



Universidad de León



Escuela Superior y Técnica
de Ingenieros de Minas

GRADO EN INGENIERÍA DE LA ENERGÍA

TRABAJO FIN DE GRADO

ESTUDIO DE VIABILIDAD TÉCNICO- ECONÓMICA DE UNA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

León, (Diciembre) de 2016

Autor: Nuño Vicario Gutiérrez

Tutor: Antonio Morán Palao

El presente proyecto ha sido realizado por D./Dña. Nuño Vicario Gutiérrez, alumno/a de la Escuela Superior y Técnica de Ingenieros de Minas de la Universidad de León para la obtención del título de Grado en Ingeniería de la Energía.

La tutoría de este proyecto ha sido llevada a cabo por D./Dña. Antoni Morán Palao, profesor/a del Grado en Ingeniería de la Energía.

Visto Bueno

Fdo.: D./Dña. Nuño Vicario Gutiérrez
El autor del Trabajo Fin de Grado

Fdo.: D./Dña. Antoni Morán Palao
El Tutor del Trabajo Fin de Grado

RESUMEN

En este trabajo vamos a realizar un análisis técnico económico de una planta de producción de biodiesel; a fin de analizar la situación actual y futura de este sector, en lo concerniente a las diferentes materias primas a transformar, tecnologías y procesos de producción de biocombustibles líquidos, eficiencia y rentabilidad de dichos procesos, mercado de los biocombustibles y legislación aplicable a este sector.

Para ello se va a analizar, detalladamente, los métodos de obtención y limitaciones de cada una de las tres generaciones de materias primas para biocombustibles; así como, los diferentes métodos y rendimientos de la extracción de los aceites o azúcares, en función de estos recursos, y sus posteriores sistemas de transformación y purificación para la producción de biocarburantes de automoción.

Se tendrá en cuenta las legislaciones europea y española aplicables a estos efectos; las cuales, han tenido y tienen una gran repercusión en el uso de estos biocombustibles, en épocas en las que el bajo precio del petróleo hace difícil la obtención de biocombustibles rentables en el mercado, imponiendo objetivos de mínimos de consumo para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera.

Además, se realizará un análisis del mercado, a medio y largo plazo, de los combustibles de automoción; a fin de especular acerca de la evolución de los precios de los combustibles líquidos fósiles en comparación con sus biocarburantes equivalentes y por tanto la competitividad, de estos últimos, en el mercado internacional; previendo, a su vez, el desarrollo de técnicas que simplifiquen y economicen la producción de biocombustibles en un futuro próximo.

Finalmente, se realizará un estudio de las cantidades de biocombustibles que faltan por consumir en España para alcanzar el objetivo de la UE en 2020, las cantidades de recursos, de cada generación de biocombustibles, que se van a necesitar para cubrir la producción de lo que falta para llegar al objetivo, los precios de producción que alcanzan, dichos biocombustibles de cada generación, en la actualidad y la capacidad de las plantas de producción existentes en España. Todo ello para determinar que la capacidad de producción de biodiesel en España está sobredimensionada y, por tanto, no se necesitará la construcción de nuevas plantas en un futuro cercano; en cambio, para el cumplimiento de la normativa europea, a cerca del consumo de un 0.5% de biocombustibles avanzados, será necesaria la construcción de 4 nuevas plantas de producción de bioetanol en España para antes de 2020.

ABSTRACT

In this work we are going to carry out a technical economic analysis of a biodiesel production plant, in order to analyze the current and future situation of this sector regarding to the different feed stock to be processed as well as technologies and processes for the production of liquid biofuels, regarding also efficiency and profitability of these processes, biofuels market and legislation applicable to this sector.

To this end, we are analyzing, in detail, each of the three generations of feed stock obtention methods and limitations for biofuels. As well as the different methods and yields for the extraction of oils or sugars, depending on these resources and their subsequent transformation and purification systems for the production of automotive biofuels.

The European and Spanish laws applicable to these effects shall be taken into account; This ones have had and have a great impact on the use of these biofuels at times when the low price of oil makes it difficult to obtain profitable biofuels in the market, imposing minimum consumption targets to reduce gas emissions on green house effect to the atmosphere.

In addition, in the medium and long term a market analysis of automotive fuels will be carried out, in order to speculate on the evolution of the prices of liquid fossil fuels in comparison to their equivalent biofuels and therefore the competitiveness of the latest in the international market. Foreseeing, in turn, the development of techniques that simplify and economize the production of biofuels in the near future.

Finally, an study will be carried out on the quantities of biofuels that are needed to be consumed in Spain in order to reach the EU target in 2020, the quantities of resources of each generation of biofuels that will be needed to cover the production of what is left to reach the target, the production prices that these biofuels of each generation reach, at present and the capacity of the existing production plants in Spain.

All this to determine that the production capacity of biodiesel in Spain is oversized and therefore the construction of new plants in the near future will not be necessary. On the other hand, the construction of 4 new bioethanol production plants in Spain will be necessary so as to comply with European regulation about the consumption of 0.5% of advanced biofuels by 2020.

ÍNDICE

RESUMEN	3
ÍNDICE	5
ÍNDICE DE FIGURAS.....	9
ÍNDICE DE TABLAS.....	11
1 Introducción.....	13
2 Antecedentes	14
2.1 Antecedentes históricos de la producción de biodiesel.....	14
2.2 Evolución del mercado de los biocombustibles	14
2.3 Limitaciones de los biocombustibles	16
3 Objetivos del proyecto.....	17
4 Legislación	18
4.1 2003/30/CE	18
4.2 2009/28/CE	18
4.3 RD Ley 4/2013 de 22 de febrero.....	20
4.4 ILUC Directive'; PE-CONS 28/15.....	21
4.5 Real Decreto 1085/2015.....	21
5 Economía.....	22
5.1 Demanda futura	22
5.2 Estado actual y previsiones futuras de las cotizaciones del petróleo	25
5.3 Mejoras del rendimiento económico en las futuras plantas de producción.....	28
6 Materia prima para la producción de biocombustibles	29
6.1 Primera generación	29
6.1.1 Bioetanol:	29
6.1.1.1 Procesos de obtención de bioetanol a partir de la 1ª generación de materias primas	29
6.1.1.1.1 Fermentación	29
6.1.1.1.2 Purificación.....	30
6.1.2 Biodiesel:	31
6.1.2.1 Calidad exigida.....	31
6.1.2.2 Procesos de obtención de biodiesel a partir de la 1ª generación de materias primas	31
6.1.2.2.1 Transesterificación.....	31
6.1.2.3 Transesterificación in situ o directa (ISTE)	32

6.1.2.3.1	Donantes de alquilos y receptores de acilos	34
6.1.2.3.2	Extracción reactiva	34
6.1.3	Conclusión sobre los biocombustibles de primera generación.....	36
6.2	Segunda generación.....	36
6.2.1	Beneficios:.....	37
6.2.1.1	Socio económico.....	37
6.2.1.2	Ambientales.....	37
6.2.2	Biomasa lignocelulósica	38
6.2.2.1	Clasificación biomasa lignocelulósica	38
6.2.2.2	Relación entre producción del cultivo y residuos generados	39
6.2.3	Técnicas de obtención de biocarburantes a partir de recursos de 2ª generación	40
6.2.3.1	Vía termoquímica:	40
6.2.3.1.1	Combustión:.....	40
6.2.3.1.2	Gasificación:.....	40
6.2.3.1.3	Pirólisis rápida:.....	43
6.2.3.2	Vía bioquímica:.....	44
6.2.3.2.1	Pretratamientos:.....	44
6.2.3.2.2	Hidrólisis.....	46
6.2.3.2.3	Fermentación	47
6.2.3.2.4	Purificación.....	48
6.2.4	Estado técnico-económico de esta tecnología.....	48
6.2.4.1	Almacenamiento y ventas	50
6.2.5	Conclusión del uso de recursos y residuos lignocelulósicos para producción de biocombustible	50
6.3	Tercera generación	51
6.3.1	Micro algas.....	52
6.3.1.1	Cultivo de micro algas	53
6.3.1.1.1	Coste del cultivo de micro algas	54
6.3.1.2	Modalidades de cultivo de micro algas:.....	54
6.3.1.2.1	Estanques abiertos y canales	54
6.3.1.2.2	Fotobioreactores.....	55
6.3.1.3	Co-localizaciones adecuadas para plantas de producción a partir de micro algas	56
6.3.1.3.1	Co-localización con molinos de azúcar:	56

6.3.1.3.2	Cultivo en aguas residuales:.....	57
6.3.1.3.3	Co-localización con plantas generadoras de energía:	57
6.3.1.4	Cosechado de micro algas:	57
6.3.2	Macro algas.....	58
6.3.2.1	Métodos de cultivo de macro algas	59
6.3.2.1.1	Cultivos Offshore:	60
6.3.2.1.2	Cultivos en piscinas, estanques, bahías, etc.:	60
6.3.2.2	Tecnologías de cosechado de macroalgas	60
6.3.3	Técnicas de obtención de biocombustibles a partir de biomasa de algas	61
6.3.3.1	Pretratamientos.....	61
6.3.3.2	Calidad	62
6.3.3.3	Técnicas de obtención de biodiesel a partir de los lípidos obtenidos de la 3ª generación de materias primas.....	63
6.3.3.3.1	Transesterificación de aceites:.....	63
6.3.3.3.2	Pirolisis para producción de biodiesel a partir de algas	65
6.3.3.3.3	Digestión anaeróbica:	65
6.3.3.3.4	Conclusión a la producción de biodiesel a partir de algas.....	66
6.3.3.4	Producción de bioetanol a partir de algas:	67
6.3.3.4.1	Pretratamientos	67
6.3.3.4.2	Hidrólisis.....	67
6.3.3.4.3	Fermentación	68
6.3.3.4.4	Mejoras en los procesos de hidrolisis y fermentación para la producción de etanol a partir de algas.....	70
6.3.3.4.5	Purificación.....	70
6.3.3.5	Rentabilidad y viabilidad técnica- económica del bioetanol proveniente de la tercera generación de biocombustibles	70
6.3.4	Conclusión sobre la viabilidad del uso de algas como materia prima para la fabricación biocombustibles.....	71
7	Discusión	72
7.1	Cálculo del aumento de la energía a suministrar por medio de biocombustibles para el sector transporte	72
7.1.1	Biodiesel:.....	72
7.1.2	Bioetanol.....	72
7.2	Calculo de la energía en biomasa disponible	73
7.2.1	Primera Generación	73
7.2.2	Segunda generación.....	74

7.2.3	Tercera generación	75
7.3	Calculo estimado de los precios de producción	76
7.3.1	Primera generación.....	76
7.3.1.1	ISTE	77
7.3.2	Segunda generación.....	77
7.3.3	Tercera generación	78
7.4	Diseño sugerido	79
8	Conclusión final.....	80
9	Anexos.....	82
9.1	Anexo 1: Capacidad y consumo de biodiesel	83
9.2	Anexo 2: Objetivos de reducción de gases contaminantes y recursos reductivos 84	
9.3	Anexo 3: Estadísticas CORES	86
9.4	Anexo 4: CNMC precios biocombustibles.....	87
9.5	Anexo 5: Normativa Mezclas diesel.....	87
9.6	Anexo 6: Rendimientos aceites para biodiesel 1ª G.....	89
9.7	Anexo 7: In situ	89
9.8	Anexo 8 Segunda generación	94
9.9	Anexo 9 3ªG	95
9.10	Anexo 10: Tablas para los cálculos de la conclusión	98
10	Bibliografía	101

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Evolución de la producción de biodiesel en España y Europa.....	15
Figura 2: Comparativa capacidad y producción de biodiesel en España.....	15
Figura 3: Comparativa entre consumo de biocombustibles y precios de las materias primas.	16
Figura 4: Bajadas de los precios de la materia prima alimenticia en los últimos años.	17
Figura 5: Consumo de biocarburantes en España.	21
Figura 6: Potenciales, estimados al alza y a la baja, para la producción de biocombustibles a partir de residuos y basura comparado con el objetivo del 0.5% de biocombustibles avanzados para el transporte y el número de refinerías que serían necesarias para log...	23
Figura 7: Evolución del consumo de productos petrolíferos en España.	24
Figura 8: Comparativa de la evolución entre el número y tipo de vehículos existentes en España y el consumo de diésel y gasolina desde 1995 a 2014.....	24
Figura 9: Producción, consumo y exportaciones pasadas de petróleo y previsiones para el mundo y la OPEP, sin el extra-pesado.	25
Figura 10: Comparativa de la evolución en el tiempo de la producción y el consumo de petróleo con los precios alcanzados por los diferentes crudos en el mercado.	26
Figura 11: Evolución de los precios de los distintos tipos de crudos, según su procedencia, desde 2005 a 2016.....	26
Figura 12 Comparativa entre la diferencia de precio entre el biodiesel y el diésel convencional y cómo afecta al consumo del biodiesel.	27
Figura 13: Costes de producción para plantas a escala comercial actuales y futuras (Síntesis de FT y pirólisis rápida).....	28
Figura 14 Esquema de los procesos de obtención de bioetanol a partir de diferentes materias primas.	30
Figura 15: Transesterificación: Reacción 1ª.....	32
Figura 16: Transesterificación: Reacción 2ª.....	32
Figura 17: Transesterificación: Reacción 3ª.....	32
Figura 18: Diferencias entre proceso de transesterificación convencional e ISTE.....	33
Figura 19: Porcentajes de producción de agrorresiduos lignocelulósicos, en el mundo.	39
Figura 20: Esquema de la gasificación para la producción de biocombustibles.	41
Figura 21: Esquema del proceso FT para producción de biocombustibles líquidos.	42
Figura 22: Esquema del proceso de pirólisis para producción de biocombustibles líquidos.	43
Figura 23: Esquema de la vía bioquímica para producción de biocombustibles líquidos y sus coproductos.	44

Figura 24: Esquema de la vía bioquímica para producción de biocombustibles líquidos y sus coproductos con aprovechamientos que mejoran el rendimiento económico.....	49
Figura 25: Ventas y almacenamiento en función de un escenario de alto, medio o bajo precio de mercado (Izq.: Ventas mercado etanol; Der: Nivel de almacenamiento.	50
Figura 26: Comparativa entre la eficacia de los fotoreactores y la de los canales de cultivo con respecto a densidad de biomasa, penetración de la luz y temperatura en el cultivo..	55
Figura 27: Colocalización de una planta de producción junto a molinos de azúcar.	57
Figura 28: Distribución mundial de la presencia y diversidad de distintos tipos de macroalgas.	59
Figura 29: Esquema de procesamiento y producción de biodiesel a partir de algas.	63
Figura 30: Reacción de transesterificación	64
Figura 31: Planta de procesamiento de metano para la obtención de biodiesel.....	66
Figura 32: Esquema de los dos tipos de vías usados en la fermentación de azúcares para la obtención de bioetanol (Embden-Meyerhof y Leloir).....	69
Figura 33: Costes de producción de biodiesel convencional a partir de distintas materias primas de 2009 a 2012.	76
Figura 34: (Figura 13: Costes de producción para plantas a escala comercial actuales y futuras (Síntesis de FT y pirolisis rápida).).....	78
Figura 35: Esquema de una gran biorefinería de plataformas combinadas.....	79

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Objetivos futuros de consumos de biocombustibles en España.	22
Tabla 2: Procesos de pretratamiento de para la degradación de la lignocelulosa.	45
Tabla 3: Efectos en la composición y estructura de los materiales lignocelulósicos causados por los diferentes procesos de pretratamiento.....	46
Tabla 4: Comparación entre la 1ª, 2ª y 3ª generación de bioetanol.	51
Tabla 5: Modo de producción y bioproductos aprovechables de cultivos de microalgas. .	54
Tabla 6: Requerimientos y factores de riesgo en distintos tipos de cultivos de microalgas.	56
Tabla 7: Composición del agua marina, natural y artificial, para el cultivo de algas.	60
Tabla 8: Comparacion financiera de las tres generaciones de bioetanol.....	71
Tabla 9: Comparativa de los rendimientos de producción de biodiesel de distintas especies de la 1ª generación.	73
Tabla 10: Comparativa de los rendimientos de producción de bietanol de distintas especies de la 3ª generación.	75
Tabla 11: Comparativa de los resultados obtenidos.	76
Tabla 12: Comparativa precios de productos obtenidos de diferentes materias primas mediante el método ISTE.....	77
Tabla 13: Costes de producción de bioetanol a partir de microalgas Chlorella Vulgaris.	78
Tabla 14: Capacidad de produccion de HVO por países en Europa.	83
Tabla 15: Produccion de HVO por países en Europa.	83
Tabla 16: Objetivos glabales nacionales en relación con la cuota de enrgia procedente de fuentes renovables en el consumo de energía final en 2020.....	84
Tabla 17: Valores típicos y valores por defecto para los biocarburantes producidos sin emisiones netas de carbono debidas a cambios en el uso del suelo	85
Tabla 18: Valores, típicos y por defecto, estimados para los futuros biocarburantes que no se encontraban o sólo se encontraban en cantidades insignificantes en el mercado en enero de 2008, producidos sin emisiones netas de carbono debidas a cambios en los usos del suelo.....	85
Tabla 19: Consumos productos petroliferos en 2014.	86
Tabla 20: Comparativa precios de biodiesel y diésel convencional.	87
Tabla 21: Norma ASTM D7467 (B20)	87
Tabla 22: Norma EN 14214 (FAME)	88
Tabla 23: Norma ASTM D6751 (B100)	88

Tabla 24: Condiciones de operación en la producción de biodiesel por catálisis heterogénea en un paso.	89
Tabla 25: Contenido en lípidos, agua y FFA de distintos tipos de materias primas para elaborar biocombustibles.	89
Tabla 26: Rendimientos de la catalización ácida sobre biomasa agrícola en sistemas ISTE.	90
Tabla 27: Rendimientos de la catalización ácida sobre biomasa microbiana en sistemas ISTE.	90
Tabla 28: Rendimientos de la catalización básica sobre biomasa agrícola en sistemas ISTE.	91
Tabla 29: Rendimientos de la catalización básica sobre biomasa microbiana en sistemas ISTE.	91
Tabla 30: Rendimientos de la catalización básica en dos pasos en sistemas ISTE.	92
Tabla 31: Rendimientos de la catalización enzimática en sistemas ISTE.	92
Tabla 32: Rendimiento del ISTE Sub-super crítica usado en biomasa microbiana como materia prima.	93
Tabla 33: Rendimiento del ISTE Sub-super crítica usado en biomasa agrícola como materia prima.	93
Tabla 34: Análisis económico del proceso ISTE.	94
Tabla 35: Composición típica de los residuos agrícolas.	94
Tabla 36: Ratios residuos/cultivo alimenticio de las principales materias primas agrícolas.	94
Tabla 37: Producción de residuos agrícolas en diferentes países.	95
Tabla 38: Métodos de extracción de aceites y sus rendimientos en algas.	95
Tabla 39: Composición de diferentes tipos de algas.	96
Tabla 40: Hidrólisis enzimática y fermentación de algas bajo diferentes condiciones para la producción de bioetanol.	96
Tabla 41: Comparación de los diferentes métodos de producción de biodiesel.	96
Tabla 42: Hidrólisis ácida y fermentación de algas bajo diferentes condiciones para la producción de bioetanol.	97
Tabla 43: Producción de residuo agrícola, retención en campos, consumo en calor, energía, biogás y otros y residuo viable para su uso como materia lignocelulósica en procesos de obtención de biocombustibles líquidos.	98
Tabla 44: Producción de residuo forestal, retención en campos, consumo en calor, energía y otros y residuo viable para su uso como materia lignocelulósica en procesos de obtención de biocombustibles líquidos.	99
Tabla 45: Contenido energético de distintos biocombustibles y combustibles fósiles.	100
Tabla 46: Coste de producción de biomasa de algas en función de su tipo de cultivo.	101
Tabla 47: Análisis económico del proceso ISTE.	¡Error! Marcador no definido.

1 Introducción.

Durante los últimos años se ha avanzado mucho hacia un futuro de transporte basado en la electrificación del sector, sobre todo a nivel de vehículos ligeros de uso personal, este avance lo están realizando agentes muy relevantes del ámbito automovilístico, como son las marcas de fabricantes de motores: Renault y BMW, apostando fuerte y a un corto plazo por los vehículos eléctricos o híbridos; hasta el punto que el director de Audi comunicaba que los desarrollos de nuevos motores sólo se centrarán en el ámbito del vehículo eléctrico o híbrido.

Pero este drástico cambio en el modelo energético automovilístico también tiene sus lastres como son otros fabricantes de motores o los mismos anteriormente mencionados, los cuales, tienen planes de amortización para sus vehículos, ya presentes en el mercado o en proceso de salida a él, que pueden durar desde 8 años a 25 años según el fabricante; lo cual, asegura altos consumos de combustibles líquidos para automoción al menos durante los próximos 37 años si tenemos en cuenta que la media de vida de un vehículo en España se sitúa en los 11.7 años. Además hemos de contar con que ciertos vehículos de diferentes sectores del transporte, como aviación y transporte marítimo, ni si quiera se plantean actualmente la sustitución de sus motores de combustión; ya que no existe la tecnología necesaria para hacerlo de manera rentable e incluso es técnicamente imposible, por el momento, como el caso de la aviación. Esto hace que junto con otros problemas más de fondo como es el hecho de la inexistencia práctica de los recursos necesarios como el cadmio para la fabricación de tantas baterías como vehículos existen en funcionamiento actualmente, al menos con la tecnología actual de dichas baterías; pudiendo ahondar más en este tema con respecto a la escasa autonomía, “lenta” recarga de las baterías, alto precio de los vehículos y una prácticamente inexistente red de suministro; pero eso es otro tema a parte.

La conclusión que se obtiene es que el avance tecnológico del motor de combustión se reducirá mucho e incluso se estancará, pero su uso global a nivel de vehículos ligeros, consumidores de diésel, queda lejos de reducirse en los próximos años; sino que aumentará mucho con la llegada a los mercados de las grandes economías asiáticas, que cada vez tienen un mayor poder adquisitivo y serán los grandes clientes de los fabricantes de automóviles para un futuro a corto y medio plazo. Esta situación nos lleva a pensar que el uso de biocombustibles para este sector seguirá siendo tenido muy en cuenta en los próximas décadas; siempre merced de lo que ocurra a nivel de hallazgos de nuevas reservas de petróleo, avance tecnológico de los procesos de obtención de biocarburantes o de políticas geoestratégicas que decidirán los precios futuros del barril de crudo y por ende la rentabilidad de las industrias de producción de biocombustibles.

2 Antecedentes

2.1 Antecedentes históricos de la producción de biodiesel

La invención de la transesterificación, de aceites vegetales para la producción de biocombustibles, se inventó en 1853 por el químico Patrick Duffy; años antes de que el primer motor diésel funcionara, en 1893, accionándose mediante la combustión de aceite de cacahuete. A lo largo de los años veinte los fabricantes de motores fueron adaptándolos a la menor viscosidad del diésel producido mediante petróleo, que debido a su menor coste, hacía que los biocombustibles no pudiesen competir en condiciones normales de suministro. En 1937 G. Chavanne patentó la transesterificación de aceites vegetales para su uso como combustible mediante un método en el que se usaba etanol o metanol para separar la glicerina de los ácidos grasos y sustituirlos con alcoholes de cadena corta, produciendo así el primer biodiesel; pero no fue hasta 1977 cuando el científico brasileño, Expedito Parente, patentó el primer proceso industrial de producción de biodiesel; que se fue mejorando hasta la instalación de la primera planta piloto, situada en Austria (1987), y posteriormente la primera planta industrial de producción de biodiesel en 1989; esta industria continuaría expandiéndose , durante la década de los noventa, abriéndose multitud de plantas sobre todo en Europa central (Alemania, Republica Checa, Suecia, ...). Su uso fue fomentado durante los años noventa desde las instituciones de ciertos países, como Francia, donde se obtenía biodiesel a partir de cultivos locales de colza para su uso en el sector del transporte; este biodiesel se mezclaba en un 5% con diésel de origen fósil y en algunos casos se mezclaba en un 30% para ciertos transportes públicos, obligando a constructores franceses a sacar al mercado motores que resistiesen hasta un 50% de biodiesel como carburante en la mezcla. (Wikipedia)

2.2 Evolución del mercado de los biocombustibles

Durante los años de 2006 a 2010 hubo una explosión en el aumento de la capacidad de producción y de la producción real de biodiesel en España; esto fue debido a unas previsiones de auge económico, crecimiento y expansión de esta industria que no tuvieron lugar por diferentes motivos. Este aumento venía dándose, desde hace tiempo, en los países más avanzados de Europa como vemos a continuación.

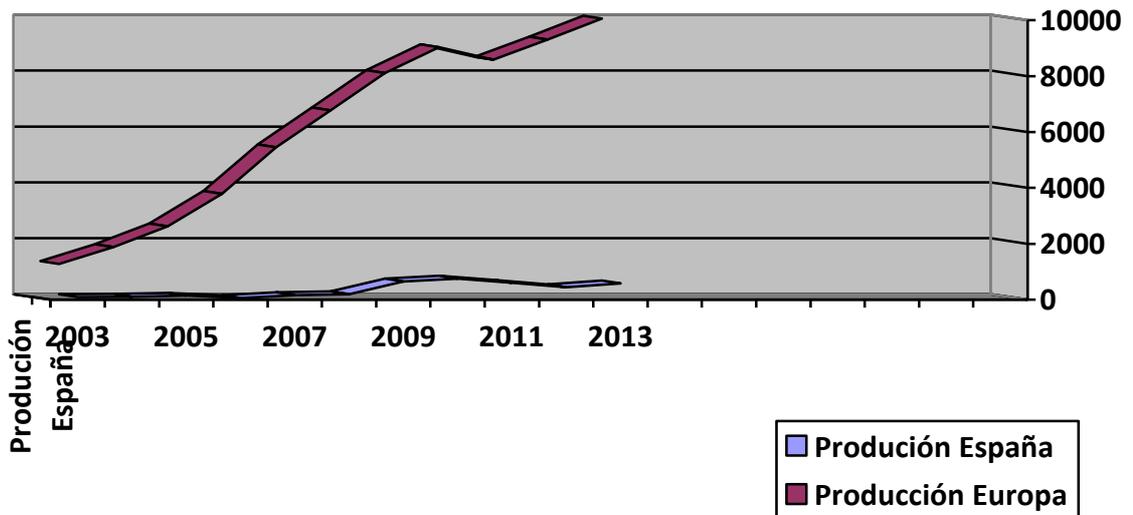


Figura 1: Evolución de la producción de biodiesel en España y Europa.

Así pues, España, fue el país con más capacidad de producción de biodiesel de Europa en 2012; no fue lo mismo con su cantidad de producción anual, debido a malas decisiones empresariales que acarrearón malos resultados económicos por diversas razones que desgranaremos más adelante. Así vemos en la grafica del informe (UFOP, 2016) cómo la producción de biodiesel fue de 894.000 Tm siendo su capacidad de 3.900.000 Tm en el año 2014.

Debido a diferentes causas como la crisis económica, la bajada del precio del petróleo, cuestiones de eficiencia técnica y económica, relajación de los gobiernos en el cumplimiento de los objetivos establecidos para la reducción de las emisiones,...; no se ha estado aumentando la producción al mismo ritmo que aumentaba la capacidad, debido a la mala o desafortunada gestión en este sector en España.

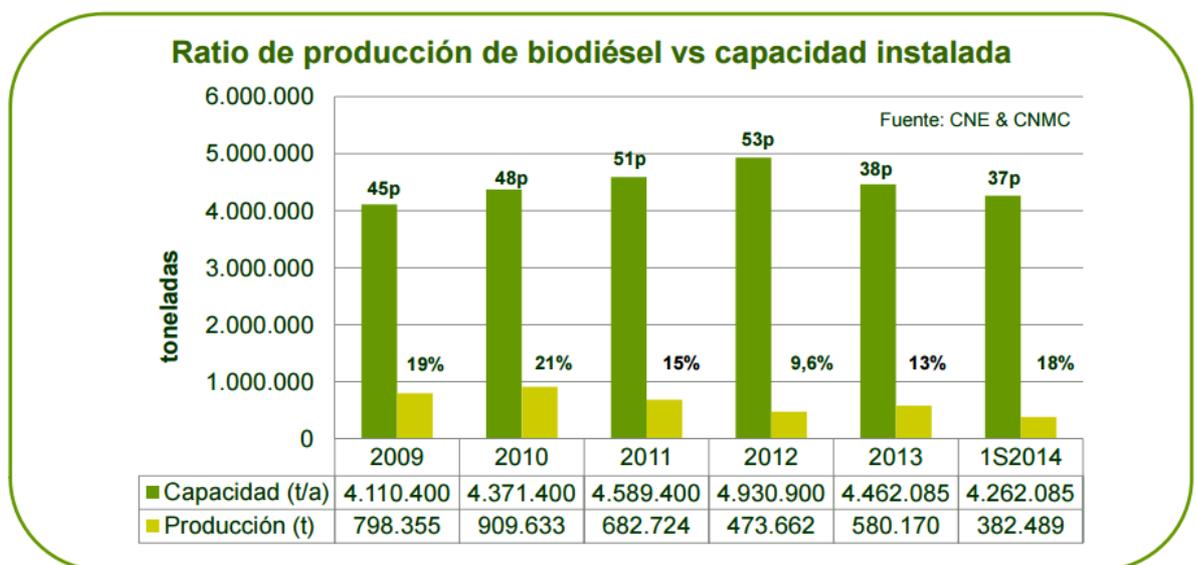


Figura 2: Comparativa capacidad y producción de biodiesel en España
http://www.appa.es/descargas/PONENCIAS_BIOCARBURANTES_20150422.pdf, s.f.)

Como signo de esto, en el año 2009, sólo se usaba el 19% de la capacidad total instalada (APPA, s.f.) en España, esta cifra se fue reduciendo por falta de competitividad tanto en el mercado interno como en el externo; así, vemos cómo en ciertos años las industrias nacionales ni siquiera producen lo suficiente para abastecer la mitad del mercado interno; siendo el resto importado, desde países en los que se pone en riesgo la seguridad alimentaria, y contribuyendo a nuestra dependencia energética.

2.3 Limitaciones de los biocombustibles

Los biocombustible son una considerable, pero siempre limitada, fuente de energía futura para el sector del transporte. Debe tenerse en cuenta las trabas social-políticas y técnicas que poseen actualmente los biocombustibles; como ha sido, durante la última década, la polémica por el uso de recursos alimentarios como materia prima para la industria productora de biocombustibles; lo que provocó que gran parte de la producción de alimento generada en países subdesarrollados se destinase a la fabricación de biocarburantes o directamente se sustituyesen dichas tierras destinadas al cultivo de alimentos por cultivos energéticos no alimenticios. Esto genera una situación en la que el precio de los alimentos subía en exceso, para el nivel económico de la población de esos países, por competencia con los precios del mercado de los biocombustibles; los cuales, están en su mayoría destinados a la exportación hacia países desarrollados.

