius) acerca de las motivaciones y desafíos a los que se enfrentan [10, 11].

Según este estudio, algunas de las ciudades se planteaban ya en el año 2018 disminuir los niveles de contaminación por debajo de las directrices europeas, aspirando a alcanzar los valores recomendados por la OMS. Esta ambición se veía frustrada en algunas de las ciudades por la legislación regional y nacional, centrada únicamente en los valores límite de la UE, y también por la menor concienciación de la ciudadanía y el menor apoyo institucional para las políticas de calidad del aire.

Para los/las gestores en las ciudades, la mejora de la calidad del aire no se puede lograr solo con acciones en la escala urbana, sino que debe estar respaldada por acciones a escala regional. Contar con el apoyo de las administraciones a diferentes niveles, así como compartir las experiencias positivas y casos de éxito entre ciudades, contribuirá en gran medida a la mejora general de la calidad del aire urbano en toda Europa. Este tipo de colaboración es especialmente clave para identificar focos de contaminación

emergentes como el transporte fluvial, la quema de biomasa o la construcción/demolición. También debe reconocerse el papel de las ciudades como exportadores netos de contaminación atmosférica y reforzar la cooperación entre ciudades vecinas.

En gran medida, los/las responsables de calidad del aire de las ciudades consultadas coinciden en que los sistemas de gobernanza de la calidad del aire a escala urbana no siempre facilitan la colaboración entre las distintas administraciones y, por lo tanto, no permiten maximizar el potencial de las medidas (que a veces son incluso contradictorias). Especialmente, la subsidiariedad entre los niveles nacional, regional y local parece ser un problema con el que se encuentran a menudo las administraciones municipales, que querrían disfrutar de mayor autonomía en la gestión de la calidad del aire.

De cara al futuro se propone un enfoque sistémico: ya sea persiguiendo cambios de hábitos de la población con respecto a la movilidad urbana o evaluando el futuro de las zonas de bajas emisiones, el objetivo debe ser conseguir una mayor colaboración entre ciudades, administraciones y ciudadanía, así como integrar las necesidades y desafíos de calidad del aire con los de la mitigación y adaptación al cambio climático. Los enfoques integrados que involucren activamente a las administraciones y al público, que aborden los beneficios colaterales y se dirijan a fuentes contaminantes específicas, constituirán la hoja de ruta que conducirá a una mejor calidad de vida en las ciudades europeas.

6. Agradecimientos

Grupo Egar - Environmental Geochemistry and Atmospheric Research, IDAEA.

IFISC

PTI Mobility 2030 (<https://pti-mobility2030.csic.es/>)

7. Referencias

- [1] OMS, 2013. Review of evidence on health aspects of air pollution – REVIHAAP project: final technical report. Organizació Mundial de la Salut, Copenhagen, 309 pp. http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0004/193108/REVIHAAP-Final-technical-report-final-version.pdf?ua=1
- [2] AEMA, 2019. Air quality in Europe-2019 report. European Environmental Agency. Report No 10/2019, Luxemburg: Publications Office of the European Union, 99 p. <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2019>
- [3] ICCT, 2018. ROAD TESTED: Comparative Overview of Real-World Versus Type-Approval NOx and CO2 Emissions from Diesel Cars in Europe. International Council for Clean Transport, 36 pp., Berlin, https://theicct.org/sites/default/files/publications/ICCT_RoadTested_201709.pdf
- [4] Amato F., Alastuey A., Karanasiou A., Lucarelli F., Nava S., Calzolari G., Severi M., Becagli S., Gianelle V.L., Colombi C., Alves C., Custódio D., Nunes T., Cerqueira M., Pio C., Eleftheriadis K., Diapouli E., Reche C., Minguillón M.C., Manousakas M.I., Maggos T., Vratolis S., Harrison R.M., Querol X. AIRUSE-LIFE+: A harmonized PM speciation and source apportionment in five southern European cities. *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 3289-3309, doi:10.5194/acp-16-3289-2016, 2016.
- [5] Michael Batty. *The New Science of Cities* (MIT Press 2013). *Inventing Future Cities* (MIT Press 2018).
- [6] Bassolas A., Barbosa-Filho H, Dickinson B, Dotiwalla X, Eastham P, Gallotti R, Ghoshal G, Gipson B, Hazarie S A, Kautz H, Kucuktunc O, Lieber A, Sadilek A, Ramasco J J. Hierarchical organization of urban mobility and its connection with city livability. *Nature Communications* **10**, 4817 (2019).
- [7] Aguilar J, Bassolas A, Ghoshal G, Hazarie S A, Kirkley A, Mazzoli M, Meloni S, Mimar S, Nicosia V, Ramasco J J, Sadilek A. Impact of urban structure on COVID-19 spread, arXiv: 2007.15367(2020).
- [8] Querol X., 2018. Alcance y propuestas de actuación de los planes de mejora de la calidad del aire. En: *La calidad del aire en las ciudades. Un reto mundial* Fundación Naturgy. 147-164. <http://www.fundacionnaturgy.org/wp-content/uploads/2018/06/calidad-del-aire-reto-mundial.pdf>
- [9] AIRUSE-LIFE-AXA, 2018. Guía para mejorar la calidad del aire urbano. AIRUSE-LIFE-CE y Fundación AXA. 176 pp, <http://www.cleanaircities.net/es/>
- [10] EEA. (2018). Europe's urban air quality — re-assessing implementation challenges in cities.
- [11] Viana, M., Leeuw, F. de, Bartonova, A., Castell, N., Ozturk, E., y González Ortiz, A. (2020). Air quality mitigation in European cities: Status and challenges ahead. *Environment International*, 143, 105907. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105907>

Avances tecnológicos para vehículos inteligentes: control compartido en contextos de alta complejidad y automatización del transporte en entornos segregados

Technological advances for intelligent vehicles: shared control in highly complex contexts and the automation of transport in segregated environments

Jorge Villagra^{1*}, Joan Vallvé², Juan Medina-Lee¹, Joan Solà², Antonio Artuñedo¹, Juan Andrade-Cetto²

¹ Centro de Automática y Robótica, CAR, CSIC-UPM, Ctra. Campo Real Km 0,2, 28500 Arganda del Rey, Madrid

² Institut de Robòtica i Informàtica Industrial, CSIC-UPC, c/Llorens i Artigas 4-6, 08028 Barcelona

* Corresponding author: jorge.villagra@csic.es



Abstract

To make autonomous driving a mass reality in cities there are still important technological barriers to be solved. It is therefore foreseeable that its implementation will be gradual, prioritising its appearance in operational environments of limited complexity, or taking into account that human intervention might eventually be required, in a paradigm of shared responsibility between the machine and the driver. The groups of Automated and Connected Driving at CAR, and Mobile Robotics at IRI, both from CSIC, propose in this article their contributions in these two complementary lines of research.

Resumen

Para hacer que la conducción autónoma se convierta en una realidad de masas en las ciudades existen aún importantes barreras tecnológicas por resolver. Es previsible por tanto que su implantación sea gradual, priorizando su aparición en entornos operacionales de complejidad acotada, o requiriendo eventualmente la intervención humana en un paradigma de responsabilidad compartida entre la máquina y el conductor. Los grupos de Conducción Automatizada y Conectada del CAR y de Robótica Móvil del IRI, ambos del CSIC, proponen en este artículo sus contribuciones en esas dos líneas de actuación complementarias.

1. Introduction

Cities and metropolitan areas are the hubs of global growth, reaching over 80% of the world's population by 2050 [1]. This growing urbanization is generating unregulated growth, with inadequate and overloaded infrastructure and services, with the transport of goods and people being one of the clearest examples of inefficiency and negative impact on air pollution. In this connection, Goal 11 of UN SDG¹ has among its targets to provide access to safe, affordable, accessible, sustainable transport systems for all and to improve road safety, paying special attention to the

needs of people in vulnerable situations. To tackle this challenge, it is essential to rethink our large urban areas and orient them towards a zero-carbon future, and innovation in urban mobility has great potential to foster this necessary transformation.

Mobility as a service (MaaS) can be an effective tool to pursue these ambitious environmental objectives, moving users away from private cars while promoting a more carbon-efficient mobility mix. However, this new paradigm will only be able to respond to the challenges evoked by SDG 11 if the premises of inclusion and equity of access to this model are respected. The technology that can undoubtedly provide an answer to this challenge and decisively support the change of paradigm inspired by the MaaS is autonomous driving. In fact, if intelligently integrated with the different forms of public transport, shared autonomous vehicles can contribute decisively to improving the current negative aspects of urban mobility by making it more affordable, efficient, easy to use and available to all. However, in urban environments where complexity and unpredictability are huge, we are still far from being able to deploy safe solutions. This article presents two works in complementary application fields that aim to reduce the gap of current technological constraints: shared control in highly complex contexts and the automation of transport in segregated environments such as ports.

2. Shared autonomy

Different automation systems for the driving process have been introduced over the last years. Although these systems have significantly progressed, they still need the human driver intervention to handle all possible situations in a safely manner. Human-machine interaction has been addressed in some recent EU-funded research projects. The AutoMate project² focuses on driver-automation interaction and communication with other vehicles for SAE Level 3 and above. To that end, different levels of cooperation are introduced to achieve a successful human-machine interaction. In contrast, the Vi-DAS project³

¹ <https://www.un.org/sustainabledevelopment/>

² <http://www.automate-project.eu/>

³ <http://vi-das.eu/>

focuses on the development of intuitive HMI to warn and assist the driver in anticipating potentially critical events by applying the latest advances in sensors, data fusion and machine learning. Moreover, The ADAS&ME project⁴ addresses the transition between SAE0 - SAE3 automation levels, considering the driver state with regard to its attention, visual/cognitive distraction, stress, workload, emotions, sleepiness and fainting. These traded control strategies may lead to wrong behaviors if not implemented correctly, so it still remains a big challenge of assistive technologies in automobiles [2].

In this context, the PRYSTINE project [3] explores an alternative view where vehicles and humans may need to adapt their cooperation level depending on the context. To that end, it defines and assigns a Complexity Level (CL) to each driving scene in real time and defines the role of the Automated Driving System (ADS) and the human operator accordingly. The CL of the scene depends on the number and quality of the trajectory candidates generated by the ADS, which is significantly different when driving into a highly occupied roundabout than navigating on a highway at off-peak hours. When the CL decreases, the proposed ADS changes the level of driving automation accordingly, and can handle more driving tasks without human intervention. Nevertheless, the human operator must be prepared for an eventual system-to-human transition of control to avoid undesirable consequences [4]; for that reason, a Driving Monitoring System (DMS) needs to constantly estimate the involvement level of the human operator. With this information in hand the

ADS may generate a warning when the involvement of the human is lower than recommended, so the situation awareness is kept at safe levels.

The proposed architecture includes a robust decision-making system that correctly responds to difficult scenarios and trades control of the vehicle with the human pilot when necessary through the use of three main building blocks: a maneuvers planner, a trajectory generator and a supervision process.

Maneuver Planner: it narrows the possible navigable corridors for the ego-vehicle. It uses information about traffic, obstacles and global routing to decide which of the available corridors is/re the most pertinent for the trajectory generator. This hierarchical architecture allows the system to execute strategic maneuvers like overtake or change global route when a lane is blocked.

Trajectory generator. First, a set of trajectories are generated into the possible navigable lanes of the ego-vehicle. Each trajectory consists of a path created using a 5th order Bézier curve and a speed profile consistent with safety and comfort requirements. The complete process of the trajectory generation is described in [5]. Once a candidate is complete, some of its features like its acceleration, jerk or average speed data are stored as Trajectory Performance Indicators (TPI). These TPI are combined in a merit function in order to select the best possible candidate for a given driving style.

Figure 1 shows the trajectory generation process when the ego-vehicle is approaching a roundabout where two dynamic obstacles (vehicles) evolve.

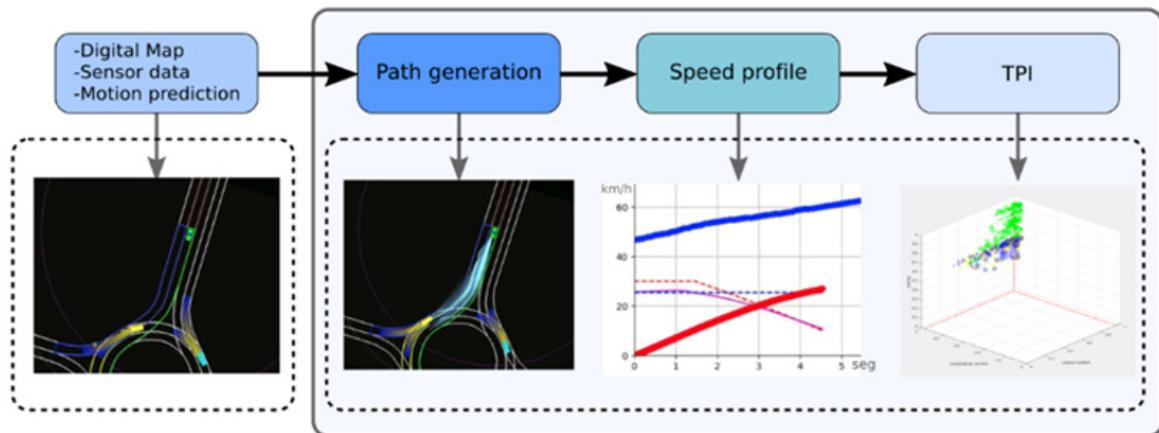


Figure 1. Trajectory generation process.

Figura 1. Proceso de generación de trayectorias.

The merit of each candidate is computed using four decision variables: longitudinal comfort, lateral comfort, safety and utility, each of which is computed using a set of TPIs, as showed in Figure 2. Longitudinal and lateral comfort are computed using the maximum and average values of the corresponding acceleration and jerk. The only difference is that the lateral comfort also takes into account the smoothness of the path. The safety variable depends on four TPIs. Free ride

and closeness TPIs describe how much the ego-vehicle approaches to static obstacles or dangerous zones; while safe chase indicates the safe distance to dynamic obstacles on the scene and lane invasion measures the maximum distance that a candidate occupies an adjacent lane. The Utility variable uses the average speed along the trajectory, the length of the path and the information of the obstacles present along the way.

⁴ <http://www.adasandme.com/>

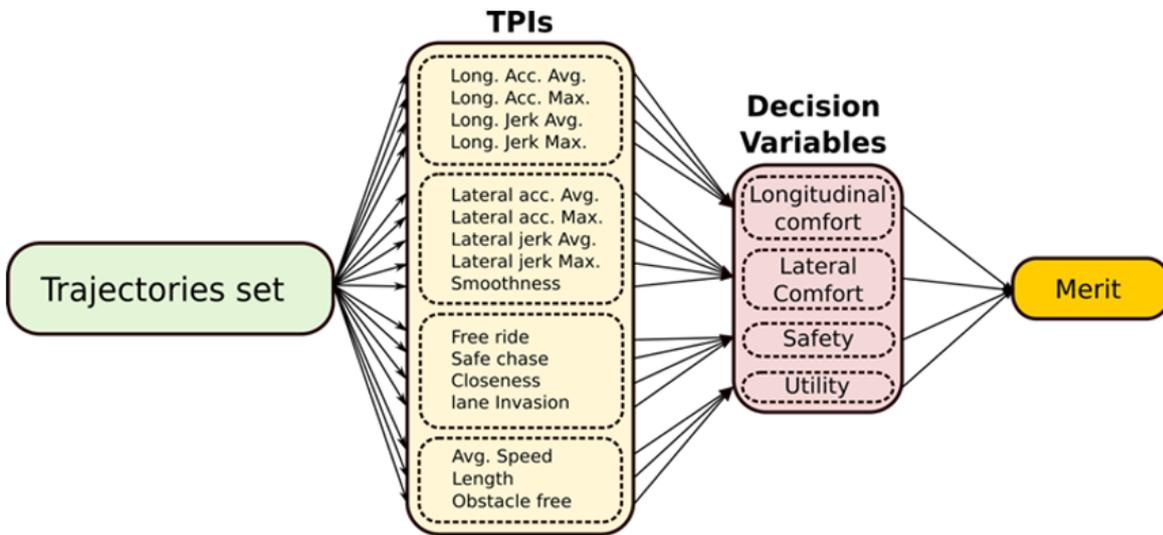


Figure 2. Trajectory performance indicators for merit computation.