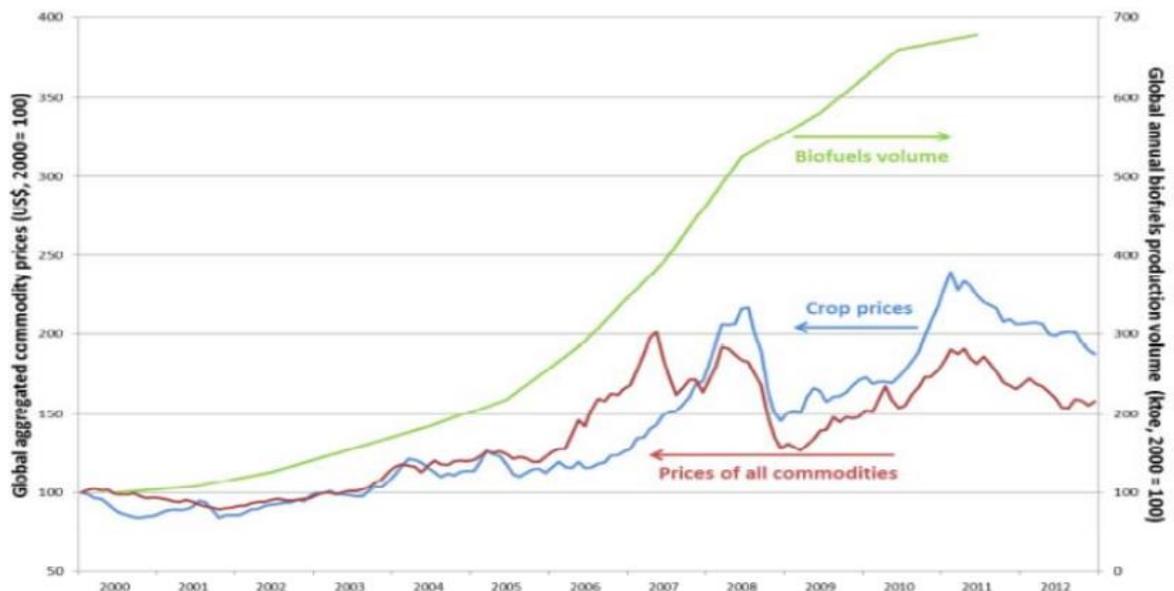


Figura 3: Comparativa entre consumo de biocombustibles y precios de las materias primas. (http://www.appa.es/descargas/PONENCIAS_BIOCARBURANTES_20150422.pdf, s.f.)

La búsqueda de nuevos terrenos fértiles para cultivos energéticos desemboca en la rotura y deforestación de grandes extensiones de bosques debido a explotaciones incontroladas y no sostenibles del recurso forestal, lo cual, reduce la captura de carbono y genera emisiones durante la tala, procesamiento y/o combustión de las maderas extraídas del bosque y selvas primarias.

Esta situación social lleva a la unión europea a tomar medidas para evitar estos efectos secundarios de la demanda europea de materia prima para la generación de biocombustibles; lo que nos lleva a la búsqueda de nuevas fuentes de recursos para la producción de biocombustibles que no compitan con el uso alimenticio y que sean sostenibles en su producción y transformación; resultando en la implementación y desarrollo de tecnologías para la producción de biocombustibles de segunda y tercera generación que no compiten con el sector alimentario; y es, para estas nuevas generaciones, donde nos encontramos los problemas del escaso desarrollo de las técnicas empleadas para la producción de dichas generaciones de biocombustibles líquidos; siendo este escaso desarrollo el que impide su rentabilidad en un mercado globalizado y con los precios del petróleo en mínimos. Dichas políticas han tenido su efecto en bajadas de los precios de las materias primas utilizadas para la producción de biocombustibles.



Figura 4: Bajadas de los precios de la materia prima alimenticia en los últimos años. (http://www.appa.es/descargas/PONENCIAS_BIOCARBURANTES_20150422.pdf, s.f.)

3 Objetivos del proyecto

El fin de este estudio es el de analizar el estado, actual y futuro, del mercado de los biocombustibles para la instalación de nuevas plantas de producción de biodiesel y, por relación directa con éstas últimas, también de producción de bioetanol. Para ello se realizará un estudio sobre la demanda, actual y futura, en cuanto a las cantidades y precios que alcanzarán en el mercado; qué se comparará con los métodos de producción, actuales y futuros, para determinar la viabilidad en el mercado de los productos generados en una planta de producción de biocombustibles. Para ello se tendrá en cuenta el cumplimiento de los objetivos ambientales, cantidad de recursos empleados en cubrir ese objetivo anualmente y los precios estimados de los biocombustibles generados por las técnicas comunes actuales y por las nuevas técnicas en desarrollo.

4 Legislación

Los primeros pasos en Europa se dieron en una resolución del parlamento europeo de 1998 en la que se pidió el establecimiento de normativas que aumentarían el uso de biocarburantes hasta un 2%, calculado sobre la base del contenido energético de toda la gasolina y gasoil comercializado en sus mercados para su uso en transportes en un periodo de 5 años. Este consumo de biocombustibles fue fomentado con una serie de medidas como exenciones fiscales, ayudas a la industria transformadora, obligatoriedad para las compañías petrolíferas de usar un porcentaje mínimo biocarburantes en sus productos finales.... Posteriormente se ha ido trabajando en nuevas normativas en la línea del fomento de estos biocombustibles para el transporte.

4.1 2003/30/CE

La continuidad de estas medidas ambientales se establecieron en la normativa 2003/30/CE (Europeo, 2003) referida a Vehículos de motor: Utilización de biocarburantes; en la cual, se busca la reducción de las emisiones CO₂, CO, No, compuestos orgánicos volátiles y otras partículas dañinas para el medio ambiente y la salud.

Quedando establecido, en lo concerniente a la obligatoriedad del aumento del uso de biocombustibles, el uso de un mínimo del 2%, calculado sobre la base del contenido energético de toda la gasolina y gasoil comercializado en sus mercados para su uso en transportes, con un plazo máximo de 31 de Diciembre de 2005; y posteriormente un mínimo de 5,75%, calculado sobre la base del contenido energético de toda la gasolina y gasoil comercializado en sus mercados para su uso en transportes, con un plazo máximo de 31 de Diciembre de 2010. Se revisará el funcionamiento del vehículo, en referencia al cumplimiento de la normativa de emisiones comunitaria, de los vehículos no modificados que usen mezclas de biocombustible superiores al 5%; adoptando, si fuese necesario, las medidas requeridas para evitar un exceso de emisiones. También queda establecida la obligación de marcar específicamente las mezclas superiores al 5% de esteres metílicos de ácidos grasos o bioetanol; para su correcta identificación para el consumidor.

4.2 2009/28/CE

La anterior normativa quedó modificada y derogada por la 2009/28/CE (europeo2009) referida a Fomento del uso de la energía procedente de fuentes renovables:

Artículo 3

Fija unos objetivos nacionales, de uso de energía proveniente de recursos renovables, característicos para cada país que deben cumplirse antes del año 2020; y que forman una

equivalencia de un mínimo de 20% de la energía total consumida en toda la comunidad. Este objetivo se deberá cumplir antes de enero de 2020. Quedan recogidos en el Anexo 2.

Así mismo este tercer artículo también indica la obligatoriedad por parte de cada estado miembro del uso de un mínimo del 10% del consumo final, de energía usada para el transporte, provenga de energía renovables para el año 2020; abriendo una nueva posibilidad de aumento del consumo del que hablaremos más adelante.

Artículo 17

Referido a criterios de sostenibilidad para los biocarburantes y biolíquidos. Legisla la obligación del paso de una serie de requisitos para que una materia prima bioenergética opte a:

- 1- Su evaluación del cumplimiento de los requisitos de la presente Directiva Comunitaria en relación con los objetivos nacionales.
- 2- Su evaluación del cumplimiento de las obligaciones de utilizar energías renovables.
- 3- La determinación de la posibilidad de optar a una ayuda financiera al consumo de biocarburantes y biolíquidos.

Estos requisitos son, el deber cumplir con dos criterios de sostenibilidad recogidos en el punto 2 y punto 6 del artículo 17 de esta norma. Y sólo el punto 2 si el origen de la materia prima de los biocombustibles, a producir, proviene de materiales de desechos y residuos; a excepción de residuos provenientes de la agricultura, acuicultura, pesca y forestales, por el que se determina cuáles son los biocombustible que pueden ser evaluados para el cumplimiento de la norma:

- Punto 2: La reducción de emisiones de gases invernaderos procedentes de la utilización de biocarburantes y biolíquidos, con respecto a combustibles fósiles, debe ser como mínimo del 35% para poderse acoger a la promoción europea de dicha energía a efecto inmediato a la redacción de esta norma; se continuará obligando a que la reducción de las emisiones de gases sea del 50% como mínimo para su entrada en vigencia a partir del 1 de enero de 2017; además se determina que dicha reducción sea de un 60% a partir del 1 de enero de 2018 para biocarburantes y biolíquidos que se hayan empezado a producir pasado el 1 de enero de 2017. Esta reducción se calcula en el artículo 19 de esta misma norma y limitaría en gran medida la variedad de las materias primas disponibles para la obtención de biocombustibles aprobados por la UE. Si nos fijamos en la tabla 17 del anexo 2 podemos observar, cómo, sólo se mantendrían, en su valor por defecto, por encima de los valores mínimos establecidos para 2018 (60% como mínimo): Etanol de trigo(paja como combustible de proceso en instalaciones de cogeneración)(69%), Etanol de caña de azúcar (71%), ETBE (71%), TAEE (71%), Biodiesel de aceites usados de origen animal y vegetal (83%), Aceite vegetal de girasol tratado con hidrogeno (62%), Aceite vegetal de palma tratado con hidrogeno (proceso con captura de metano de almazara) (65%), Biogás producido a

partir de residuos orgánicos urbanos como gas natural comprimido (73%), Biogás producido a partir de estiércol húmedo como gas natural comprimido (81%) y Biogás producido a partir de estiércol seco como gas natural comprimido (82%). Es posible que ciertos proyectos particulares consigan mejores tasas de reducción de emisiones mediante procesos mejorados, a los tradicionalmente usados, para aumentar su eficacia en cuanto a reducción de emisiones de gases; pero nos hemos fijado en los valores estándar de la norma. Para solventar este problema, de la necesidad de reducir el porcentaje de emisiones con respecto a los combustibles fósiles, se han estado desarrollando novedosos o mejorados procesos de transformación, que reducen ampliamente las emisiones de gases de efecto invernadero, a partir de recursos de desecho y/o que a penas se habían estado explotando anteriormente a este fin concreto. Estos recursos especiales quedan plasmados la tabla 18 del Anexo 2.

- Punto 6: Las materias primas que se cultiven en la comunidad o fuera de ella deben acogerse a la parte A punto 2 del Reglamento (CE) nº 73/2009 del Consejo, de 19 de enero de 2009 referente a las condiciones legales y técnicas de producción que establece la unión europea para optar a las disposiciones 1, 2 y 3.
- Punto 3, 4 y 5 : Limita el tipo de suelos en los que se pueden destinar a cultivos energéticos excluyendo tierra de elevado valor en cuanto a biodiversidad (Bosque primario y otras superficies boscosas, zonas designadas, prados y pastizales con alta biodiversidad) , tierras con elevadas reservas de carbono (humedales, zona de arbolada continua y zonas mayores de una hectárea con árboles de altura superior a 5 metros y una cobertura de copas de entre el 10% y el 30%) y tierras que en enero de 2008 fueran turberas.

4.3 RD Ley 4/2013 de 22 de febrero

En 2013, mediante el (RD Ley 4/2013 de 22 de febrero), el gobierno español decide relajar los objetivos de usos de biocarburantes, temporalmente, hasta el 4.1% como medida para reactivar la economía, al aprovechar los bajos precios del petróleo; esto supuso la reducción del consumo de biocombustibles hasta niveles del 2007, reduciéndose en más de 1.200.000 Tm en sólo un año; por tanto, es patente la importancia de una normativa que fomente y exija el uso de estos biocombustibles ya que en la actualidad el precio del petróleo, si no hay ninguna barrera legal que evite que compita directamente con el petróleo en el mercado, hace que las empresas de producción y distribución apuesten por el petróleo fósil, que les saldrá más barato que los productos biocombustibles.

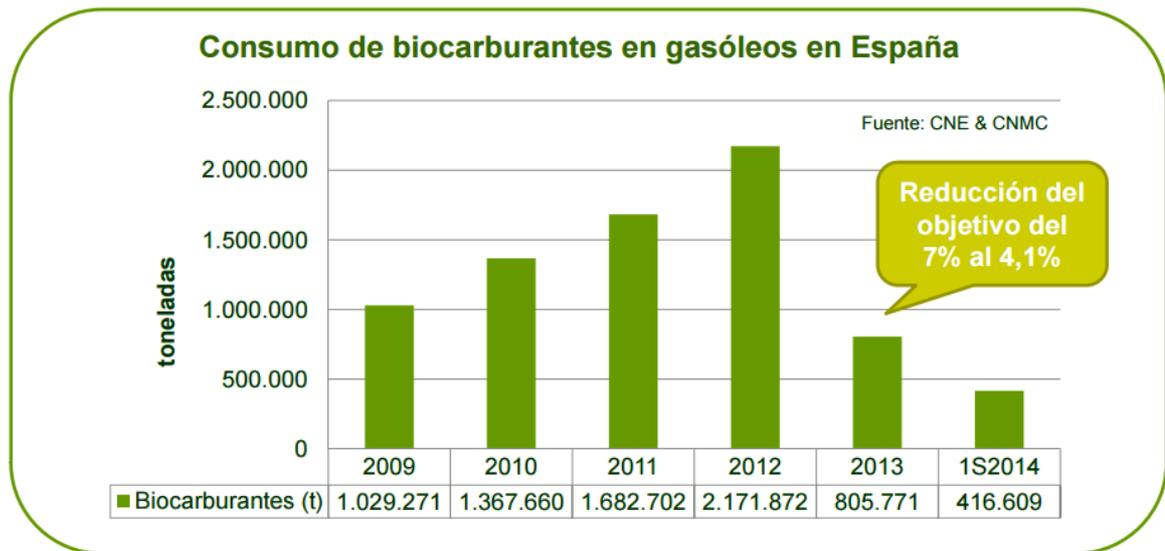


Figura 5: Consumo de biocarburantes en España.

(http://www.appa.es/descargas/PONENCIAS_BIOCARBURANTES_20150422.pdf, s.f.)

4.4 ILUC Directive'; PE-CONS 28/15

La ILUC Directiva; PE-CONS 28/15 (ILUC, 2015) nos marca un subobjetivo del 0.5% de biocombustibles avanzados, como son los provenientes de residuos agrícolas, industriales, urbanos,...; este subobjetivo ha sido asumido por toda la unión europea para ser cumplido antes de julio de 2017; en caso de no cumplirse, dicho país deberá dar unas explicaciones contundentes, sobre porque no ha llegado al objetivo, como pueden ser la falta de recursos o tecnología para alcanzar ese nivel de producción de biocombustibles avanzados.

4.5 Real Decreto 1085/2015

El documento RD(1085/2015) establece el modo específico para alcanzar los objetivos propuestos en directiva 2009/28/CE, por parte del estado español. Podemos extraer información útil para nuestro propósito en ciertos artículos de este decreto:

-Artículo 2 (punto 3): Para el cómputo en el objetivo de energías renovables en el transporte, el porcentaje de biocarburantes producidos a partir de cereales y otros cultivos ricos en almidón, de azúcares, de oleaginosas y de otros cultivos plantados en tierras agrícolas como cultivos principales fundamentalmente con fines energéticos no podrá superar el 7 por ciento del consumo final de energía en transporte en 2020.

-Artículo 3 (Disposición primera):

a) Para el año 2016 el objetivo obligatorio mínimo de biocarburantes será del 4,3 % en cómputo anual, resultado de ponderar un objetivo del 4,1 % durante el primer semestre de 2016 y el objetivo del 4,5 % durante el segundo semestre de 2016.

b) Para los años correspondientes al período 2017 hasta 2020 los objetivos de biocarburantes en cómputo anual serán:

	2017	2018	2019	2020
Objetivos obligatorios mínimos de biocarburantes (%)	5 %	6 %	7 %	8,5 %

Tabla 1: Objetivos futuros de consumos de biocombustibles en España. (España G. , 2015)

5 Economía

5.1 Demanda futura

Se prevé un gran aumento del consumo de combustibles, para el transporte, a nivel mundial; es debido al exponencial crecimiento de las economías asiáticas pero también aumentará a nivel europeo y español por la recuperación económica de la crisis, la cual, paralizó el aumento del número de vehículos del país y, a su vez, redujo el consumo de combustible para transporte hasta niveles del año 2000 como síntoma de la misma; siendo esto recurrente en todas las crisis de países desarrollados.

Aun así, según un estudio del (CORES) sobre “Consumo de crudo y productos petrolíferos por sectores”, en 2014 se consumieron en España, en el sector del transporte, un total de 20.908.401 toneladas de gasóleo de automoción, 67.690 toneladas de Biodiesel puro y 161.170 toneladas de biodiesel vendido mezclado; en total se consumieron 20.931.287 toneladas de gasóleos en España y, en conjunto, sólo un 4’21% en peso (1.193.374 toneladas) del total de gasóleos consumidos en España eran biocarburantes; si lo calculamos en función del contenido energético nos sale bastante por debajo de la cantidad establecida para 2020 (10%); creándose así la necesidad de aumentar la proporción de biodiesel a usar en el sector transporte para el año 2020 y, por tanto, generando una nueva demanda de biocombustibles que nos da razones para creer en la implantación de nuevas plantas de producción de biocombustibles en España o, al menos, para aumentar la producción de las ya existentes.

Además, según los acuerdos ILUC Directiva; PE-CONS 28/15, firmados en la unión europea, se establece un subobjetivo en el fomento del uso de biocombustibles avanzados de un mínimo de 0’5% (States, s.f.) de la energía usada en el transporte para 2020; esto significa un nuevo nicho de mercado y un incentivo para esta industria de los biocarburantes avanzados.

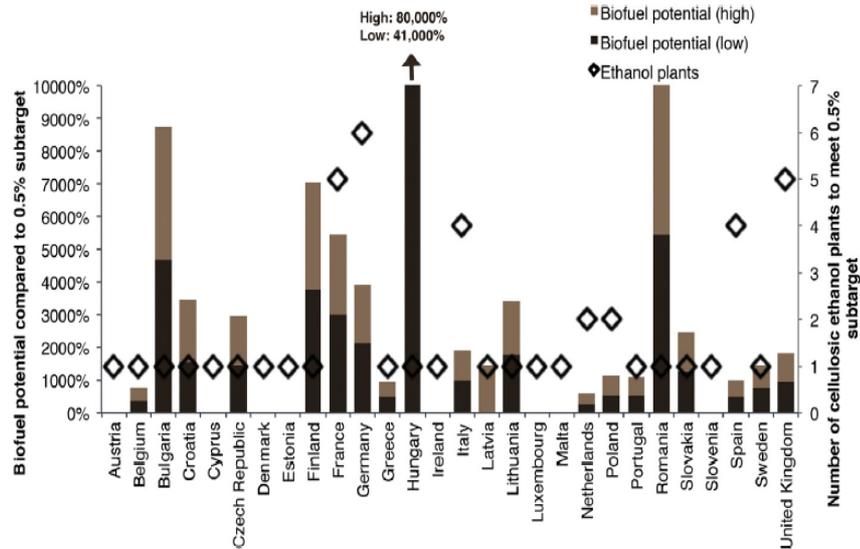


Figura 6: Potenciales, estimados al alza y a la baja, para la producción de biocombustibles a partir de residuos y basura comparado con el objetivo del 0.5% de biocombustibles avanzados para el transporte y el número de refinerías que serían necesarias para lograr el objetivo. (States, s.f.)

Como explica el anterior gráfico, España es capaz de alcanzar, prácticamente, el objetivo de 0.5% establecido (representado en el gráfico por el 1000%) en recursos potenciales; sin embargo necesitaría de 4 plantas de producción avanzadas nuevas para lograr el objetivo en cuestión de capacidad de producción de bioetanol avanzado; ofreciendo el marco inmejorable para la construcción de nuevas plantas en España que suplan estas futuras necesidades, más aun, sabiendo el rápido avance en las técnicas de producción, de los biocombustibles y de su materia prima, que reducirán los costes y por tanto el precio de venta; haciéndolos rentables económicamente. Además la legislación favorable y el previsible aumento del consumo de los productos petrolíferos también contribuirán a la proliferación de plantas de producción de biocombustibles.

La tendencia de consumo tuvo una acusada recesión debida a la crisis, pero uno de los signos objetivos de una recuperación económica tiene un marcador muy característico en el consumo energético de los países, sobre todo, en el sector del transporte, haciendo que los consumos aumenten ante una recuperación; como así parece indicar la tendencia en el siguiente gráfico:

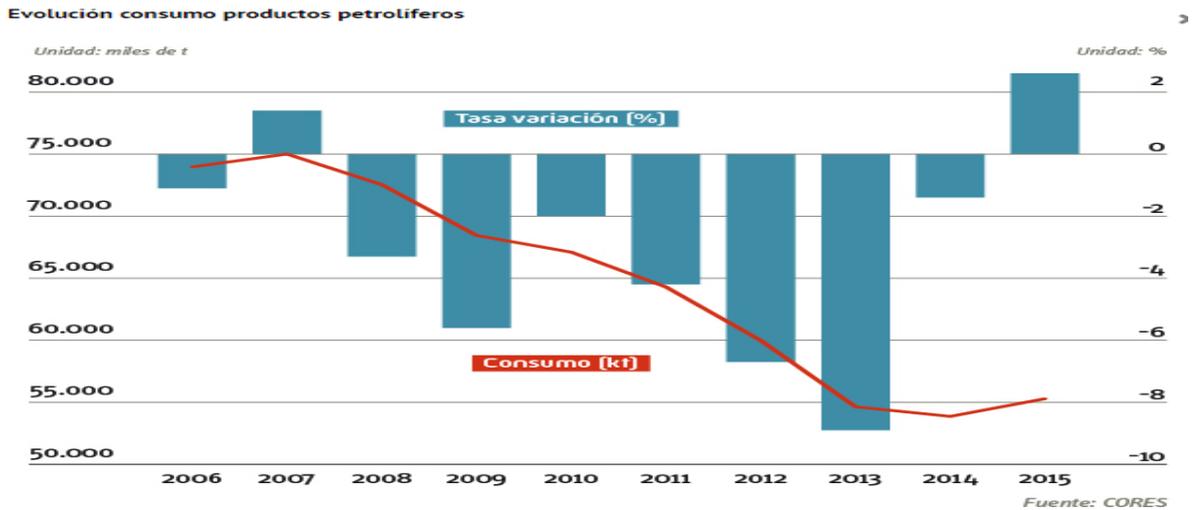


Figura 7: Evolución del consumo de productos petrolíferos en España. (CORES, <http://www.cores.es/es/estadisticas>, 2016)

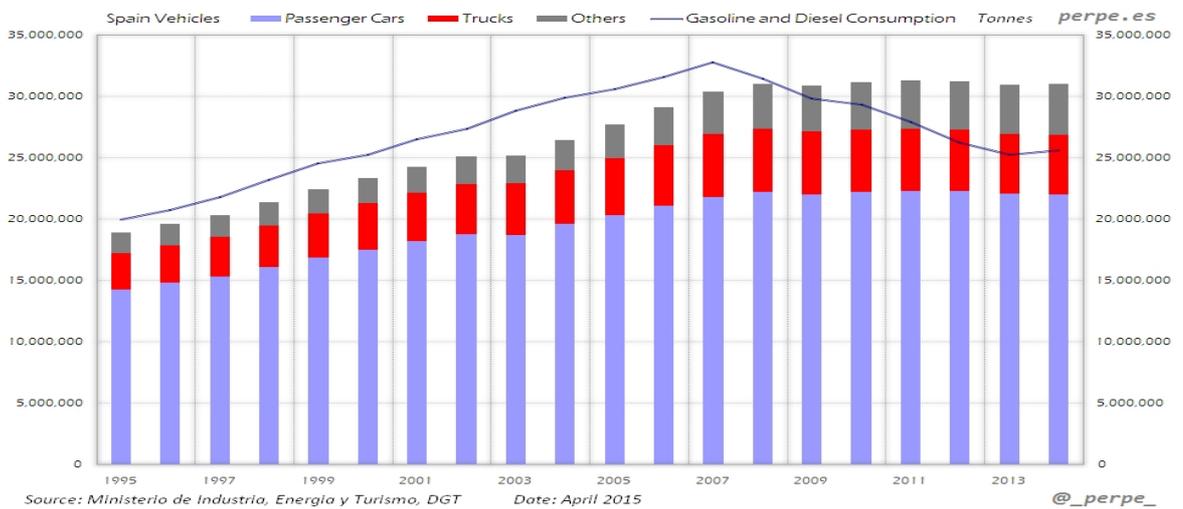


Figura 8: Comparativa de la evolución entre el número y tipo de vehículos existentes en España y el consumo de diésel y gasolina desde 1995 a 2014. (Ministerio de Industria)

Esto nos indica que este consumo irá creciendo a medida que pasen los años aumentando así las necesidades de producción de biocombustibles en nuestro país. Además, a largo plazo, las reservas mundiales se irán agotando mientras que la demanda no dejará de subir, lo que, provocará grandes problemas de abastecimiento aumentando mucho los precios del petróleo en el mercado internacional y abriéndose un amplísimo mercado para la entrada, en grandes cantidades y a costes competitivos, de biocombustibles hasta ahora no rentables o al límite de la rentabilidad.

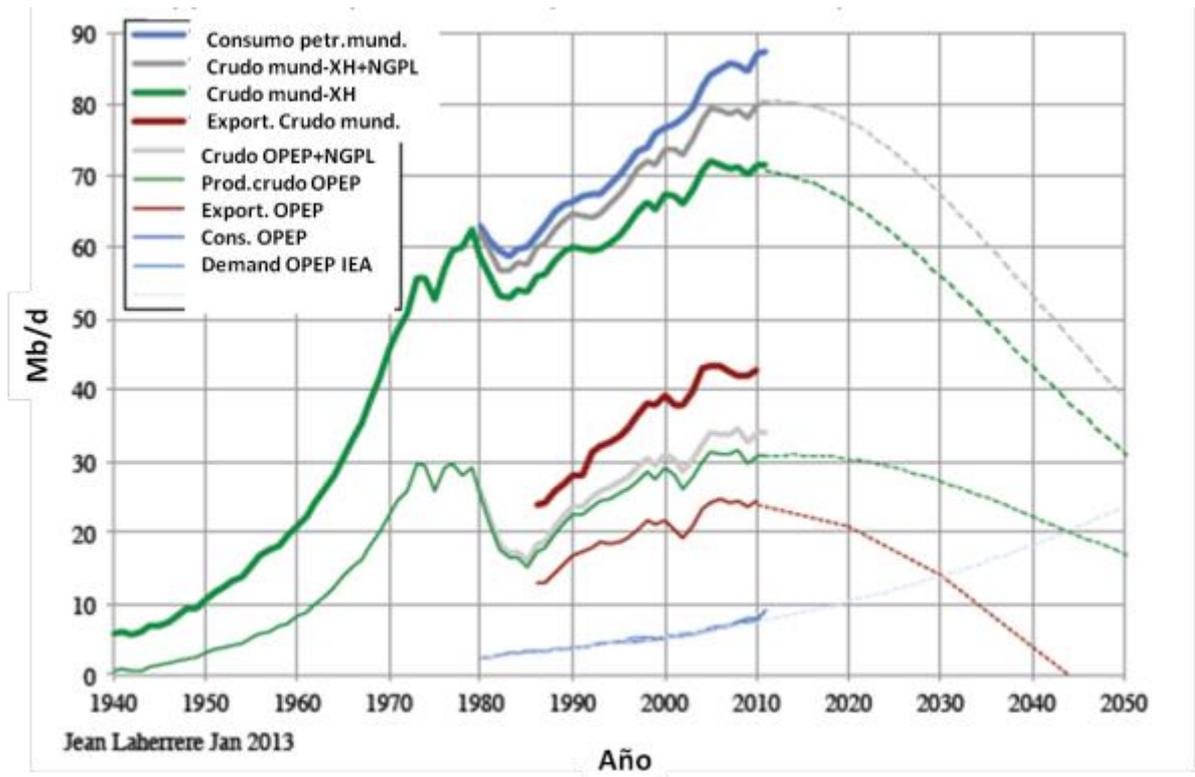


Figura 9: Producción, consumo y exportaciones pasadas de petróleo y previsiones para el mundo y la OPEP, sin el extra-pesado. (Prieto, 2013)

5.2 Estado actual y previsiones futuras de las cotizaciones del petróleo

El actual precio del barril de petróleo es consecuencia de una política de sobreabastecimiento llevada a cabo por la OPEP; en la que, tras la caída del consumo, y por tanto de la demanda mundial debido a la crisis en lugar de reducir la producción, para adecuarse a la demanda y que no hubiera exceso de stock provocando la caída de precios, se optó por mantener al máximo la producción saturando el mercado y provocando la caída de los precios en la actualidad.

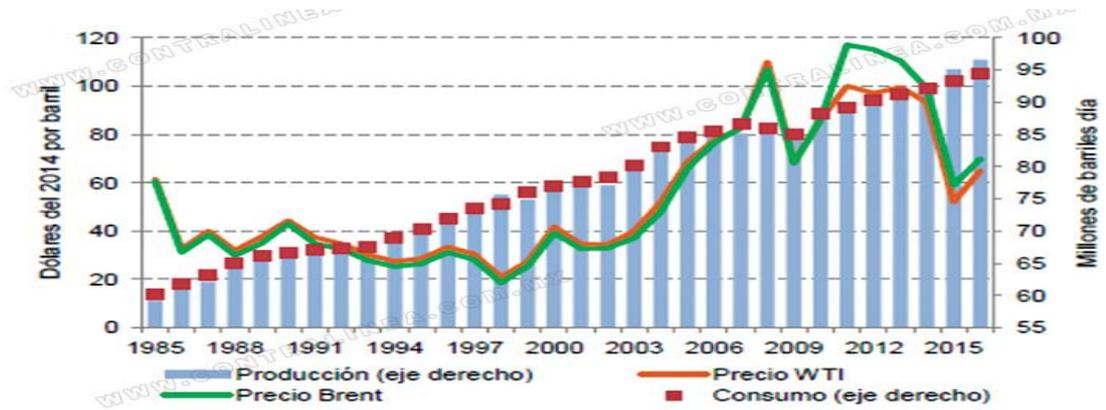


Figura 10: Comparativa de la evolución en el tiempo de la producción y el consumo de petróleo con los precios alcanzados por los diferentes crudos en el mercado. (<http://www.contralinea.com.mx/archivo- revista/index.php/2016/03/16/la-profunda-crisis-del-petroleo-en-mexico/>, 2016)

Tras los máximos históricos de 2010 y la pasada caída de 2015 hasta precios del 2004 la tendencia del precio del petróleo a medio y largo plazo parece ser al alza, según parece en la gráfica anterior; lo cual, es lógico ya que el mercado tiende a autorregularse adecuando la producción a la demanda. Además los signos de recuperación económica que se mostrarán tras la crisis aumentarán el consumo, acercando la diferencia entre éste y la producción.

Tras una leve subida principios de 2015 parecía que iba a dispararse de nuevo el precio en el mercado, pero un nuevo pacto entre los grandes productores parece haberlos estabilizado, por el momento, a 38 \$ el barril de la mezcla Mexicana y unos 48 \$ para el barril Brent, que es el referente para el precio mundial del crudo, y el barril de crudo MTI. Pero la tendencia parece indicarnos la nueva subida de los precios en un futuro cercano.

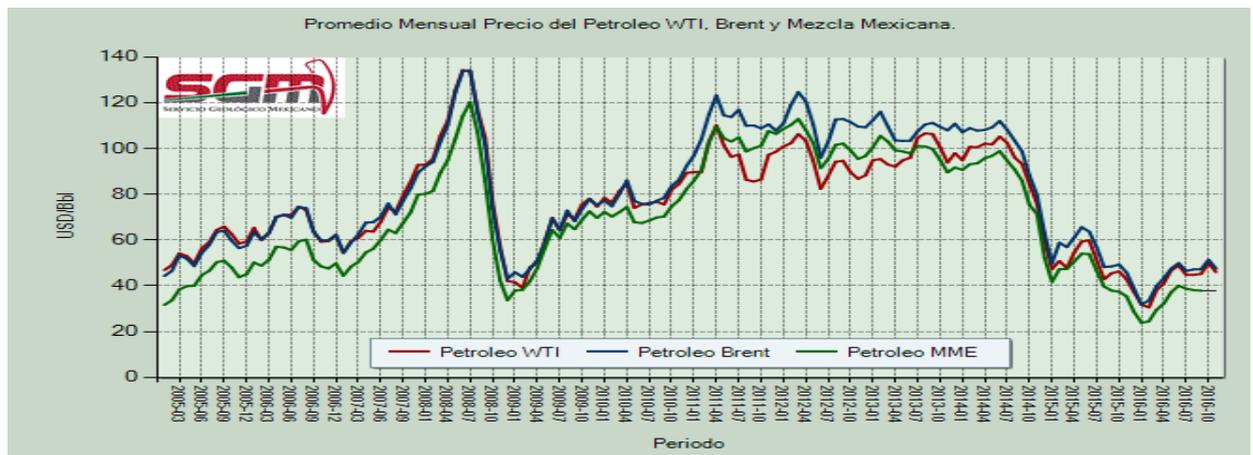


Figura 11: Evolución de los precios de los distintos tipos de crudos, según su procedencia, desde 2005 a 2016. (Mexicano, s.f.)

Veamos el efecto de la caída del precio del barril de petróleo en el porcentaje de biocombustible consumido en el mercado español; sobre todo en el de biodiesel, ya que el bioetanol se usa también para aumentar el octanaje de las gasolinas por lo que no está tan sujeto a las variaciones del mercado.

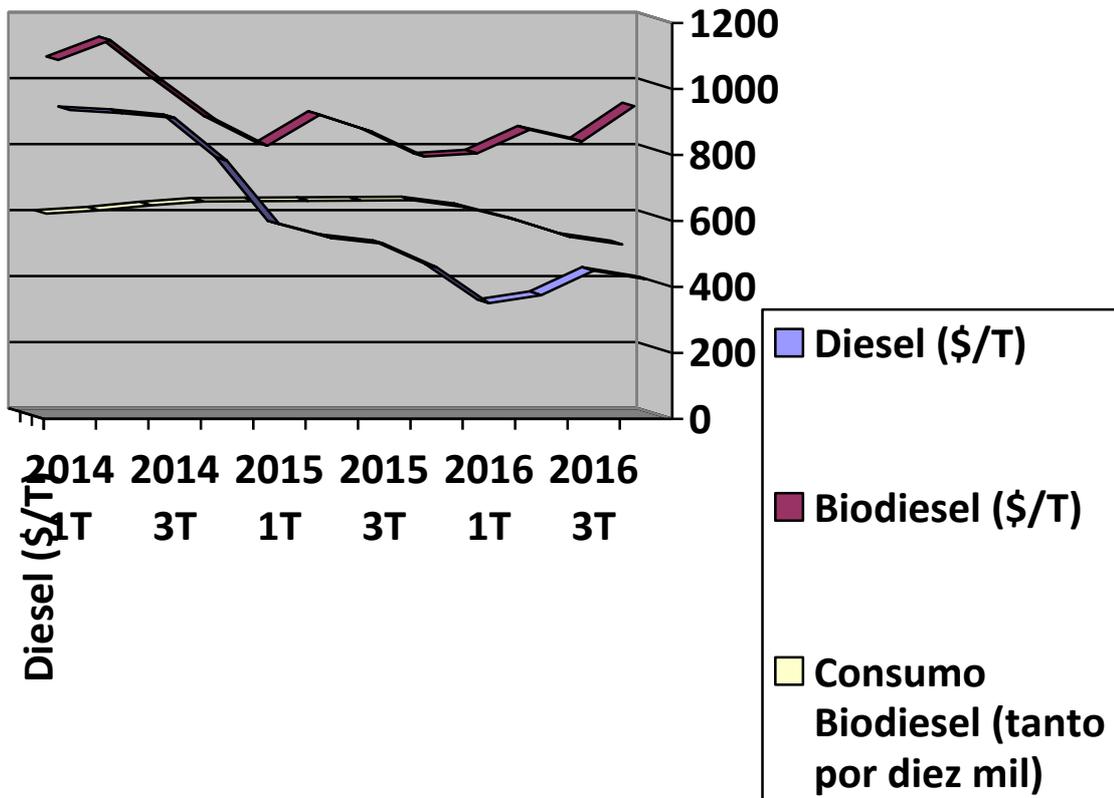


Figura 12 Comparativa entre la diferencia de precio entre el biodiesel y el diésel convencional y cómo afecta al consumo del biodiesel.

EL bajo nivel en el precio de barril de petróleo con respecto al biodiesel dificulta la proliferación de la industria de los biocombustibles al no poder competir con los precios de los productos obtenidos a partir de un barril de crudo a muy bajo precio.

El precio del barril de petróleo es el factor limitante clave de las ventas de biodiesel, en la mayoría de los países; el % de consumo de biodiesel en España por el año 2011 era del 6.20%, en peso del total de gasoleos consumidos, a un precio del barril Brent de unos 100 dolares de media y en plena subida hacia máximos históricos que se alcanzaron en 2012, con unos 115 dolares de media por barril Brent, lo cual, no quedó reflejado en los consumos de biocarburantes del mismo año con un 6.5% en peso, del consumo total de gasoleos, debido a las políticas de obligación de uso de biocombustibles; pero vemos como ese porcentaje se reduce a medida que desciende el precio del barril Brent en el mercado, pasando a ser tan sólo un 4.10 en 2013 y 2014; en esto último también influyó mucho la rebaja del objetivo nacional por parte del gobierno español,

La subida del precio del barril de petróleo unido a las, retomadas, políticas de fomento de las energías renovables contribuirán en gran medida a un futuro en el que la demanda de biocarburantes irá creciendo; ofreciendo un marco para la construcción de nuevas refinerías de biocombustibles rentables y eficientes que consolidarán el plan de suficiencia y seguridad energética tanto de la Unión europea como en España.

5.3 Mejoras del rendimiento económico en las futuras plantas de producción

Esta inestabilidad e incertidumbre, que hemos visto, en los costes y el abastecimiento, del petróleo procedente de países en algunos casos poco fiables, hace que la producción de biocombustibles, fabricados a partir de materias primas obtenidas de desechos procedentes de cultivos locales o internacionales y que no compitan ni influyan con el coste o cantidad disponible de los alimentos básicos de las regiones productoras, sea una de las mejores opciones para evitar estos inconvenientes logísticos, mejorar los rendimientos agrícolas, crear nuevos empleos, reducir las emisiones de carbono a la atmosfera, reducir la cantidad de residuos depositados en vertederos,...: y junto con el fomento, por parte de las instituciones europeas, de nuevas tecnologías y subvenciones para el desarrollo de la industria de los biocombustibles, nos llevan a pensar que el tiempo de los biocombustibles está aún por llegar, mas sabiendo, la gran cantidad de proyectos existentes en la actualidad para la investigación avanzada en la mejora de los procesos de obtención de biocombustibles a partir de materias primas novedosas y de gran eficiencia, como algas o bacterias, o a partir de residuos, generados en el normal funcionamiento de las actividades humanas, dándoles un aprovechamiento y reduciendo su cantidad.

Debido a los problemas técnico-económicos que hemos comentado de mejora de tecnologías y de las materias primas, etc.; la comparativa entre los biocombustibles convencionales fósiles y los avanzados es que los fósiles aún siguen siendo económicamente más rentables que los primeros pero con perspectivas de invertirse esta situación a medio-largo plazos, como podemos ver en estos gráficos:

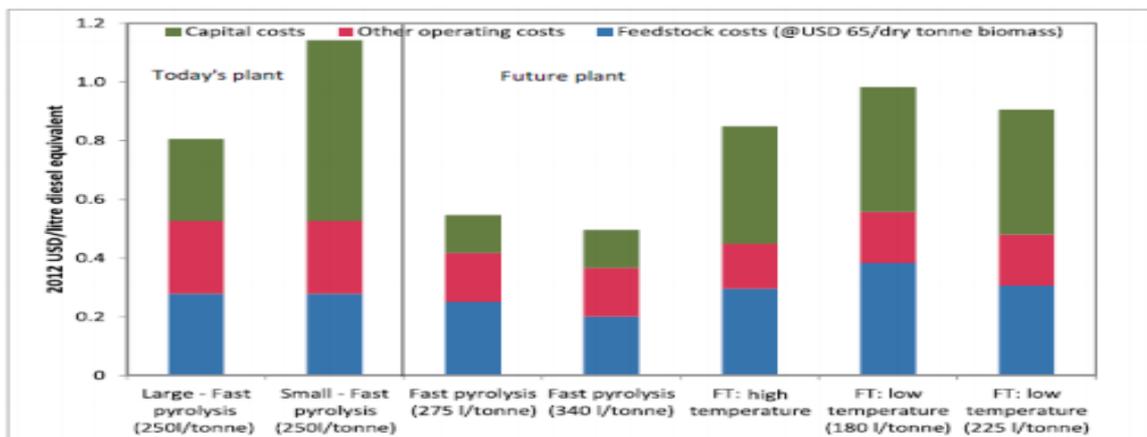


Figura 13: Costes de producción para plantas a escala comercial actuales y futuras (Síntesis de FT y pirolisis rápida). (CNMC, 2014)

En los costes de los biocombustibles, basados en la producción mediante pirolisis rápida, se reducirán, en casi un 60%, sus costes de producción; siendo una gran opción para la producción futura. Además los procesos FT para la producción de biodiesel, también, se mejoraran estableciendo precios de mercado competitivos para su producción rentable.

En cuanto a los métodos para la producción de bioetanol, en la actualidad según el CNMC, nos encontramos con unos precios de mercado que rondan 0.97/1.92 \$/lge en Europa, obteniendo este bioetanol mediante trigo como materia prima, y 1.04/1.45 \$/lge, produciéndolo mediante hidrólisis enzimática avanzada; pero en un futuro se esperan costes de producción de bioetanol de 0.7\$/lge mediante hidrólisis avanzada.

Todo ello es un buen marcador de la perspectiva al alza que parecen tener las ventas de estos productos; y por tanto, de la necesidad de poseer plantas de producción de biocombustibles en nuestro país para abaratar los precios de los combustibles en un futuro e intentar librarnos de la dependencia energética del petróleo.

6 Materia prima para la producción de biocombustibles

6.1 Primera generación

Esta clase de materia prima está perdiendo gran parte de su papel productor de biocombustibles debido a las polémicas creadas en torno al uso de comida como combustible y los problemas que acarrea dicha práctica; así como por la escasa reducción de las emisiones de CO₂ que proporcionan en comparación con otros recursos de los que es posible obtener los mismos compuestos sin tener estos mismos problemas éticos y ambientales. Por ello nos centraremos más en las técnicas disponibles para la obtención de biocombustibles de otras generaciones.

Los biocombustibles de primera generación son, en su mayoría, materiales alimenticios (trigo, maíz, colza, soja,...) apreciados por su alto contenido en azúcares o aceites vegetales y por tanto pueden ser transformados en bioetanol o biodiésel mediante los siguientes procesos:

6.1.1 Bioetanol:

Se obtiene a partir del tratamiento de los azúcares, los cuales son, la materia prima para convertirlos en bioetanol mediante un proceso bastante conocido y practicado a lo largo del mundo con grandes resultados.

6.1.1.1 Procesos de obtención de bioetanol a partir de la 1ª generación de materias primas

6.1.1.1.1 Fermentación

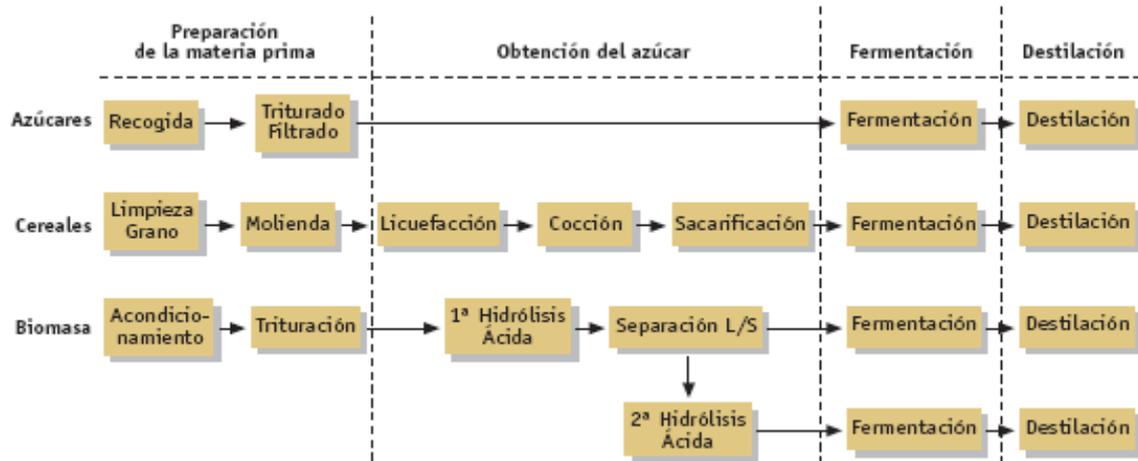


Figura 14 Esquema de los procesos de obtención de bioetanol a partir de diferentes materias primas. (<http://www.miliarium.com/Bibliografia/Monografias/Biocombustibles/Bioetanol.asp>, s.f.)

Consistente en la obtención del producto, aún impuro, a partir de la actuación de levaduras que transforman los tres tipos de materiales presentes en la materia prima vegetal, como son:

- Sustancias con alto contenido de sacarosa: Caña de azúcar, remolacha, melazas, sorgo dulce,...
- Sustancias con alto contenido de almidón: Maíz, patata, yuca,...
- Sustancias con alto contenido de celulosa: Madera y algunos residuos agrícolas.

El proceso más sencillo de obtención es el que se realiza a partir de la sacarosa ya que no se necesita hidrolizar la materia prima para obtener los azúcares como en el caso de la materia prima almidonosa y celulósica, las cuales, requieren de triturarse con agua y junto con una enzima, formando una pasta a entre 120-150°C para hidrolizarse, luego se cuela la pasta mediante escarificación y se envía a los reactores de fermentación; siendo peor el caso de la celulosa que requiere un pretratamiento a mayores para que las enzimas puedan atacarla. Los azúcares obtenidos anteriormente se fermentan mediante levaduras o bacterias que generan alcoholes (etanol, metanol y alcoholes superiores), ácidos, aldehídos y CO₂ como desechos; pero ese es un proceso que veremos, más en detalle, para la 2ª generación de biocombustibles.

6.1.1.1.2 Purificación

Consiste en la eliminación de las impurezas químicas generadas por las levaduras o bacterias del proceso anterior; este proceso se realiza mediante destilación azeotrópica en una mezcla con benceno y ciclohexano; a bajas temperaturas se destila el azeótropo formado por el disolvente auxiliar más agua y el etanol queda retenido; posteriormente se realiza la deshidratación. Se puede lograr una pureza mediante la destilación simple de 95-96% como máximo; pero hay que retirar el agua de la mezcla hasta conseguir la pureza del

99.5-99.9%, necesario para el uso en automóviles. Otro método de purificación es el de adsorción física mediante tamices moleculares.

6.1.2 Biodiesel:

6.1.2.1 Calidad exigida

Se debe lograr, mediante los perfeccionamientos de procesos y procedimientos, unos estándares de calidad exigidos por los organismos gubernamentales de países y comunidades de naciones; que permitirán la venta de estos combustibles en sus mercados y garantizarán la seguridad técnica y ambiental requerida para su comercialización. Estos requisitos son recogidos en diferentes normativas plasmadas en el anexo 5 (Wikipedia) de este documento.

6.1.2.2 Procesos de obtención de biodiesel a partir de la 1ª generación de materias primas

6.1.2.2.1 Transesterificación

Consistente en la combinación de un aceite o grasa (vegetal o animal) con un alcohol ligero (normalmente metanol o etanol) y en presencia de un catalizador para la formación de éster metílico como producto y glicerol como subproducto que puede aprovecharse para su venta y así aumentar el rendimiento económico del proceso.

Los lípidos que forman parte de la materia prima utilizada son ésteres de ácidos grasos libres con glicerol; en el proceso sustitución nucleofílica en el acilo se deprotona el alcohol separándose de sí un catión hidrogeno con una base fuerte como catalizador (Casi todo el biodiesel producido se hace en procesos catalizados por bases (NaOH ó KOH) por su mejor rendimiento económico, además, la catalización acida es más lenta) disolviendo primeramente la base en el alcohol y posteriormente añadiendo el triglicérido para formar un nucleófilo; durante el proceso el átomo de carbono del grupo carbonilo del éster del triglicérido posee una densidad de carga menor que la del átomo de oxígeno del grupo carbonilo, que es más electronegativo, haciendo que el enlace esté polarizado y, por ende, débil; esto da lugar a que el anión alcóxido ataque al centro positivo del enlace provocando la formación de un intermedio tetraédrico con carga negativa donde antes estaba el grupo carbonilo.

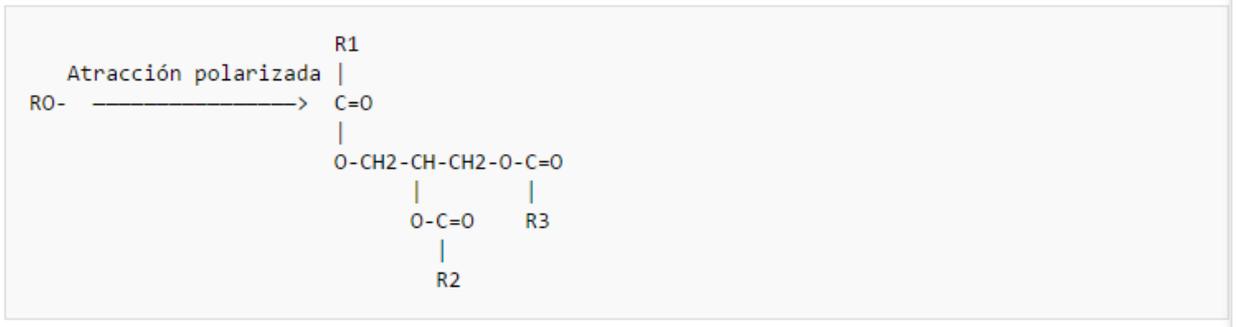


Figura 15: Transesterificación: Reacción 1ª (Wikipedia, <https://es.wikipedia.org/wiki/Biodi%C3%A9sel>)

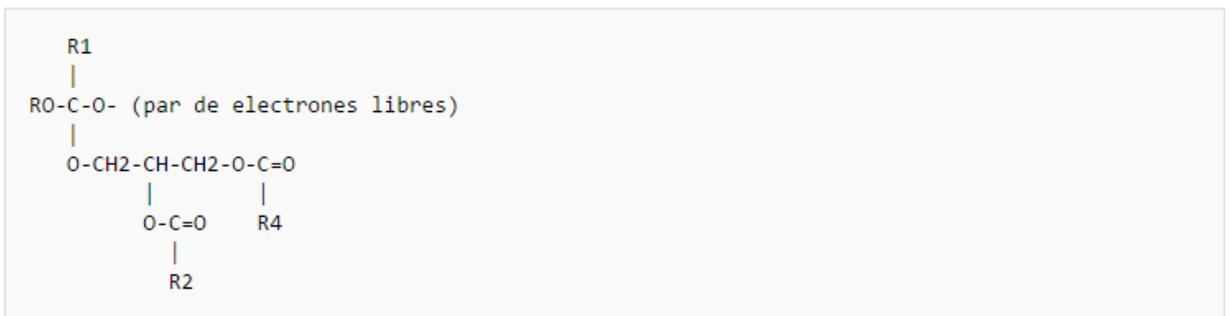


Figura 16: Transesterificación: Reacción 2ª (Wikipedia, <https://es.wikipedia.org/wiki/Biodi%C3%A9sel>)

Los electrones libres regresan con el carbono desplazando al diacilglicerol; formando un éster y se seguirá repitiendo el proceso con los otros dos ésteres unidos aún al glicerol.

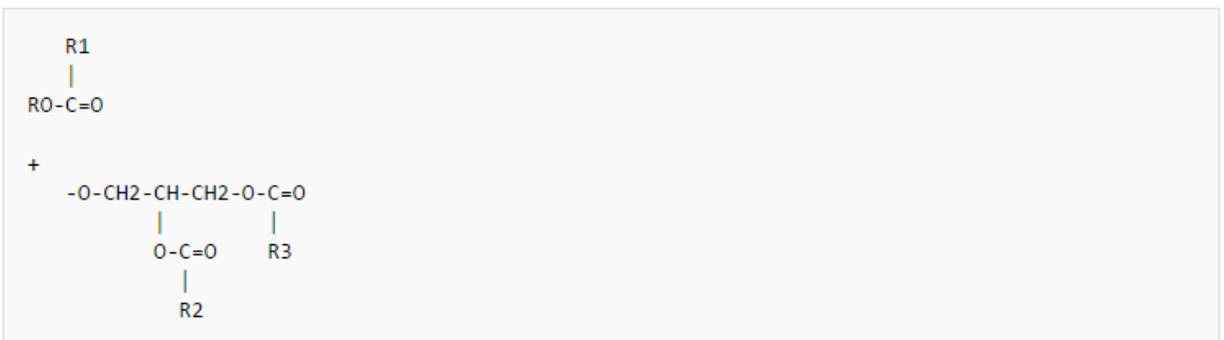


Figura 17: Transesterificación: Reacción 3ª (Wikipedia, <https://es.wikipedia.org/wiki/Biodi%C3%A9sel>)

6.1.2.3 Transesterificación in situ o directa (ISTE)

Este es un proceso que vale para todo tipo de recursos de alto contenido lipídico. Es usado para la producción de biodiesel con unos rendimientos mejores que con la transesterificación tradicional.

Se puede clasificar la transesterificación en dos modalidades que son: la manera convencional, que ya hemos explicado, y el proceso in-situ basado en el uso directo de la

biomasa rica en lípidos, sin su previa extracción por procesos separados, dejando que la reacción de transesterificación ocurra en la matriz sólida al mismo tiempo que ocurre una extracción reactiva de los productos y/o aceites.

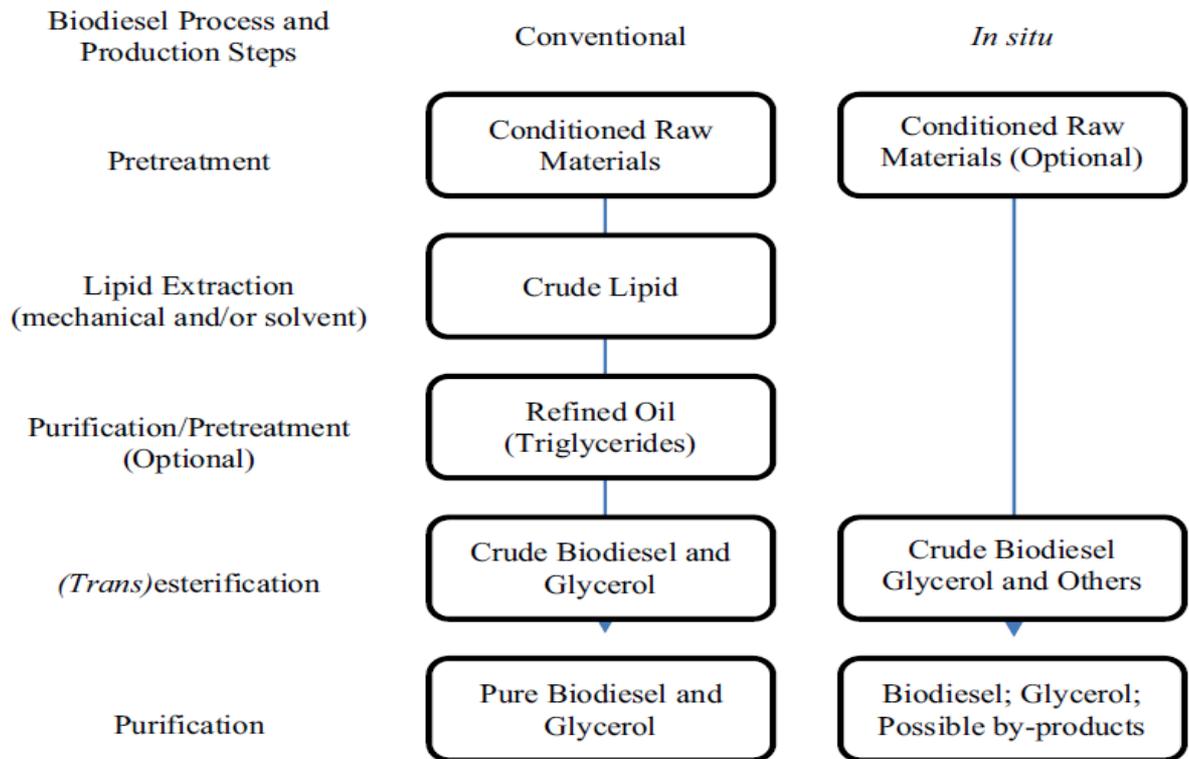


Figura 18: Diferencias entre proceso de transesterificación convencional e ISTE. (Alchris WooGo a, 2016)

Este proceso evita los pasos de la extracción y refinado, en diferentes materias primas, que se necesitarían en un proceso convencional, en el cual, se realizan estos procesos por separado, lo cual, suele ser costoso y logísticamente más complicado; logrando así la reducción del coste de la inversión inicial, del producto final y una simplificación de los procedimientos.

Mediante esta modalidad de transesterificación podemos incluir varios tipos distintos de materia prima en un mismo lote, por lo que hace más eficiente el aprovisionamiento, almacenaje y logística de una planta de producción de biodiesel. Para la selección de estos materiales son importantes tres factores: el contenido de lípidos, de ácidos de grasas libres (FFA) y de agua/humedad.

En cuanto al contenido en lípidos podemos decir que a mayor % de éstos, mayor será el rendimiento del proceso, en cuestión de ratio de producto/materia prima. Los residuos agrícolas se mueven normalmente en contenidos de lípidos de menos de un 20%, los productos agrícolas comestibles están en torno al 25-50% de contenido de lípidos y los productos agrícolas energéticos no comestibles pueden poseer contenidos superiores al 70%; últimamente, se ha estado investigando con cepas de micro algas y levaduras que contienen entre 20-60% de contenido en lípidos; así también se han realizado estudios con microorganismos heterótrofos; pero existe un gran contrapunto, con éstos últimos, en la

dificultad de extraer los polihidroxicanoatos extracelulares por lo que no son los más recomendables para la producción de biodiesel. (Alchris WooGo a)

En cuanto a la presencia de agua; en una catalización básica se necesita la presencia de FFA y agua, en cantidades menores de 0.5 y 5%, para evitar la posibilidad de que se produzca saponificación durante la reacción provocando el consumo de la base catalizadora; sí la catalización es acida es factible para el proceso que la materia contenga un porcentaje de FFA y agua mayor. La presencia de agua durante la hidrólisis enzimática afectará a la reacción de equilibrio y actividad de la enzima dependiendo de su naturaleza. En cambio en una reacción no catalítica, bajo condiciones de un disolvente subcrítico o supercrítico, la presencia de FFA y agua en cantidades mayores de 30% y 50%, respectivamente, contribuye favoreciendo la catalización.

6.1.2.3.1 Donantes de alquilos y receptores de acilos

Una parte importante del proceso son los donantes de alquilos que suelen ser alcoholes como el metanol y receptores de acilos; ambos actúan al mismo tiempo como disolventes durante la reacción. El uso de alcoholes da como co-producto glicerol, el cual, ha perdido gran valor de mercado en los últimos años, por eso, se está trabajando en el uso de otros donantes de alquilos como acetatos de cadena corta y alquil carbonatos que generen coproductos de mayor valor añadido como triacetín (TA), carbonato de glicerol (GC) o ácido citramálico.

6.1.2.3.2 Extracción reactiva

En una ISTE existen varios tipos de procesos de extracción reactiva, dependiendo de los disolventes y el estado de la reacción:

6.1.2.3.2.1 Extracción reactiva catalítica ácida:

Suele usarse ácido sulfúrico como ácido; usando metanol como donante de alquilos. Es una técnica adecuada para usarse con una materia prima de alto contenido en FFA y humedad; evitando así la problemática saponificación que se da al trabajar con estos componentes. Esta particularidad convierte este sistema en el ideal para tratar grandes masas vegetales sin apenas pretratamientos.

6.1.2.3.2.2 Extracción reactiva catalítica básica

Usualmente usa NaOH para catalizar las reacciones de transesterificación. El problema que presenta esta técnica es la baja cantidad de agua que soporta la reacción, por ello, quedan prácticamente descartada gran cantidad de productos agrícolas. En cuanto a la biomasa microbiana el problema es su alto contenido en FFA. Se suelen usar gran cantidad de tipos de catalizadores básicos, los mejores son los alcóxidos metálicos (CH_3ONa ,...) pero también se usan hidróxidos metálicos.

6.1.2.3.2.3 Extracción reactiva catalítica en dos pasos ácido/base

Técnica pensada para el aprovechamiento de materia prima con gran cantidad de FFA y humedad. Consiste en la esterificación de los FFA mediante una catalización ácida y después esterificar el resto de los aceites añadiendo una base en cantidad suficiente para neutralizar el ácido que había y que con lo que sobre catalice el segundo paso o segunda transesterificación; otro método es el de retirar la mayor cantidad de ácido antes de agregar la base.

6.1.2.3.2.4 Extracción reactiva catalizada enzimáticamente

Este proceso utiliza como principales donantes de alquilo a los acetatos de alquilo y carbonatos de di alquilo. Registra rendimientos de entre el 86-96%(Alchris WooGo a). Su mayor problema radica en la utilización de materiales sólidos como materia prima, lo que, dificulta la separación de la biomasa residual y de la lipasa inmovilizada; para solucionarlo se han estado planteando dos metodologías:

- 1) Utilización de lipasas autóctonas en germinación de semilla/granos.
- 2) Uso de una canasta metálica de acero inoxidable con una malla para facilitar la separación y recuperación de la enzima inmovilizada.