Figura 2. Indicadores de rendimiento de la trayectoria para el cálculo de méritos.

Supervisor: It is in charge of three main tasks, as depicted in Figure 3. Firstly, it determines if it is necessary to update the current trajectory of the ego-vehicle and selects the trajectory candidate that maximizes the merit function. Then, the traded control task decides the CL of the scene in real time, and finally suggests the most appropriate

involvement level from the human driver accordingly. An HMI allows a complete interaction between the human and the ADS, showing to the human driver the proposed driving trajectory, the vehicle status or the recommended involvement level; the HMI also displays warnings and make trading control requests (including safe-stop maneuver) when necessary.

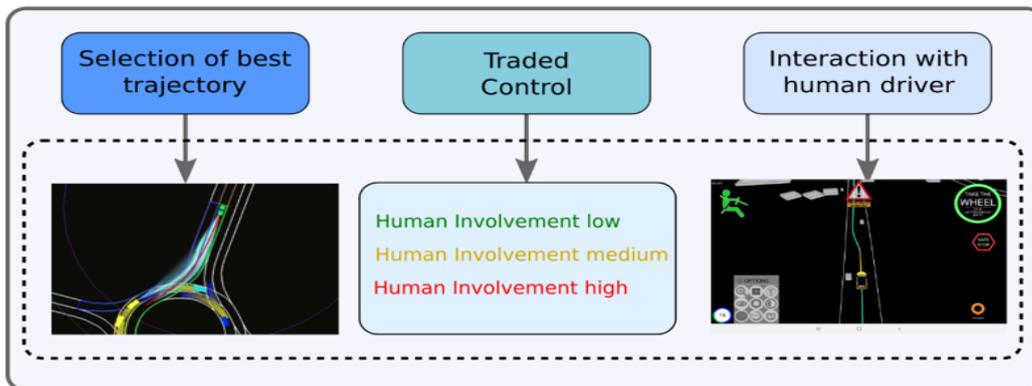


Figure 3. Supervisor module of the decision-making system.

Figura 3. Módulo de supervisión del sistema de toma de decisiones.

To evaluate the performance of the system, it was proposed a setup on a simulation environment where the autonomous vehicle had to face urban scenarios

like four-way intersections or roundabouts. Figure 4 shows the different scenes of the simulation setup.

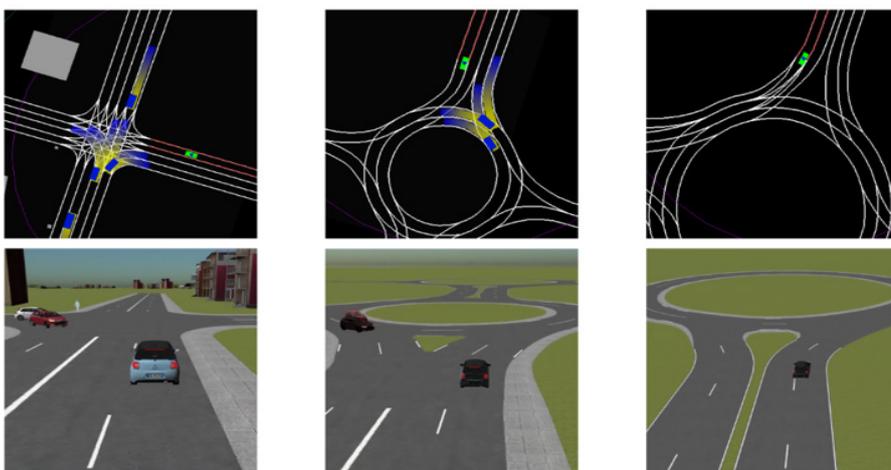


Figure 4. Setup on simulation environment. The first scene is a four-way intersection (a). The second scene is a roundabout with medium traffic (b) and at the end there is another roundabout with no traffic (c).

Figura 4. Configuración en un entorno de simulación. La primera escena es una intersección en X (a). La segunda escena es una rotonda con tráfico medio (b) y al final hay otra rotonda sin tráfico (c).

The experiment consisted of letting the autonomous system handle the three scenarios and then analyzing the final trajectory and the level of involvement required from the human driver along the way. Figure 5 shows the complete trajectory followed by the ego-

vehicle after the experiment. Red sections indicate complex scenes where the involvement from the human driver needed to be high, and green sections required low involvement from the human driver.

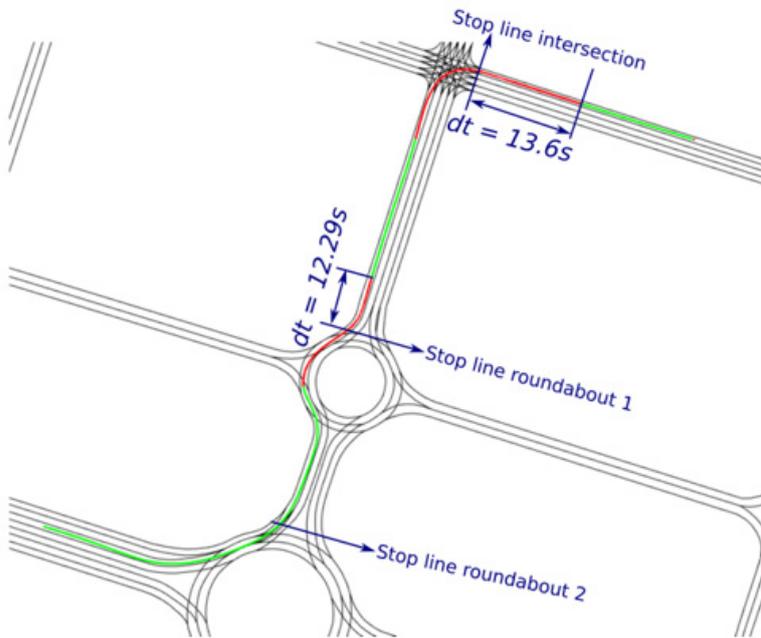


Figure 5. Complete trajectory followed by the autonomous vehicle.

Figura 5. Trayectoria completa seguida por el vehículo autónomo.

In the case of the four-way intersection, the complex scene was detected (and therefore a high involvement required from the driver) with a time in advance of 13.6s before the stop line is reached; in the case of the roundabout, this lead time was 12.29s. These intervals provide the driver time enough to safely regain control as, according to the literature [6], the estimated time for average humans to take-over is

between 6s and 10s. These satisfactory results were confirmed on a real driving scenario with one of the AUTOPIA⁵ automated vehicles, as shown in Figure 6. In these experiments, the HMI and the DMS, developed by our partner ROVIMATICA, are shown when a safe-stop is conducted by the ADS due to the driver drowsy state (image on the right bottom corner and red icon on the right upper part of the figure).

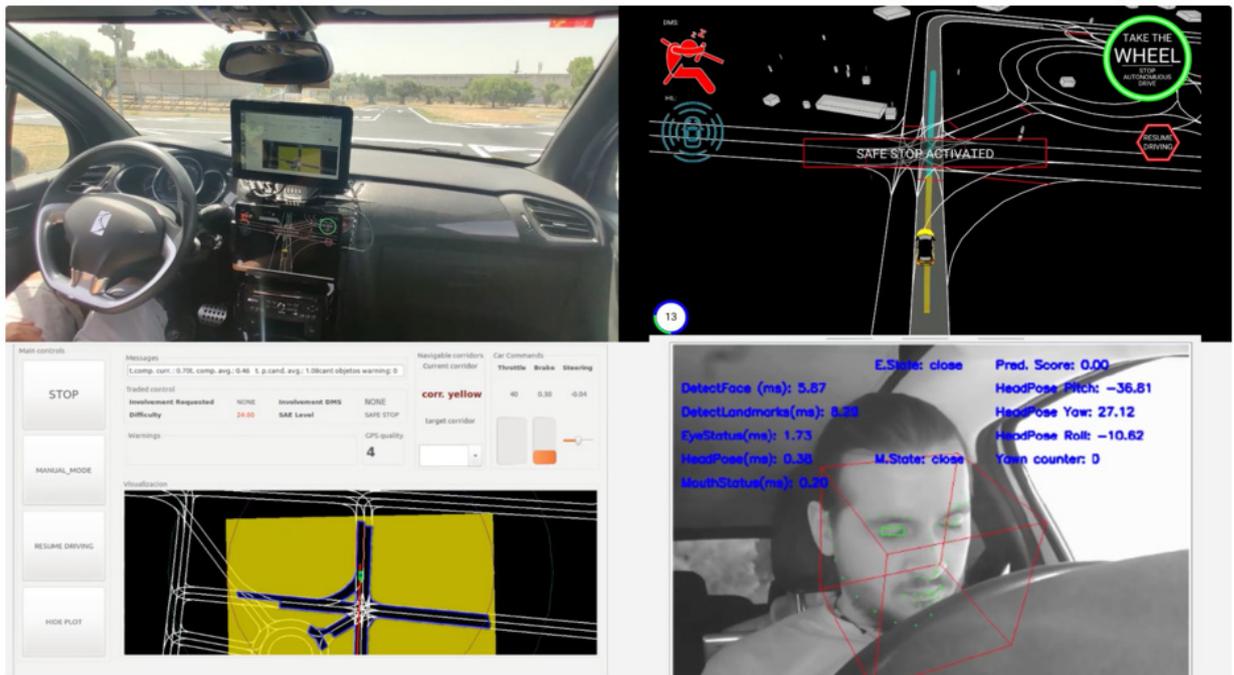


Figure 6. Traded control on a real experiment: (a) inside of the vehicle; (b) HMI; (c) development interface; (d) DMS.

Figura 6. Cambio de control en un experimento real: (a) dentro del vehículo; (b) HMI; (c) interfaz de desarrollo; (d) DMS.

⁵ <https://autopia.car.upm-csic.es>

3. Autonomous transportation of freight in small cargo container terminals

Currently, the expected increase in the annual volume of port logistics vehicles between 2018 and 2023 is estimated at 3.8%. This significant increase in port activity, together with the scarcity of adjacent land that prevents them from expanding their infrastructures, means that there is need for more efficient and profitable means for the use of port vehicles, which allow improving the management of port logistics in conditions of high congestion and capacity.

Optimization of operations in harbor -and inland-container terminals is mainly limited by non-negligible and unforeseen manually driven maneuvers. Despite progress in autonomous vehicles, their benefits have not widespread to the container handling operations due to various reasons, such as different shipping modalities of several terminals and safety related restrictions (fencing). Moreover, the implementation of automated systems often requires a substantial investment to equip the terminal ground with a grid of transponders allowing full localization and control of the automated guided vehicles. This large economic investment is preventing smaller terminals to adopt automation solutions.

The Cargo-ANTs project⁶ developed innovative solution for vehicle automation in container terminals, focusing on automating maneuvers on a grid-less infrastructure, significantly lowering the investment requirements and hence extending the highly automated and yet extremely flexible flow of individual units of freight from- and to- cargo ships in harbor terminals and within inland terminals, thus specifically aimed to smaller terminals. This goal was achieved by adopting autonomous robotics research to develop a novel technology in the following innovation fields: full vehicle perception and dynamic- and static- object detection, local- and global- mapping, and autonomous path generation and following. The final demonstration of the project results was carried out in Stora Holm Traffic Training facilities near Gothenburg, Sweden, in August 2016.

The LOGIMATIC project⁷ developed an advanced autonomous location and navigation solution based on EGNSS satellite positioning systems (GALILEO) and on sensors on board straddle carriers (forklift and bridge crane assembly that allow moving containers). A GIS control module was also implemented compatible with the current terminal operation systems for the global optimization of routes and management of the SC vehicle fleet, as well as a system to detect and prevent possible computer sabotage navigation systems. The results of the project were successfully tested in the port of Thessaloniki, Greece, in August 2019.

Summarized results are reported here on the topics of radar-based odometry estimation, localization and mapping for the Cargo-ANTs project, and on EGNSS-based localization and mapping for the Logimatic project.

Radar-based odometry estimation

Accurate vehicle localization of autonomous vehicles is usually estimated by fusing data from multiple sources, odometry being one of them. Large vehicles such as straddle carriers often do not have accurate odometry units, and odometry estimates need be computed from alternative sensors. In Cargo-ANTs, an innovative approach for the computation of odometry estimates from stereo radar signals was developed [7]. The approach is based on the Doppler velocity received by a pair of automotive radars mounted on the vehicle. The study was aimed at computing the optimal mounting point of these two sensors in the vehicle, in order to minimize the final uncertainty of the estimated vehicle twist (rotational and linear velocities), which is computed from the radar azimuth and the Doppler data. Figure 7 shows the results on an experimental research platform. The conclusion being that optimal sensor placement is at opposite ends of the vehicle frame. The obtained vehicle odometry estimate was used as an extra constraint for both localization in a previously built map, and full simultaneous localization and mapping.

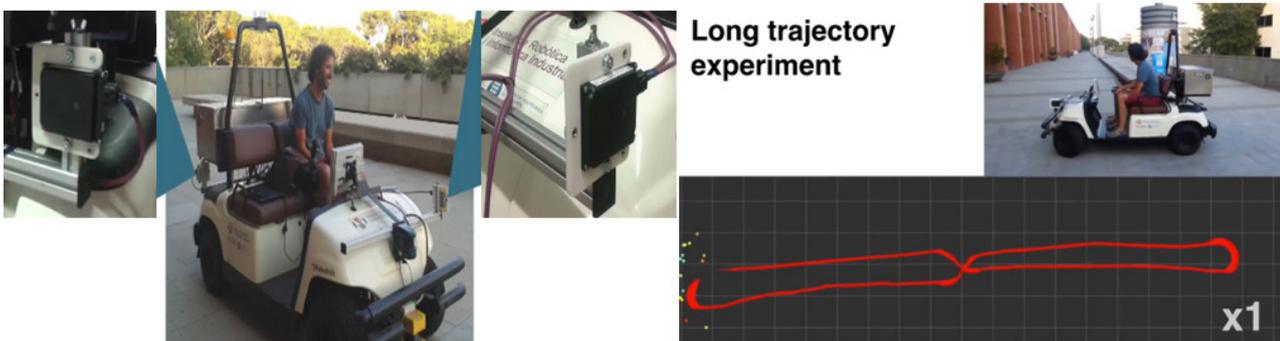


Figure 7. Stereo radar odometry setup in an experimental robotics platform.

Figura 7. Configuración de odometría de radar estéreo en una plataforma de robótica experimental.