6.1.2.3.2.5 Extracción supercrítica y subcrítica

El procedimiento basado en realizar las operaciones a temperaturas y presiones superiores al punto crítico, de los alcoholes o los donantes de alquilos, se denomina supercrítico; y si es por debajo del punto de ebullición se denomina subcrítico. Mediante esta técnica se mejora en gran medida el rendimiento del proceso pero consume una gran cantidad de energía en el mismo.

6.1.2.3.2.6 Extracción supercrítica y subcrítica en dos pasos

Consistente en una reacción de hidrolisis bajo condiciones subcríticas del agua, en primer lugar, seguidamente de la realización de una transesterificación “in situ” de la biomasa ya tratada por hidrolisis, bajo condiciones subcríticas o supercríticas de los alcoholes.

Mediante estos procesos se han conseguido obtener ciertos buenos resultados, la mejora de los procesos de obtención de biocarburantes hace que cada vez sean más rentables, limpios y seguros de utilizar.

6.1.3 Conclusión sobre los biocombustibles de primera generación

Durante los últimos años varios países desarrollados han mesurado mucho el consumo de biocombustibles de primera generación debido principalmente al bajo precio del petróleo; pero también, es debido a las medidas restrictivas del uso de materias primas que no superen los estándares de calidad ambiental establecidos por gobiernos o comités como el europeo. Esto ha hecho que muchos países no alcancen o retrocedan en sus objetivos de reducción de gases de efecto invernadero. Aun así, hay países como Argentina, Brasil y Estado Unidos, en los que se apuesta fuerte por estos biocombustibles; siendo el 87% de la producción mundial de bioetanol producida por los dos últimos y el 57% sólo por Estados Unidos.

Europa, que en 2010 produjo el 53% de producción mundial de biodiesel (unos 10 billones de litros), a día de hoy está reduciendo su producción debido a las importaciones baratas de petróleo y sus productos; junto con la competencia directa con los biocombustibles más baratos producidos en otros países como Canadá, Argentina e Indonesia. Así 245 plantas de biodiesel en Europa, con una capacidad de producción de 25000 millones de litros al año, están produciendo solo 10000 millones de litros al año en 2010; lo que indica su clara decadencia en las actuales condiciones de mercado.

Se lleva desarrollando esta actividad de producción de biocombustibles de primera generación durante los 30 últimos años, y durante este tiempo ha generado incidentes y repercusiones indirectas de diversa índole; lo que ha provocado la promoción de políticas que hagan sostenible la producción de alimentos con la producción de biocombustibles, sobre todo apostando por los materiales lignocelulósicos y relegando la materia prima alimenticia a un segundo plano.

6.2 Segunda generación

Los biocombustibles de segunda generación pueden ser la clave para resolver la disputa entre combustible y comida que se había estado sucediendo con los biocombustibles de primera generación, los cuales, tiene la ventaja de que debido al aumento constante de la demanda de alimento en el mundo cada vez se cultivarán más cantidad de alimentos de

donde se obtendrán mayor cantidad de residuos aumentando así la materia para la producción de biocombustibles, sin entrar en competencia con el alimento propiamente dicho.

6.2.1 Beneficios:

6.2.1.1 Socio económico

-Seguridad energética: Proporcionando cierta autonomía sobre las importaciones del petróleo, las cuales, se realizan, en su mayoría, desde regiones inestables política, social y/o económicamente provocando inestabilidad en los precios del petróleo y cierta incertidumbre para el abastecimiento de ciertos países energéticamente dependientes.

- Generación de una nueva de fuente de ingreso en el ámbito rural: Perpetuando la población rural mediante la creación de empleos en el sector agrícola y del transporte así como en los puestos de trabajo asociados a esta actividad; y por tanto, paliando la despoblación y dinamizando la economía rural.

-Generación de empleo de alta cualificación: A lo largo de la cadena de investigación, desarrollo, producción, procesamiento, transporte y distribución de los combustibles, materia prima, etc.

6.2.1.2 Ambientales

-Reducción de las emisiones de CO₂ a la atmosfera: Por la captura de carbono durante el crecimiento de las plantas.

-Reducción de las emisiones de sulfuro: Ya que ni el bioetanol ni el biodiesel contienen este contaminante.

-Reducción de las emisiones de CO: Durante la combustión de los biocarburantes en comparación con los carburantes de orígenes fósiles.

-Biodegradabilidad alta: El biodiesel y el bioetanol son biodegradables lo que evita daños tan graves como los producidos por los carburantes de origen fósil, a largo y medio plazo, en caso de vertido accidental.

-El residuo de la producción de etanol puede ser usado como fertilizante en cultivos agrícolas; resultando en una fuente de ingresos, a mayores, para la planta de producción; así como una reducción de la cantidad de los desechos que generan.

6.2.2 Biomasa lignocelulósica

Según estudios realizados por (KifayatUllah c); gran parte de la energía consumida, proyectada para el año 2030 por la agencia internacional de energía, podría ser obtenida del aprovechamiento de materiales lignocelulósicos.

Biomasa lignocelulósica es el término usado para referirnos a la biomasa leñosa o de materia vegetal fibrosa. Está compuesta por una combinación de lignina (compuesta de un polímero aromático con tres compuestos de hydroxy-propenyl-phenyl alcohols (i.e., coumaryl, coniferyl, andsinapyl alcohols)), celulosa (Compuesta de un homopolímero de glucosa) y hemicelulosa polimérica formada por heteropolisacáridos de glucosas (xilosa y arabinosa)), exosas y azúcares acetilados; unidas formando una matriz heterogénea. Entre el 50 y el 75% del peso en seco de la planta, dependiendo de la especie, está compuesto por celulosa y hemicelulosa y el resto por la lignina.

Los materiales lignocelulósicos se encuentran en residuos de cultivos alimenticios, cultivos energéticos no alimenticios, residuos de la industria maderera y forestal, *Jatropha* y algas. La producción de biocarburantes a partir de biomasa lignocelulósica se realiza principalmente a través de dos tipos de proceso, bioquímico y termoquímico, que transforman la biomasa lignocelulósica en biocarburantes y otros subproductos en variables proporciones.

6.2.2.1 Clasificación biomasa lignocelulósica

1. Residuos agrícolas:

Procedentes de maíz, trigo, bagazo,... Se pueden considerar sostenibles por su no entrada en competencia con cultivos alimentarios, no roturaciones de tierras nuevas y por el uso de material de desecho.

2. Residuos forestales:

Se distinguen dos subdivisiones aquí:

- Residuos procedentes de despejes y desbroces de bosques como ramas, hojas, raíces,...
- Madera restante del cupo máximo sostenible en una explotación maderera, acorde con la demanda real a satisfacer.

Los residuos forestales son los más indicados para la fabricación de BioDME por el método de la gasificación.

3. Cultivos energéticos herbáceos o leñosos:

Destinados a su cultivo en tierras marginales donde no se pueda cultivar alimentos; están conformados, en su mayoría, por gramíneas perennes (*Miscanthus*, pastos varila, pastos de pradera) y bosques de especies de ciclo vital corto (Eucalipto, álamo y robinia).

Estos recursos vegetales pueden tener un alto rendimiento en buenas condiciones de cultivo y proporcionarían un suministro constante para las plantas de procesamiento durante todas las temporadas del año. Además de ser un recurso que no compite, prácticamente, con ningún otro uso que se le pudiera dar, haciéndolo muy adecuado para este propósito.

6.2.2.2 Relación entre producción del cultivo y residuos generados

El ratio de producto-residuo supone la relación numérica entre la cantidad de residuo generado y la cantidad de producto agrícola principal obtenido en el cultivo (Ratio= Residuo/Producto). Dicha relación es muy específica para cada tipo de cultivo y especie a cosechar; pero a su vez dentro de un mismo tipo de cultivo, y para periodos iguales de tiempo de análisis, nos encontramos con que las relaciones de producción del residuo en función de la producción del cultivo son diferentes debido a diversos factores externos como el clima, el tipo de suelo del cultivo, la fertilidad del suelo, disponibilidad de agua, diferentes prácticas agrarias, etc. Además para este cálculo debe tenerse en cuenta el contenido de humedad, del residuo en cuestión, para realizar unos cálculos precisos. Algunos ratios de las materias primas más frecuentes son comentados en el anexo 8.

El 60% de la producción mundial de agrorresiduos de biomasa lignocelulósica se concentra en dos tipos de cultivos (KifayatUllah c); el arroz, cuyo cultivo supone un 31% del residuo generado en el mundo (27% paja y 4% de cáscara), y la caña de azúcar, cuyo cultivo supone un 30% del residuo generado en el mundo (16% de bagazo y 14% de hojas superiores). Estos dos están seguidos por cultivos como el maíz, con un 15% de residuo generado (13% de paja y 2% de la mazorca), el trigo, con un 11% de residuo generado en paja, y la soja, con un 5% de residuo generado en paja.

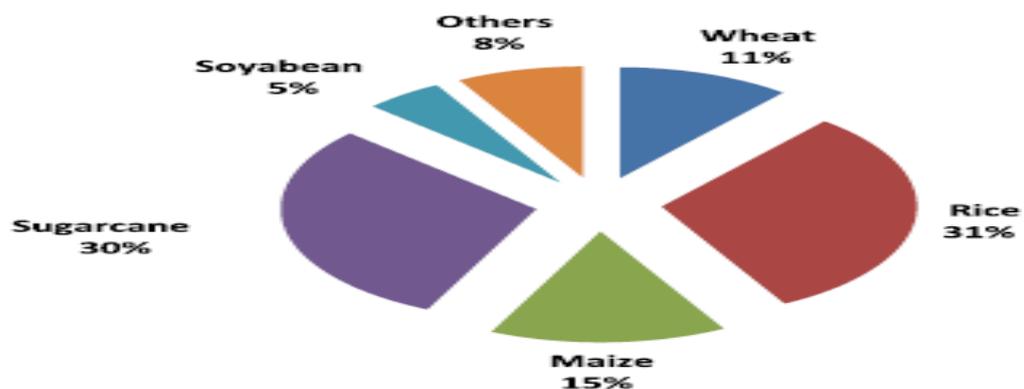


Figura 19: Porcentajes de producción de agrorresiduos lignocelulósicos, en el mundo. (KifayatUllah, 2015)

Es importante el contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina contenidas en las materia primas de segunda generación, con la vista puesta en la productividad de cada uno de estos residuos, en función de su técnica de extracción de aceites y, por tanto, en sus rendimientos económicos.

En el anexo 8 se muestra una lista de países en vías de desarrollo con alta capacidad de producción de residuos y que serían factibles para la exportación de residuos agrícolas, a precios competitivos para la fabricación de biocarburantes, hacia los países desarrollados que no produzcan la suficiente materia prima para abastecerse; España es uno de esos países que no podrían abastecerse, y por tanto, se hace crítica la necesidad de la construcción de una planta de producción en emplazamientos portuarios con buenas conexiones por mar con estos países productores de la materia prima.

Los datos sobre producción y consumo de biomasa lignocelulósica, en países en vías de desarrollo, son inciertos y difíciles de calcular debido a la poca información fiable disponible; además se debe restar a estos rendimientos de los campos de cultivo la cantidad de materia que deberá permanecer en el propio campo para evitar la degradación del suelo aportándole nutrientes y elementos traza de manera natural, como ya hemos visto en el cálculo realizado en las tablas del anexo 8.

6.2.3 Técnicas de obtención de biocarburantes a partir de recursos de 2ª generación

La producción de biocarburantes a partir de biomasa lignocelulósica está aún, a día de hoy, en fases de investigación y desarrollo. En un futuro se espera que esta nueva tecnología sea capaz de jugar un papel importante en suplir las necesidades de biocombustibles, sobre todo a nivel de transporte por carretera.

Se utilizan principalmente dos vías de producción de biocombustibles, la vía termoquímica y la vía bioquímica:

6.2.3.1 Vía termoquímica:

Basada en tratamientos térmicos de la biomasa, los cuales, pueden clasificarse en combustión, gasificación y pirolisis:

6.2.3.1.1 Combustión:

Supone el proceso tradicional de quemado de la biomasa en presencia de oxígeno. Este proceso no es usado para la producción de biocarburantes pero sí para la obtención directa de calor y otras aplicaciones energéticas.

6.2.3.1.2 Gasificación:

Se trata de una técnica que se está desarrollando rápidamente con el fin de ser usada para la obtención de biocombustibles. Basa su funcionamiento en una oxidación parcial de la biomasa con el fin de obtener una mezcla de gases conocida como syngas, o gas de síntesis, en la que predomina el monóxido de carbono y el hidrógeno. El syngas debe ser purificado y acondicionado antes de ser utilizado para procesos que lo transformarán en biocombustibles u otros productos mediante las diferentes opciones técnicas y/o las reacciones químicas catalíticas que mayores rendimientos otorguen al proceso dependiendo de los tipos de biocombustibles o productos, líquidos o gaseosos que deseemos obtener.

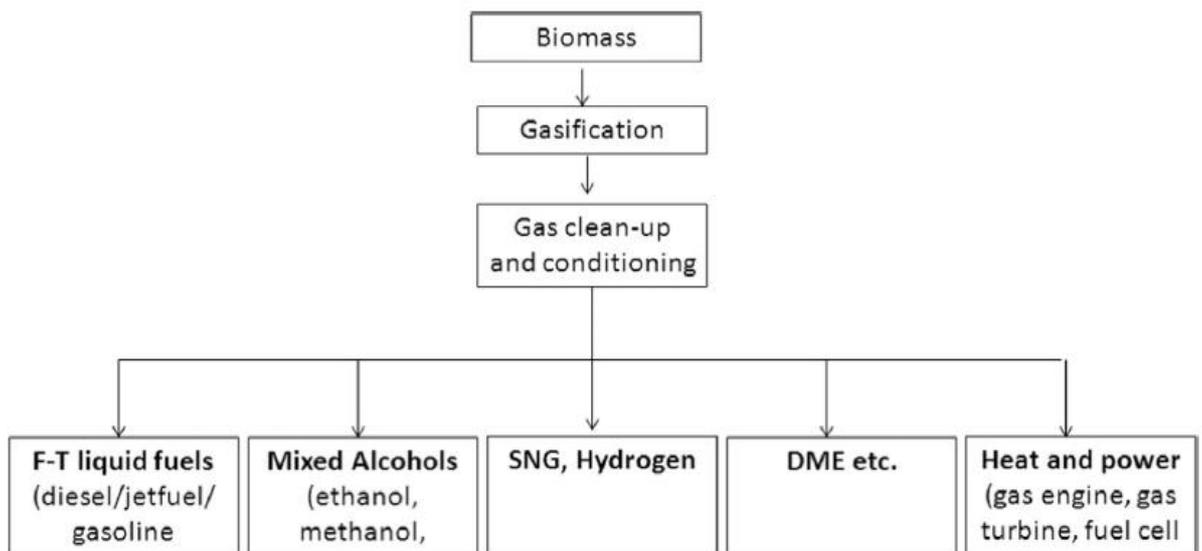


Figura 20: Esquema de la gasificación para la producción de biocombustibles. (KifayatUllah, 2015)

Una vez obtenido este syngas debemos transformarlo y acondicionarlo específicamente para cada tipo de proceso al que se verá sometido a fin de hacerlos más efectivos a la hora de convertirlo en productos útiles y con un mayor valor de mercado. Para este fin se han desarrollado una serie de procesos que transforman el syngas en todo tipo de combustibles comerciales:

6.2.3.1.2.1 Combustibles Fischer-Tropsch:

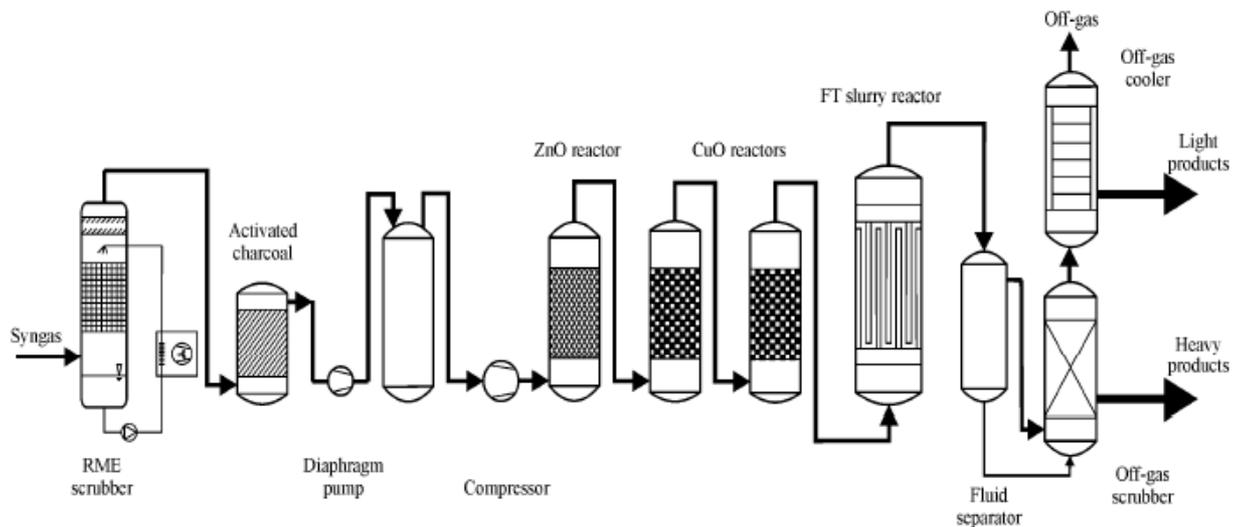


Figura 21: Esquema del proceso FT para producción de biocombustibles líquidos. (Biorrefinería, 2014)

Son combustibles obtenidos mediante el proceso F-T, el cual, consiste en un proceso catalítico químico que produce combustibles líquidos y otros productos como gasolina, queroseno, gasoil y lubricantes a partir de syngas (CO y H₂) procedente de diversos procesos como puede ser la gasificación de materiales lignocelulósicos. Las reacciones principales del proceso FT son reacciones de polimerización catalizadas mediante catalizadores de hierro o cobalto, realizadas a altas presiones (20-30 bares) y a altas temperaturas (200-350°C), no más de 400°C para evitar exceso en la generación de metano). Consiste en cinco pasos:

- 1) Adsorción de CO sobre la superficie del catalizador.
- 2) Iniciación de la polimerización mediante formación de radical metilo (por disociación del CO e hidrogenación).
- 3) Polimerización por condensación (adición de CO y H₂ y liberación de agua).
- 4) Terminación.
- 5) Desorción del producto.

El producto obtenido es una mezcla de hidrocarburos muy amplia cuyo porcentaje de contenido variará en función de las condiciones de operación, del tipo reactor y del catalizador usado.; así en procesos a altas temperaturas predominan las gasolinas olefínicas y en los de baja temperatura gasóleos parafínicos. Posteriormente a su obtención se requiere de una etapa de hidrotratamiento para alcanzar los estándares de calidad exigidos por los países y organismos gubernamentales.

(https://es.wikipedia.org/wiki/Proceso_Fischer-Tropsch, s.f.)

6.2.3.1.2.2 Síntesis de metano:

Consiste en un proceso químico catalítico utilizado para la generación de metano a partir de syngas procedente de material lignocelulósico, carbón o de vapor reformado de gas natural.

6.2.3.1.2.3 Síntesis de mezcla de alcoholes:

Consistente en un proceso químico catalítico que produce una mezcla de metanol, etanol, propanol, butanol y pequeñas cantidades de alcoholes pesados, partir de syngas.

6.2.3.1.2.4 Fermentación de syngas:

Consistente en un proceso biológico anaeróbico que usa microorganismos para la fermentación del syngas, produciendo etanol y otro compuestos químicos.

6.2.3.1.3 Pirólisis rápida:

Consistente en una destilación térmica destructiva, de biomasa, en ausencia de oxígeno a una temperatura de a las 500°C; generando una serie de productos, denominados productos de la pirólisis primaria de la biomasa, como son: Gases no condensables, bioaceites líquidos (biocrudo) y residuos (biochar).

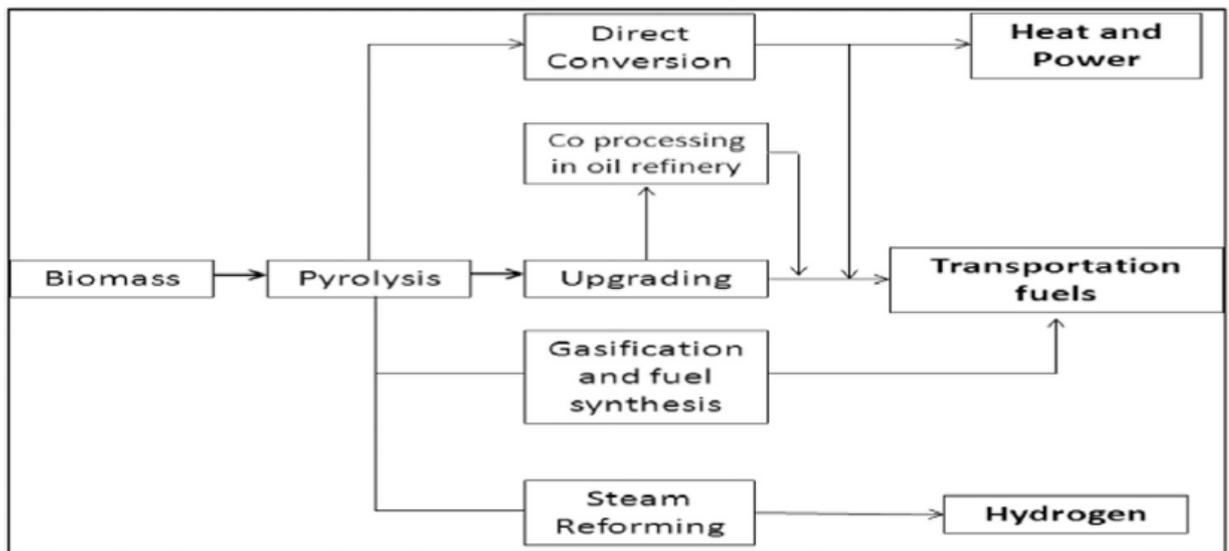


Figura 22: Esquema del proceso de pirólisis para producción de biocombustibles líquidos. (KifayatUllah, 2015)

El bioaceite que se obtiene por pirólisis rápida de la biomasa posee potencial para ser usado como combustible para la generación de calor y otras aplicaciones energéticas, también puede ser mejorado por operaciones convencionales de refinería como las del petróleo crudo fósil, también puede ser gasificado para generar syngas que puede ser

convertido en biocombustibles por los procesos ya vistos o puede ser reformado para la obtención de hidrógeno. La pirólisis rápida es un proceso en el que se está trabajando mucho y se tienen muchas esperanzas de que sea uno de los procesos determinantes en la producción de biocombustibles rentables, debido a la gran reducción en los costes de capital que se espera para el futuro en este proceso.

6.2.3.2 Vía bioquímica:

Es una técnica basada en la fermentación de los azúcares (glucosa, fructosa y sacarosa) de la biomasa para la obtención, principalmente, de alcoholes y dióxido de carbono (CO₂). El proceso completo comprende desde pretratamientos de la biomasa a la fermentación y posterior destilación para la producción de etanol; siguiendo con la separación y purificación a fin de producir etanol lo más puro posible y con altos requisitos cualitativos.

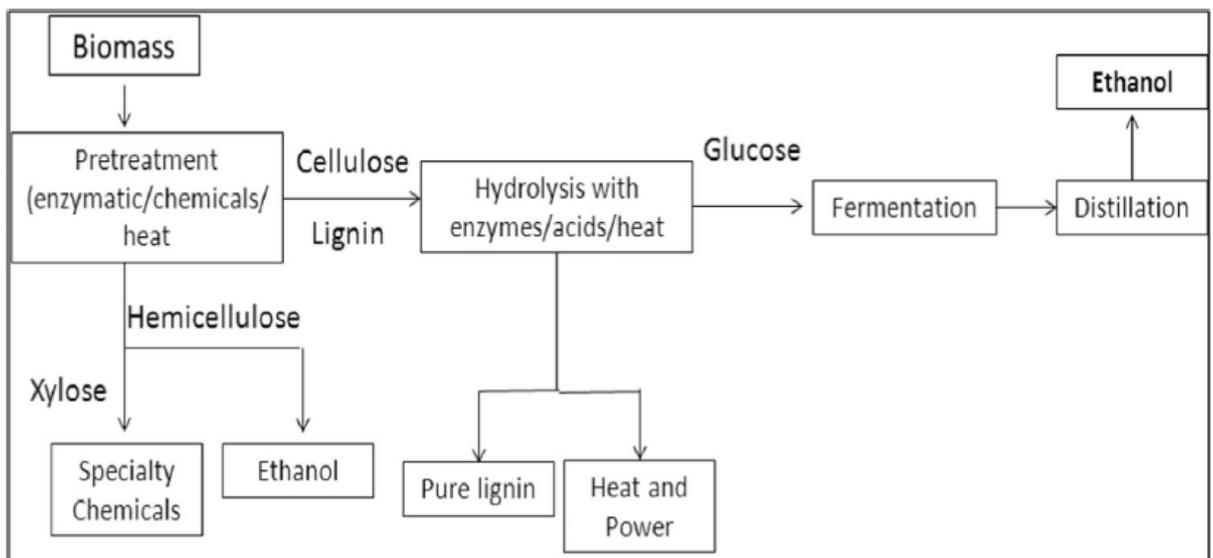


Figura 23: Esquema de la vía bioquímica para producción de biocombustibles líquidos y sus coproductos. (KifayatUllah, 2015)

6.2.3.2.1 Pretratamientos:

A diferencia de la producción de etanol a partir de materias primas almidonosas; la producción a partir de materia lignocelulósica requiere tratamientos más agresivos, previos a la sacarificación y fermentación, para aumentar la superficie y porosidad, y por tanto, conseguir un aumento de la efectividad de la exposición de la celulosa, la lignina y la hemicelulosa a las enzimas durante la hidrólisis enzimática. Además estos pretratamientos provocan la disminución de la cristalinidad de la celulosa y del grado de polimerización cuando las concentraciones de inhibidor están más bajas y, por tanto, se inhiben las

reacciones biocatalíticas. Estos pretratamientos son necesarios ya que la celulosa, que se encuentra en los materiales lignocelulósicos, está embebida en una matriz de hemicelulosa y lignina.

Durante este pretratamiento suelen usarse disolventes catalíticos. La realización efectiva del catalizado y pretratamientos oportunos influye notablemente en los rendimientos de la producción final de etanol, influenciando así el coste global del proceso. Se usan ácidos y bases como catalizadores para la realización del pretratamiento. En las siguientes tablas se muestran los distintos tipos de pretratamientos existentes para la biomasa lignocelulósica en función de su utilidad sobre los recursos a pre tratar; caben a destacar los procedimientos de molienda, líquidos iónicos y la explosión de fibra de amoníaco por su efectividad y el avance tecnológico que supone la incorporación, en el proceso de pretratamiento, de la descristianización de la celulosa que provoca una reducción en la cantidad de enzimas a utilizar en el siguiente paso de la hidrolisis; reduciendo, así, el coste del proceso, ya que, el coste de las enzimas utilizadas supone una parte importante de los costes del proceso.

Pretreatment	Example	Objectives
Physical-Mechanical	Milling	Reduction of particle size and crystallinity to improve enzymatic efficiency
	Extrusion	Combine heating, mixing, and shearing to increase the enzymatic efficiency
Thermal	Pyrolysis	Production of syngas and liquid residue
	Steam explosion/high-pressure	Degradation of hemicelluloses and transformation of lignin
Chemical or Physico-chemical	Steaming	
	AFEX (ammonia fiber explosion)	Increase in the accessible surface area, removing lignin and hemicelluloses
	Alkali treatment	Increase in cellulose digestibility and lignin solubilization
	Acid treatment	Solubilization of hemicellulose fraction to facilitate cellulose hydrolysis
	Solvent extraction and ionic liquids	Solubilization of lignin to be recovered; enhancement of efficiency to hydrolyze cellulose and hemicellulose
Biological	Gas or oxidizing treatments	Delignification: Lignin removal
	Microbial deconstruction	Degradation of lignin and hemicellulose mainly
	Enzymatic deconstruction	Deconstruction of lignin, hemicellulose, and cellulose for fermentation processes

Tabla 2: Procesos de pretratamiento de para la degradación de la lignocelulosa. (Sandrine Alfenorea, 2016)

Pretreatment methods	Removing lignin	Removing hemicelluloses	Increasing accessible area	Decrystallizing cellulose	Increasing porosity	Generating inhibitors
Milling			H/H	H/H		L/-
Alkali	H/M	H/L	H/H		H	L/L
Acid	M/M	H/H	H/H		M	H/H
Oxidative	H/M		-/H	nd	H	L/L
Organosolv	H	L	H		M	L
Ionic Liquids	M	L	H	H	H	L
Steam explosion	L/M	H/H	H/H	L/-	H	H/H
Hydrothermal	M	H	M		M	
AFEX	M/H	L/M	H/H	H/H	H	L/L
Supercritical-CO ₂	L	L/H	H/H	-	H	L
Biological	H	M	H		H	L

a) H: high effect, M: Medium or moderated effect, L: Low effect, nd: not determined.

Tabla 3: Efectos en la composición y estructura de los materiales lignocelulósicos causados por los diferentes procesos de pretratamiento. (Sandrine Alfenorea, 2016)

Los factores limitantes de estas técnicas de pretratado son los que suelen suponer la mayor parte del coste del proceso, y se pueden clasificar en tres categorías:

- 1) Alto gasto energético (molienda, métodos hidrotermales y uso de CO₂ supercrítico).
- 2) Alto coste de las plantas de producción y sus materiales de procesamiento (líquidos iónicos, métodos oxidativos y organosolv).
- 3) Producción de moléculas tóxicas que inhiben los procesos de hidrólisis y fermentación (explosión de vapor, tratamiento hidrotermal y pretratamientos ácidos).

Se están desarrollando procesos combinados de pretratamiento para mejorar la efectividad en el rendimiento masa/energía, a través, de la combinación de diferentes pretratamientos que mejoran la efectividad de la hidrólisis, reducen la cristalinidad y retiran la hemicelulosa y la lignina, sin aumentar los costes de producción.