⁶ <https://www.iri.upc.edu/project/show/133>

⁷ <https://logimatic-project.eu>

Localization and mapping

In a cargo container terminal, the environment is highly structured, with buildings and containers representing large features to which a vehicle can localize with large precision at the centimeter level, even in situations with denied or weak GNSS positioning estimates. This is particularly important for tasks such as container loading and unloading. The localization and mapping tasks were addressed by solving a geometric constrained optimization where the free parameters were all the poses of the vehicle trajectory as well as the absolute positioning of naturally identified landmarks [8]. The considered landmarks consisted of extracted polylines,

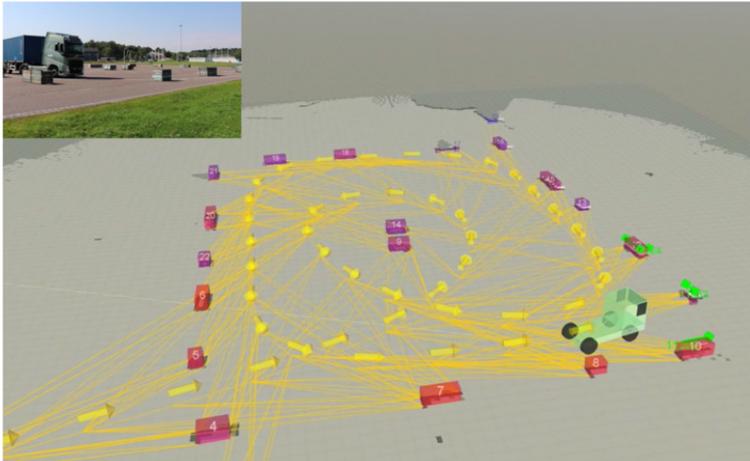


Figure 8. Simultaneous Localization and Mapping (SLAM) session during the final demonstration event.

Figura 8. Sesión de Localización y Cartografía Simultáneas (SLAM) durante el evento final de demostración.

Multi-sensor integration for local positioning and navigation

The main objective was to develop a self-contained localization module that relies only on on-board sensors, but that is conceived as an open architecture to be integrated with absolute measurements coming from the GNSS/EGNOS localization unit.

The work performed included the development of a localization and mapping solution using primarily lidar sensing as well as odometry from a straddle carrier. As with the case of the automated truck, the method developed consisted on the optimization of a large network of geometric constraints. The large networks produced called for research on methods to sparsify these networks of geometric constraints to make computation tractable. The chosen solution was obtained by minimizing the

divergence of the resulting network compared to the original one [9]. Secondly, a method for the detection of loop closures purely from the signature of the lidar readouts was also developed [10] the map is encoded as a graph of poses, and to cope with very large mapping capabilities, loop closures are asserted by comparing the features extracted from a query laser scan against a previously acquired corpus of scan features using a bag-of-words (BoW). A general programming framework was developed that integrates the optimization problem, together with these two contributions. The framework was named WOLF for (window of localization frames). Simulations results in a port setting with the kinematic model of a straddle carrier are shown in Figure 9. The next step is to include in this framework the tight integration of our GNSS solution.

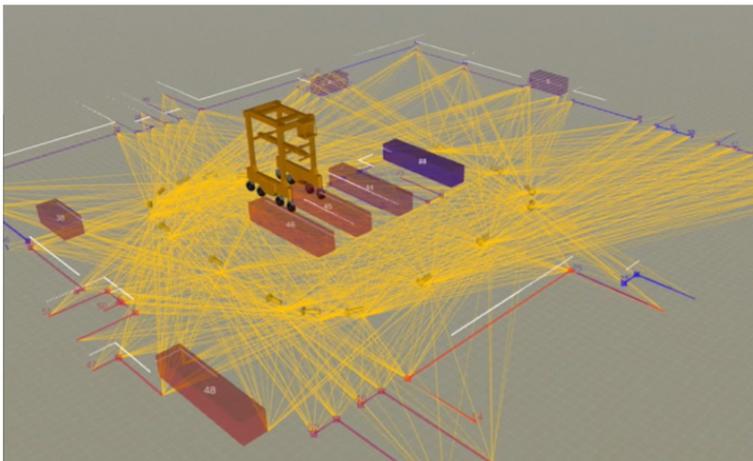


Figure 9. Simulation results of local position estimation from onboard sensors for a straddle carrier.

Figura 9. Resultados de la simulación de la estimación de la posición local a partir de los sensores a bordo para una grúa de carga a horcajadas.

Integration of multi-constellation GNSS/EGNOS signals and self-localization multi-sensor based techniques

An EGNOS-augmented standalone GNSS fix provides the required sub-meter accuracy for vehicle localization and navigation. In Logimatic, a different approach was investigated. Localization and mapping is provided by local sensing and GNSS is used only to compute precise motion estimation between any two points in the trajectory, which is fed to the local mapping algorithm. The origin and destination of this computation is triggered by the SLAM framework so there is no predefined frequency, period or distance even though this influences the performance. A GNSS standalone solution is of course provided by all commercial receivers off-the-shelf. Logimatic proposes to extend this by computing the single differences of pseudo-ranges (SD) in order to obtain the displacement between two points with enhanced precision.

The most commonly used algorithm for position computations from pseudoranges is based on the iterative least-squares method (ILS). The geometrical constraints behind the ILS approach are equivalent to those exploited in the SD technique. SD computes in one LS iteration only the displacement between two different positions. ILS instead computes several iterations of the LS in SD between our current real position and an "approximated position". GNSS data from our current position is measured directly from the receiver. GNSS data from the guessed or virtual position is computed synthetically. The displacement between our real position and the approximate position can be understood as an error or correction to be applied iteratively until the approximation converges. This method for our experience converges

in 4 or 5 iterations. This is reduced to 1 or 2 if we use the previous position as a prior.

Figure 10 shows the accuracy of the proposed solution versus the proprietary solution of the receiver manufacturer. The figure shows position errors fusing receiver fixes and odometry, fusing the latter two with single-differences displacement vectors, and fusing the latter three with onboard lidar. The objective is to qualitatively illustrate the distribution and location of the error along the trajectory. The retrofitted SC has a series of kinematic parameters difficult to measure and calibrate, and as such, provide inaccurate odometric translation measures. This is alleviated by the use of the SD and the GNSS fixes, but at some point is not sufficient. However, solutions based only on GNSS fix (i.e. Septentrio proprietary and SLAM odom+fix) concentrate the errors in different areas than the ones incorporating single difference measurements. While the first ones are located at the surroundings of the cranes area, the SLAM solutions using SD measurements get some error peaks in open space. This is probably caused by misalignment of laser readings when there is no structure to link the laser to. On the other hand, the fusion of two different odometry estimates becomes more valuable in regions with GNSS blockage or multipath signal returns. Figure 11 shows a full session of localization and mapping overlaid on an aerial photograph of the Thessaloniki port. The blue and magenta axes indicate the EN and local reference frames, respectively. White areas indicate open space as registered by one of the LiDAR sensor onboard the vehicle.

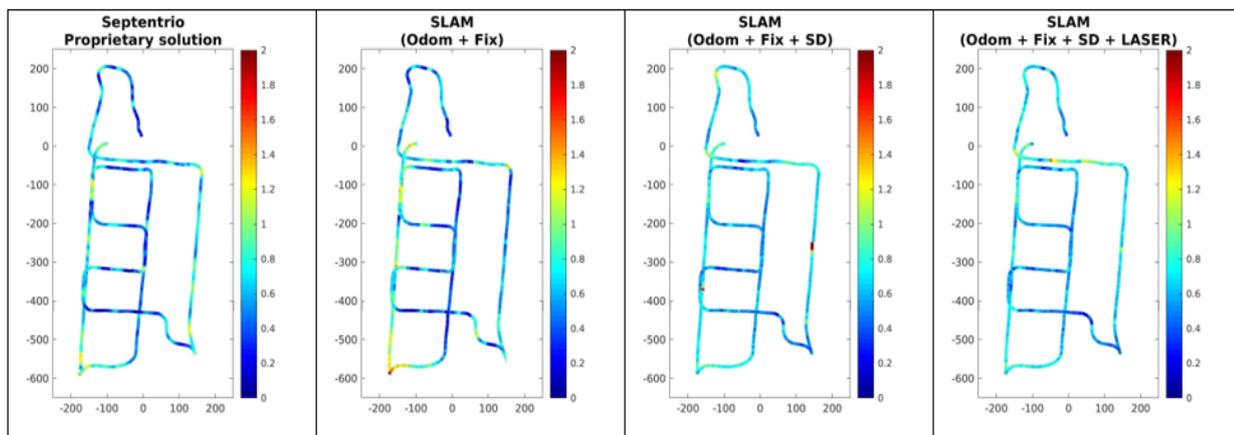


Figure 10. Position errors at several instants of the trajectory. Left: proprietary fix without odometry. Next: Fix and odometry. Second to right: SD displacement vectors, fix and odometry. Right: Laser, SD displacement vectors, fix and odometry. (Position errors in meters are color-coded).

Figura 10. Errores de posición en varios instantes de la trayectoria. A la izquierda: fijación propietaria sin odometría. Siguiente: Fijación y odometría. Segundo a la derecha: Vectores de desplazamiento SD, fijo y odometría. A la derecha: Láser, vectores de desplazamiento SD, fijo y odometría. (Los errores de posición en los medidores están codificados por colores).



Figure 11. The map is overlaid onto a georeferenced image using the optimized EN-to-SLAM frame transformation $(X,Y,\theta)=(4.01m, 3.42m, 3.177rad)$ with an EN origin at $(lat,lon)=(40.638972,22.907978)$. Notice that the image and the map correspond to different days and hence some of the mapped features do not match.

Figura 11. El mapa se superpone a una imagen georreferenciada utilizando la transformación de cuadro EN a SLAM optimizada $(X,Y,\theta)=(4,01m, 3,42m, 3,177rad)$ con un origen EN a $(lat,lon)=(40.638972,22.907978)$. Note que la imagen y el mapa corresponden a días diferentes y por lo tanto algunos de los rasgos mapeados no coinciden.

3. Conclusions

Although autonomous vehicles may become a norm in the future, we can safely assume that mixed traffic (non-, semi- and fully autonomous vehicles) is expected to be the reality for at least the next couple of decades. The cooperation between vehicles and with the infrastructure will be exploited in order to improve the safety of each vehicle, and in specific cases of complex resolution, with the aim of disbanding situations that today are unsolvable for an artificial decision system.

In a shorter period of time, it is foreseeable to see an increment of either solutions relying on a shared human-machine decision making paradigm, or full vehicle automation in segregated scenarios, such as the cargo scenario described in this paper, prior to the adoption of fully autonomous vehicles in mixed traffic. The reasons being not only the earlier technological feasibility, but also the ease of social acceptance due to the lower risk for humans, as well as the targeted economic impact that will drive a small number of companies to adopt these solutions.

4. Acknowledgements

Research groups Autopia (CAR) and Mobile Robotics (IRI).

PTI Mobility 2030 (<https://pti-mobility2030.csic.es/>)

5. References

- [1] European Commission, "The European Green Deal," in *European Commission*, 2019.
- [2] T. Inagaki and T. B. Sheridan, "A critique of the SAE conditional driving automation definition, and analyses of

options for improvement," *Cogn. Technol. Work*, vol. 21, no. 4, pp. 569–578, Nov. 2019.

[3] N. Druml *et al.*, "Programmable Systems for Intelligence in Automobiles (PRYSTINE): Technical Progress after Year 2," in *23rd Euromicro Conference on Digital System Design*, 2020, pp. 360–369.

[4] F. Biondi, I. Alvarez, and K.-A. Jeong, "Human-Vehicle Cooperation in Automated Driving: A Multidisciplinary Review and Appraisal," *Int. J. Human-Computer Interact.*, vol. 35, no. 11, pp. 932–946, Jul. 2019.

[5] A. Artunedo, J. Villagra, and J. Godoy, "Real-Time Motion Planning Approach for Automated Driving in Urban Environments," *IEEE Access*, vol. 7, pp. 180039–180053, 2019.

[6] F. Naujoks and A. Neukum, "Specificity and timing of advisory warnings based on cooperative perception," in *Mensch & Computer 2014 - Workshopband*, München: OLDENBOURG WISSENSCHAFTSVERLAG, 2014, pp. 229–238.

[7] A. Corominas-Murtra, J. Vallve, J. Sola, I. Flores, and J. Andrade-Cetto, "Observability analysis and optimal sensor placement in stereo radar odometry," in *Proceedings - IEEE International Conference on Robotics and Automation*, 2016, vol. 2016-June, pp. 3161–3166.

[8] J. Vallvé and J. Andrade-Cetto, "Active pose SLAM with RRT," in *Proceedings - IEEE International Conference on Robotics and Automation*, 2015, vol. 2015-June, no. June, pp. 2167–2173.

[9] J. Vallvé, J. Solà, and J. Andrade-Cetto, "Pose-graph SLAM sparsification using factor descent," *Rob. Auton. Syst.*, vol. 119, pp. 108–118, 2019.

[10] J. Deray, J. Sola, and J. Andrade-Cetto, "Word Ordering and Document Adjacency for Large Loop Closure Detection in 2-D Laser Maps," *IEEE Robot. Autom. Lett.*, vol. 2, no. 3, pp. 1532–1539, 2017.

Baterías para una movilidad sostenible: avances, retos y perspectiva

Batteries for sustainable mobility: progress, challenges and outlook

Javier Carretero-González¹, Miguel Ángel López-Manchado¹, Cinthia Alegre², María Jesús Lázaro², Alodia Orera³, Olga Rodríguez⁴, Lorena Alcaraz⁴

¹Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, ICTP, CSIC, C/ Juan de la Cierva 3, Madrid

²Instituto de Carboquímica, ICB, CSIC, C/ Miguel Luesma Castán, 4, Zaragoza

³Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón, INMA, CSIC-Universidad de Zaragoza, C/ María de Luna 3, 50018 Zaragoza

⁴Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, CENIM, CSIC, Avda. Gregorio del Amo, 8, Madrid

*Corresponding author: jcarretero@ictp.csic.es



Abstract

The application of batteries coupled to renewable energy conversion systems in cities will greatly help to overcome some of the technological challenges for grid electrification and transport, such as difficult accessibility to charging points, and cost, by improving their technical capabilities and making the energy system globally more sustainable. Furthermore, its implementation will have an immediate effect on citizens' health due to the reduction of greenhouse gas emissions into the atmosphere, as well as other pollutants. Below is a review of recent efforts to develop new advanced technologies for future sustainable batteries. We will also highlight current battery recycling strategies that are being implemented towards a zero-carbon future based on the concept of the circular economy.

Resumen

La aplicación de baterías acopladas a sistemas de conversión de energía renovable en las ciudades ayudará en gran medida a superar algunos de los retos tecnológicos para la electrificación de la red y el transporte, como la difícil accesibilidad a puntos de carga, y de coste, mejorando sus capacidades técnicas y haciendo que el sistema energético a nivel global sea más sostenible. Además, su aplicación tendrá un efecto inmediato en la salud de los ciudadanos debido a la disminución de las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera, así como otros contaminantes. A continuación, presentamos una revisión de los esfuerzos recientes para desarrollar nuevas tecnologías avanzadas para las futuras baterías sostenibles. También destacaremos las estrategias actuales de reciclado de baterías que se aplican hacia un futuro con cero emisiones de carbono y basado en el concepto de economía circular.

1. Introducción

La reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero y de agentes contaminantes nocivos a la atmósfera debería ser una medida prioritaria para mitigar el cambio climático y las enfermedades conexas. Por esta razón es necesario aplicar a nivel mundial métodos más eficaces, seguros y ecológicos

de generación y almacenamiento de electricidad. Entre los dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica, las baterías destacan por su versatilidad. Sin embargo, la transición de los combustibles fósiles a las tecnologías de baja emisión de carbono provocará un aumento de la demanda de baterías y, por consiguiente, del consumo de sus materias primas. Así, la producción de litio, cobalto y vanadio de 2017 debería incrementarse en un 965%, 585% y 173%, respectivamente, para 2050 [1]. Por lo tanto, la sustitución de algunos de estos materiales actualmente utilizados en los dispositivos y la búsqueda de alternativas debe ser una prioridad en los próximos años.

En este artículo, se revisarán las tecnologías de baterías sostenibles adecuadas para aplicaciones tanto en la red eléctrica como en sistemas de movilidad dentro de la ciudad, manteniendo el enfoque principalmente en las mejoras y los últimos progresos relacionados con los materiales activos y las diferentes estrategias utilizadas por los investigadores para su desarrollo. También se examinarán otros aspectos relacionados con la sostenibilidad de las baterías, incluidos el reciclado y la reutilización de algunos de sus componentes.

Las baterías secundarias son uno de los sistemas de almacenamiento de energía más versátiles. Debido a la existencia de una amplia variedad en la química en los componentes de las baterías, estos sistemas electroquímicos pueden almacenar reversiblemente una enorme cantidad de energía (~200 Wh/Kg) eligiendo la combinación adecuada entre sus componentes principales, como son los electrodos (cátodo y ánodo) y el electrolito, y la configuración de la celda. En los sistemas destinados a un uso tanto doméstico como a gran escala, la seguridad y el coste deben considerarse prioritarios junto con esos parámetros técnicos. Los principales tipos de baterías que se utilizan actualmente para el almacenamiento doméstico y a gran escala de electricidad son las baterías de plomo-ácido, las de iones de litio y, en menor medida, las de flujo redox basadas en vanadio. Las baterías de ión litio exhiben valores de densidad de energía volumétrica y gravimétrica más altos (70-200 Wh/Kg y 200-500 Wh/L) que las de plomo (30-40 Wh/Kg y 60-100 Wh/L). Sin embargo, la tecnología actual de las baterías de iones de litio de alta densidad energética

es cara e insostenible debido a la presencia de metales escasos y costosos en la composición de los electrodos, como son el litio, el cobalto y el níquel. Además, las actuales baterías de ión litio presentan un alto riesgo de formación de compuestos tóxicos en caso de explosión de la batería [2]. La batería de plomo-ácido tiene una capacidad de carga bastante limitada, una duración de ciclo relativamente corta (500-2000 ciclos) y un rendimiento deficiente a altas temperaturas, lo que hace que esta tecnología no sea adecuada para aplicaciones de almacenamiento de energía estacionaria. Las baterías de flujo de redox (BFR) más desarrolladas y extendidas están basadas en vanadio o en zinc-bromo. Estas baterías contienen sustancias químicas altamente corrosivas y los materiales electroactivos son caros, escasos y tóxicos.

2. Materiales carbonosos aplicados en baterías

Las estructuras a base de carbono son uno de los materiales más versátiles utilizados actualmente en el campo de las energías renovables, tanto en generación como en almacenamiento [3]. Sus ventajas radican en la gran abundancia de estos compuestos, junto con sus excelentes propiedades tanto como material soporte del catalizador como de catalizador en sí mismo, los hace idóneos en multitud de reacciones electroquímicas como la reducción y la evolución de oxígeno, la evolución de hidrógeno, o incluso la reducción del CO_2 [4], reacciones fundamentales en distintos dispositivos electroquímicos como las pilas de combustible, las baterías metal-aire, o los electrolizadores.

También existe un interés creciente en el desarrollo de materiales de carbón avanzado a partir de precursores naturales, abundantes y más renovables (como la celulosa, biomasa, taninos, etc), junto a procedimientos sintéticos más sostenibles, con menor coste energético y evitando el uso de compuestos tóxicos, es decir, atendiendo a todo el conjunto del ciclo de vida, desde el precursor de carbono pasando por la fabricación, hasta el final de la vida útil del producto.

Las baterías de metal-aire (BMA) están recibiendo cada vez más interés por parte de la comunidad científica. Estas baterías combinan características de las baterías convencionales y de las pilas de combustible y resultan de enorme interés en los sectores de la automoción y la generación distribuida de electricidad por su menor coste, gracias a la posibilidad de emplear materiales abundantes. Las BMA presentan una elevada energía específica (entre 1.000 y 11.000 Wh/kg, en función del metal utilizado, frente a los 200 Wh/kg aprox. de las baterías de ion litio), y presentan un menor impacto medioambiental. Las BMA, como se observa en la Figura 1, están formadas por un electrodo negativo constituido por un metal (Zn, Mg, Al, Fe o Li) que se oxida y se reduce, y un soporte catódico o electrodo positivo, donde tiene lugar la reacción de los iones metálicos con el oxígeno del aire (en el caso de baterías que emplean Li) o la reducción del oxígeno (en el caso de baterías que emplean Zn, Fe, etc). El aire, al no estar directamente almacenado en la celda, hace que estas baterías sean mucho más ligeras y presenten una mayor densidad energética que las baterías convencionales [5].

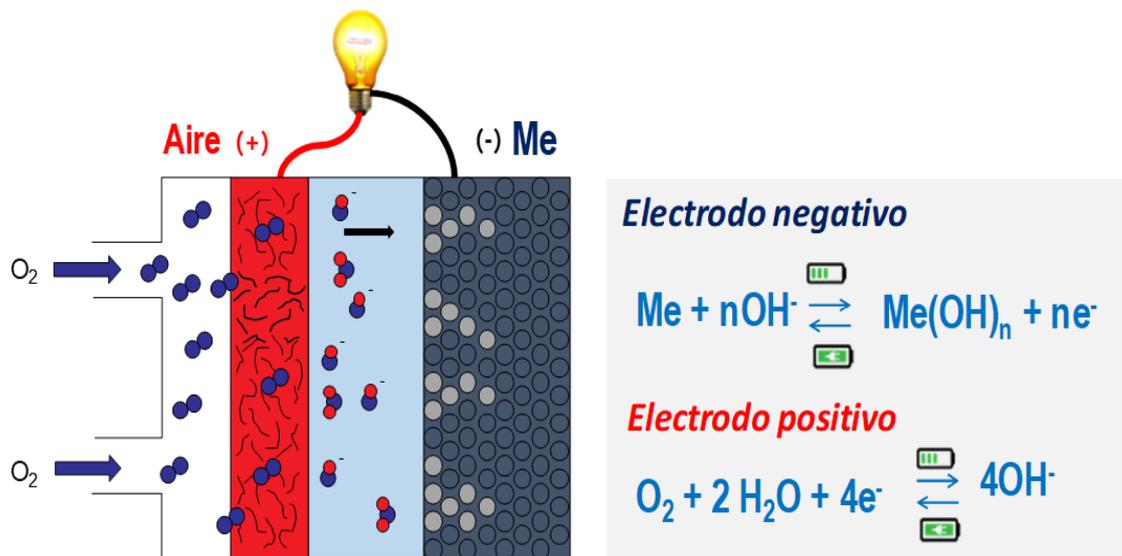


Figura 1. Esquema y reacciones de una batería metal-aire de electrolito acuoso.

Figure 1. Diagram and reactions of an aqueous electrolyte metal-air battery.

Las BMA afrontan todavía a una serie de retos que es necesario resolver para su comercialización. En las BMA el electrolito está en fase líquida, lo que puede acarrear escapes/pérdidas del mismo al aumentar la sobrepresión dentro de la batería, el electrodo negativo presenta una baja eficiencia culómbica debido generalmente a la evolución de hidrógeno,

una reacción parásita que interfiere con la carga de la batería, o a la formación de dendritas, unas estructuras que pasivan la superficie del electrodo. Mientras que el electrodo positivo presenta baja actividad y reversibilidad, siendo necesario la presencia de catalizadores bifuncionales para llevar a cabo las reacciones de evolución (carga) y reducción

(descarga) de oxígeno, lo que conlleva una limitada durabilidad. Las investigaciones más recientes han demostrado que en el electrodo negativo, el empleo de negros de carbono conductores mejora la ciclabilidad [6]. En el electrodo positivo o electrodo de aire, son numerosos los estudios que utilizan distintos tipos de materiales carbonosos (grafeno, nanofibras y nanotubos de carbono, aerogeles, etc), bien sea como soporte de catalizadores o como catalizador libre de metal. Recientemente, se ha demostrado que las nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno (N-CNFs) y metales de transición presentan una muy elevada actividad para las reacciones de reducción (ORR, de sus siglas en inglés oxygen reduction reaction) y evolución de oxígeno (OER, de sus siglas en inglés, oxygen evolution reaction), que tienen lugar en una BMA durante la descarga y la carga de la batería, respectivamente (Figure 2).

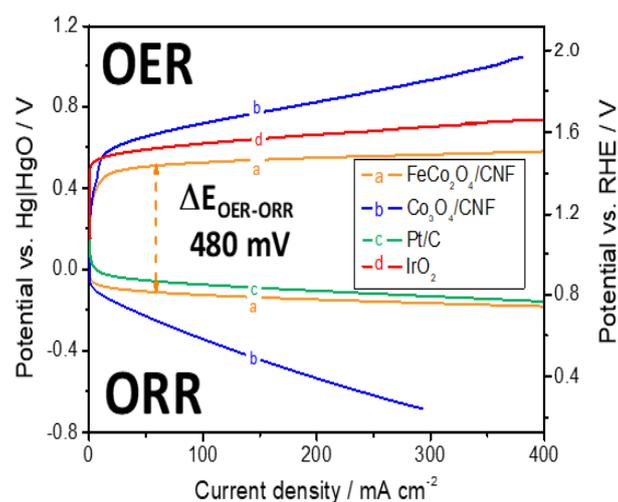
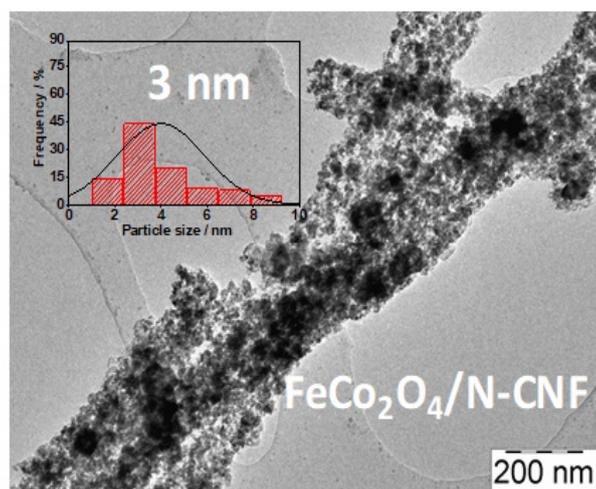


Figura 2. TEM de la espinela FeCo₂O₄ sobre nanofibra de carbono dopada con nitrógeno (izquierda). Reversibilidad para las reacciones de ORR y OER (derecha). *Mat. Today Energy*, 2020, 18, 100508.

Figure 2. TEM of FeCo₂O₄ spinel on nitrogen-doped carbon nanofibre (left). Reversibility for ORR and OER reactions (right). *Today Energy*, 2020, 18, 100508.

Otra tipología de baterías con un futuro prometedor, son las baterías metal-azufre (Me-S), que presentan ventajas comunes a las baterías metal-aire, como su bajo coste, su bajo impacto medioambiental, el empleo de materiales económicos y abundantes como el azufre y elevadas densidades de energía tanto gravimétricas (~2600 Wh kg⁻¹) como volumétricas (~2800 Wh L⁻¹). Las baterías Me-S más desarrolladas hasta el momento son las que emplean litio como electrodo negativo (LiSB). Sin embargo, las LiSB aún no han alcanzado la comercialización debido a ciertos problemas como la formación de polisulfuros de litio solubles o la baja conductividad eléctrica y baja densidad de carga del azufre. Estos problemas se deben principalmente a la naturaleza aislante inherente al azufre. Las investigaciones recientes han demostrado que mediante el uso de nanomateriales de carbono como el grafeno, o nanomateriales unidimensionales huecos, e incluso nanoestructuras de carbono tridimensionales como los nanotubos de carbono, se consiguen mayores eficiencias y densidades de energía en los electrodos positivos de este tipo de baterías [7].

3. Electrolitos sólidos

La comercialización de vehículos híbridos, en los que el peso de la batería es crucial, hace patente la necesidad de desarrollar sistemas de almacenamiento de energía más eficaces, de menor tamaño/peso y mayor capacidad, y en este sentido las baterías de Li se presentan como la mejor opción, ya que disponen de densidades de energía mayores que otros sistemas de baterías secundarias antes mencionados. Sin embargo, el aumento en los requerimientos de densidad de energía incrementa los ya conocidos riesgos de seguridad de las baterías tradicionales relacionados con la inflamabilidad de sus electrolitos basados en líquidos orgánicos con moderada estabilidad térmica y electroquímica, así como la presencia de litio metálico en el ánodo. Las baterías de litio de estado sólido (ASSLBs de sus siglas en inglés *all solid state lithium batteries*) minimiza los riesgos de inflamación o explosión, evita los riesgos de fugas facilitando los procesos de sellado de la batería reduciendo el peso de la misma, permite miniaturización de las mismas mediante el procesado en capa delgada de los electrolitos y por último presentan ventanas electroquímicas muy amplias al mismo tiempo que excelente estabilidad mecánica y térmica (Figura 3).

Además de todas estas ventajas generales, la posibilidad de algunos de estos electrolitos sólidos en desarrollo de ser compatibles con el uso de litio metálico en el ánodo y cátodos de alta energía permite alcanzar altas capacidades y densidades de energía. En las baterías convencionales, el electrolito líquido comúnmente usado contiene LiPF₆ disuelto en una mezcla de carbonatos de dimetilo y etileno, entre otras combinaciones de diversas sales de Li (LiBF₄, LiCF₃SO₃, LiN(CF₃SO₂)₂, LiClO₄, etc.) en disolventes orgánicos.

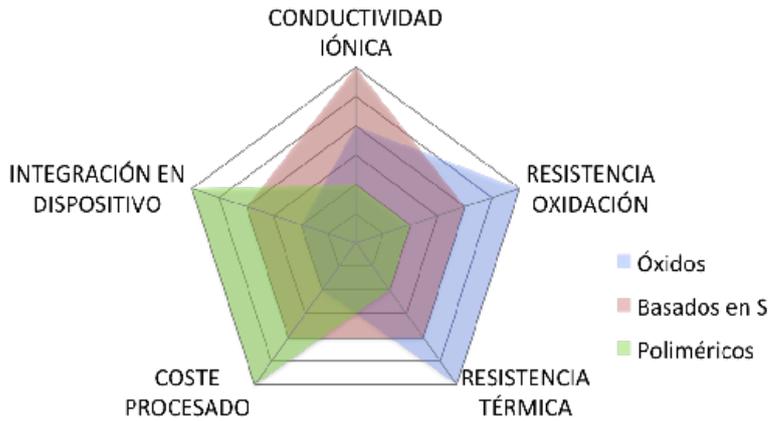


Figura 3. Visión comparativa de las propiedades de los diferentes grupos de materiales usados como electrolitos sólidos en baterías de Litio.

Figure 3. Comparative of the properties of the different groups of materials used as solid electrolytes in Lithium batteries.

Una estrategia para evitar el uso de los disolventes orgánicos que limitan la estabilidad del sistema ha sido incorporar la sal de Li en polímeros, que además no son inflamables. Estos polímeros sin embargo adolecen de relativamente bajas conductividades iónicas a temperatura ambiente. Dicha limitación favoreció el desarrollo de los electrolitos poliméricos híbridos (geles poliméricos), los cuales incorporan disolventes orgánicos a la matriz del polímero. Estos electrolitos son los más utilizados en las baterías de litio comercializadas, pero siguen teniendo problemas de seguridad debido a su carácter semilíquido. Los electrolitos sólidos poliméricos estudiados en la actualidad se basan principalmente en óxidos de polietileno (PEO), polimetil-metacrilato, poliacrilonitrilo, polifosfacenos y fluoruro de polivinilideno (PVDF) (Figura 4).