6.2.3.2.2 Hidrólisis

Es el proceso clave en la degradación de la lignocelulosa. Este proceso representa en torno al 20% del coste del producto final (KifayatUllah c). La, ya, pretratada celulosa y hemicelulosa de la biomasa es depolimerizada convirtiéndola en monosacáridos C6 y C5 (fundamentalmente glucosa y xilosa; pero hay otros como manosa, arabinosa,...) que serán metabolizados por levaduras o bacterias durante el proceso de fermentación; el proceso de hidrólisis puede ser realizado mediante procesos químicos (usando ácidos o bases en mayor o menor concentración en la disolución) o por procesos bioquímicos usando enzimas, siendo este el método preferido ya que evita la corrosión en los equipos; además, es un proceso de producción menos costoso y es menos dañino para el medio ambiente. La efectividad el proceso de hidrólisis enzimática va a depender, tanto, del pretratamiento aplicado a la materia prima, como, de la naturaleza y actividad de la enzima elegida; por ello se han planteado premisas a desarrollar para la mejora de la eficiencia del proceso enzimático, como son:

- 1) Mejorar la comprensión y caracterización de la unión de la enzima con las celulosas y hemicelulosa; para la
- 2) creación de fuertes celulasas y hemicelulasas de alto rendimiento, a fin de, crear celulosomas o hemicelulosomas, que se ha visto que alteran la estructura cristalina de la celulosa desde su forma nativa a alomorfos III produciendo que haya un menor coeficiente de partición de la unión para las celulasas, y mejora la eficiencia de la hidrolisis de los alomorfos generando un sistema que combina los procesos mejorados de la desunión enzimática y procesos aumentadores de la superficie de reacción de la celulosa, para mejorar la extracción en superficie de la cadena de celulosa , según (Gao et al).
- 3) Mejora en la estabilidad y eficiencia de la encima en diferentes condiciones de PH y temperatura para los procesos de SHF o SSF. Identificando y caracterizando nuevas enzimas xilanasas (GH10-XA) y glucuronidasa (GH67-GA) de Aliciclobacillus y Caldicellulosiruptor (GH67-GC); de las que se ha comprobado que la (GH10-XA) posee una buena especificidad y la mayor estabilidad vista, que es de 3.5 días a 65°C; y la (GH67-GC) fue la primera enzima encontrada para su utilización como hidrolizadora de alurónicos y ácidos aril_glucurónico (KifayatUllah c).
- 4) Desarrollo de enzimas y cepas bacterianas creadas mediante bioingeniería con el bioproceso CBP para lograr una producción rentable. Se distinguen dos categorías de CBP que son:
 - 1) Categoría I CBP: Usada para la creación mediante la bioingeniería de una cepa hidrolítica con una vía de biocombustibles recombinante.
 - 2) Categoría II BCP: Usada para la creación mediante bioingeniería de cepa etano génica natural mediante potenciales inserciones celulóticas y/o hemicelulóticas.

Las cepas bacterianas que se han estado investigando como nuevos biocatalizadores que mejorarán la eficiencia del proceso de hidrolisis son: Escherichia coli, Bacillus sp., Clostridium genus, levaduras (Saccharomyces cerevisiae mainly) y hongos (Trichoderma reesei y Fusarium oxysporum).

En conclusión, para la mejora del rendimiento económico del proceso se debe dar una combinación acertada entre el pretratamiento realizado y la hidrolisis de materiales con alto contenido en sólidos, para hacer la producción de moléculas energéticas económicamente rentable y viable. Esto se consigue mediante mejoras en la concentración de azúcares, lípidos,.. de la materia prima a utilizar, menor gasto energético del proceso, reducción de los costes de separación, reducción costes logísticos,...

6.2.3.2.3 Fermentación

Posteriormente, estos monosacáridos obtenidos en la hidrolisis son fermentados por levaduras o bacterias alcoholígenas para producir etanol. Para mejorar este sistema se está

trabajando en la optimización de la conversión microbiana del sustrato carbonoso mediante el desarrollo de:

- 1) Uso de levaduras salvajes intensivas que, de forma natural, fermenten los recursos carbonosos de los productos deseados; con gran eficiencia.
- 2) Microorganismos creados por bioingeniería mediante vías catabólicas heterogéneas integradas sintéticamente para optimizar el rendimiento microbiano durante la reacción. La biología sintética aumenta el número de bloques de construcción de moléculas que pueden ser producidas; pero tiene dos factores limitantes:
 - I) La poca robustez y aguante de las cepas creadas por ingeniería genética para ser utilizadas en procesos industriales.
 - II) Legislaciones restrictivas en ciertos países para el uso de microorganismos genéticamente modificados por el ser humano.

6.2.3.2.4 Purificación

El etanol producido se purificará por destilación y por avanzadas tecnologías limpiadoras, las cuales, están en continuo desarrollo y avance como, por ejemplo, la pervapotación y la osmosis inversa. El reto se encuentra en el aprovechamiento de los otros componentes de la biomasa lignocelulósica, que son la lignina y la hemicelulosa, generando productos de valor añadido para su integración en el proceso bioquímico general mejorando el rendimiento económico del proceso

6.2.4 Estado técnico-económico de esta tecnología

Aun después de muchos años de investigación la rentabilidad de estas vías, termoquímica y bioquímica para la fabricación de biocarburantes para el transporte, a partir de materiales lignocelulósicos, no está probada completamente a gran escala comercial; pero es un proceso en continuo desarrollo y evaluación de sus posibilidades.

En el caso de la vía bioquímica, para lograr su rentabilidad frente a otros productos, se deben mejorar las características de las materias primas utilizadas en los procesos y se debe tratar de reducir el coste empleado en el pretratamiento de las materias primas lignocelulósicas. También se necesita un gran trabajo en la mejora de la eficacia de reacción de las enzimas y la reducción del coste de producción, haciéndolo de manera integrada en un mismo proceso y aprovechando los subproductos obtenidos en el proceso para generar calor, electricidad o ingresos en caso de poder venderse a un precio rentable.

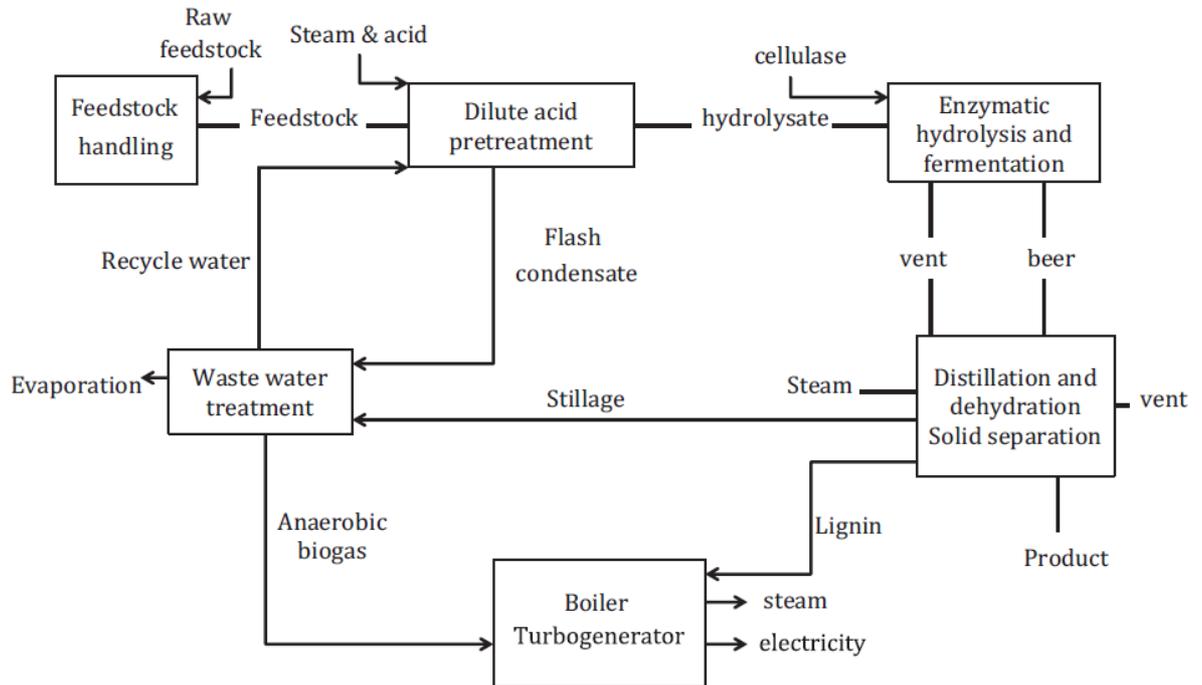


Figura 24: Esquema de la vía bioquímica para producción de biocombustibles líquidos y sus coproductos con aprovechamientos que mejoran el rendimiento económico... (Lingfeng Cheng, 2016)

La característica de este proceso que hace pensar que podrá proveer de biocombustible baratos en un futuro, es que, las anteriores premisas para la mejora de la eficiencia del proceso de la vía bioquímica son susceptibles de ser cumplidas a medio plazo, con casi toda seguridad.

En el caso de la vía termoquímica, por el contrario, es una tecnología harto probada, la cual, tiene ya poco margen de mejora, sin embargo, su mayor problema radica en la dificultad para asegurar un suministro constante de materia prima para conseguir una producción de biocombustibles a escala comercial económicamente rentable y competitiva con respecto a los combustibles fósiles tradicionales. El perfeccionamiento de los procesos de gasificación y pirolisis a un precio razonable esta ya conseguido; pero la reducción de costes en procesos agua abajo como son la limpieza, purificación y acondicionamiento, ajuste de la relación CO: H₂ en el syngas y la conversión final a biocombustible, son retos que están aún por conseguirse. Para la mejora del proceso aguas abajo Southern Research Institute y su equipo miembro y Mott Corporation (Mott), y Thermochemical Recovery International (TRI) están tratando de demostrar un sistema integrado de conversión, a partir de biomasa de madera, de biodiesel de alta calidad y otros productos de alto valor de mercado; usando un nuevo sistema de limpieza de syngas, denominado "sistema de limpieza en caliente", que está basado en un probado sistema de filtración de sólidos comercial, en unos adsorbentes limpiadores de gas y en catalizadores, combinados y secuenciados, que actúan integrando, mediante el control caliente de partículas, un conjunto, con un alto nivel de alquitrán y amónico, en el craqueo, desulfuración y captura de haluros.

6.2.4.1 Almacenamiento y ventas

El precio al contado diario de las ventas tiene variaciones a lo largo del año, que podemos denominar como escenarios de precios alto, medio y bajo; así como los picos y periodos de volumen de ventas. Estas variaciones suelen tender a la baja los segundos, terceros y cuartos trimestres de cada año como vemos en las gráficas.

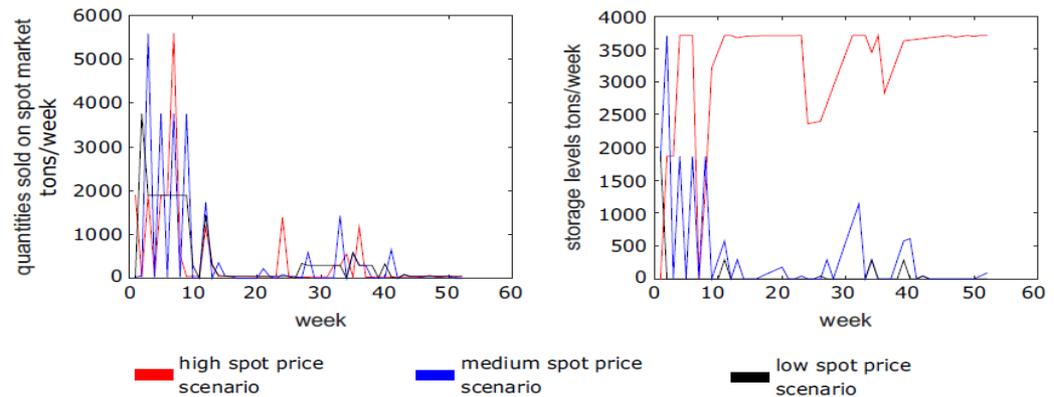


Figura 25: Ventas y almacenamiento en función de un escenario de alto, medio o bajo precio de mercado (Izq.: Ventas mercado etanol; Der: Nivel de almacenamiento. (Lingfeng Cheng, 2016)

Por tanto se deben concebir estrategias de venta en las que se pueda tener un nivel de volumen de almacenaje suficiente para el abastecimiento máximo en las épocas de mayor demanda, y por tanto de mayor precio, mediante productos generados con anterioridad y almacenados en previsión de mejores precios; logrando así vender la mayor cantidad de producto al mayor precio posible aumentando la rentabilidad anual de la empresa. Pero esta estrategia conlleva unos riesgos económicos a valorar como son la inmovilización del producto en el almacén durante meses con el consiguiente bloqueo de entrada de caudales procedente de esas ventas, el coste de mantenimiento, personal, alquiler, acondicionamiento del almacén y del producto, posibles problemas durante el almacenaje del producto,...

6.2.5 Conclusión del uso de recursos y residuos lignocelulósicos para producción de biocombustible

Ambas vías obtienen los mismos rendimiento de 1 Tonelada de biomasa seca; se estiman (20Gj/t) de una biomasa que al ser procesada y convertida en biocombustibles que contienen una energía de 6.5 Gj/t dejando el rendimiento energético del proceso en alrededor del 35% (KifayatUllah c). Esta baja eficiencia puede ser mejorada mediante el aprovechamiento del exceso de calor, energía o inclusión de productos energéticos de valor añadido, generados en el proceso; lo que dará lugar a un mayor rendimiento

económico traducido en un menor coste de los biocombustibles para competir con los combustibles de origen fósil.

6.3 Tercera generación

La primera y segunda generación de biocarburantes plantean ciertos problemas éticos, productivos, logísticos y técnicos que no acaban de resolverse hasta la fecha. A este fin se han estado investigando, desde principios de los años 80, una serie de especies de algas y tecnologías para la producción de biodiesel a partir de cepas de macro algas y micro algas, que poseen gran capacidad de generación de biomasa; su gran ventaja es la posibilidad de ser cultivadas en terrenos no aprovechables para otros usos y que no compiten con materias alimenticias ni son susceptibles de cambios de los usos del suelo. Veamos una tabla donde explica exactamente las diferencias entre las anteriores generaciones de biocombustibles y la llamada tercera generación:

Comparison	First Generation	Second Generation	Third Generation
Feedstock sources	Edible crops	Non-edible crops (lignocellulosic, forest residues)	Algal biomass
Land usage for cultivation	Grows on arable land	Grows on arable and marginal land	Seawater, freshwater, wastewater
Conversion technologies	Sugar extraction, fermentation, distillation	Pretreatment, hydrolysis, fermentation, distillation	Hydrolysis, fermentation, distillation
Bioethanol yield	Low	Medium	High
Impact to the environment	Low contribution to the mitigation of CO ₂	High contribution to the mitigation of CO ₂	High contribution to the mitigation of CO ₂
Main advantages	Relatively simple conversion process	No competition with food resources	High growth rate
Main disadvantages	"Food vs fuel" debate	Recalcitrant structures of the feedstock	Limited investments and difficulties in process design

Tabla 4: Comparación entre la 1ª, 2ª y 3ª generación de bioetanol. (Siti Azmah Jambo, 2016)

Es de destacar el enorme potencial de esta clase de algas; que son capaces de ser generadas en grandes cantidades y en espacios no aprovechables para otros usos, como son, ciertas partes de costas, marismas, lagos, pantanos,...; ya que gran parte de estas algas son cultivables tanto en aguas dulces como saladas y no compiten por el terreno de otros cultivos, provocando la reducción de la cantidad de alimento producido en la región, ni con los bosques primarios existentes en las regiones de cultivo; evitando así uno de los grandes problemas de la primera y segunda generación de biocombustibles.

El género vegetal algae está compuesto por una larga lista de organismos fotosintéticos, por tanto captadores de CO₂, que pueden ir desde organismos unicelulares microscópicos (micro algas) a organismos macro celulares visibles a simple vista (macro algas). Durante

los primeros años de investigación sobre esta materia prima la atención había estado puesta en las micro algas; no ha sido hasta hace poco cuando la comunidad internacional de biocombustibles se fijó en el enorme potencial que podrían tener, también, las macro algas para la producción a gran escala de biocombustibles; iniciándose así investigaciones al respecto de su producción en masa y procesado posterior.

6.3.1 Micro algas

Las más usadas son las dinoflageladas, cianobacterias, alga verde (chlorophyceae) que es muy abundante tanto en agua dulce como salada, alga dorada (chrysoophyceae), que es muy similar a las diatomeas, y algas diatomeas (bacillariophyceae), que son el mayor grupo productor de biomasa de la tierra; son algunos de los tipos de micro algas usados para la investigación y/o producción de biocombustibles.

La concentración de proteínas, azúcares y lípidos en las micro algas varía ampliamente dependiendo de la especie analizada; pudiendo llegar a alcanzar un contenido de más del 70%, en peso seco, de lípidos en ciertas especies de micro algas; también varía el contenido en carbohidratos de ciertas especies, como *Scenedesmus*, *Chlorella* and *Chlamydomona*, que puede llegar a superar el 50% (B. Bharathiraja a), en peso seco, de lípidos.

Se pueden distinguir dos grupos de micro algas en función de su tipo de metabolismo:

- Micro algas autótrofas:

Son capaces de sintetizar lípidos y proteínas para su crecimiento consumiendo sólo CO₂ y luz solar; siendo la mayoría cultivadas en fotorreactores internos que consumen grandes cantidades de electricidad para realizar una fotosíntesis más eficiente.

- Micro algas heterótrofas:

Soportan las condiciones ambientales para su crecimiento; a la vez que son capaces de producir y almacenar grandes cantidades de lípidos en sus células, por ejemplo, la *Chlorella protothecoides* es capaz de almacenar tres veces más lípidos que cualquier micro alga autótrofa.

Se ha estado trabajando en la utilización de una selección de fuentes de carbono e hidrógeno para mejorar la acumulación de lípidos en micro algas mediante nano materiales, que hacen más efectivas las actividades microbianas, actuando como transportadores de los compuestos químicos a la célula y jugando un rol en la inmovilización de la lipasa en la transesterificación enzimática.

Además de la especie y la aplicación de técnicas novedosas; la variabilidad de estos factores (% de lípidos, proteínas y carbohidratos) depende también en gran medida de la luz, temperatura, disponibilidad de nutrientes, PH del agua, contenido de O₂ y CO₂ en el agua, salinidad, tóxicos químicos disueltos,.... Además de lípidos y carbohidratos, también

están presentes en las micro algas, cantidades variables de celulosa, proteína, lignina, hemicelulosa, pectina y otros tipos de carbohidratos que pueden ser convertidos en monómeros mediante el uso de hidrólisis ácidas o enzimáticas, para su uso en la producción de biocombustibles.

6.3.1.1 Cultivo de micro algas

Para la producción de micro algas se utilizan muchos lugares como estanques abiertos o cerrados, canales, fotobioreactores (PBRs), sistemas de bolsas de plástico,...; hasta este momento los canales y los fotorreactores tienen un coste que podemos considerar económicamente aceptable y parecen la opción más rentable.

Debemos tener en cuenta que tipo de metabolismo natural poseen las especies de algas a reproducir a la hora de seleccionar el mejor método y localización para su cultivo; así, podemos distinguir entre organismos que necesitarían de condiciones idóneas para su correcta producción y otros organismos que son capaces de soportar condiciones adversas en sus ciclos de reproducción, de modo que, las algas autótrofas necesitan de unas condiciones de iluminación artificial que maximicen la eficiencia del cultivo para hacerlo rentable, por ese motivo se usan instalaciones como canales iluminados artificialmente o fotobioreactores tubulares (PBRs), ya que durante los periodos de oscuridad se pierde densidad en la biomasa de manera demostrable; en cambio los cultivos de organismos heterótrofos son posibles en condiciones ambientales mediante biorreactores convencionales; y los cultivos de organismos fotoheterótrofos requieren de técnicas de cultivo en fotobioreactores al aire libre y estanques abiertos para su normal y adecuado desarrollo. Se pueden dar técnicas mixtas de las dos anteriores tanto en canales como en fotobioreactores.

Está demostrado que los tiempos de exposición a la luz son fundamentales a la hora de optimizar el proceso de producción de algas. Las diferencias entre especies, condiciones de crecimiento, etapas de desarrollo,... pueden dar diferentes porcentajes de composiciones en el alga, así como, diferentes tipos de compuestos lipídicos aprovechables como triglicéridos, fosfolípidos, glucolípidos y lípidos de betaína. Para determinar las concentraciones que poseen las células se usa un medidor y enumerador de partículas (Multi-Sizer III, Beckman-Coulter).

La productividad del micro algas se mide en peso de biomasa generada por unidad de área y unidad de tiempo; y es calculada en función de la radiación fotosintética activa junto con datos sobre la insolación y radiación incidente en ese lugar concreto. Para hacernos una idea, en canales de alta eficiencia se producen unos 127.000 [Kg/ (ha*año)] y en canales abiertos convencionales unos 109.000 [Kg/ (ha*año)] con el mismo tipo de cepa (B. Bharathiraja a). La productividad de la biomasa puede tantearse mediante el peso de la biomasa seca y por análisis ópticos de la densidad.

6.3.1.1.1 Coste del cultivo de micro algas

La cosecha extractiva de los medios de cultivo puede llegar a suponer entre un 20-30% del coste total de producción de esta biomasa de algas (B. Bharathiraja a); para un mercado de los biocombustibles en continua competencia de precios, la elección del método adecuado de cultivo y especie a cultivar para optimizar los costes, se hace crítica a la hora de reducir al mínimo los costes de la materia prima antes de llegar a las plantas de producción de biocombustibles. Estos pros y contras de la producción de biomasa de algas nos arrojan unos productos con unos valores de mercado muy altos que hacen casi prohibitivo su uso para la producción de biocombustibles a precios rentables.

Species	Production Mode	Annual production (in dry wt)	Product	Area of application	Price (€/kg)	
<i>Spirulina</i>	OP, PBRs	P	3000 tonnes	SCP, phycobiliproteins, γ -linolenic acid	Health care, cosmetics	11-35
<i>Chlorella</i>	OP, PBRs	P, H	2000 tonnes	Protein isolates, feed for aquatic organisms	Aquaculture, health care	36-50
<i>Dunaliella salina</i>	OP, PBRs	P, H	1200 tonnes	B-carotene	Health care and cosmetics	215-2150
<i>Aphanizomenon flos-aquae</i>	OP, PBRs	P	500 tonnes	Nutritional additive	Human nutrition	-
<i>Haematococcus pluvialis</i>	OP, PBRs	P, H	300 tonnes	Carotene, astaxanthin	Health care	501-7150
<i>Crypthecodium cohnii</i>	PBRs	H	240 tonnes	Dihydroxy acetone oil	Health care and nutrition	43
<i>Schizochytrium</i>	PBRs	H	10 tonnes	Dihydroxy acetone oil	Health care and nutrition	43
<i>Porphyridium</i>	PBRs	P, H	-	Arachidonic acid	Human nutrition	-

Tabla 5: Modo de producción y bioproductos aprovechables de cultivos de microalgas. (B. Bharathiraja a, 2015)

Además del precio de la materia prima, se debe analizar si su composición es la adecuada para la producción de biocombustibles en función de su precio; para ello debemos tener en cuenta la concentración de lípidos o azúcares, de los que obtendremos los biocombustibles tras su procesado. Estos datos de algunos tipos de microalgas se muestran en el anexo 9.

6.3.1.2 Modalidades de cultivo de micro algas:

6.3.1.2.1 Estanques abiertos y canales

Los estanques abiertos son una opción muy eficiente y de coste bajo para la producción de micro algas. Alrededor del 98% de la producción de biomasa de algas se realiza con este método con el objetivo del cultivo de micro algas de alto valor nutricional con precios de cientos o miles de veces mayor que el valor de los biocombustibles.

Técnicamente el principal problema, de los estanques abiertos, radica en la rápida contaminación del medio de cultivo por especies indeseadas; estos estanques están contruidos en pozas o elevados sobre el nivel del suelo y revestidos de materiales aislantes e impermeables, como el silpauline, capaces de soportar toneladas del agua y nutrientes. Su principal problema es el gasto de más cantidad de energía para la mezcla del cultivo que otras técnicas; se suele usar el método de la rueda de paletas para la mezcla del cultivo pero también otros como bombas de aire o chorro de agua. Es conocida la

limitada efectividad de este método por el escaso aprovechamiento de la luz, por ello, estos estanques no tienen nunca más de 15 Cm (ó 150 L/m²) de profundidad para que se dé un aprovechamiento máximo de la luz disponible, en todo el volumen del cultivo.

Los canales se pueden construir cerrados para evitar la entrada de contaminantes biológicos, como otras algas, protozoos y/o químicos; además de recomendarse su construcción en ambientes muy selectivos para evitar este tipo de problemas.

En conclusión su baja inversión de capital, bajos costes operacionales, fácil y simple mantenimiento de los estanques hacen que sea una de las mejores opciones para la producción de micro algas; pero tiene una serie de problemas, como riesgos de contaminación, gran ocupación de superficie, cambios significativos en la composición iónica del medio por evaporación y control de la temperatura, que le restan eficiencia en productividad con respecto a otros métodos como el de los fotobioreactores.

6.3.1.2.2 Fotobioreactores

Diseñados para la producción eficiente de biomasa a partir de algas mediante cultivos fotótrofos y mixótrofos. Pueden ser de diferentes tipos en cuanto a su forma y características: Tubulares o planos, con serpentín o colector, helicoidal, inclinado, vertical, espiral o piramidal y fabricado en acrílico; debido a esto, los fotobioreactores, son capaces de ser flexibles, en cuanto a la consecución de las condiciones óptimas de operación requeridas por cada cultivo para lograr su máximo rendimiento en el crecimiento y aumento de la masa de las algas.

Los PBRs tubulares proporcionan una buena productividad en cultivos al aire libre y, éstos juntos con los PBRs planos, proporcionan un gran aprovechamiento de la superficie de cultivo a un mejor coste que los PBRs en columna. La producción volumétrica de biomasa es 8 veces superior y la concentración de células es 16 veces superior a las de los estanques abiertos por tanto tiene una gran eficiencia de producción, baja acumulación de oxígeno y buena transferencia de masa; por otra parte son difíciles de construir, difícil mantenimiento del reactor, gran capital de inversión inicial y requiere usualmente iluminación artificial (B. Bharathiraja a).

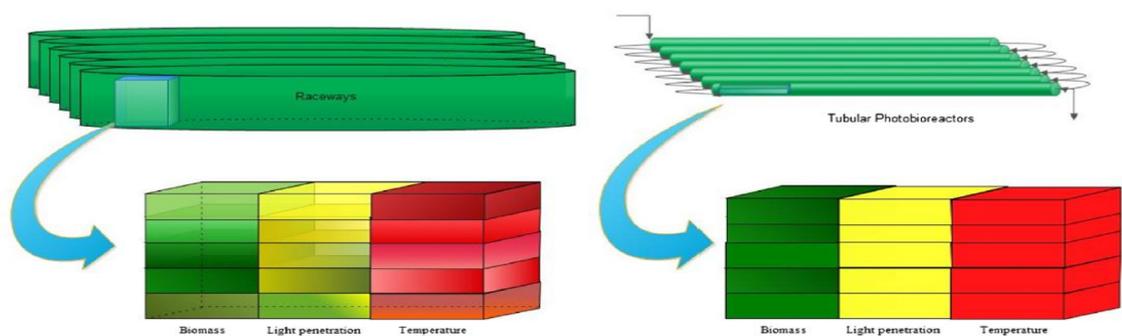


Figura 26: Comparativa entre la eficacia de los fotobioreactores y la de los canales de cultivo con respecto a densidad de biomasa, penetración de la luz y temperatura en el cultivo. (B. Bharathiraja a, 2015)

En comparación; los estanques son sistemas más económicos inicialmente pero requieren de un método mecánico de mezclado permanente que consume energía y no proporciona, al máximo, las necesidades de las especies cultivadas. Por otra parte los PBRs requieren de una gran inversión inicial, de mantenimiento y operacional; pero son más eficaces a la hora de conseguir los parámetros ideales para la producción de micro algas, tanto que, ningún otro sistema conocido, a excepción de los paneles planos de mezcla intensa con periodos cortos de luz y oscuridad, son capaces de igualarlos en la calidad de los parámetros ofrecidos; pero el uso de éstos últimos no están nada extendido. Veamos una comparativa de distintos tipos de sistemas de cultivo de algas

Type of cultivation	Biomass production	Risk factor	Maintenance	Investment and operational cost	Agitation and flow	Particular requirements	Common requirements
Open ponds	++	++++	Easy	Low	Paddle wheel, water jet, air pump	Water proof sheets (preferably white), frame setups for raised wells or wells in excavated pits, green house,	Nutrients, mother culture, cell counter, circulation pump, heating/cooling setup, filter harvesters and ph meter, exit gas analyzer.
Closed ponds	+++	+++	Easy	Low (but higher than open ponds)			
Photobioreactors	++++	+	Difficult	High	Compressible circulators, air pumps and spargers	Acrylic tubes, glass constructions, feed mixing tank, automated controllers for medium, temp and pH.	
Plastic bags	+++	++	Simple	Low	Air pumps	Plastic bags and construction frames, hangers.	
Well systems	+++	+++	Trouble-free	Average	Agitators and air pumps with spargers	Excavated pits with metal tanks, water proof sheets (preferably white).	

Tabla 6: Requerimientos y factores de riesgo en distintos tipos de cultivos de microalgas. (B. Bharathiraja a, 2015)

6.3.1.3 Co-localizaciones adecuadas para plantas de producción a partir de micro algas

Los posibles lugares ideales, para la construcción de granjas de micro algas, deberían tener como característica estar situado cerca de alguna fuente que produzca residuos aprovechables por las granjas de algas; de manera que los costes de ese recurso tengan un impacto mínimo o nulo en el coste final de la producción de las micro algas. Así se han estado investigando posibles actividades aprovechables a este fin; arrojando una serie de co-localizaciones donde establecer una granja con costes reducidos de operación:

6.3.1.3.1 Co-localización con molinos de azúcar:

De los molinos de azúcar se obtiene como subproducto melaza, la cual, contiene una gran cantidad de glucosa que puede ser aprovechada para alimentar a las algas, mejorando el rendimiento de generación de biomasa; también se genera como residuo, en los molinos de azúcar, una fibra llamada bagazo que se puede utilizar como combustible para la generación de calor y electricidad aprovechables para los procesos de secado de las algas, los cuales, suponen entre el 60% al 90% del coste energético de producción o generando energía eléctrica para el alumbrado eléctrico de las algas.

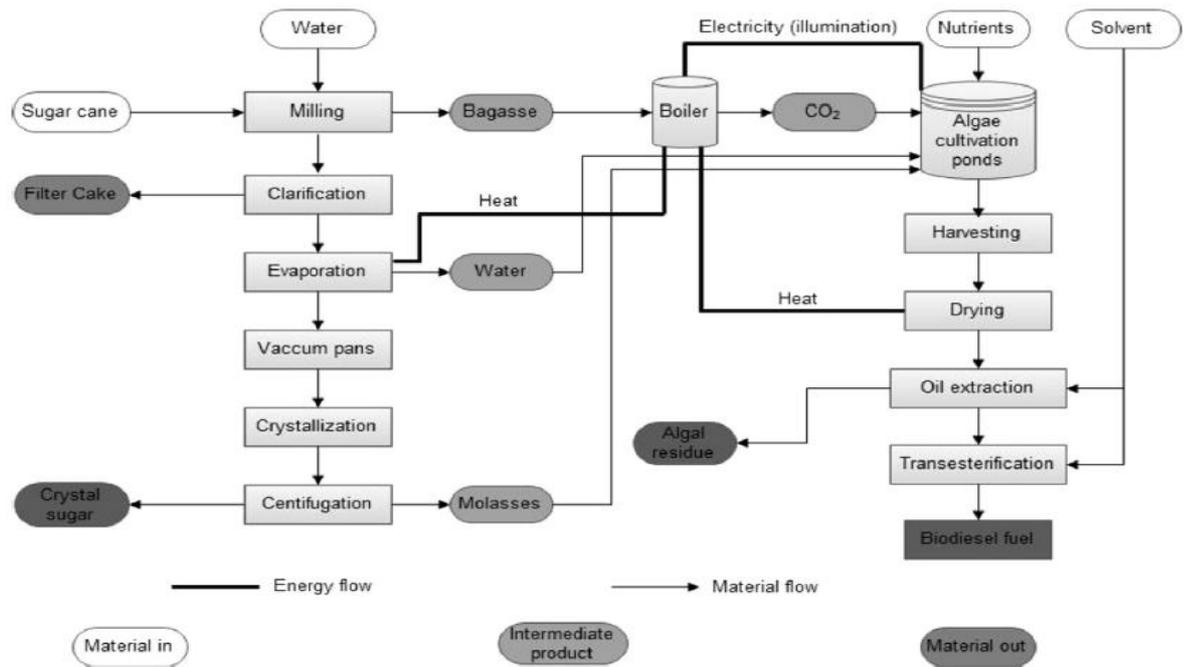


Figura 27: Colocalización de una planta de producción junto a molinos de azúcar. (B. Bharathiraja a, 2015)

6.3.1.3.2 Cultivo en aguas residuales:

Provenientes de las aguas fecales de los municipios, son ricas en nitrógeno (nitratos), fósforo (fosfatos) y potasio; que son los compuestos necesarios para el correcto desarrollo de algas. Se aprovechan, así, unas aguas residuales capaces de provocar problemas de eutrofización en las zonas aguas abajo de los vertidos y otros problemas sanitarios.

Una luz potente con largos periodos de iluminación y la adición de CO₂ exógeno, optimizan el crecimiento de la biomasa de algas en estos ambientes. Cabe destacar la cepa de Oleoabundans Neochloris, la cual, tiene una gran capacidad de crecimiento en digestores anaeróbicos, alimentados por aguas residuales, para la generación de biodiesel.

6.3.1.3.3 Co-localización con plantas generadoras de energía:

Se considera una buena colocación, ya que, por una parte debido al aprovechamiento del calor residual de la central para proporcionar el secado a las algas, reduciendo en gran medida los costes de producción; y por otro lado, se está investigando la posibilidad de utilizar el CO₂ residual de la combustión, sobre todo en centrales de carbón o gas, para su inyección en los cultivos y su consiguiente aprovechamiento por las algas para aumentar su velocidad de crecimiento.

6.3.1.4 Cosechado de micro algas:

Implica el uso de técnicas avanzadas para su cosechado y deshidratación. Algunos de los procedimientos más utilizados, a este fin, son filtración mecánica, filtración de flujo de vacío, filtración de flujo tangencial y centrifugación; siendo esta última la más usada para la cosecha de micro algas; su funcionamiento se basa en el aprovechamiento de la fuerza, o aceleración, centrípeta para depositar en un tamiz las células de las algas, en función de sus densidades. Una cuba centrífuga fija, con una alimentación continua, puede retirar entre el 15-20% de materia prima seca (B. Bharathiraja a); complementándolo con un secado al vacío, a 70°C y 500 Torr de presión, para obtener un polvo seco. Este proceso tiene una eficiencia de separación del agua superior al 95%, de contenido seco, en la materia prima resultante; más, este gran consumo energético, necesario para el proceso, se convierte en un factor limitante del procedimiento.

Para reducir gastos en la separación, previamente, se puede formar una pasta espesa de alto contenido en algas mediante el uso de técnicas de floculación y coagulación con materiales como sulfato amónico, sulfato férrico, cloruro férrico,...; por ejemplo, se puede realizar este proceso mediante una coagulación asistida por sulfato de amonio con la que se obtiene una pasta concentrada, de algas, de alrededor de 0.206 g(algas)/L(pasta) (B. Bharathiraja a), la cual, flota y se puede recolectar fácilmente del agua mediante cosechadoras de filtro plano para después pasar a los tanques de resiliencia desde donde se llevará hacia el proceso de separación.

Otro método novedoso para la cosecha de micro algas es la técnica magnetoforética; consistente en la unión de las nano partículas magnéticas, recubiertas con sustancias catiónicas, mediante una interacción electroestática, produciéndose este proceso en unas pocas horas. Así se ha usado un compuesto llamado chitosan-Fe₃O₄, como biofloculante electroestático, consiguiendo unos rendimientos de recuperación del 90% de la *Chlorella* sp. Oleaginoso (B. Bharathiraja a); pero estos compuesto floculantes resultan tóxicos para la colonia de algas.

6.3.2 Macro algas

Usadas durante mucho tiempo en Asia como una verdura marina comestible en países como china, corea, Japón,... o en industrias a nivel mundial, por ejemplo, para la producción de agar, alginato, carragenina, agentes gelificantes,... Su cultivo se ha venido produciendo en diferentes regiones del mundo de manera natural o artificial, pero el 99% de la producción "artificial" de macro algas se localiza en los países asiáticos.



Figura 28: Distribución mundial de la presencia y diversidad de distintos tipos de macroalgas. (Siti Azmah Jambo, 2016)

Son organismos fotoautótrofos multicelulares, es decir, son capaces de sintetizar compuestos orgánicos mediante el uso de energía solar y a partir de CO_2 o HCO_3^- atmosférico o disuelto en agua, respectivamente (la mayoría de las macroalgas toman el carbono del HCO_3^- en agua salada debido a la lentísima difusión del CO_2 en el agua del salada del mar). Son de rápido crecimiento tanto en agua salada como dulce.

Las macroalgas se pueden clasificar en tres grupos según su pigmentación: Marrones (Phaeophyceae), rojas (Rhodophyceae) y verdes (Chlorophyceae); dependiendo de la especie varían enormemente los porcentajes de sus compuestos como proteínas, lípidos y carbohidratos, así, dependiendo del tipo de producto biocarburante que deseemos obtener nos interesarán más unos tipos de macroalgas que otras; por ejemplo, las algas rojas son las que más contenido en carbohidratos poseen, siendo las más recomendables para la producción de bioetanol, y el contenido en lípidos entre micro y macroalgas es mayor en las microalgas siendo, generalmente éstas, las más adecuadas para la producción de biodiesel.

Las macroalgas, como materia prima de biocombustibles avanzados, están de moda a nivel internacional y están puestas muchas esperanzas en su desarrollo por el enorme potencial que poseen; durante los últimos años se han venido dando avances tanto en la mejora de la productividad de estas algas como en la mitigación del CO_2 atmosférico o la captura del HCO_3^- en las partículas del agua (reduciendo así la naturaleza ácida de los cuerpos del agua y la lluvia ácida).

6.3.2.1 Métodos de cultivo de macroalgas

Existen en la actualidad, conocidos y comprobados, métodos de cultivo de macroalgas. De las 200 especies conocidas sólo 10 se cultivan de forma masiva tanto en sistemas naturales

como artificiales, con agua de mar bombeada a un estanque. Las características limitantes y productivas del alga a cultivar también se deben tener en cuenta para la optimización de la producción que, dependiendo de la especie que se quiera cultivar, la composición de nutrientes en el agua, PH, temperatura, salinidad, clima, etc; debe ser a imitación del agua marina donde se cultiva naturalmente ese alga.

Ion	Natural seawater ^a	Artificial seawater ^b
Cl ⁻	19.353	19.353
Na ⁺	10.76	10.764
SO ₄ ²⁻	2.712	2.701
Mg ²⁺	1.294	1.297
Ca ²⁺	0.413	0.406
K ⁺	0.387	0.387
HCO ₃ ⁻	0.142	0.142
Br ⁻	0.067	0.066
Sr ²⁺	0.008	0.014
H ₃ BO ₃	0.026	0.026
F ⁻	0.001	0.001

^a Salinity 35% [103].

^b Salinity 35% [104].

Tabla 7: Composición del agua marina, natural y artificial, para el cultivo de algas. (B. Bharathiraja a, 2015)

6.3.2.1.1 Cultivos Offshore:

Se requiere de una base de arcilla arenosa para reducir la carga orgánica. La profundidad del cultivo debe estar entre los 0.3-0.5 metros, con un PH de entre 7-8 y una temperatura de entre 15°C a 30°C (B. Bharathiraja a).

6.3.2.1.2 Cultivos en piscinas, estanques, bahías, etc.:

Para este método se requiere de la reproducción artificial de las condiciones marinas como corrientes de agua, nutrientes, trazas,...; que afectaran directamente al crecimiento de las algas.

Así, el cultivo de macro algas, en estado salvaje o en estanques artificiales, es posible salvando ciertos problemas como la precaución de la no introducción de especies invasivas, el pastoreo de las algas por ciertas especies de peces, dificultades para la pesca, cambios en la composición nutritiva del medio de cultivo debido a un prolongado cultivo en la misma zona, ...

6.3.2.2 Tecnologías de cosechado de macroalgas

El cosechado consiste en la separación del contenido solido del resto de sustancias presentes en el medio de cultivo. Es uno de los pasos más importantes para la obtención de una materia prima aprovechable, directamente, para la producción de biocombustibles. Pueden ser cosechadas de forma mecánica mediante barcazas cosechadoras o redes, sin mayores complicaciones.

6.3.3 Técnicas de obtención de biocombustibles a partir de biomasa de algas

6.3.3.1 Pretratamientos

+ Técnicas de disrupción de células

La disrupción celular o lisis celular consiste en la desintegración de la célula para obtener su contenido interior (vacuola, mitocondrias,...) que es donde se hayan las sustancias que nos interesan. Se han venido aplicando diferentes enfoques técnicos, a este fin, con buenos resultados; utilizando procesos como son la disrupción mecánica, química y enzimática:

- Disrupción mecánica:

Por el método mecánico de prensando; es solo adaptable al procesado de macro algas y, en él, se utiliza una prensa para romper las células de las algas mediante esfuerzos de cizalla sobre ellas, obteniendo unos rendimientos de recuperación de aceites del 65%. Posteriormente se requerirá de un proceso de filtrado y desgomado para evitar que los residuos celulares pasen al producto final.

- Disrupción química:

Mediante el uso de compuestos como polimixina, lisina, ácidos fuertes como HCl, H₂SO₄,... o ácidos orgánicos como acetona, DMSO, metanol y agentes catiónicos que romperán las paredes celulares. Pero este método hace costoso los procesos siguientes aguas abajo e introduce tóxicos en el producto.

- Disrupción enzimática:

Es un método más seguro que el anterior ya que usa compuestos enzimáticos como papaína, pectinasa, neutrasa, celulasa,...; estos compuestos son capaces de romper la pared celular de una manera no dañina pero a mayores costes económicos que de la anterior forma.

También existen métodos en desarrollo como un método llamado electroporación, el cual, mediante variaciones de carga eléctrica sobre las células consigue variar e tamaño de los poros de la célula, rompiéndola si la carga excede el límite soportado por la pared celular. Además se han estado investigando otras técnicas como el shock osmótico que pretende liberar el contenido de la célula en un medio acuoso.

+ Recuperación de aceites

- Secado de Bligh (Physiol):

Es un método, muy extendido, utilizado para la extracción de lípidos a partir de células de algas; estos lípidos se usarán como materia prima para la formación de biocombustibles. Para esta extracción, denominada soxhlet, la biomasa previamente troceada y pulverizada puede ser cargada directamente en el sistema de procesado donde se molerá, con un molino de bolas, para romper la pared celular aumentando la eficacia del proceso y se le añadirá cloroformo y metanol, en una proporción de 2:1 respectivamente. También se puede usar hexano para la extracción de lípidos neutrales; la elección del disolvente dependerá de la diferencia de polaridad existente entre el disolvente y el producto a extraer. En los disolventes tradicionales, para extracción de lípidos, los restos de compuestos asociados de clorofila y magnesio repercuten negativamente en la calidad del aceite y por tanto del biodiesel obtenido del mismo. La duración de este proceso de extracción suele ser de 6 a 12 horas pero para ciertos tipos de biomasa, procedente de algas, podemos hablar de 12 a 24 horas de tratamiento con los disolventes.

- Extracción húmeda de lípidos:

Es una técnica que combina un proceso de centrifugación con un proceso de extracción con disolventes, tras un tratamiento previo ácido/base de la biomasa. Este método produce un aceite de alta calidad pero el proceso es demasiado complejo, llevándolo a no pasar de las fases de análisis, debido a que los disolventes son caros, volátiles, tóxicos y peligrosos.

- Extracción enzimática:

Para una extracción medioambientalmente sostenible lo más indicado es la extracción con enzimas, pero su uso para esta industria está limitado por el coste de las mismas; hasta que no se encuentren enzimas a costes razonablemente bajos no será posible la implantación de este método a niveles comerciales.

En el anexo 9 se muestra una tabla comparativa de los distintos métodos de extracción de lípidos con sus condiciones de extracción y rendimientos de extracción de los lípidos, en las algas:

6.3.3.2 Calidad

El biodiesel producido a partir de algas posee una serie de características y cualidades que varían en función de la materia prima, métodos de extracción, métodos de conversión utilizados y de la extensión en el tiempo de la reacción. El número de cetanos depende directamente de la cantidad de FFA presentes en el aceite a transformar, siendo 50 cetanos la medida ideal para el funcionamiento de los motores actuales. La presencia a bajo coste de alcoholes de cadenas cortas, como metanol y etanol, mejoran la calidad del

biodiesel. Además reduce en alrededor del 87% de las emisiones de CO₂, comparado con el diésel proveniente del petróleo. Podemos ver las características de estos biocombustibles en el [anexo 9](#).

6.3.3.3 Técnicas de obtención de biodiesel a partir de los lípidos obtenidos de la 3ª generación de materias primas.

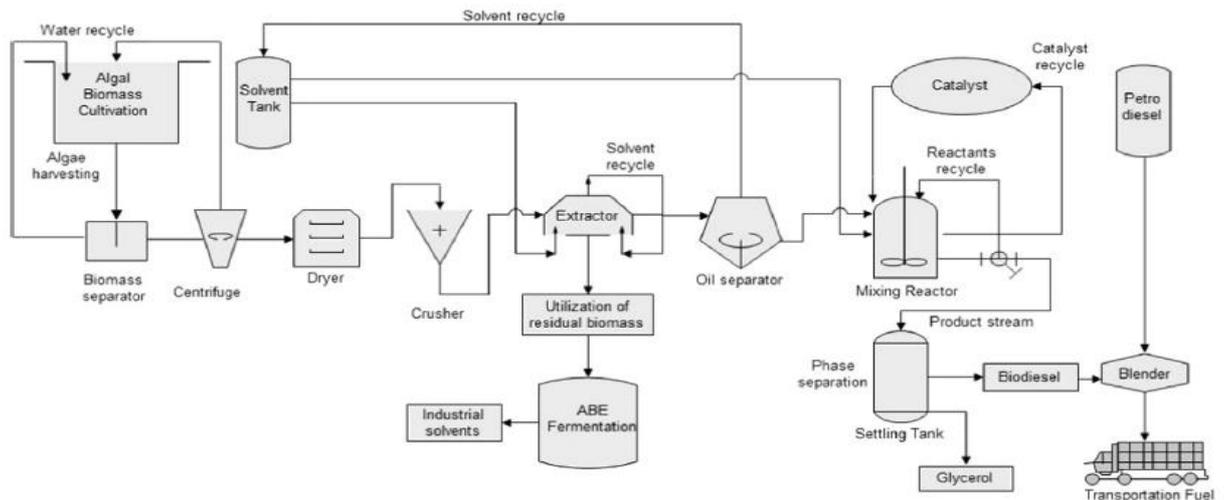


Figura 29: Esquema de procesamiento y producción de biodiesel a partir de algas. (B. Bharathiraja a, 2015)

Existen varias técnicas probadas para la conversión de bioaceites, provenientes de algas, en biodiesel; las más importantes son:

6.3.3.3.1 Transesterificación de aceites:

Se usan los aceites obtenidos de las algas en los anteriores tratamientos; estos contienen triacilglicéridos (TAG) y ácidos grasos libres (FFA). Previamente a la transesterificación se somete al aceite a una serie de pretratamientos; primero un pretratamiento de lavado con agua (con una concentración de 0.88% de KOH evitando la pérdida de lípidos en el lavado) (B. Bharathiraja a) para eliminar las impurezas presentes en el aceite. Seguidamente se realizará otro pretratamiento a fin de eliminar parte del contenido de FFA presentes en el aceite.

La transesterificación es un proceso consistente en la combinación de un aceite o grasa (vegetal o animal) con un alcohol ligero (normalmente metanol o etanol) y en presencia de un catalizador para lograr la formación de éster metílico como producto y glicerol como subproducto, el cual, puede aprovecharse para su venta y así aumentar el rendimiento económico del proceso.

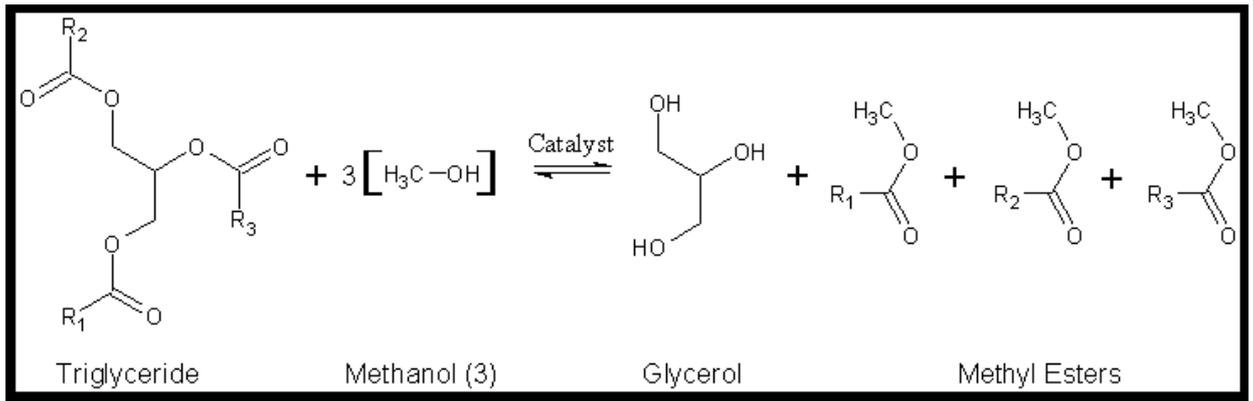


Figura 30: Reacción de transesterificación. (Wikipedia, <https://es.wikipedia.org/wiki/Biodi%C3%A9sel>)

En cuanto a la eficacia del proceso, el metanol es el mejor aceptador de acilo por su gran pico de productividad y calidad del producto obtenido, pero hay otros como el etanol, isopropanol, n-butanol, n-propanol, isobutanol, iso- amyl alcohol, etc que también pueden ser usados para este fin. La adición por lotes del aceptador de acilo es recomendada para sistemas de disolventes libres.

El uso de nuevos disolventes como el carbonato de dimetilo mejora la costosa separación del glicerol, pero su alto coste se convierte en un limitante para su utilización y comercialización. El acetato etílico y el acetato metílico son otros nuevos tipos aceptadores de acilo que eliminan el proceso de separación del glicerol y evitan la micro emulsión durante el proceso de sintetizado del biodiesel.

La transesterificación se realiza mediante el uso como catalizadores de ácidos o bases, pero en el caso de los primeros la velocidad de la reacción es considerablemente más lenta; es por eso que el método usualmente usado para la producción de biodiesel es el de catalizado con una base (NaOH, KOH, KF/Al₂O₃, CaO/Al₂O₃, ZnO aditado de litio, Ca (OCH₂CH₃)₂, etc.); mientras que la catalización ácida se usa para la obtención de aceites con un alto contenido en ácidos grasos libres. Se pueden distinguir dos tipos de procesos acido/base catalíticos, que son los heterogéneos y los homogéneos: Homogéneo (H₂SO₄, ácido trifluoroacético, HCl, etc.) y heterogéneo (SO₄/SnO₂, ZrO₂/SO₄, S-ZrO₂, Al₂O₃/ZrO₂/WO₃, etc.) (B. Bharathiraja a, 2015)

También es factible el uso de enzimas como catalizadores, en la producción de biodiesel, que actúan sobre los TAG y las FFA mediante el uso de una enzima inmovilizada y un catalizador de células enteras; dando lugar a biodiesel y glicerol de alta calidad.

Existen varios parámetros que afectan al rendimiento y la calidad en la producción de biodiesel; como es el contenido en FFA, grado de humedad, clase de aceptador de acilo, naturaleza y concentración del catalizador, codisolventes orgánicos, temperatura y tiempo de reacción, PH, sistema de agitación, modo de reacción,...

El uso de nano materiales para la transesterificación del biodiesel es la actual línea de investigación para esta tecnología. También se trabaja en la integración de la producción

de biogás y biodiesel, directamente, en los sistemas de fotobiorreactores; la eficiencia y rentabilidad de este proceso de integración está ya demostrada.

6.3.3.3.2 Pirolisis para producción de biodiesel a partir de algas

Como ya hemos explicado en apartados anteriores, sólo que con algunas matizaciones, consiste en un proceso de craqueo térmico, a 700°C en esta ocasión, en ausencia de oxígeno y presencia de un catalizador; es un proceso en el que la celulosa, hemicelulosa y la lignina, presentes en el alga, sufren una conversión siguiendo las siguientes etapas:

- 1) Evolución de la humedad (descomposición de la hemicelulosa).
- 2) Descomposición de la celulosa y descomposición de la lignina.

Este método posee un pico de rendimiento, de la conversión, del 95.5% y la calidad del producto es adquirida mediante postratamientos como la hidrogenación y el craqueo catalítico.

Se ha estado investigando, para esta especie *Chlorella prothothecoides*, con experimentos pirolíticos que han arrojado datos que dan el visto bueno para su comercialización. El rendimiento del bioaceite producido por esta alga está en torno a 51.8% (39.7 MJ/Kg) y 57.9% (41 MJ/Kg); siendo las cenizas y los depósitos de carbón residual los mayores inconvenientes. (B. Bharathiraja a, 2015)

6.3.3.3.3 Digestión anaeróbica:

Es capaz de convertir el carbono y el nitrógeno, contenidos en una deslipizada biomasa de algas, en metano. Se usan varios pasos para este proceso: Primero hidrolización de biopolímeros a sacáridos, después los sacáridos se transforman en ácidos carboxílicos y alcohol, posteriormente los ácidos y el alcohol se transforman en acetatos por acetogénesis de hidrogeno e hidróxido de carbono y, finalmente, ocurre la metanogénesis de productos acetogénicos para formar metano y dióxido de carbono, con unos rendimientos mostrados en el anexo 9.

Este metano puede ser aprovechado por un avanzado proceso para la generación de biodiesel como vemos a continuación:

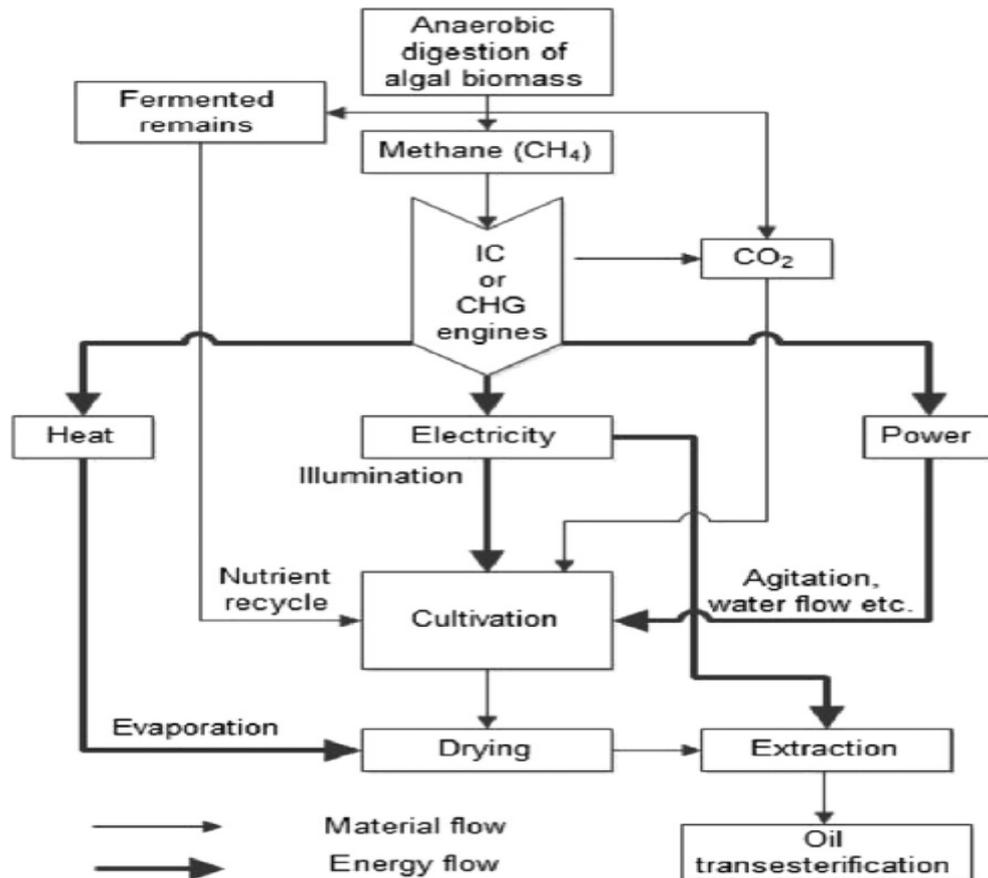


Fig. 6. Reutilization of resources in integrated algal biodiesel–biogas plant design material and energy flow possibilities.

Figura 31: Planta de procesamiento de metano para la obtención de biodiesel. (B. Bharathiraja a, 2015)

6.3.3.3.4 Conclusión a la producción de biodiesel a partir de algas

La rentabilidad del uso de los biocarburantes, con origen en las algas, va a depender del desarrollo de técnicas de mejora de los procesos aguas arriba y abajo de la conversión, es decir, en el coste de la materia prima, acondicionamiento y posteriormente la purificación del producto; en el anexo 9 se muestra una tabla comparativa de los distintos métodos de obtención para la valoración del más conveniente en cada caso. Además se debe trabajar en una técnica de transesterificación para aceites mixtos (aceites de macroalgas, microalgas y otros aceites vegetales) de diferentes orígenes y composiciones; logrando la integración de este producto algario al mercado del abastecimiento de materias primas de las plantas, dando así la posibilidad de un abastecimiento continuo durante todas las épocas del año, y por tanto, una producción ininterrumpida más eficiente y rentable que abarataría el producto final, con menores gastos de almacenaje, logística,...

6.3.3.4 Producción de bioetanol a partir de algas:

El bioetanol producido a partir de algas poseerá unas propiedades dadas por las proporciones en la composición de la materia prima utilizada y por el tipo de método extractivo; pero estas propiedades teóricas podrán ser alteradas por variaciones en los procesos de producción y otros factores externos. Para su uso como gasolina, para vehículos, el bioetanol, producido a partir de algas, requiere una serie de estándares recojidos en el anexo 5.

6.3.3.4.1 Pretratamientos

Existen dos vías para la obtención de bioetanol a partir de algas; la termo-química y la Bioquímica, que se usarán dependiendo del tipo de materia prima de algas y del producto que se desea obtener; aunque en ambos casos es necesario un primer paso de secado de las algas recolectadas, en húmedo directamente del mar o de la planta de producción, siempre intentando preservar al máximo el extracto de crudo y evitando la gelificación de las algas; el posterior troceado, de las algas secas, es importante para aumentar la superficie de contacto, en el siguiente proceso de hidrólisis, y, por consiguiente, en el de fermentación.

6.3.3.4.2 Hidrólisis

Previamente a la fermentación, se debe de depolimerizar las paredes de las células de las algas a fin de extraer del interior los polisacáridos, fucanos, alginatos, laminarios y agaros. Así, se hidrolizan los polisacáridos formando monómeros libres convertibles en bioetanol. Comúnmente se usa una vía química para este proceso de hidrólisis; pero está siendo la vía enzimática la que está ganando relevancia en los últimos años por todo el mundo.

- Hidrólisis ácida

La obtención de azúcares simples a partir de los polisacáridos se puede realizar mediante el uso de ácidos, de los cuales, el preferido es el ácido sulfúrico que es capaz de obtener monómeros transformables, por hidrólisis de polisacáridos de algas, de los tres tipos de macroalgas que hay (Marrón, roja y verde); se consigue mediante un tratamiento con H₂SO₄ disuelto y a altas temperaturas, que funciona rompiendo los enlaces de hidrógeno presentes en la cadena del polisacárido. Después este mismo ácido servirá como catalizador para hidrolizar los enlaces glicosídicos de los monómeros. Al final del proceso una adición o disolución de agua, a temperatura moderada, producirá una rápida y completa hidrólisis, a fin de generar la máxima cantidad de los monosacáridos que podamos obtener.

- Hidrolisis enzimática

Es un proceso de hidrolisis, de azúcares complejos en azúcares simples, que se plantea como una alternativa futura ambientalmente sostenible comparada con el procedimiento anterior. Al ser capaz de conseguir un ratio de conversión de más del 80%, es una buena opción para la industria de producción de bioetanol (Physiol). En este proceso se utilizan celulasas para lograr la degradación de los polisacáridos, éstas pueden clasificarse en tres grupos:

-Endo-glucanasas: Actúan atacando las partes interiores de la región amorfa de la celulosa.

-Exo-glucanasas: Actúan degradando la celulosa, adhiriéndose a las unidades de celulosa por la parte de fin no reducido, habilitando así el ataque enzimático.

- β -glucosidasa: Su actuación genera dos unidades de glucosa como residuo.

Los pasos críticos, económica y técnicamente hablando, de este proceso de hidrolisis enzimática son, primero, la adsorción de las enzimas y, segundo, la formación de sustratos enzimáticos complejos que permitan un contacto reactivo con la celulosa durante toda la reacción.

Dependiendo de nuestros objetivos productivos se elegirá un tipo u otro de hidrolisis, en función de la que más favorezca el rendimiento para ese material concreto.

6.3.3.4.3 Fermentación

Con la ayuda de microorganismos, como son los habitualmente usados para esta labor: bacterias, levaduras y hongos, puestos en contacto con los monosacáridos, anteriormente conseguidos, vamos a conseguir la transformación de los azúcares simples en bioetanol de una manera relativamente sencilla, generando CO₂ y agua como residuos o subproductos. Para la producción de bioetanol la levadura *Saccharomyces cerevisiae* es la más utilizada por sus buenas características en cuanto a la alta selectividad, baja acumulación de subproductos, alto rendimiento del etanol y alto ratio de fermentación.