El uso de electrolitos sólidos inorgánicos, además de presentar las ventajas relacionadas con la seguridad que presentan los poliméricos, también exhiben amplias ventanas electroquímicas que permiten trabajar a mayores diferencias de potencial entre los electrodos, no muestran problemas de corrosión y tienen ciclos de vida superiores a los de las baterías de electrolito líquido y por eso es la tecnología propuesta para la llamada "generación 4" de baterías de Li, esperada en el mercado para la próxima

década. Entre los sólidos inorgánicos susceptibles de ser utilizados como electrolito en LIBs cabe diferenciar entre los conductores amorfos-vítreos y los sólidos cristalinos. Dentro de los electrolitos no cristalinos se encuentra el LIPON (fosfato de litio nitrurado), con una amplia ventana electroquímica, buena ciclabilidad y estabilidad frente a Li pero con limitada conductividad, lo que condiciona su aplicación a microbaterías. Los sólidos cristalinos por lo general muestran también el problema de la baja conductividad a temperatura ambiente, aunque en los últimos años se han desarrollado materiales prometedores con estructura de tipo LISICON, perovskita, NASICON y granate. Los denominados "conductores superiónicos de litio" (LISICON), de fórmula general $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ presentan conductividades muy elevadas a temperaturas intermedias pero muy bajas a RT como por ejemplo los sistemas $\text{Li}_{3+3x}\text{Ge}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ o $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$. La sustitución de los átomos de oxígeno por azufre en compuestos tipo $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ o $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ (LGPS) denominados Thio-LISICON, ha supuesto un gran avance en cuanto a valores de conductividad, siendo estos comparables a los de los electrolitos líquidos de las baterías convencionales, especialmente cuando se presentan en forma amorfa o vitrocerámica.

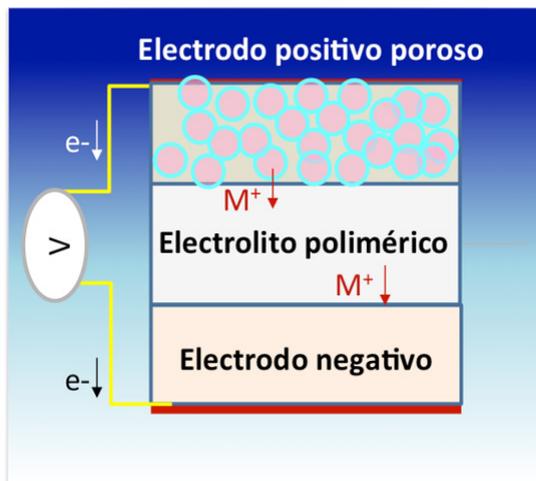
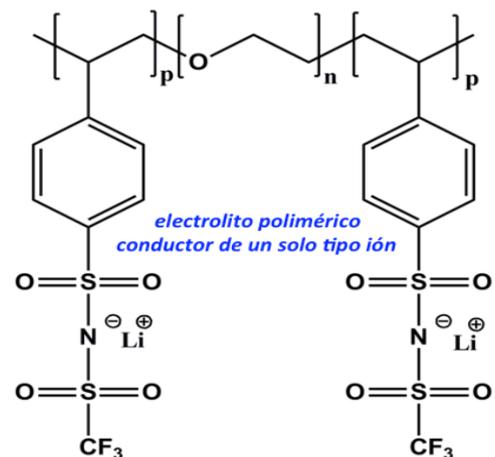


Figura 4. Componentes (electrodo y electrolito) de una batería de metal-polímero de alta densidad de energía (izquierda). Estructura molecular de un electrolito sólido polimérico avanzado para baterías de Li-polímero para vehículos eléctricos (derecha).

Figure 4. Solid state polymer battery (left). Advanced single-ion polymer electrolyte for all solid-state Li-polymer batteries for electric vehicles.



El mayor inconveniente de estas fases es su alta reactividad con la humedad, formando H_2S . La baja estabilidad frente a la exposición a la atmósfera es también el factor limitante en el desarrollo de electrolitos basados en estructuras tipo Argirodita Li_6PS_5X siendo $X=Cl, Br, I$. Las perovskitas de titanio, litio y lantano de la familia de $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ (LLTO) tienen una conductividad iónica del bulk excelente pero su aplicación se ha visto limitada por la alta resistencia de sus fronteras de grano y la reducción de Ti^{4+} a Ti^{3+} que da lugar a un incremento de la conductividad electrónica. Para evitar este inconveniente se han desarrollado composiciones basadas en Li, Sr, Ta y Zr/Hf mucho más estables. Entre los conductores de litio de la familia NASICON destaca la familia de $LiTi_2(PO_4)_3$, debido a la alta conductividad que presenta especialmente cuando parte del Ti es sustituido por iones trivalentes como el Al, por ejemplo $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (LATP). Sin embargo, al igual que en el caso anterior, la posible reducción del Ti^{4+} limita sus voltajes de operación y ha hecho que se dirijan esfuerzos hacia otras composiciones más estables basadas en Zr, Ge, Hf. Los altos valores de conductividad y estabilidad reportados para $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ (LAGP) en fase cristalina o vitrocerámica lo hacen un excelente candidato para ASSLBs, con la limitación del alto precio del Ge [8]. Respecto a los granates de Li, especialmente los basados en iones muy estables frente a la reducción como Zr o Ta, la posibilidad de usar litio metálico como ánodo es probablemente su característica más atractiva, ya que este tiene una capacidad específica 10 veces superior a la de los ánodos basados en grafito usados en la actualidad. Diversas variaciones composicionales de $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO) dopado con Al, Nb, Ta, Y, Ga han sido objeto de estudio buscando una mejora de sus propiedades eléctricas y estabilidad frente a la reacción con H_2O y CO_2 .

En general, el desarrollo de electrolitos para ASSLBs sigue dos vías paralelas: la optimización de las composiciones de los materiales empleados (buscando nuevas estructuras o dopando con elementos que hagan más estables o mejor conductoras las actualmente utilizadas) y el desarrollo de nuevos procesos de fabricación que permitan aumentar la eficiencia electroquímica en operación, principalmente mejorando las interfaces con los electrodos [9]. En este sentido, mediante el desarrollo de electrolitos híbridos orgánico-inorgánico, consistente en la adición de partículas cerámicas a una matriz polimérica sólida [10] se consiguen mejoras en las propiedades mecánicas de los electrolitos sólidos al mismo tiempo que se favorece el contacto en las interfases. Respecto al uso de electrolitos 100% poliméricos, la adición de la carga inorgánica mejora las propiedades eléctricas de estos compuestos debido a la modificación de la estructura local de la fase polimérica, reforzada además por la adición de partículas con alta conductividad de Li [11]. La matriz polimérica más comúnmente usada se basa en PEO, mientras

que las partículas cerámicas adicionadas pueden dividirse entre materiales conductores como LLZO, LAGP, LLTO o LGPS y materiales pasivos con alta superficie específica como ZrO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , CNT o diversas arcillas.

4. Reutilización y reciclado de baterías

Debido al cambio de paradigma en la movilidad, dentro de 20 años se estima que el 35% de los vehículos nuevos sean eléctricos. El componente de mayor valor en este tipo de vehículos es la batería, especialmente en los vehículos eléctricos. Los tipos de baterías más empleados son: Ni-Cd, Ni-hidruro metálico (Ni-Mh) y sobre todo, las baterías de ion-litio (BIL). La implementación de las baterías en otra aplicación una vez terminada su vida funcional podría conseguir que la tecnología de las baterías fuera más sostenible en términos de impacto medioambiental de la fuente de carga cuando se acoplen a las energías renovables y también mejorar las preocupaciones ambientales sobre la eliminación de las baterías al final de su vida útil. Por ejemplo, la reutilización de las baterías de vehículos eléctricos retiradas para aplicaciones secundarias aplaza su fase de reciclado, que conlleva costos y una contaminación inevitable. La prolongación de la vida útil de las baterías también contribuye a reducir los desechos y la explotación de los recursos.

La separación, la eliminación y el reciclado de los diversos y valiosos materiales que componen las baterías mencionadas es otro desafío que hay que superar. El reciclado de las BIL permite reducir el consumo de energía, las emisiones de CO_2 , ahorra recursos naturales evitando la extracción de minerales críticos y las importaciones, minimiza la toxicidad ambiental, crea un beneficio económico y reduce la generación de residuos [12]. Se estima que solo el reciclado de los metales contenidos en las baterías podría ahorrar hasta el 13% del coste por kWh, comparando con el coste de una batería nueva, aunque actualmente menos del 3% de las baterías se reciclan en todo el mundo [13]. Las baterías BIL están constituidas por un ánodo que contiene grafito (15-25% en peso) y Cu (8-10% en peso), además de un aglutinante (1-2% en peso) y un cátodo que concentra la mayor parte de los metales existentes en la misma. Los contenidos metálicos más significativos son Co (5-20%); Ni (5-10%); Li (1,5-7%); Mn (5%); y Al (5-8%). Los procesos de reciclado de las BIL se centran en la recuperación del Co y Ni, que junto con el acero y el aluminio de las carcasas y celdas constituyen el mayor interés industrial. Sin embargo, el Li, Mn y el grafito raramente se consideran en el proceso de reciclado. A pesar de ello, la tendencia actual es la reducción de los contenidos en Co en las baterías y en la sustitución por otros metales. Los cambios en los electrolitos y en los metales constituyentes de las baterías BIL obligan al desarrollo de procesos de reciclado flexibles, que puedan adaptarse también a los distintos diseños.

Otros importantes retos de los procesos de reciclado de BIL son: el manejo seguro de los componentes debido a la exposición del electrolito y la exposición de litio metálico; la escalabilidad; la estandarización y la simplificación de los pasos del tratamiento. Un esquema típico de proceso para el reciclado de las BIL consiste en las siguientes etapas [14]: *preparación* (clasificación de las baterías por tipos; desmantelamiento selectivo; clasificación de componentes) y *pre-tratamiento*: mediante procesos térmicos (evaporación de los componentes orgánicos), mecánicos (trituration y molienda), físicos (flotación por espumas), químicos (procesos hidrometalúrgicos) o mecano-químicos, seguidas de procesos de recuperación de metales ya sean por *procesos hidrometalúrgicos*, que permiten la recuperación de los metales con alta pureza, una buena eficiencia y un bajo consumo de energía; *procesos pirometalúrgicos*, basados en la fusión reductora para la obtención de un lingote multi-metal que posteriormente se refina, normalmente mediante procesos hidrometalúrgicos.

Estos procesos se caracterizan por su alto coste de inversión, elevado consumo de energía, emisiones de gases peligrosos y pérdida del Li que se concentra en la escoria. Sin embargo, son procesos que pueden ser aplicados a todos los tipos de baterías o *procesos bio-hidrometalúrgicos*, éstos son una alternativa menor, que solo se emplea a escala de laboratorio. La etapa final de los procesos de reciclado consiste en la separación selectiva de los distintos metales, normalmente mediante extracción con disolventes orgánicos y líquidos iónicos, precipitación o electrolisis. Industrialmente, las tecnologías más utilizadas se basan en procesos pirometalúrgicos, a pesar de los inconvenientes, lo que hace necesaria la búsqueda de soluciones más ecológicas y eficientes. Las tecnologías hidrometalúrgicas son complejas y su viabilidad depende en gran medida de la composición del cátodo.

En resumen, se puede afirmar que no existen tecnologías claramente viables para el tratamiento de las baterías de ión-litio que han alcanzado el final de su ciclo de vida lo cual, va a constituir un gran desafío a medio-largo plazo cuando el número de estas baterías sean verdaderamente significativo. Otra de las estrategias sostenibles es la reutilización de algunos de los componentes de las baterías en la creación de nuevos materiales avanzados, incluyendo algunos de los componentes existentes en las propias baterías. Un caso interesante es el de la preparación de colectores de corriente basados en materiales compuestos de carbón y polímero de bajo coste para sustituir los actuales de grafito prensado que poseen un alto precio. Estos nuevos materiales compuestos pueden incluso estar reforzados con fibra de carbono recicladas, que les van a dotar de excelentes propiedades específicas de rigidez y resistencia mecánica, buena resistencia a la corrosión y a agentes químicos, buen comportamiento a fatiga, y bajo peso. Todas estas propiedades les convierten en un candidato ideal como elemento no solo estructural

para un gran número de aplicaciones. Además, los nuevos materiales presentan conductividad térmica, eléctrica, propiedad barrera, capacidad de detección del daño o funcionalidad de autorreparación, mediante la inclusión de nanopartículas de carbono, como los nanotubos de carbono o el grafeno.

5. Conclusiones

El desarrollo de nuevos materiales que permitan mejorar las propiedades de almacenamiento de energía en las baterías es de crucial importancia. Como se ha señalado en este trabajo, aspectos como la sostenibilidad, la reutilización y el reciclaje de las baterías son esenciales, ya que sin el progreso en estas áreas, la futura demanda de baterías no podría ser cubierta y el daño al medio ambiente podría ser irreparable. La integración de estos aspectos en las investigaciones actuales contribuirá a nuevos desarrollos innovadores que requerirán un firme compromiso por parte de los investigadores, fabricantes, legisladores y usuarios.

6. Agradecimientos

Grupos de investigación Polymer Composite Group (ICTP), Fuels conversion (ICB), ProCaCEF (INMA), TecnoEco (CENIM).

PTI Mobility 2030 (<https://pti-mobility2030.csic.es/>)

7. Referencias

- [1] Sovacool B. K., Ali S. H., Bazilian M., Radley B., Nemery B., Oktaz J. and Mulvaney D. Sustainable minerals and metals for a low-carbon future. *Science*, 2020; 367, 30-33.
- [2] Hammami, A., Raymond, N., Armand, M. Runaway risk of forming toxic compounds. *Nature*, 2003; 424, 635-636.
- [3] Titirici M., White R. J., Brun N., Budarin V. L., Su D. S., del Monte F., Clark J. H., and MacLachlan M. J. Sustainable Carbon Materials. *Chem. Soc. Rev.*, 2015; 44, 250-290.
- [4] Tang C., Titirici M. M., Zhang Q. A review of nanocarbons in energy electrocatalysis: Multifunctional substrates and highly active sites. *Journal of Energy Chemistry*, 2017; Vol. 26, 1077-1093.
- [5] Liu Q., Pan Z., Wang E., An L. And Sun G. Aqueous metal-air batteries: Fundamental and applications. *Energy Storage Materials* 2020; 27, 478-505.
- [6] McKerracher R. D., Figueredo-Rodriguez H. A., Alegre C., Aricó A.S., Baglio V., Ponce de León C. Improving the stability and discharge capacity of nanostructured $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ anodes for iron-air batteries and investigation of 1-octanethiol as an electrolyte additive. *Electrochimica Acta*, 2019; 318, 625-634.
- [7] Knoop J. E., Ahn S. Recent advances in nanomaterials for high-performance Li-S batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 2020; Vol. 47, 86-106.
- [8] Zheng F., Kotobuki M., Song S., Lai M. O., Lu Li. Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 2018; 389, 198-213.

[9] Pasta M., Armstrong D., Brown Z. L., Bu J., Castell M. R., Chen P., Cocks A., Corr S. A., Cussen E. J., Darnbrough E. 2020 roadmap on solid-state batteries, *J. Phys. Energy* 2020; Vol. 2, number 3.

[10] Wu Z., Xie Z., Yoshida A., Wang Z., Hao X., Abudula A., Guan G. Utmost limits of various solid electrolytes in all-solid-state lithium batteries, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019; 109, 367–385.

[11] Li S., Zhang S. Q., Shen L., Liu Q., Ma J. B., Lv W., He Y. B., Yang Q. H. Progress and Perspective of Ceramic/ Polymer Composite Solid Electrolytes for Lithium Batteries, *Adv. Sci.* 2020; 7, 1903088.

[12] Bankole O. E., Gong C. and L. Lei L. Battery Recycling Technologies: Recycling Waste Lithium Ion Batteries with the Impact on the Environment In-View, *J. Environ. Ecol.*, 2013; 4, 14.

[13] Sonoc A., Jeswiet J. and Soo V. K., *Procedia CIRP*, 2015; 29, 752–757.