Para la transformación de la glucosa y la sacarosa en etanol se utilizan dos métodos que pueden ser combinados o no, y que son denominados:

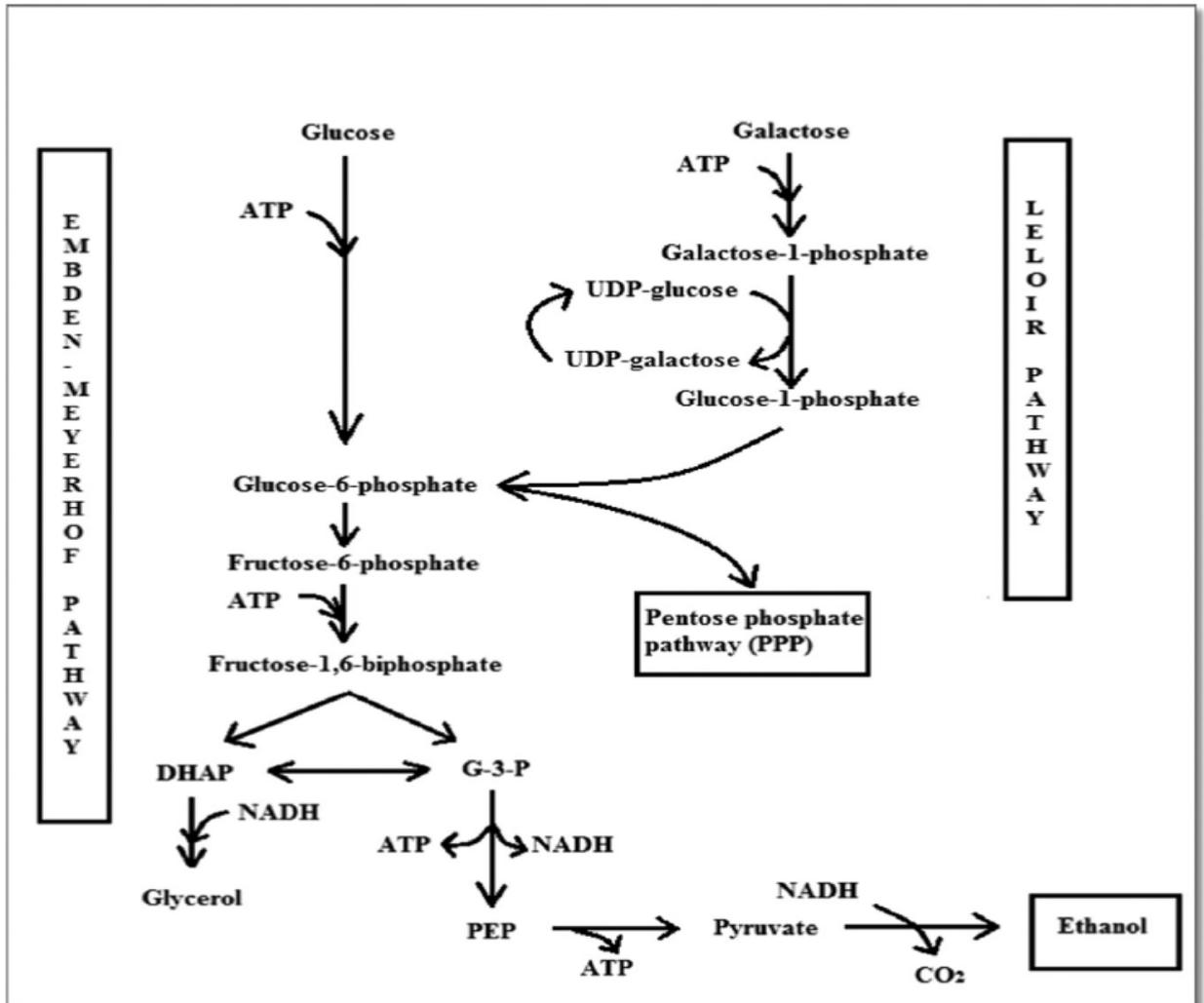


Figura 32: Esquema de los dos tipos de vías usadas en la fermentación de azúcares para la obtención de bioetanol (Embden-Meyerhof y Leloir). (Siti Azmah Jambo, 2016)

(Physiol)

- Vía Embden-Meyerhof: Que transforma la glucosa directamente en glucosa-6-fosfato; para en una segunda etapa convertirla en fructosa-6-fosfato y finalmente, tras un largo proceso, obtener piruvato que será finalmente transformado en etanol
- Vía Leloir: Transforma la galactosa en galantosa -1-fosfato que a su vez se transformará en glucosa-1-fostato y después en glucosa-6-fosfato integrándose al proceso Embden-Meyerhof y formando una parte de pentosa que se transformará en bioetanol por la vía Pentosa-fosfato (PPP).

6.3.3.4.4 Mejoras en los procesos de hidrolisis y fermentación para la producción de etanol a partir de algas.

En los últimos años la industria de producción de bioetanol a partir de algas ha estado mejorando mucho y desarrollando procesos que permiten la producción de una mayor cantidad de bioetanol a unos precios competitivos. Estos mejorados procesos industriales son:

- Hidrolisis y fermentación separadas (SHF): Como bien indica el nombre ambos procesos se realizaran por separado, siendo el mayor problema para este proceso la inhibición de los últimos productos por reaccionar, debido a la inhibición provocada por azúcares formados durante la hidrolisis.
- Sacarificación y fermentación simultáneas (SSF): Como bien indica el nombre ambos procesos se realizarán simultáneamente en un solo paso y un solo reactor. Puestas por orden en el reactor, respectivamente, enzima y levadura se encargarán de una transformación rápida en bioetanol de los azúcares simples. Este proceso obtiene un mayor rendimiento de la obtención de bioetanol en condiciones adecuadas. Además de poder evitar el problema de limitación por la inhibición de los productos finales del reactor mediante la remoción de los azúcares residuales.

6.3.3.4.5 Purificación

Proceso que engloba varias técnicas como rectificación, destilación y deshidratación; estos procesos tendrán un gran impacto en las características de los productos finales.

La destilación separa los distintos componentes de la mezcla en función de las diferencias de volatilidad entre ellos, permaneciendo los productos más volátiles en una zona de predominancia de gases y los menos volátiles en la zona de predominancia de líquidos, logrando separar los productos y repitiendo esta operación tantas veces como sea necesario para obtener la pureza mínima exigida por los estándares de calidad de los países usuarios o importadores.

Para la mejora de la eficacia de este proceso se debe intentar reducir el número de etapas al máximo, a fin de, bajar costes de producción y consumo energético. Es la técnica más usada para la purificación de los productos finales; a pesar de su alto gasto energético.

6.3.3.5 Rentabilidad y viabilidad técnica- económica del bioetanol proveniente de la tercera generación de biocombustibles

La clave de la obtención de un biocombustible rentable consiste en la obtención de una materia prima de bajo coste, ambientalmente sostenible y con buenas aptitudes físico-químicas que permitan la posibilidad de obtener biocarburantes, de calidad, a partir de esa

materia prima mediante un proceso barato y lo más sencillo posible. Con esa premisa debemos analizar las ventajas e inconvenientes de cada generación de biocombustibles.

La tercera generación suscitó mucho interés por parte de algunos sectores optando a subvenciones y ayudas para el desarrollo de la tecnología necesaria; pero a pesar de que las algas son, incuestionablemente, tenidas en cuenta como una gran fuente de materia prima para el futuro, por su fácil reproducción en ambientes marinos no aprovechables, a día de hoy la mayor traba que tienen estos biocarburantes son los altísimos costes de la materia prima y de la producción, debido al escaso desarrollo de la tecnología; especialmente en la fase de hidrólisis, donde se debe centrar la atención en la obtención de una enzima mucho más efectiva, y en la fermentación, donde se debe encontrar una cepa microbiana más agresiva. La ausencia de estos factores de desarrollo provoca un alto coste final de los productos, poniendo en tela de juicio su viabilidad económica en el panorama actual. Debido a la inseguridad actual del abastecimiento, de esta materia prima, deberían implantarse planes de desarrollo y proliferación para que se fomente su cultivo, así, como apoyar investigaciones de mejora de la eficiencia de esos cultivos mediante control y análisis de parámetros como la intensidad de luz, temperatura, nutrientes, investigaciones genéticas para la creación de especies más productivas,...

6.3.4 Conclusión sobre la viabilidad del uso de algas como materia prima para la fabricación biocombustibles

Financial Comparison			
Parameters	First Generation	Second Generation	Third Generation
Feedstock cost per unit of production	High	Low	High
Capital cost per unit of production	Low	High	High
Operating cost per unit of production	Low	High	High
Logistics	Low	High	Low
Total cost of production	Low	High	High

Tabla 8: Comparación financiera de las tres generaciones de bioetanol. (Siti Azmah Jambo, 2016)

Como podemos ver en la tabla anterior; los gastos de producción de biocombustibles producidos a partir de materias primas de tercera generación son superiores a los de las otras dos generaciones, en todos los aspectos, salvo en los gastos logísticos debido a la posibilidad de producción de algas en muy diversos lugares que pueden estar próximos a la planta de producción. Pero sin duda la mayor diferencia de coste se halla en el coste de producción de la materia prima, pudiendo llegar a valer más de 2000€ el Kg de alga seca, siendo este un factor limitante determinante a día de hoy.

7 Discusión

7.1 Cálculo del aumento de la energía a suministrar por medio de biocombustibles para el sector transporte

7.1.1 Biodiesel:

La union europea estableció un consumo mínimo, de la energía dedicada al transporte del 10%, en terminos energeticos, con un plazo limite para 2020; debido a éello analizaremos la cantidad de energía, proveniente del biodiesel, utilizada en el sector transporte en españa para ver en que situacion se encuentra el cumplimiebt de este objetivo. Utilizando los datos ofrecidos por el COREN para el año 2014, analizaremos los consumos de biocombustibles en España para realizar nuestra valoracion:

1) Procedemos al cálculo energético del total de diesel y biodiesel utilizados:

Total Gasóleo Auto = 20.931.287 Tm (4.21% en peso de biodiesel y 95.79% de diesel convencional) por tanto tendremos un consumo de 20.050.079'82 Tm de diesel convencional y 881.207'182 Tm de biodiesel.

2) Esto traducido a términos de energía, suponiendo un diesel convencional de 43 MJ/Kg (PCI) y un biodiesel de 37 MJ/Kg (PCI), se traduce en $8'621534232 \cdot 10^{11}$ MJ usados en diesel convencional y $3'260466573 \cdot 10^{10}$ MJ usados en biodiesel; suamados da un total de $8'94758098 \cdot 10^{11}$ MJ consumidos en españa para el trasporte. Esto significa que tan solo un 3'6439% de la energía usada ,para el transporte mediante vehiculos diesel, en españa proviene de biodiesel.

3) El objetivo del 10% de la energía de motores diesel, usados para el transporte, ascenderia a $8'94758098 \cdot 10^{10}$ MJ; por tanto para alcanzar este objetivo se necesitaria de un gasto de $5'687114407 \cdot 10^{10}$ MJ (1.672.680.708 L de Biodiesel ó 1.537.057.948 Kg de Biodiesel = 1.537.057'948 Tm) , de energía obtenida a partir de biodiesel, a mayores, para alcanzar dicho objetivo en el consumo de energía en sector transporte.

7.1.2 Bioetanol

Lo mismo ocurre con la gasolina y el bioetanol; analizaremos la cantidad de energía, proveniente del bioetanol, utilizada en el sector transporte en españa para ver en que situacion se encuentra el cumplimiebt de este objetivo. Utilizando los datos ofrecidos por el COREN para el año 2014, analizaremos los consumos de biocombustibles en España para realizar nuestra valoración:

1) Procedemos al calculo energético del total de la gasolina y bioetanol utilizados:

Total Gasolinas Auto = 4614658 Tm (6.37% en peso de bioetanol y 93.63% de gasolina convencional) por tanto tendremos un consumo de 4.320.704'285 Tm de gasolina convencional y 293.953'714 Tm de bioetanol.

2) Esto traducido a términos de energía, suponiendo una gasolina convencional de 43 MJ/Kg (PCI) y un bioetanol de 27 MJ/Kg (PCI), se traduce en $1'857902843 \cdot 10^{11}$ MJ usados en gasolina convencional y $7'936750294 \cdot 10^9$ MJ usados en bioetanol; suamados da un total de $1'937270346 \cdot 10^{11}$ MJ consumidos en España para el transporte. Esto significa que tan solo un 4'0968% de la energía usada, para el transporte mediante vehículos de gasolina en España, proviene de bioetanol.

3) El objetivo del 10% de la energía, en motores gasolina, usada para el transporte ascendería a $1'937270346 \cdot 10^{10}$ MJ; por tanto para alcanzar este objetivo se necesitaría de un gasto de $1'143595317 \cdot 10^{10}$ MJ (544.569.198 L de Bioetanol ó de 423.553.821 Kg = 423.553'821 Tm de Bioetanol), de energía obtenida a partir de bioetanol, a mayores para alcanzar dicho objetivo en el consumo de energía en sector transporte.

7.2 Calculo de la energía en biomasa disponible

7.2.1 Primera Generación

Vamos a realizar una comparación entre diferentes materias primas de primera generación, para todas se usará el método de catálisis heterogénea en un solo paso mediante los catalizadores más comunes usados en la industria de producción de biodiesel.

1 Tn	% Aceite (Contenido en la materia prima)	% conversión (Aceite/BioDiesel)	Ys (Tm BioDiesel/ Tm Materia Prima)
Colza (Catalizador MgO)	40	64	0.256
Girasol (Catalizador Na y AlO ₂)	40	69.5	0.278
Soja (Catalizador CaO)	12	65	0.078

Tabla 9: Comparativa de los rendimientos de producción de biodiesel de distintas especies de la 1ª generación.

A partir de estos rendimientos (Ys) podremos calcular la cantidad de materias primas necesitaremos para producir el suficiente combustible para cumplir con el objetivo

establecido, para el cual, necesitaremos al menos 1537057.948 Tm de biodiesel. Así podemos calcular que, para cada materia prima estudiada, necesitaremos:

- 6.004.132'609 Tm de Colza
- 5.528.985'424 Tm de Girasol
- 19.705.871'130 Tm de Soja

Estas cantidades son si sólo uno de estos recursos tuviera que abastecer dicha demanda, pero lo normal, es que, se dé una combinación de todos los recursos a la hora de sumar las producciones de biodiesel.

7.2.2 Segunda generación

Para cumplir con las demandas futuras se deberían tener una cantidad de recursos transformables suficiente para cumplir con los objetivos. En el caso de España se estiman que se posee 3.000.000 Tm de residuos agrícolas y 150.000 Tm de residuos forestales disponibles para esta labor, que sumados nos dan 3.150.000 Tm de recursos lignocelulósicos disponibles para su transformación.

Según los datos acopiados en el documento (States, s.f.) que esta reflejado en el anexo 10; los rendimientos de producción de bioetanol y biodiesel para estas generaciones por las vías bioquímica y termoquímica, respectivamente, son:

-Rendimiento bioetanol por metodo bioquimico es 0.25Tm bioetanol/ Tm materia prima vegetal (States, s.f.); por tanto, teniéndose en cuenta estos rendimientos, para obtener la cantidad de bioetanol necesaria para cumplir con el objetivo del 10%, deberiamos tener 1.694.215'284 Tm de materia prima lignocelulósica disponible para su tratamiento y conversión en bioetanol.

-Rendimiento biodiesel por metodo termoquímico es 0.20Tm biodiesel/ Tm materia prima vegetal (States, s.f.); por tanto, teniéndose en cuenta estos rendimientos, para obtener la cantidad de biodiesel necesaria para cumplir con el objetivo del 10%, deberiamos tener 7.685.289'71 Tm de materia prima lignocelulósica disponible para su tratamiento y conversión en biodiesel.

Si sumamos estas dos cifras nos queda que se requieren de 9.379.505'024 Tm de materia prima lignocelulósica que debería ser transformada, en las proporciones anteriormente dichas, para lograr alcanzar el objetivo de que una proporción mínima del 10% de la energía consumida, en el sector transportes, debe proceder de biocombustibles. Por tanto, sabiendo que en España sólo hay 3.150.000 Tm de materiales lignocelulosicos residuales, procedentes de la agricultura y de la actividad maderera, se deberían importar de otros lugares por lo menos 6.229.505'024 Tm, de estos materiales lignocelulósicos para poder alcanzar el objetivo de producción nacional, o más, si suponemos que el aprovechamiento total de estos recursos, generados en España, saldrá seguramente menos rentable que su importación desde países con grandes excedentes de recursos de este tipo.

7.2.3 Tercera generación

Realizaremos un estudio sobre el comportamiento de una serie de variedades de algas según su sistema de hidrólisis; y veremos el rendimiento que ofrecen de manera que podremos calcular la cantidad de bioetanol que se necesitaría para el cumplimiento del objetivo:

	Tipo Hidrolisis	Ys (Tm BioEtanol/ Tm Materia Prima)
Celidium Amansii	Ácida (H2SO4)	0.38
Eucheuma Cottonii	Acida (H2SO4)	0.025
Chlorella Vulgaris FSP-E	Acida (H2SO4)	0.233
Celidium Amansii	Enzimática (8.4 EGU)	0.5
Eucheuma Cottonii	Enzimática (15 FPU)	0.559
Chlorella Vulgaris FSP-E	Enzimática (Celulasa + Amilasa)	0.178

Tabla 10: Comparativa de los rendimientos de producción de bioetanol de distintas especies de la 3ª generación.

Para hacer el cálculo de las cantidades necesarias para alcanzar el objetivo, que en este caso será de 423.553'821 Tm de Bioetanol; escogeremos las variedades y procesos con mayor rendimiento de los estudiados en la tabla anterior; que son:

- Celidium Amansii (Hidrolisis Ácida): Necesitará de 1.114.615'318 Tm de este alga.
- Celidium Amansii (Hidrólisis enzimática): Necesitará de 847.107'642 Tm de este alga.
- Eucheuma Cottonii (Hidrólisis enzimática): Necesitará de 757.699'143 Tm de este alga.

1ª Generación	M.P. (Tm)	2ª Generación	M.P. (Tm)	3ª Generación	M.P. (Tm)
Colza (BioDiesel)	6.004.132'609	M.P. Lignocelulósica (Biodiesel)	7.685.289'71	Celidium Amansii (Hidrolisis Ácida)(Bioetanol)	1.114.615'318
Girasol (BioDiesel)	5.528.985'424	M.P. Lignocelulósica (Bioetanol)	1.694.215'284	Celidium Amansii (Hidrólisis enzimática)	847.107'642

				(Bioetanol)	
Soja (BioDiesel)	19.705.871'13			Eucheuma Cottonii (Hidrólisis enzimática) (Bioetanol)	757.699'143

Tabla 11: Comparativa de los resultados obtenidos.

La obtención de toda la cantidad de biocombustible a partir de algas, es algo impensable en los tiempos actuales. Estos cálculos son sólo para hacernos una idea de las cantidades de unos materiales y otros que serían necesarias para alcanzar dicho objetivo, tanto en biodiesel como en bioetanol. En la realidad, lo más probable es que este objetivo se cubra a partir de cantidades diferentes de las distintas materias primas mencionadas.

7.3 Calculo estimado de los precios de producción

7.3.1 Primera generación

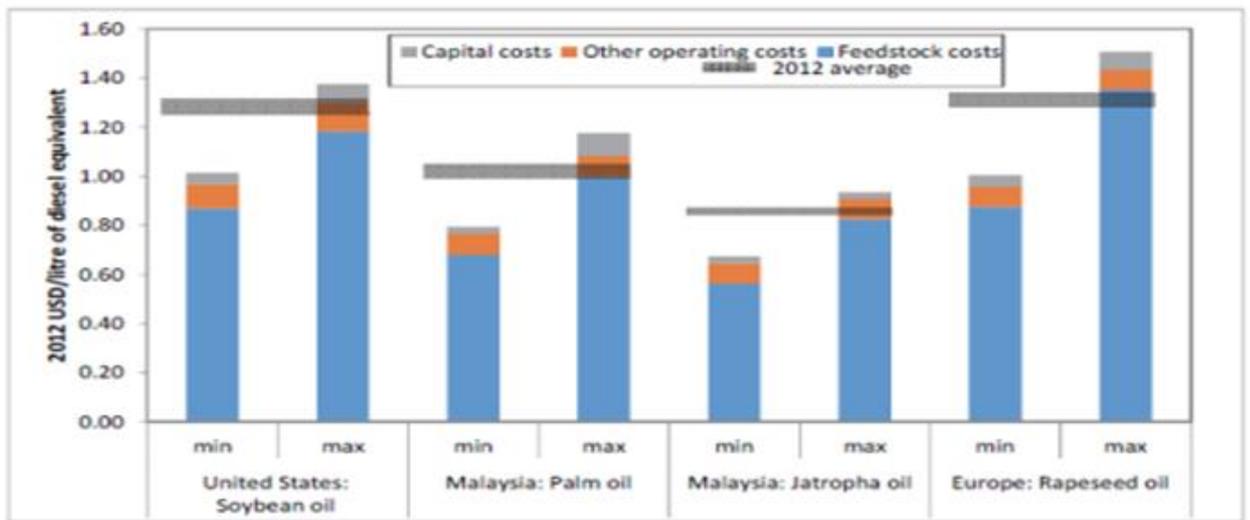


Figura 33: Costes de producción de biodiesel convencional a partir de distintas materias primas de 2009 a 2012. (CNMC, 2014)

Como vemos en la gráfica los costes del biodiesel convencional, producido por materias primas de 1ª generación, varían mucho dependiendo de su materia prima y su lugar de procedencia; moviéndose desde 0.65\$/L (Jatrofa) en Malasia hasta 1.5 \$/L (Colza) en Europa. Así estos productos sólo serán competitivos, en el mercado español, si el traslado desde una procedencia más económica sale rentable en el precio final o si el precio del barril de petroleo se encuentra por encima del precio umbral de rentabilidad de estos biocombustibles.

7.3.1.1 ISTE

El proceso ISTE permite el procesamiento avanzado de un gran número de materiales que podrán ser tratados con diferentes variantes del método para ajustarse a la que más rendimiento consiga obtener de la materia prima que se vaya a utilizar. Gracias a esto consigue unas mejoras de rendimiento bastante grandes con respecto a los procesos convencionales que se venían realizando; obteniendo un biodiesel a buen precio a partir de gran diversidad de recursos, siendo los más destacados:

SIST. ISTE	Donante de Alquilo / Catalizador	Precio Materia prima (\$/Tm)	Precio Medio Biodiesel (\$/L)
Lodos sanitarios	Metanol / H ₂ SO ₄	51.72	0.85
Garrofa	Metanol / NaOH	153	0.92
Colza	Metanol / NaOH	250	0.77

Tabla 12: Comparativa precios de productos obtenidos de diferentes materias primas mediante el método ISTE.

7.3.2 Segunda generación

En cuanto a la vía bioquímica, se encuentra aun en una fase muy joven de su desarrollo, en el que, se esta empezando a pasar de proyectos a pequeña escala, en laboratorios, a la construcción de plantas piloto; con el fin de investigar una posible manera de producción de biocombustibles a gran escala, en un futuro, a partir de estos materiales de segunda generación; por lo que, aun, no se tienen datos suficientes como para establecer exactamente que precio podrían llegar a tener los biocombustibles de este origen.

En cambio la pirólisis rápida es un proceso que está en pleno uso hoy en día y en vías de desarrollo para convertirse en uno de los metodos más eficientes de producción de biocombustibles; éste metodo mejora el rendimiento cuanto mayor es la capacidad de la planta, siendo el precio final de 1.18 \$/L para una planta pequeña y reduciendose hasta 0.8\$/L para una planta grande, debido a sobre todo, la reducción de sus costes operacionales básicos, los cuales, suponen más del 60% del coste total para plantas pequeñas y se reduce hasta alrededor de el 30% para palntas de mayor tamaño. El futuro de esta tecnologia es muy prometedor, ya que promete reducir sus costes de operación principales hasta a penas un 15%, reduciendo el precio del producto hasta unos 0.5\$/L.

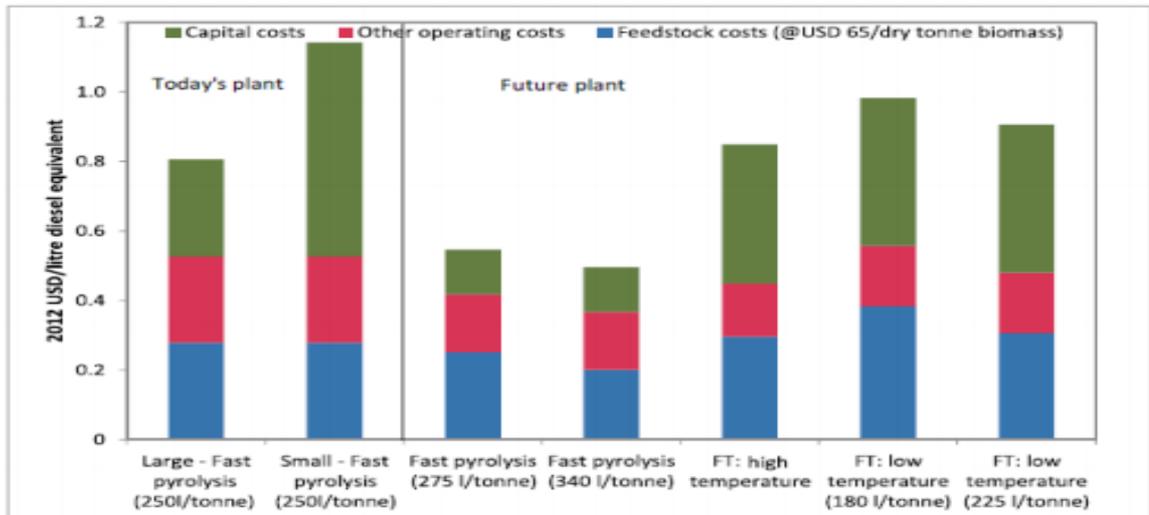


Figura 34: (Figura 13: Costes de producción para plantas a escala comercial actuales y futuras (Síntesis de FT y pirolisis rápida).). (CNMC, 2014)

Los procesos FT nos permiten generar biodiesel a partir de syngas y deberán ser un proceso de producción muy a tener en cuenta para el futuro. En la actualidad la producción de biocombustibles con esta tecnología, no es para nada rentable; pero las futuras mejoras que se introducirán, en un breve espacio de tiempo, lograrán rebajar el precio del combustible, producido mediante este método, llevándolo hasta cotas de unos 0.85\$/L para procesos de alta temperatura y 1\$/L para procesos a baja temperatura en pequeñas plantas productoras; por tanto, esta tecnología se postula como una gran opción para la producción biocarburantes para el sector del transporte.

7.3.3 Tercera generación

La producción con microalgas va a depender en todo momento del coste la materia prima, ya que suele ser extremadamente cara, hasta el punto en que hace impensable el uso de microalgas para la producción de bioetanol.

Haciendo unos cálculos aproximados para la producción de bioetanol mediante el microalga *Chlorella*, obtenemos:

	Ys (Kg BioBioetanol (En materia prima)/ Kg Materia Prima)	€/Kg de materia prima	% coste materia prima en el coste final	€/Kg Bioetanol
Chlorella Vulgaris FSP-E	0.233	36 - 50	80*	193 – 268 €/Kg

Tabla 13: Costes de producción de bioetanol a partir de microalgas *Chlorella Vulgaris*.

Observamos que el precio final es exagerado y, por tanto, descarta cualquier aplicación a la producción bioetanol a partir de estos materiales; ya que en ningún caso se llegará a esos precios con otras materias primas diferentes a las algas. Por tanto, se debe mejorar en gran medida los procesos de cultivo de las algas para abaratar el proceso al máximo, consiguiendo así un producto rentable para su uso como biocarburante.

7.4 Diseño sugerido

Ante la necesidad de mejorar los procesos de obtención, a fin de hacerlos técnica y económicamente rentables, para no depender, por lo tanto, de medidas gubernamentales para el fomento de estos biocombustibles en un futuro, sino que compitan en los mercados con los productos producidos a partir de petróleo; se deben desarrollar modelos más eficientes, en los sistemas de producción de biocombustibles, combinando el aprovechamiento de todas las generaciones de materias primas en una sola gran planta.

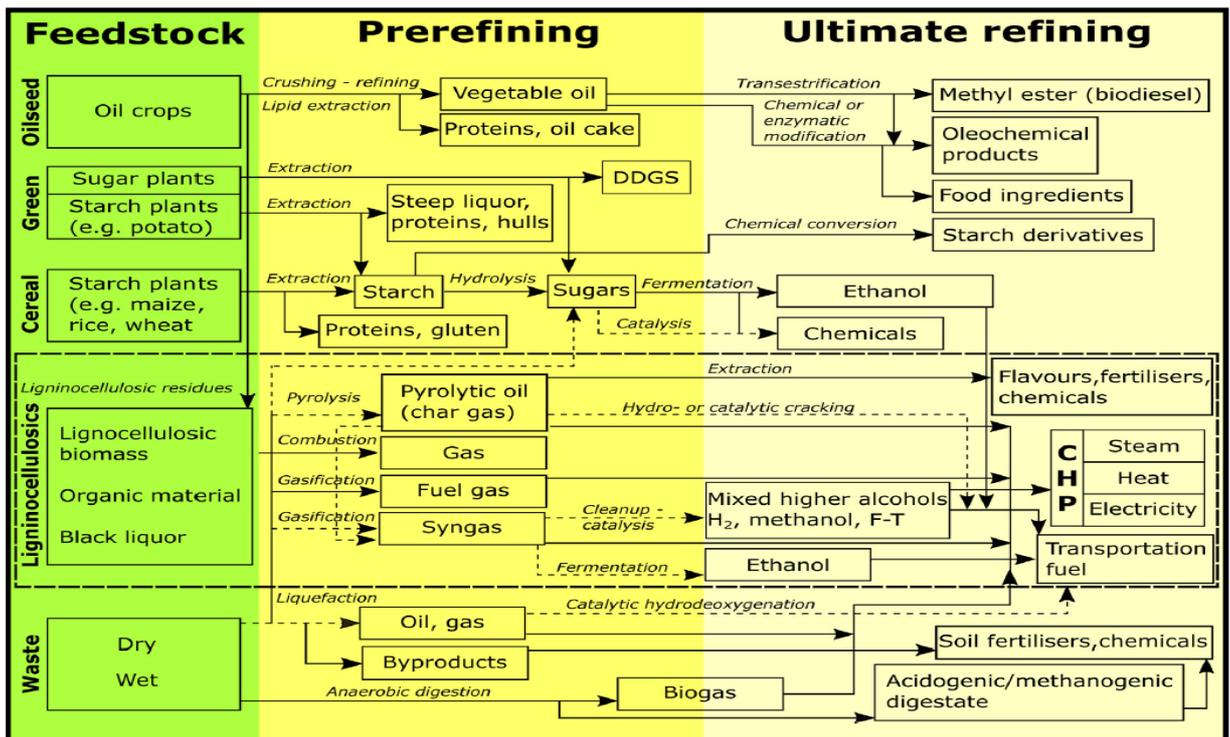


Figura 35: Esquema de una gran biorefinería de plataformas combinadas. (Wojciech M. Budzianowski, 2016)

Este tipo de instalaciones, que combinan múltiples plataformas, tendrán una serie de mejoras con respecto a las convencionales, en cuanto a:

- Logística: Ya que la aceptación combinada, por parte de la misma planta, de diferentes tipos de materia prima hace que sea posible el abastecimiento de distintas fuentes fácilmente accesibles, a ser posible cercanas, evitando sobredemanda y aumento de precio de un determinado recurso; además de reducir el nivel de importaciones necesarias para cubrir la demanda nacional debido al mejor aprovechamiento de las materias primas disponibles por la zona donde se encuentre la planta productora, ya que en muchos casos estos recursos disponibles no son aprovechados por el alto coste del transporte hasta las plantas.
- Almacenaje: Al poder usar varias materias primas se hace menos necesario el almacenaje de materias primas, compradas en las épocas en las que se encuentran a mejores precios, para lograr una producción elevada, barata y estable durante todo el año; ya que muchas

de las materias primas utilizadas son productos estacionales que varían su disponibilidad y precio de venta considerablemente a lo largo del año. La capacidad de combinar el aprovechamiento de diferentes materias primas en la misma planta permite abastecimiento no estacional de las diferentes materias disponibles en cada momento sin necesidad de grandes almacenes y los gastos que conllevan; haciendo que se reduzca el precio final del producto para ser más competitivo en el mercado.