[14] Mossali E., Picone N., Gentilini L., Rodríguez O., Pérez J. M. and Colledani M., *J. Environ. Manage.*, 2020; 264, 110500.

Tecnologías del Hidrógeno

Hydrogen Technologies

Antonio Chica¹, Asunción Fernández², José Ramón Fernández³, Gemma Grasa⁴, Miguel Angel Laguna-Bercero⁵, María Jesús Lázaro⁴, Isabel Martínez⁴, Miguel Antonio Peña⁶, José Luis Pinilla⁴, David Sebastián⁴, José Manuel Serra¹, María Serra⁷, Isabel Suelves⁴, Luis Valiño⁸

¹Instituto de Tecnología Química, ITQ, CSIC-Universitat Politècnica de València, Avd. de Los Naranjos s/n, 46022 Valencia

²Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, ICMS, CSIC-Universidad de Sevilla, Avda. Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla

³Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR, CSIC, C/ Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo

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

⁵Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón, INMA, CSIC-Universidad de Zaragoza, C/ María de Luna 3, 50018 Zaragoza

⁶Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, ICP, CSIC. C/ Marie Curie 2, 28049 Madrid

⁷Instituto de Robótica e Informática Industrial, IRI, CSIC-Universitat Politècnica de Catalunya, C/ Llorens i Artigas 4-6, 08028 Barcelona

⁸Laboratorio de Investigación en Fluidodinámica y Tecnologías de la Combustión, LIFTEC, CSIC-Universidad de Zaragoza. C/ María de Luna 10, 50018 Zaragoza

*Corresponding author: achica@itq.upv.es



Abstract

The interest in hydrogen technologies has grown in recent years, mainly because an economy based on hydrogen can help to solve important challenges related to the global economy of the future: energy security and climate change. Taking advantage of this momentum, more and more countries are implementing a growing number of policies related to hydrogen. Indeed, the European Hydrogen Strategy establishes hydrogen as essential drivers for the total decarbonization of the current energy system in order to achieve the EU's commitment related to carbon neutrality by 2050. However, the successful development of the hydrogen technologies requires the collaboration of the public and private sectors to accelerate its deployment and make more competitive its implementation at large-scale. The research groups that take part of the line of work dedicated to hydrogen technologies, within the CSIC Interdisciplinary Thematic Platform PTI Mobility 2030, work in this regard, developing their investigations in several important areas related to the hydrogen technologies such as hydrogen generation, storage, distribution and uses.

Resumen

El interés por las tecnologías del hidrógeno ha crecido en los últimos años, principalmente porque una economía basada en el hidrógeno puede dar respuesta a los grandes desafíos de la economía global del futuro: seguridad energética y cambio climático. Aprovechando este impulso, cada vez son más los países que están implementando un número creciente de políticas en favor del hidrógeno. Prueba de ello es la Estrategia Europea del Hidrógeno que establece al hidrógeno como un elemento esencial en la descarbonización total del actual sistema energético para alcanzar el compromiso de la UE

con la neutralidad de carbono en 2050. No obstante, el desarrollo exitoso de las tecnologías del hidrógeno requiere que todos los actores, incluidos los sectores público y privado, aumenten sus esfuerzos para acelerar su despliegue y hacer que su implantación a gran escala resulte competitiva. Los grupos de investigación que forman parte del área de trabajo de tecnologías del hidrógeno, dentro de la Plataforma Temática Interdisciplinaria PTI Mobility 2030 del CSIC, trabajan en este sentido, desarrollando su labor en áreas tan diversas como la generación, el almacenamiento, la distribución y los usos del hidrógeno.

1. Introducción

En los últimos meses la política europea ha centrado una buena parte de su agenda en el debate sobre un camino de descarbonización ambicioso hasta 2050. En este sentido, en diciembre de 2019, la Comisión presidida por Ursula G. von der Leyen puso sobre la mesa su proyecto de «Pacto Verde», con el objetivo de consensuar una estrategia global de crecimiento sostenible que permita alcanzar la neutralidad en carbono en 2050 y conseguir una importante reducción de las emisiones en 2030 [1]. La idea es alinear dicha neutralidad en carbono con los objetivos pactados en el Acuerdo de París, que buscan mantener el calentamiento global por debajo 1,5°C [2]. La drástica reducción de las emisiones de CO₂ requiere el impulso e implementación de tecnologías limpias, sostenibles y eficientes que permitan descarbonizar sectores económicos intensivos en emisiones como el transporte, la industria o el sector residencial. En este sentido, el hidrógeno, como portador de energía, supone una solución limpia y almacenable capaz de dar respuesta a estas necesidades de descarbonización. Es por ello que en los últimos años el hidrógeno ha

ganado importancia en la agenda política nacional e internacional. En España, la Hoja de Ruta del Hidrógeno recientemente publicada por el Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITECO) [3] establece unos ambiciosos objetivos para 2030, con los que se pretende conseguir la descarbonización de una buena parte del hidrógeno consumido, así como su plena introducción en la movilidad sostenible, Figura 1.

Aunque las tecnologías de hidrógeno representan una alternativa prometedora, resulta necesario superar importantes obstáculos que permitan su despliegue masivo como los altos costes de las pilas de combustible, el desarrollo de procesos eficientes y de bajo coste para producir hidrógeno sin huella de carbono (hidrógeno verde) y el desarrollo de una red amplia y segura para el almacenamiento, transporte y distribución de hidrógeno. En este sentido, los grupos de investigación que forman parte del área trabajo dedicada a las tecnologías del hidrógeno dentro de la PTI Mobility 2030 del CSIC, pretenden contribuir al desarrollo y despliegue de estas tecnologías

mediante la ejecución de proyectos de demostración e investigación fundamental y aplicada en temas tan importantes como la generación, almacenamiento, distribución y usos del hidrógeno. La estrecha cooperación entre los grupos de la plataforma, junto al fomento, dentro de misma, de proyectos de colaboración con otras partes interesadas como la industria del petróleo y el gas, los proveedores de redes eléctricas, los fabricantes de automóviles, los centros tecnológicos, las universidades y las autoridades locales, regionales y nacionales, será decisiva para alcanzar con éxito los objetivos futuros de electrificación del transporte y movilidad sostenible. El objetivo de este artículo es presentar los avances y desarrollos más relevantes de grupos que integran esta área de trabajo dentro de la PTI Mobility 2030 del CSIC, así como sus capacidades y disponibilidad para seguir trabajando y colaborando con todos aquellos sectores interesados en el desarrollo e implantación de las prometedoras tecnologías del hidrógeno.

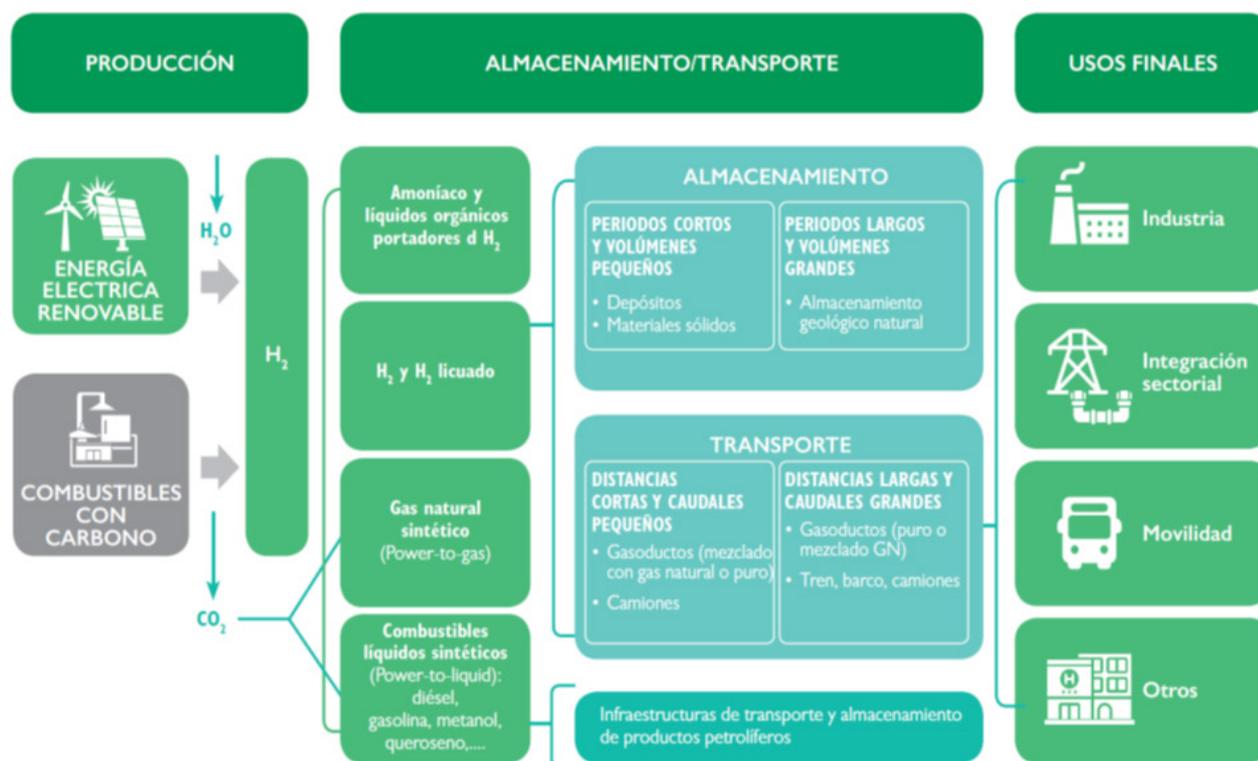


Figura 1. Cadena de valor del hidrógeno donde se identifican diferentes etapas relacionadas con su producción, almacenamiento, transporte y usos. Tomado de la Hoja de Ruta del Hidrógeno publicada por el MITECO [3].

Figure 1. Hydrogen value chain where different stages related to its production, storage, transport and uses are identified. Taken from the Hydrogen Road Map published by MITECO [3].

2. Producción de hidrógeno

La producción de hidrógeno puede realizarse a partir de gas natural u otros hidrocarburos fósiles, con emisión de CO₂ (hidrógeno gris), sin emisiones de CO₂ (hidrógeno turquesa) o con captura de CO₂ (hidrógeno azul); o a partir de biomasa, biogás u otros residuos orgánicos, y por descomposición del agua a partir de fuentes de energía renovables (hidrógeno verde).

2.1. Producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles

En la PTI Mobility 2030 existen diversos grupos que proponen alternativas sostenibles para la producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles. Así, el grupo de Conversión de Combustibles del Instituto de Carboquímica (ICB) [4], investiga un proceso de descomposición catalítica de hidrocarburos ricos en metano, que se puede aplicar a gases licuados del petróleo (propano y butano) o a hidrocarburos

residuales. En este proceso no se genera CO_2 , por lo que el hidrógeno obtenido se denomina hidrógeno turquesa. Además de H_2 , en este proceso se producen materiales de carbono nanoestructurados cuya estructura dependerá del tipo de catalizador utilizado: nanofibras de tipo fishbone (Ni) y nanotubos de carbono (Fe). El escalado de esta tecnología también ha sido abordado en los proyectos CENIT-SPHERA y ENE2011-28318-C03-01, utilizando instalaciones semipiloto de lecho rotatorio y fluidizado en modo continuo [5]. Los últimos estudios se centraron en la utilización de biogás como fuente de metano y en las aplicaciones para el material carbonoso (ENE2014-52189-C2-1-R y ENE2017-83854-R).

Otra de las tecnologías de producción de hidrógeno sin huella de carbono abordadas por el grupo de Investigaciones Medioambientales, también en el ICB, y el grupo de Captura de CO_2 del Instituto de Ciencia y Tecnologías del Carbón (INCAR) [7], es el proceso Ca/Cu [8]. Dicho proceso combina el reformado de metano y absorción de CO_2 con CaO en presencia de un catalizador de reformado con un ciclo redox CuO/Cu que suministra la energía necesaria para regenerar el sorbente a la vez que se produce una corriente concentrada de CO_2 . El proceso consta de tres etapas de reacción en un sistema de lechos fijos a presión, y tiene como principales productos una corriente de H_2 de hasta 95 % vol. de pureza, una corriente de N_2 prácticamente pura, y la posibilidad de exportar electricidad y vapor. Este proceso se validó a escala TRL4-5 (EU-FP7 ASCENT GA N°608512), estimándose unos costes de producción de H_2 (con eficacias de captura de $\text{CO}_2 > 95\%$) entre un 7-9% inferiores a los de un proceso de reformado con vapor de agua con captura de CO_2 mediante metildietanolamina (MDEA) [9]. En la actualidad, el proyecto EU-H2020 C4U GA N° 884418 [10] desarrolla una variante del proceso (CASOH) que permitirá convertir el 99 % del CO presente en una corriente de gas de un alto horno (BFG), en una corriente de H_2/N_2 susceptible de ser integrada en la acería, y en una corriente concentrada de CO_2 . El grupo de Captura de CO_2 de INCAR, con participación del grupo de Investigaciones Medioambientales del ICB, lidera la construcción de una planta a escala TRL7 integrada en la factoría de Arcelor Mittal en Avilés, y pretende demostrar el bajo SPECCA (del inglés Specific Primary Energy Consumption for CO_2) del proceso y contribuir al objetivo del proyecto C4U de eliminar el 89 % del CO_2 producido en la acería.

La producción de hidrógeno a partir de gas natural por métodos alternativos a los tradicionales también está siendo abordada por el grupo de Conversión y Almacenamiento de Energía del Instituto de Tecnología Química (ITQ) [11] y el grupo de Energía y Química Sostenible del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP) [12]. Concretamente, estos grupos han centrado parte de sus estudios en el reformado autotérmico de gas natural. La principal ventaja que presenta este proceso es que el calor necesario para llevar a cabo la reacción de

reformado es suministrado por la oxidación directa de una parte del metano alimentado. De esta forma, la demanda energética del proceso disminuye considerablemente, llevando a un ahorro económico importante. No obstante, los catalizadores utilizados en este proceso todavía están en fase de desarrollo, ya que las condiciones de operación suponen un serio inconveniente para su estabilidad debido a problemas de sinterización y generación de coque. Los estudios realizados por el grupo del ITQ (proyectos PROVIP-RTC-2014-2239-2 y ENE2011-24761), han permitido el desarrollo de diferentes formulaciones catalíticas, basadas en hidrotalcitas y sepiolitas, de alta actividad y resistencia a la sinterización y deposición de coque. En cuanto al grupo del ICP lleva casi 30 años investigando en catalizadores para la producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles [13], realizando numerosos estudios sobre la relación entre la actividad y la estructura de catalizadores basados en níquel y óxidos tipo perovskitas de metales de transición, tanto para oxidación parcial de metano como para el reformado autotérmico. Igualmente, catalizadores preparados a partir de hidrotalcitas han sido estudiados para la producción de hidrógeno por descomposición de metano. Se han estudiado también los catalizadores necesarios para los procesos de purificación de hidrógeno procedente de fuentes fósiles.

2.2. Producción de hidrógeno a partir de biomasa u otros residuos orgánicos

Uno de los procesos más utilizados para la producción de hidrógeno renovable, también llamado hidrógeno verde, es la gasificación de biomasa. El grupo de Investigaciones Medioambientales del ICB ha abordado el estudio de procesos de Gasificación Mejorada de Biomasa (o Sorption Enhanced Gasification, SEG) con el objetivo de reducir la complejidad y el coste de producción del hidrógeno renovable [14]. Este proceso emplea vapor como agente gasificante y la circulación interna de CaO en sistemas de lechos fluidizados dobles aporta el calor necesario para llevar a cabo la reacción gasificación. Dicho proceso, permite la obtención de una corriente a la salida del gasificador con un ratio H_2/CO modulable. El concepto SEG se ha demostrado a escala TRL5 (EU-H2020 Fledged GA No. 727600) [15] para distintas biomásas residuales y la fracción orgánica de un residuo sólido urbano. En este caso, el gas de síntesis producido, ha sido la corriente de entrada para un proceso intensificado de producción de Dimetil Éter (DME) en el que ha participado el grupo de Energía y Química Sostenible del Instituto de Catálisis y Petróleo Química (ICP). En línea también con la producción de un gas de síntesis de alta relación H_2/CO , se está trabajando en el reformado de glicerol, un residuo de biorefinerías, dentro del proyecto EU-H2020 GLAMOUR GA No. 884197, que ha comenzado recientemente [16].

La producción de hidrógeno mediante la gasificación de biomasa también ha sido abordada por el grupo de Conversión y Almacenamiento de Energía del

ITQ. La producción de hidrógeno vía gasificación de biomasa presenta importantes problemas como la generación de alquitranes (en inglés Topping Atmospheric Residue-TARs). La presencia de estos compuestos provoca importantes pérdidas en rendimiento, además de daños en los depósitos y atascos en las instalaciones que deterioran de los equipos, siendo necesaria, por tanto, su eliminación. Estudios realizados dentro del proyecto BioH2 (IPT-2012-0365-120000) [17] permitieron desarrollar formulaciones catalíticas basadas en minerales naturales como soportes (dolomita, olivino y sepiolita) que evitaron la producción de TARs. Estudios realizados también en el proyecto BioH2 demostraron que el pretratamiento de diferentes biomásas (tabaco, cáscara de almendra y orujillo de aceituna) por carbonización hidrotermal (HTC) permitía obtener un producto carbonoso que mejora significativamente el rendimiento a hidrógeno tras su gasificación.

El reformado con vapor de agua de compuestos derivados de la biomasa como bioetanol, glicerina y furfural también ha sido investigado por este grupo [11]. Cabe destacar los excelentes resultados obtenidos en la producción de hidrógeno verde mediante el reformado de bioetanol. Resultados que han sido protegidos bajo una patente [18] y que actualmente se encuentran en fase de escalado dentro del proyecto europeo LIFE-ECOELECTRICITY [19]. En dicho proyecto se ha diseñado y construido una planta piloto en la que se llevará a cabo el reformado catalítico de un residuo alcohólico generado en una destilería vínica (fracciones alcohólicas impuras, purgas). En esta misma línea, el grupo del ITQ también ha participado en el proyecto europeo GREENZO, donde se ha desarrollado a nivel pre-industrial una planta piloto que permite la obtención de óxido de zinc a partir de un residuo metálico no ferroso como el zamak, el cual ha sido posteriormente validado como soporte de catalizadores de reformado de bioetanol. La novedad del proceso radica en que tanto el soporte catalítico como la producción de hidrógeno son de naturaleza renovable. Este grupo también ha trabajado en el reformado catalítico de glicerina. Concretamente en los proyectos CENIT-SPHERA (en colaboración con Repsol) y BIOTABACUM (IPT-2012-0060-120000), donde desarrollaron catalizadores para procesos de reformado en fase acuosa (APR) y reformado con vapor de agua, respectivamente. Finalmente, los trabajos más recientes del grupo se han centrado en el reformado seco de biogás, donde han desarrollado formulaciones catalíticas dopadas con Ce de alta actividad y estabilidad frente a la sinterización y disposición de coque [20].

La producción de hidrógeno a partir de la biomasa y fuentes renovables es también una de las líneas principales del grupo de Energía y Química Sostenibles del ICP [12]. El etanol es el producto de partida más estudiado, especialmente en catalizadores basados en níquel o metales nobles con promotores de tipo básico y redox, así como

glicerol, otros derivados carbonosos de la biomasa (TAR) y moléculas oxigenadas modelo.

2.3. Producción de hidrógeno por descomposición del agua

La Hoja de Ruta del Hidrógeno [3] española se focaliza principalmente en el hidrógeno verde producido por descomposición del agua. Este proceso se puede llevar a cabo mediante electrolisis usando electricidad de origen renovable, a partir de energía solar térmica, y mediante la ruptura directa por fotólisis con luz solar.

La tecnología más madura es la de electrolisis de baja temperatura (<200°C), en la que se incluyen las celdas de intercambio de protones (PEMEC) y la electrolisis alcalina (AEC). El grupo de Conversión de Combustibles del ICB [21,22] y el grupo de Energía y Química Sostenibles del ICP [12,23] trabajan en el desarrollo de electrocatalizadores para esta tecnología. En el caso de las PEMEC, el objetivo disminuir, o incluso eliminar, la cantidad de el platino y el iridio que actualmente se usa. De esta forma, se han incorporado materiales grafénicos en nanoestructuras compuestas por metales no nobles y metales de los grupos 4 y 5 de la tabla periódica para la mejora de la durabilidad. La corrosión de los soportes carbonosos se ha minimizado usando materiales como nanofibras, xerogeles o carbones mesoporosos ordenados. Se han obtenido catalizadores de Ru con gran estabilidad cuanto este se incorpora en una estructura tipo perovskita o usando electrocatalizadores basados en Ni con estructuras cristalinas similares. En el proyecto SPHERA, en colaboración con Acciona y Ingeteam, se desarrollaron catalizadores basados en níquel para electrocatalizadores alcalinos. En la actualidad la investigación en electrolizadores de baja temperatura se lleva cabo en el marco de los proyectos de investigación, ENE2017-83976-C2-1-R del Plan Nacional, y en el ITN-BIKE y PROMET-H2 del programa H2020 de la Unión Europea.

La electrolisis de alta temperatura (>700°C) mediante celdas de óxidos sólidos (SOEC) [24] no tiene aún recorrido comercial, pero su alta eficiencia las hace muy prometedoras. El grupo ProCaCef del Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA) [25], dentro del proyecto GFORCE (RTI2018-098944-J-I00), está desarrollando nuevos materiales para fabricar celdas SOEC que permitan la coelectrólisis de CO₂ y H₂O [26], usando una geometría microtubular y catalizadores avanzados de óxidos metálicos de Ce, Pr y Mn. Dentro del proyecto 3DPASSION (PID2019-107106RB-C32) se está utilizando el mecanizado láser con el objetivo de reducir la temperatura de operación de los electrolizadores. Además, se están desarrollando nuevos sistemas eutécticos como electrolitos y nuevos electrodos de oxígeno basados en estructura de tipo níquelato. Por su parte, el grupo de Conversión y Almacenamiento de Energía del ITQ trabaja en los procesos que gobiernan la hidratación y funcionamiento de los materiales y

componentes de los electrolizadores (proyectos M-era.NET como GoPHy MICO y FunKey Cat), y en el desarrollo de electrolizadores tubulares de vapor a temperatura intermedia para la producción de hidrógeno presurizado (proyectos H2020 como GAMER y WINNER) [11, 27].

Los grupos de Pilas de Combustible del Laboratorio de Investigación en Fluidodinámica y Tecnologías de la Combustión (LIFTEC) [28] y de Control Automático del Instituto de Robótica e Informática Industrial (IRI) [29] han trabajado en la construcción de electrolizadores y de diagnóstico y modelado de los mismos, así como el diseño de sistemas de control que permiten optimizar su eficiencia y durabilidad.

La ruptura térmica directa del agua requiere de una temperatura superior a los 4000°C, lo que no es posible técnicamente. Es posible realizarla a temperaturas más bajas (<1000°C) mediante ciclos termodinámicos, una serie de reacciones químicas que se producen en un ciclo cerrado. Diferentes sistemas basados en ferritas han sido desarrollados para este proceso por el grupo de Energía y Química Sostenibles del ICP [12]. Para la ruptura del agua con luz solar directa es necesario un catalizador con un gap de energía entre la banda de conducción y la de valencia que sea apropiado para la adsorción de luz solar y la transferencia de electrones a los protones del agua. El grupo de Energía y Química Sostenibles del ICP investiga en catalizadores basados en CdS con diferentes morfologías (nanobarras, láminas, microesferas) preparados por síntesis sorvotermal y dopados con grafeno y metales de transición.

3. Almacenamiento y distribución del hidrógeno

El hidrógeno puro tiene el valor más alto de energía por unidad de masa de todos los combustibles químicos, 33,33 kWh/kg, pero dada su baja densidad a presión atmosférica, su capacidad volumétrica de almacenamiento energético es muy baja. Incluso a 150 bar es únicamente de 0,449 kWh/l comparados con los 8,8 kWh/l de la gasolina. Encontrar sistemas de almacenamiento de hidrógeno que incrementen sustancialmente estos valores es por tanto imprescindible para hacer viable la aplicación de este gas como vector energético. Por otra parte, en la aplicación final, la relación coste-eficiencia y los aspectos de seguridad van a condicionar el desarrollo de las tecnologías más adecuadas. Los principales métodos de almacenamiento de H₂ incluyen la compresión/licuefacción, la adsorción o el almacenamiento en forma química y necesitan analizarse en el contexto, tanto del propio transporte y distribución de H₂ a gran escala, como para el uso del hidrógeno en aplicaciones estacionarias, portátiles y de automoción y transporte. Los grupos integrados en la PTI Mobility 2030 del CSIC cubren aspectos fundamentales del desarrollo de materiales y procesos para el almacenamiento del hidrógeno comprimido y en forma química, la automatización y la integración de sistemas de producción, almacenamiento y suministro de H₂ en sistemas

aislados con generación eléctrica renovable.

3.1. Almacenamiento

El almacenamiento sólido-gas reversible en hidruros metálicos se caracteriza por una buena capacidad volumétrica siendo de especial interés en aplicaciones estacionarias. Durante el proyecto europeo COSY el grupo NanoMatMicro del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS) [30] ha estudiado el almacenamiento de hidrógeno en hidruros metálicos ligeros (MgH₂) e hidruros complejos (LiBH₄) combinados en el concepto de "composites de hidruros reactivos". Se desarrollaron sistemas reversibles siendo la aportación fundamental del grupo comprender el papel de los aditivos/catalizadores en la mejora de las cinéticas de carga y descarga; un aspecto fundamental en el desarrollo de tanques de almacenamiento basados en hidruros. El Grupo de Control del IRI ha realizado a su vez diferentes trabajos sobre el modelado de los procesos de absorción y desorción en bombonas de hidruros metálicos [31]. A partir de estos modelos, en estos momentos se está trabajando en el diseño de estimadores de la cantidad de hidrógeno restante en sistemas de hidruros metálicos. Este tipo de almacenaje, junto con las botellas de hidrógeno gas comprimido, están siendo analizados para las diferentes aplicaciones móviles dentro del proyecto DOVELAR.

Durante la ejecución de dos proyectos nacionales el grupo NanoMatMicro del ICMS ha investigado también las reacciones de hidrólisis catalítica de hidruros complejos como el borohidruro sódico (NaBH₄) o el borano de amoníaco (NH₃BH₃). La aportación fundamental ha sido el desarrollo de catalizadores y dispositivos para la liberación controlada de hidrógeno a partir de soluciones de estos hidruros, que funcionan así como portadores líquidos de hidrógeno [32]. Los dispositivos desarrollados permiten alimentar a demanda una pila de combustible en aplicaciones portátiles. De especial relevancia en este trabajo es el desarrollo de recubrimientos y películas delgadas catalíticas sobre sustratos porosos por técnicas asistidas por plasma.

3.2. Integración y distribución

El Grupo de Pilas de Combustible del LIFTEC [33] ha desarrollado y protegido industrialmente un sistema modular de producción y almacenamiento y suministro de hidrógeno para aplicaciones prácticas en sistemas aislados, con generación fotovoltaica [34]. El sistema está compuesto por un sistema compacto de purificación de agua, un electrolizador alcalino, un compresor de diafragma metálico y un sistema seguro de almacenamiento y suministro de H₂, de diseño propio. Este dispositivo puede almacenar 106 m³ (9,53 kg) de hidrógeno a 200 bar. Al ser un sistema modular, estos números muestran únicamente un ejemplo de aplicación práctica. El H₂ almacenado en este sistema se suministra a un

vehículo de hidrógeno mediante la adaptación de un sistema comercial de repostaje seguro WEH®. Se ha diseñado un panel de conexión con su correspondiente electrónica de control, tanto para el llenado del sistema de almacenamiento como para el suministro al vehículo [35].

En cuanto al transporte y distribución para largas distancias, los líquidos orgánicos portadores de hidrógeno (LOHCs), junto con el amoniaco, presentan ventajas por su adecuada combinación de capacidades volumétricas y gravimétricas de almacenamiento. Actualmente el grupo NanoMatMicro del ICMS [30] trabaja en el uso de LOHCs dentro del proyecto nacional RTI2018-093871-B-I00. Se propone el uso del ácido fórmico o el metanol para almacenar H₂ de fuentes renovables con ciclos de almacenamiento y descarga con balance cero en emisiones de CO₂.

4. Usos del hidrógeno

A parte de su potencial papel preponderante como elemento almacenador en la gestión de potencia de las redes eléctricas, el uso final del hidrógeno puede clasificarse en cuatro grandes grupos: transporte, energía para la industria, hidrógeno como materia prima de procesos industriales y energía residencial.

En la gran mayoría de estos sectores existe una elevada actividad dentro de los diversos grupos del CSIC, y en particular de los integrantes en la PTI Mobility2030. En cuanto a los proyectos relacionados con los usos del hidrógeno industrial, cabe destacar la participación de INCAR e ICB en el proyecto europeo anteriormente citado C4U [10] con la construcción a TRL7 de una planta integrada en la factoría de Arcelor Mittal, basada en tecnología Ca/Cu para producir una corriente de H₂/N₂ a partir del gas de alto horno. El INCAR también participa en el proyecto europeo CLEANKER [36], que pretende demostrar con un TRL7 mediante la construcción de una planta integrada en una cementera el concepto del Calcium Looping (CaL) en configuración de lecho arrastrado. Por otro lado, algunos proyectos que demuestran los usos del hidrógeno son el LIFE-REWIND [37], con participación del LIFTEC, en donde se ha implantado un sistema de generación fotovoltaica sin conexión a red, con acumulación eléctrica y producción de hidrógeno, el cual se ha utilizado para alimentar el riego por goteo en un campo de vid. El excedente de hidrógeno producido se utiliza en un vehículo todoterreno adaptado con una pila de combustible que se emplea en la finca. Otro ejemplo destacado es el proyecto Hy-BCN [38], con participación del IRII, en el que se va a desarrollar un sistema de pila de óxido sólido reversible, operando tanto en modo electrolizador como en modo pila de combustible, de manera que sea adecuada para la mejora de la gestión de fuentes de energía renovables locales. Por último, destacar el proyecto ECOELECTRICITY [19] con participación del ITQ, en donde el H₂ generado se ha utilizado para generar energía eléctrica y calor con una SOFC que carga las baterías de una

barredora en la destilería.

En cuanto aplicaciones en el sector transporte, cabe destacar el proyecto DOVELAR, con participación del IRII y LIFTEC, en donde el objetivo final es contribuir a la mejora de los sistemas de propulsión de coches eléctricos con pila de combustible PEM, incluyendo una plataforma robótica omnidireccional, un avión de ala fija pilotado remotamente y una plataforma acuática de superficie pilotada remotamente. Además, el IRII también participa en el proyecto europeo INN-BALANCE [39]. Los principales objetivos del proyecto son la entrega de componentes optimizados, la reducción del coste de fabricación y la presentación de las últimas tecnologías en coches de pila de combustible PEM.

En lo referente a aplicaciones portátiles, el INMA [40] en colaboración con BSH Electrodomésticos, está desarrollando un stack portátil SOFC microtubular [41] para alimentar una nevera portátil de bajo consumo, dentro del proyecto MicroPortableSOFC. Dentro de las aplicaciones estacionarias, los proyectos se centran fundamentalmente en el sector residencial. Por ejemplo, dentro del proyecto MICA-PEM [42], se están desarrollando sistemas CHP basados en PEM con el objetivo de disminuir el consumo e incrementar la eficiencia en casas aisladas de la red eléctrica con participación del LIFTEC y el IRII.

Por último, la mayor parte de los grupos del CSIC que integran el área de Tecnologías del Hidrógeno dentro de la PTI Mobility 2030 tienen amplia experiencia en el desarrollo de catalizadores avanzados, materiales nanoestructurados y en general todo tipo de componentes para pilas poliméricas (PEMFC), de óxido sólido (SOFC) y de carbonatos fundidos (MCFC), y también para el aprovechamiento de residuos o el reformado de gases. Por ejemplo, en el ICMS se desarrollan recubrimientos y películas delgadas catalíticas utilizando técnicas PVD (deposición física desde fase vapor), para aplicaciones de generación y combustión catalítica de hidrógeno [30]. Además, el ICB [23] a través de los proyectos ENE2017-83976-C2-1-R y ENE2014-52158-C2-1-R ha desarrollado catalizadores siguiendo dos estrategias principalmente: (i) la mejora del soporte carbonoso (nanofibras, geles o carbones mesoporosos) en catalizadores basados en nanopartículas de metales nobles como el platino, a fin de mejorar tanto la actividad como la durabilidad por ejemplo mediante hibridación; (ii) la preparación de materiales grafénicos dopados con nitrógeno para la obtención de nanocomposites híbridos que catalicen la reacción de reducción de oxígeno con Co, Ti o Ta sin necesidad de usar metales nobles. Otro proyecto destacado, con participación del INMA, es el 3DPASSION en donde se va a optimizar el área superficial de dispositivos de estado sólido para aplicaciones energía, incluyendo pilas SOFC, empleando técnicas de procesado 3D avanzadas como la estereolitografía (SLA), la impresión por inyección y el mecanizado láser. Por último, el ICP dentro del proyecto europeo PEGASUS está desarrollando catalizadores para pilas poliméricas

libres de Pt y otros materiales críticos de tal manera que se mantenga la estabilidad y la eficiencia apropiada para su uso como catalizadores en cátodos PEMFC [43]. El grupo del ICP también participa activamente en procesos power-to-gas, dentro del proyecto RENOVAGAS desarrollando catalizadores de metanación [12].

5. Conclusiones, Recomendaciones, etc.

Aunque el objetivo fundamental de la PTI Mobility 2030 es el desarrollo de tecnologías que permitan una movilidad sostenible, sobre todo en entornos urbanos, es evidente que las tecnologías del hidrógeno van más allá. El hidrógeno es una pieza clave para la implantación masiva de las energías renovables en el sistema energético de cualquier país o región. La intermitencia de las fuentes sostenibles requiere de un almacenamiento, sobre todo estacional en el caso de España, que solo puede llevarse a cabo mediante el uso de las tecnologías del hidrógeno. La apuesta de la Hoja de Ruta del Hidrógeno [3] va en ese sentido.

Pero van a ser necesarios pasos muy seguros para que estas grandes esperanzas se plasmen en una realidad. Mientras que otros países llevan ya años desarrollando infraestructura, nosotros estamos en este momento en la línea de salida. Las empresas españolas que quieran posicionarse tendrán que seleccionar cuidadosamente el nicho de mercado al que pueden acceder. Y para esto va a ser imprescindible conocer tanto las capacidades del tejido empresarial como de los centros de investigación, de forma que se seleccionen áreas de negocio donde realmente se pueda competir a nivel internacional. Ni nos debemos limitar a ser ensambladores de equipos de importación, ni debemos intentar fabricar todos los componentes de la tecnología. Para ello va a ser de gran utilidad la Agenda Sectorial de la Industria del Hidrógeno [44], que se publicará en el primer semestre de 2021, y que contará con todos los agentes implicados en la cadena de valor del hidrógeno.

6. Agradecimientos

Grupo de Materiales Nanoestructurados y Microestructura del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS). Grupo de Captura de CO₂ del Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR). Grupo de Investigaciones Medioambientales y Grupo de Conversión de Combustibles del Instituto de Carboquímica (ICB). Grupo de Procesado y Caracterización de Cerámicas Estructurales y Funcionales del Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA). Grupo de Energía y Química Sostenibles del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP). Grupo de Control del Instituto de Robótica e Informática Industrial (IRI). Grupo de Pilas de Combustible del Laboratorio de Investigación en Fluidodinámica y Tecnologías de la Combustión (LIFTEC). Grupo de Conversión y Almacenamiento de Energía del Instituto de

Tecnología Química.

Plataforma Temática Interdisciplinar Movilidad 2030 (<https://pti-mobility2030.csic.es>).

7. Referencias

- [1] Pacto Verde de la Unión Europea: https://ec.europa.eu/info/sites/info/files/european-green-deal-communication_en.pdf
- [2] UNFCCC. The Paris Agreement, 2019; [cited 2019 31st Jan]; Available from: <https://unfccc.int/process/the-paris-agreement/what-is-the-paris-agreement>
- [3] Hoja de Ruta del Hidrógeno publicada por el MITECO: https://www.miteco.gob.es/images/es/hojarutadelhidrogeno_tcm30-513830.pdf
- [4] <https://www.icb.csic.es/grupo/grupo-conversion-de-combustibles-fosiles/>
- [5] Pinilla J.L., Suelves I., Lázaro M.J.; Moliner R., Palacios J.M. Parametric study of the decomposition of methane using a NiCu/Al₂O₃ catalyst in a fluidized bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010; 35: p. 9801-9809.
- [6] <https://www.icb.csic.es/grupo/grupo-de-investigaciones-medioambientales/>
- [7] <https://www.incar.csic.es/capco2/>
- [8] Abanades, J.C, Murillo R. Method of capturing CO₂ by means of CaO and the exothermic reduction of a solid, US8506915 B2. Priority date Sept 16, 2009.
- [9] Martínez, I., Fernández, J.R., Martini, M., Gallucci, F., van Sint Annaland, M., Romano, M., Abanades, J.C. Recent progress of the Ca-Cu technology for decarbonisation of power plants and carbon intensive industries, *International Journal Greenhouse Gas Control*, 2019; 85: p. 71-85.
- [10] Web Proyecto C4U <https://c4u-project.eu/>
- [11] <http://itqmembranes.itq.webs.upv.es>
- [12] <https://icp.csic.es/es/investigacion/grupos-de-investigacion/energia-y-quimica-sostenible-eqs/>
- [13] Navarro RM, Peña MA, Fierro JLG. Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: Fossil fuels and biomass. *Chemical Reviews* 2007; 107 (10): 3952-3991.
- [14] Martínez, I., Romano, M.C. Flexible sorption enhanced gasification (SEG) of biomass for the production of synthetic natural gas (SNG) and liquid biofuels: Process assessment of stand-alone and power-to-gas plant schemes for SNG production. *Energy*, 2016; 11, p.615-30.
- [15] Web proyecto FLEDGED: <http://www.fledged.eu/>
- [16] Web proyecto GLAMOUR: <https://www.glamour-project.eu/>
- [17] Tesis Doctoral "Gasificación catalítica de biomasa para la producción sostenible de hidrógeno". Disponible en: <https://riunet.upv.es/handle/10251/130200>
- [18] Sayas S, Quesada J, Carratala J, Beneito R, Chica A. Method for producing monolithic catalysts and use of same. Patente mundial WO2019048726 (A1), 2017
- [19] Web Proyecto Life-ECOELECTRICITY: <http://www.lifecoelectricity.eu/>

- [20] González-Pérez JJ, J.F. Da Costa-Serra JF, Chica A. Biogas dry reforming over Ni-Ce supported on nanofibered alumina. *International Journal of Hydrogen Energy* 2020; 45 (40): 20568-20581.
- [21] <https://www.icb.csic.es/grupo/grupo-conversion-de-combustibles-fosiles/>
- [22] <http://sagan.csic.es/web/es/grupos/procacef>
- [23] Luque-Centeno J.M, Martínez-Huerta M.J., Sebastián D.; Lemes G. ; Pastor E.; Lázaro M.J. Bifunctional N-doped graphene Ti and Co nanocomposites for the oxygen reduction and evolution reactions *Renewable Energy*, 2018, Vol.125, p.182-192.
- [24] Retuerto M, Pascual L, Calle-Vallejo F, Ferrer P, Gianolio D, Pereira AG, García Á, Torrero J, Fernández-Díaz MT, Bencok P, Peña MA, Fierro JLG, Rojas S. N-doped ruthenium perovskite electrocatalysts with improved oxygen evolution activity and durability in acidic media. *Nature Commun.* 2019; 10 (1): 2041.
- [25] Laguna-Bercero MA. Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review. *J. Power Sources* 2012; 203: 4-16.
- [26] Monzón H, Laguna-Bercero MA, CO₂ and steam electrolysis using a microtubular solid oxide cell, *Journal of Physics: Energy* 2019; 2 (1): 014005.
- [27] Serra JM. Electrifying chemistry with protonic cells. *Nature Energy* 2019; 4(3): 178-179.
- [28] <http://www.liftec.unizar-csic.es/es/>
- [29] <https://www.iri.upc.edu/staff/maserra>
- [30] <https://nanomatmicro.icms.us-csic.es/>
- [31] Busqué R, Torres R, Grau J, Roda V, Husar A. Mathematical modeling, numerical simulation and experimental comparison of the desorption process in a metal hydride hydrogen storage system. *Int. J. Hydrogen Energy* 2018; 43: 16929-16940.
- [32] Paladini M, Arzac GM, Godinho V, Hufschmidt D, Jiménez de Haro MC, Beltrán AM, Fernández A. The role of cobalt hydroxide in deactivation of thin film Co-based catalysts for sodium borohydride hydrolysis. *Appl. Catal. B: Environmental* 2017; 210: 342-351.
- [33] <http://www.liftec.unizar-csic.es/es/actividades/lineas/pilas-combustible>
- [34] Profitable Small Scale Renewable Energy Systems In Agrifood Industry And Rural Areas: Demonstration In The Wine Sector (LIFE13 ENV/ES/000280).
- [35] Carroquino J, Roda V, Mustata R, Yago J, Valiño L, Lozano A, Barreras F. Combined production of electricity and hydrogen from solar energy and its use in the wine sector. *Renewable Energy*. 2018; 122: 251-263.
- [36] Web proyecto CLEANKER: <http://www.cleanker.eu/>
- [37] Web proyecto LIFE-REWIND: <https://liferewind.unizar.es/>
- [38] Web proyecto Hy-BCN: <https://www.iri.upc.edu/project/show/236>
- [39] Web proyecto INNBALANCE: <https://www.innbalance-fch-project.eu/>
- [40] <https://inma.unizar-csic.es/>
- [41] Orera VM, Laguna-Bercero MA, Larrea A, Fabrication methods and performance in fuel cell and steam electrolysis operation modes of small tubular solid oxide fuel cells: a review. *Frontiers in Energy Research* 2014; 2: 22.
- [42] Web proyecto MICA-PEM: <https://www.iri.upc.edu/project/show/167>
- [43] <https://www.pegasus-pemfc.eu/>
- [44] http://www.aeh2.org/images/stories/AEH2/200710_Noticiasjulio/np_agenda_sectorial_v2.pdf

Biocombustibles

Biofuels

José Miguel Campos-Martín¹, Antonio Chica², Marcelo E. Domine², Tomás García³, Bárbara Pawelec¹, José Luis Pinilla³, Sergio Rojas¹, José Manuel Serra², Isabel Suelves^{3*}

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

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

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

* Corresponding author: 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 Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , etc.

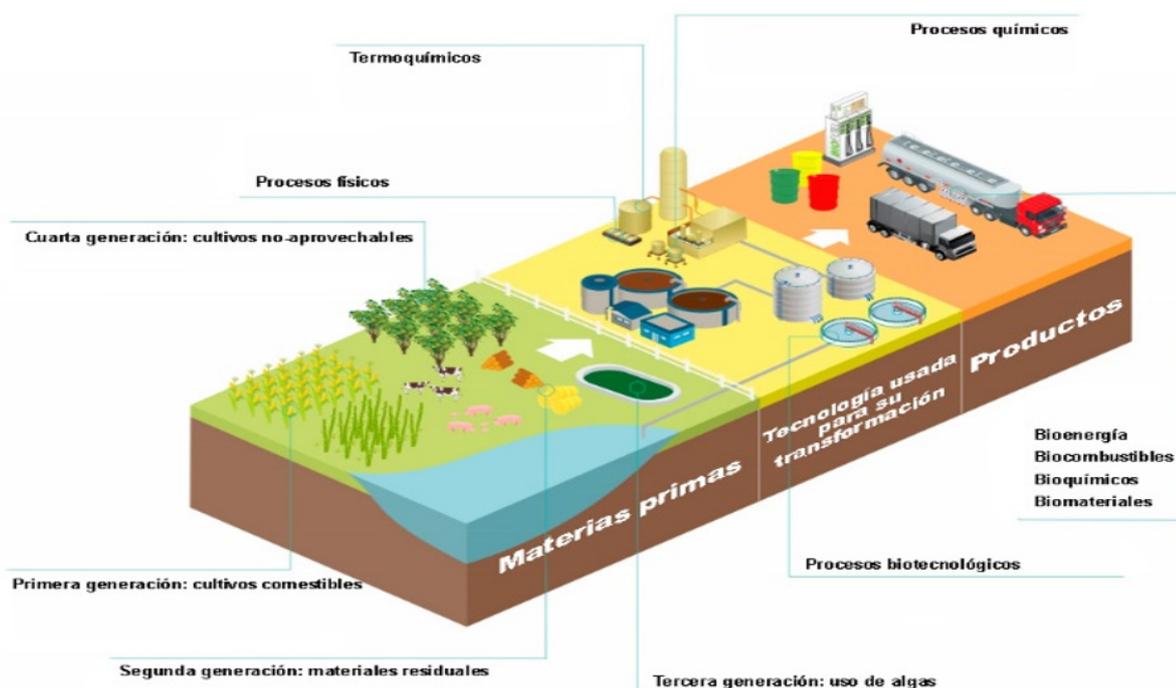


Figura 1. Diagrama esquemático de una biorrefinería (adaptado de [1])

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 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/ Al_2O_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 H_2O de tal forma que la eliminación del H_2O del lecho catalítico conlleve un aumento en la producción de hidrocarburos y la otra la alimentación distribuida de uno de los reactivos (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 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 CO_2 . Si bien el 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 CO_2 superior al 5 % vol. Debido a que los catalizadores de Cu son activos en la reacción de desplazamiento de gas de agua ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$) es posible transformar el CO_2 en CO en el propio lecho de la reacción. Este proceso conlleva la producción de H_2O , 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 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 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 hidrogeno 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 CO₂ 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 Mo₂C/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 PdCl₂ [17].

La obtención de biocombustibles mediante procesos avanzados de utilización de CO₂ 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 CO₂ 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_2 , 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_2 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_2 . 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 ($\text{CO}_2:\text{CH}_4=40:60$) para conocer su comportamiento frente al CH_4 (producto mayoritario de la reacción de metanación). La idea es obtener un biogás enriquecido en CH_4 , 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_2 tanto mediante el uso combinado de un plasma no térmico y catalizadores basados en CeO_2 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_2 se incorporan al proceso adsorbentes de H_2O o absorbentes de CO_2 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 (pirólisis 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
- [7] <https://www.residuosprofesional.com/proyecto-ceus-valorizacion-plasticos/>
- [8] Ochoa E, Torres D, Moreira R, Pinilla JL, Suelves I. Carbon nanofiber supported Mo₂C 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 Mo₂C/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 Mo₂C/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 CeO₂ 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 CO₂ 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.

Socios protectores del Grupo Español del carbón



Industrial Química del Nalón, S.A.
NalónChem