- Aprovechamiento: La disponibilidad de tecnologías de transformación de diferentes materias primas para la generación de varios biocombustibles permite el aprovechamiento de ciertos co-productos y/o residuos generados, por las operaciones principales de la planta, para la generación de biocombustibles y su posterior aprovechamiento en otros procesos de generación de biocombustibles, generación de calor y electricidad o para la generación de productos de alto valor añadido que podrán venderse, aumentando el rendimiento económico que se le saca a las materias primas, y por tanto permitiendo bajar los precios de los biocombustibles hasta precios competitivos con los combustibles fósiles.
- Rendimiento energético: Al poder usar residuos de ciertos procesos de producción de biocombustibles en otros procesos de producción de biocombustibles se aumenta el rendimiento energético de transformación $[(\text{GJ producto}/1\text{Tm M.P.}) / (\text{GJ M.P.}/1\text{Tm M.P.})]$ de las materias primas utilizadas, ya que estos residuos, en otras plantas no combinadas, no se podrían usar para una aprovechamiento energético y por tanto la energía aprovechable obtenida de la materia prima sería menor.

8 Conclusión final

-La necesidad de nuevas plantas de producción de biodiesel está asegurada debido a diversos factores, como hemos explicado, que proporcionaran una demanda creciente a medio y largo plazo. En primer lugar quiero hacer hincapié en la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera por parte del uso de combustibles fósiles, lo cual, queda recogido en el protocolo de Kioto y firmado por la mayoría de los países industrializados; para lograr esta reducción, desde organismos gubernamentales, se han promovido y se promoverán leyes que favorezca el cumplimiento de los objetivos marcados por este protocolo, eligiendo a los biocombustibles como una opción que puede servir a este fin, y por tanto, promoviendo y fomentando su uso. Muchas de estas nuevas leyes de fomento y uso de los biocombustibles ya se encuentran en funcionamiento, como es el caso de España con los objetivos que vimos anteriormente; por tanto, en el marco de este panorama favorecedor, parece lógico apostar por una nueva etapa de prosperidad para las plantas de biocombustibles.

-Se deben tener en cuenta las restricciones que establece la unión europea en cuanto al uso de ciertas materias primas vegetales para la producción biocombustibles. Estas restricciones se atribuyen en función de porcentajes mínimos de la reducción de emisiones de CO₂ con respecto a combustibles fósiles, siendo este porcentaje de 35% actualmente,

50% en 2017 y 60% en 2018 como se explica y ya hemos explicado en la parte de legislación referida a (Europeo, DIRECTIVA 2009/28/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO); lo que dejará a la mayoría de los combustibles de primera generación fuera del marco permitido en la UE, abriendo paso a la utilización de otras materias primas, que consigan mayores porcentajes de reducción de emisiones, o a la optimización de los procesos, para realizar la transformación de las materias de primera generación con una mayor eficiencia en lo concerniente a aumentar el porcentaje de reducción de emisiones que genera dicho biocombustible en comparación con el combustible equivalente de origen fósil.

En el ámbito español también hay una restricción para las materias primas de primera generación; que consiste en que la cantidad de biocarburantes, producidos a partir de éstos recursos de primera generación, no pueden superar el 7 por ciento del consumo final de energía en transporte en 2020.

-En cuanto a la producción de biodiesel en España; la capacidad instalada sería más que suficiente, para la consecución del objetivo, si esta capacidad fuese medianamente a provechada, que no es el caso; ya que la capacidad instalada en España para la producción de Biodiesel es de unos 4.200.000 Tm por año mientras que el cumplimiento del objetivo de uso de biocombustibles, en el sector transporte, para 2020 se cuantifica en unas 2.000.000 Tm de biodiesel al año para España, por tanto, ya hay suficientes plantas de producción de biodiesel en España para llegar, a más del doble, de nuestro objetivo marcado; lo que significa que en ningún caso se abrirán nuevas plantas de producción de biodiesel sino que los proyectos, ya existentes relacionados con la producción biodiesel en España, deberán ser mejorados técnicamente para lograr que ese biodiesel producido a partir de biomasa vegetal sea competitivo económicamente con el producido a partir del petróleo.

Estas mejoras ya están previstas e incluso calculadas, como vimos en el apartado anterior; donde vimos cómo efectivamente, si dichas previsiones son correctas, los precios del biodiesel producido en plantas modernizadas serían más que competitivos con el mercado actual del diésel; pero será aún más grande la diferencia de precio, entre los combustibles fósiles y los biocombustibles, si tenemos en cuenta la, ya comentada en el trabajo, previsible subida de los precios de los productos petrolíferos en un futuro, convirtiendo a los biocombustibles en un producto mucho más barato que los carburantes fósiles.

-En cuanto a la producción de bioetanol, España posee una capacidad de producción de 465.000.000 L (366.885 Tm) de bioetanol al año y el objetivo es de 461.465'8 Tm, por tanto con respecto al bioetanol, sí sería necesaria la creación de nuevas plantas de producción en España, a fin, de cubrir las 94.580'8 Tm de biodiesel que faltan para alcanzar el objetivo, de consumo en transporte, a partir de bioetanol en España sin recurrir a la importación. Por tanto, la creación de nuevas plantas de producción de bioetanol en España se puede entender, casi, como una necesidad si tenemos en cuenta las obligaciones ambientales a las que se comprometió y que deberá cumplir ya sea importando el bioetanol de otros países desde donde salga más rentable o produciéndolo en la propia península con el beneficio consiguiente para la economía de España y su soberanía energética. Además la UE fijó que un 0.5% de la energía consumida en el sector transporte debería provenir de biocombustibles avanzados, para ello España debería crear, un mínimo de 4 nuevas plantas de producción avanzadas como vimos en el gráfico 6, para conseguir este objetivo.

9 Anexos

9.1 Anexo 1: Capacidad y consumo de biodiesel

	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Germany	5,086	4,933	4,932	4,968	4,970	2,864 ¹⁾
France*	2,505	2,505	2,505	2,456	2,480	2,480
Italy*	1,910	2,375	2,265	2,310	2,340	2,340*
The Netherlands*	1,036	1,328	1,452	2,517	2,250	2,495*
Belgium	705	670	710	770	959	959
Luxembourg	.	.	.	20	.	.
United Kingdom	609	609	404	574	577	577
Ireland*	80	76	76	76	76	76
Denmark	140	250	250	250	250	250
Greece	715	662	802	812	.	762
Spain	3,656	4,100	4,410	5,300	4,320	3,900
Portugal	468	468	468	483	470	470
Austria	707	560	560	535	500	500
Finland*	340	340	340	340	340	340
Sweden	212	277	277	270	270	270
Estonia	135	135	135	110	.	.
Latvia	136	156	156	156	.	.
Lithuania	147	147	147	130	.	.
Malta	8	5	5	5	.	.
Poland	580	710	864	884	900	1,184
Slovakia	247	156	156	156	156	156
Slovenia	100	105	113	113	125	125
Czech Republic	325	427	427	437	410	410
Hungary	186	158	158	158	.	.
Cyprus	20	20	20	20	.	.
Bulgaria	435	425	348	408	.	.
Rumania	307	307	277	277	.	.
EU-27	20,795	21,904	22,257	24,535	21,393	20,158

Note: The proportion of idled capacities cannot be determined for each Member State.
* - including production capacities for hydrogenated vegetable oil (HVO)/co-refining

Sources: European Biodiesel Board, national statistics, AMI¹⁾ without ADM

Tabla 14: Capacidad de producción de HVO por países en Europa. (UFOP, 2016)

	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Belgium	277	416	350	472	291	500	300	500
Denmark	98	86	76	79	109	200	200	140
Germany	2,600	2,500	2,350	2,800	2,600	2,600	3,000	2,600
United Kingdom	282	196	154	177	246	250	350	140
France	1,763	2,089	1,996	1,700	1,900	1,800	1,410	1,522
Italy	668	798	799	591	287	459	579	400
The Netherlands	83	274	382	410	382	606	770	870
Austria	250	323	337	310	264	234	269	290
Poland	170	396	371	364	592	648	692	790
Portugal	169	255	318	359	299	294	318	370
Sweden	145	110	130	239	352	223	99	50
Slovenia	8	7	21	1	6	15	0	0
Slovakia	105	103	113	127	110	105	103	125
Spain	221	727	841	649	472	581	894	900
Czech Republic	75	155	198	210	173	182	219	168
EU other	.	.	.	548	660	712	713	719
EU-27	7,321	8,888	8,981	9,036	8,743	9,409	9,916	9,584
HVO ¹⁾	.	.	.	404	1,201	1,325	1,620	1,680
Total	.	.	.	9,440	9,944	10,734	11,536	11,264

Source: F.O. Licht
¹⁾Estimate cumulated (Sp, Fin, Fr, It)

Tabla 15: Producción de HVO por países en Europa. (UFOP, 2016)

9.2 Anexo 2: Objetivos de reducción de gases contaminantes y recursos reductivos

A. Objetivos globales nacionales

	Cuota de energía procedente de fuentes renovables en el consumo de energía final bruta, 2005 (S ₂₀₀₅)	Objetivo para la cuota de energía procedente de fuentes renovables en el consumo de energía final bruta, 2020 (S ₂₀₂₀)
Bélgica	2,2 %	13 %
Bulgaria	9,4 %	16 %
República Checa	6,1 %	13 %
Dinamarca	17,0 %	30 %
Alemania	5,8 %	18 %
Estonia	18,0 %	25 %
Irlanda	3,1 %	16 %
Grecia	6,9 %	18 %
España	8,7 %	20 %
Francia	10,3 %	23 %
Italia	5,2 %	17 %
Chipre	2,9 %	13 %
Letonia	32,6 %	40 %
Lituania	15,0 %	23 %
Luxemburgo	0,9 %	11 %
Hungría	4,3 %	13 %
Malta	0,0 %	10 %
Países Bajos	2,4 %	14 %
Austria	23,3 %	34 %
Polonia	7,2 %	15 %
Portugal	20,5 %	31 %
Rumanía	17,8 %	24 %
Eslovenia	16,0 %	25 %
Eslovaquia	6,7 %	14 %
Finlandia	28,5 %	38 %
Suecia	39,8 %	49 %
Reino Unido	1,3 %	15 %

Tabla 16: Objetivos globales nacionales en relación con la cuota de energía procedente de fuentes renovables en el consumo de energía final en 2020. (Europeo, DIRECTIVA 2009/28/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO, 2009)

Proceso de producción del biocarburante	Reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, valores típicos	Reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, valores por defecto
Etanol de remolacha azucarera	61 %	52 %
Etanol de trigo (combustible de proceso no especificado)	32 %	16 %
Etanol de trigo (lignito como combustible de proceso en instalaciones de cogeneración)	32 %	16 %
Etanol de trigo (gas natural como combustible de proceso en caldera convencional)	45 %	34 %
Etanol de trigo (gas natural como combustible de proceso en instalaciones de cogeneración)	53 %	47 %
Etanol de trigo (paja como combustible de proceso en instalaciones de cogeneración)	69 %	69 %
Etanol de maíz, producción comunitaria (gas natural como combustible de proceso en instalaciones de cogeneración)	56 %	49 %
Etanol de caña de azúcar	71 %	71 %
Parte del etil-terc-butil-éter procedente de fuentes renovables (ETBE)	Iguales a los del proceso utilizado de producción del etanol	
Parte del terc-amil-etil-éter procedente de fuentes renovables (TAEE)	Iguales a los del proceso utilizado de producción del etanol	
Biodiésel de colza	45 %	38 %
Biodiésel de girasol	58 %	51 %
Biodiésel de soja	40 %	31 %
Biodiésel de aceite de palma (proceso no especificado)	36 %	19 %
Biodiésel de aceite de palma (proceso con captura de metano en la almazara)	62 %	56 %
Biodiésel de aceites usados de origen vegetal o animal (*)	88 %	83 %
Aceite vegetal de colza tratado con hidrógeno	51 %	47 %
Aceite vegetal de girasol tratado con hidrógeno	65 %	62 %
Aceite vegetal de palma tratado con hidrógeno (proceso no especificado)	40 %	26 %
Aceite vegetal de palma tratado con hidrógeno (proceso con captura de metano en la almazara)	68 %	65 %
Aceite vegetal puro de colza	58 %	57 %
Biogás producido a partir de residuos orgánicos urbanos como gas natural comprimido	80 %	73 %
Biogás producido a partir de estiércol húmedo como gas natural comprimido	84 %	81 %
Biogás producido a partir de estiércol seco como gas natural comprimido	86 %	82 %

Tabla 17: Valores típicos y valores por defecto para los biocarburantes producidos sin emisiones netas de carbono debidas a cambios en el uso del suelo. (Europeo, DIRECTIVA 2009/28/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO, 2009)

B. Valores típicos y valores por defecto estimados para los futuros biocarburantes que no se encontraban o solo se encontraban en cantidades insignificantes en el mercado en enero de 2008, producidos sin emisiones netas de carbono debidas a cambios en el uso del suelo

Proceso de producción del biocarburante	Reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, valores típicos	Reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, valores por defecto
Etanol de paja de trigo	87 %	85 %
Etanol de residuos de madera	80 %	74 %
Etanol de madera cultivada	76 %	70 %
Gasóleo Fischer-Tropsch procedente de residuos de madera	95 %	95 %
Gasóleo Fischer-Tropsch procedente de madera cultivada	93 %	93 %
Dimetil-éter de residuos de madera (DME)	95 %	95 %
DME de madera cultivada	92 %	92 %
Metanol de residuos de madera	94 %	94 %
Metanol de madera cultivada	91 %	91 %
Parte del metil-terc-butil-éter procedente de fuentes renovables (MTBE)	Iguales a los del proceso de producción de metanol utilizado	

Tabla 18: Valores, típicos y por defecto, estimados para los futuros biocarburantes que no se encontraban o sólo se encontraban en cantidades insignificantes en el mercado en enero de 2008, producidos sin emisiones netas de carbono debidas a cambios en los usos del suelo. (Europeo, DIRECTIVA 2009/28/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO, 2009)

9.3 Anexo 3: Estadísticas CORES



Consumos de productos petrolíferos

Año 2014

Unidad: toneladas

Grupo	Productos	2014												
		enero	febrero	marzo	abril	mayo	junio	julio	agosto	septiembre	octubre	noviembre	diciembre	Total 2014
	Envasado	102.851	88.128	80.816	71.371	59.948	54.180	59.403	53.872	54.355	61.169	69.400	103.291	858.783
	Granel	72.484	70.268	62.900	50.823	34.404	27.217	26.113	23.492	25.766	29.378	33.698	53.033	509.577
	Automoción (envasado y granel)	2.628	2.562	2.839	2.830	2.945	2.920	3.447	2.712	3.217	3.214	2.746	3.250	35.310
	Otros	42	34	19.754	12.492	27.928	32.635	31.838	23.881	32.302	37.180	25.015	16.810	259.911
GLP's		178.005	160.993	166.309	137.516	125.225	116.952	120.801	103.956	115.640	130.941	130.860	176.384	1.663.581
	95 I.O	326.244	307.032	348.812	361.738	363.368	359.039	407.957	399.235	368.429	370.548	321.594	365.556	4.299.553
	98 I.O	22.607	21.929	24.721	26.761	26.294	26.598	30.050	30.209	26.841	27.561	23.530	27.758	314.858
	Bioetanol	0	0	0	2	0	6	0	17	25	0	0	24	74
	Mezcla	16	8	36	17	15	38	0	0	17	14	0	12	173
	Subtotal gasolinas auto	348.867	328.969	373.568	388.518	389.677	385.681	438.007	429.461	395.313	398.124	345.125	393.350	4.614.658
	Otras	170	248	261	241	372	296	311	365	245	293	183	168	3.154
Gasolinas		349.037	329.217	373.830	388.759	390.049	385.977	438.318	429.826	395.557	398.417	345.308	393.517	4.617.812
	Aviacion	342.966	321.239	382.626	442.934	457.697	449.418	562.489	551.761	509.310	489.091	363.653	392.503	5.265.686
	Otros	14	32	19	27	21	19	20	8	37	24	33	19	275
Querosenos		342.980	321.271	382.645	442.961	457.719	449.437	562.509	551.769	509.347	489.115	363.685	392.523	5.265.961
	A	1.626.699	1.569.294	1.743.024	1.735.099	1.778.599	1.739.901	1.931.776	1.739.981	1.763.054	1.844.554	1.656.663	1.779.755	20.908.401
	Biodiesel	97	241	743	781	461	981	760	564	677	35	239	1.190	6.769
	Biodiesel Mezcla	1.522	1.123	1.145	1.111	1.207	1.062	1.246	1.161	1.687	1.553	1.352	1.949	16.117
	Subtotal gasóleos auto	1.628.318	1.570.657	1.744.912	1.736.992	1.780.267	1.741.944	1.933.782	1.741.706	1.765.418	1.846.142	1.658.254	1.782.894	20.931.287
	B	337.149	305.929	338.256	271.159	266.725	265.680	292.256	227.065	273.724	367.995	317.983	367.340	3.631.261
	C	305.089	257.592	200.601	128.980	95.655	72.007	101.234	89.184	116.641	164.453	194.952	296.603	2.022.992
	Otros	129.613	135.531	160.123	159.185	136.335	147.132	127.663	130.804	150.654	156.180	163.988	163.449	1.760.656
Gasóleos		2.400.170	2.269.710	2.443.892	2.296.316	2.278.982	2.226.763	2.454.935	2.188.759	2.306.437	2.534.770	2.335.176	2.610.286	28.346.196
	BIA	212.245	157.775	172.195	131.606	172.933	152.721	203.388	163.141	200.338	178.812	182.825	170.424	2.098.403
	Otros	574.695	516.576	654.280	568.535	579.119	610.952	539.352	564.989	589.470	622.299	518.156	507.442	6.845.865
Fuelóleos		786.940	674.351	826.474	700.141	752.052	763.673	742.740	728.130	789.809	801.111	700.981	677.866	8.944.267
	Lubricantes	30.557	29.567	30.526	29.863	31.821	32.010	35.605	21.987	32.785	34.003	31.575	25.883	366.181
	Asfaltos	44.061	39.383	52.199	57.985	73.528	90.154	108.154	88.756	82.395	100.158	78.938	69.494	885.205
	Coque	130.000	151.000	193.000	156.000	144.000	161.000	154.000	189.000	129.000	139.000	127.000	98.000	1.771.000
	Otros	211.742	134.545	158.903	173.453	161.758	160.836	199.001	126.020	165.202	129.963	290.777	97.307	2.009.506
Otros Productos		416.360	354.495	434.628	417.301	411.107	444.000	496.760	425.762	409.382	403.124	528.290	290.684	5.031.893
Total		4.473.491	4.110.037	4.627.778	4.382.994	4.415.134	4.386.802	4.816.062	4.428.202	4.526.172	4.757.478	4.404.301	4.541.258	53.869.709
% Biocarburantes en subtotal gasolinas		7,23%	5,91%	6,56%	6,57%	6,47%	6,06%	6,25%	6,50%	6,86%	6,22%	6,27%	5,42%	6,37%
% Biocarburantes en subtotal gasóleos		3,17%	3,24%	3,92%	4,15%	5,13%	4,65%	4,51%	4,84%	4,96%	4,37%	4,01%	3,41%	4,21%

Nota: Los contenidos en biocarburantes se expresan en % en peso y los datos son provisionales

Nota: Datos de productos asfálticos actualizados a junio 2015

Fuente: Cores

Actualizado el 12-05-2016

Para más información: cores.institucional@cores.es. Tlf: +34 91 417 23 59, o visite: www.cores.es

Tabla 19: Consumos productos petrolíferos en 2014. (CORES, <http://www.cores.es/sites/default/files/archivos/estadisticas/est-petroliferos-consumo-2014.pdf>, 1014)

9.4 Anexo 4: CNMC precios biocombustibles

CNMC
COMISIÓN NACIONAL DE LOS
MERCADOS Y LA COMPETENCIA

Inicio

Cotizaciones internacionales: Gasóleo vs Biodiésel

Fuente: Dirección de Energía CNMC

Año	Mes	C _i biodiésel		Dif. Biodiésel-Gasóleo A		Gasóleo A	Dif. Biodiesel RED - biodiésel		C _i biodiésel RED		Dif. Biodiésel RED-Gasóleo A	
		(\$/T)	Variación mismo mes año anterior (%)	(\$/T)	Variación mismo mes año anterior (%)	(\$/T)	(\$/T)	Variación mismo mes año anterior (%)	(\$/T)	Variación mismo mes año anterior (%)	(\$/T)	Variación mismo mes año anterior (%)
2014	enero	1.040.48	-7.35%	103.85	-27.95%	936.63	37.17	95.21%	1.077.65	-	141.02	-
2014	febrero	1.073.45	-8.65%	133.22	-16.39%	940.23	25.50	-36.49%	1.098.95	-	158.72	-
2014	marzo	1.106.05	1.27%	178.51	21.08%	927.53	25.00	-43.12%	1.131.05	-	203.51	-
2014	abril	1.112.45	2.54%	180.84	-6.60%	931.61	24.73	-45.05%	1.137.18	-	205.84	-
2014	mayo	1.057.73	-5.18%	134.28	-40.36%	923.45	25.00	-51.27%	1.082.73	-	159.28	-
2014	junio	1.045.38	-10.20%	117.18	-55.04%	928.21	22.14	-52.89%	1.067.52	-	139.32	-
2014	julio	1.003.83	-8.71%	91.23	-44.06%	912.60	10.65	-76.67%	1.014.48	-	101.88	-
2014	agosto	988.00	-14.44%	95.32	-50.17%	892.68	10.57	-72.80%	998.57	-	105.89	-
2014	septiembre	944.86	-13.14%	87.23	-26.89%	857.63	10.00	-68.80%	954.86	-	97.23	-
2014	octubre**	-	-	-	-	783.93	-	-	897.87	-	113.94	-
2014	noviembre	-	-	-	-	735.60	-	-	859.95	-	124.35	-
2014	diciembre	-	-	-	-	590.18	-	-	848.00	-	257.82	-
2015	enero	-	-	-	-	486.70	-	-	817.45	-24.14%	330.76	134.54%
2015	febrero	-	-	-	-	571.16	-	-	814.15	-25.92%	242.99	53.09%
2015	marzo	-	-	-	-	548.66	-	-	811.68	-28.24%	263.02	29.24%
2015	abril	-	-	-	-	566.46	-	-	812.86	-28.54%	246.40	19.70%
2015	mayo	-	-	-	-	610.56	-	-	839.29	-22.48%	228.73	43.60%
2015	junio	-	-	-	-	587.93	-	-	911.05	-14.66%	323.12	131.93%
2015	julio	-	-	-	-	530.19	-	-	859.52	-15.27%	329.33	229.25%
2015	agosto	-	-	-	-	474.15	-	-	858.05	-14.07%	383.90	262.53%
2015	septiembre	-	-	-	-	477.92	-	-	822.27	-13.89%	344.36	254.16%
2015	octubre	-	-	-	-	460.78	-	-	797.23	-11.21%	336.44	195.28%
2015	noviembre	-	-	-	-	438.81	-	-	784.71	-8.75%	345.90	178.16%
2015	diciembre	-	-	-	-	351.88	-	-	792.17	-6.58%	440.29	70.78%
2016	enero	-	-	-	-	294.75	-	-	755.95	-7.52%	461.21	39.44%
2016	febrero	-	-	-	-	309.10	-	-	765.76	-5.94%	456.66	87.93%
2016	marzo	-	-	-	-	359.17	-	-	794.48	-2.12%	435.31	65.50%
2016	abril	-	-	-	-	375.50	-	-	859.86	5.78%	484.36	96.57%
2016	mayo	-	-	-	-	430.73	-	-	866.77	3.28%	436.05	90.64%
2016	junio	-	-	-	-	440.16	-	-	862.77	-5.30%	413.61	28.01%
2016	julio	-	-	-	-	409.62	-	-	830.24	-3.41%	420.62	27.72%
2016	agosto	-	-	-	-	414.56	-	-	890.00	3.72%	475.44	23.85%
2016	septiembre	-	-	-	-	423.91	-	-	937.55	14.02%	513.64	49.16%

** A partir de octubre de 2014 desaparece la cotización de referencia del biodiésel Non-RED, quedando como referencia única la cotización internacional del Biodiésel.

9.5 Anexo 5: Normativa Mezclas diesel

Tabla 20: Comparativa precios de biodiesel y diésel convencional. (CNMC, <https://www.cnmc.es/es-es/energ%C3%ADa/hidrocarburosI%C3%ADquidos/estad%C3%ADsticadelmercado.aspx?p=p3&ti=Productos%20petroliferos,2016>)

Propiedad	Unidad	Mínimo	Máximo
Punto de inflamación	°C	52	-
Agua y sedimentos	% vol.	-	0,05
Ceniza	% (m/m)	-	0,01
Azufre			
-S15	ppm	-	0,0015
-S500	ppm	-	0,05
Corrosión en lámina de cobre	Clasificación	-	No. 3
Índice de cetano	-	40	-
Residuo carbonoso	% (m/m)	-	0,35
Valor ácido	mg KOH/g	-	0,3
Estabilidad a la oxidación	horas	6	-
Lubricación	Micrones	-	520
Contenido de biodiésel	% volumen	6	20

Tabla 21: Norma ASTM D7467 (B20) (Wikipedia, <https://es.wikipedia.org/wiki/Biodi%C3%A9sel>)

Propiedad	Unidad	Mínimo	Máximo
Contenido de éster	% (m/m)	96,5	-
Densidad a 15 °C	kg/m ³	860	900
Viscosidad a 40 °C	mm ² /s	3,5	5,0
Punto de inflamación	°C	>101	-
Contenido de azufre	mg/kg	-	10
Residuo carbonoso	% (m/m)	-	0,3
Índice de cetano	-	51,0	-
Contenido en cenizas de sulfatos	% (m/m)	-	0,02
Contenido de agua	mg/kg	-	500
Contaminación total	mg/kg	-	24
Corrosión en lámina de cobre	clasificación	Clase 1	Clase 1
Estabilidad a la oxidación, 110 °C	horas	6	-
Valor ácido	mg KOH/g	-	0,5
Índice de yodo	-	-	120
Metiléster linoléico	% (m/m)	-	12,0
Metiléster poliinsaturado	% (m/m)	-	1
Contenido en metanol	% (m/m)	-	0,20
Contenido en monoglicéridos	% (m/m)	-	0,80
Contenido en diglicéridos	% (m/m)	-	0,20
Contenido en triglicéridos	% (m/m)	-	0,20
Glicerina libre	% (m/m)	-	0,02
Glicerina total	% (m/m)	-	0,25
Metales grupo I (Na+K)	mg/kg	-	5,0
Metales grupo II (Ca+Mg)	mg/kg	-	5,0
Contenido en fósforo	mg/kg	-	10,0

Tabla 22: Norma EN 14214 (FAME) (Wikipedia, <https://es.wikipedia.org/wiki/Biodi%C3%A9sel>)

NORMA ASTM D6751 [[editar](#)]

La ASTM (American Society of Testing and Materials) es una de las organizaciones voluntarias de estándares más grande del mundo. Estas especificaciones son para mezcla B100.

Propiedad	Límites	Unidad
Punto de inflamación	130,0 mín.	°C
Agua y sedimentos	0,050 máx.	% vol
Viscosidad cinemática a 40 °C	1,9 – 6,0	mm ² /s
Cenizas sulfatadas	0,020 máx.	% masa
Azufre (Grado S 15)	0,0015 máx.	ppm
Azufre (Grado S 500)	0,05 máx.	ppm
Corrosión en lámina de cobre	Nº 3 máx.	-
Índice de cetano	47 mín.	-
Punto de enturbiamiento	A informar por cliente	°C
Residuo carbonoso	0,050 máx.	% masa
Acidez	0,80 máx.	mg KOH/g
Glicerina libre	0,020 máx.	% masa
Glicerina total	0,240 máx.	% masa
Contenido de fósforo	0,001 máx.	% masa
Temperatura de destilación, equivalente en temperatura atmosférica, 90% recuperado	360 máx.	°C

Tabla 23: Norma ASTM D6751 (B100) (Wikipedia, <https://es.wikipedia.org/wiki/Biodi%C3%A9sel>)

9.6 Anexo 6: Rendimientos aceites para biodiesel 1ª G

Aceite	Tipo de catalizador	Catalizador	[catalizador] % w/w	Alcohol	Relación molar Alcohol:Aceite	Tiempo, horas	Temperatura, °C	Presión, Atm	Rendimiento,	Referencia
Colza	Básico	MgO	10	Metanol	75:1	22	65	1	64.0	Leclercq, 2001
Colza	Básico	Ba(OH) ₂	0.5	Metanol ^a	9:1	15 min.	65	1	95.0	Mazzocchia, 2004
Soya	Básico	Na/γ-Al ₂ O ₃	2.0 ^a	Metanol	6:1	1	60	1	69.5	Kim, 2004
		Na/NaOH/γ-Al ₂ O ₃							77.0	
		NaOH/γ-Al ₂ O ₃							59.0	
Soya	Básico	CaO	0.58	Metanol*	39.3:1	10 min.	300		97.0	Tateno, 2004
		CaCO ₃	1.14		39.3:1		250		87.0	
		MgO	1.29		39.6:1		300		91.0	
Soya Ricino	Básico	Ca(OH) ₂	2.0	Metanol ^a	6:1	20 min.	100		80.0	Portnoff, 2005
		Silicato de Sodio	1.5		6:1	10 min.	120		70.0	
		Silicato de Sodio	1.5		19:1	120	100.0			
Palma	Ácido	ZnO	1.0	Metanol	40:1	2	129 – 140	6.4-9.4	5.07	Riveros, 2006
			2.0		30:1				38.75	
Soya	Básico	MgO	5.0	Metanol	12:1	1	180	1	71.0	Di Serio, 2006
							200		90.0	
Girasol	Básico	CaO	3.0	Metanol*	6:1	15 min.	252		65.0	Demirbas, 2007
					41.1:1				99.0	
Palma	Básico	KF/ Al ₂ O ₃	4.0	Metanol	12:1	1	65		57.5	Bo, 2007
						3			90.0	
Girasol refinado	Básico	NaOH/Al ₂ O ₃	0.1	Metanol	12:1	1.5	50	1.0	92.0	Arzamendi, 2007
			0.4		6:1				80.0	
Soya	Básico	Ca(OCH ₃) ₂	2.0	Metanol	1:1 v/v	3	40	1	38.0	Liu, 2008
						2			65	

* Metanol supercrítico. & Irradiación por microondas. a Se utiliza hexano como co-solvente (10 ml).

Tabla 24: Condiciones de operación en la producción de biodiesel por catálisis heterogénea en un paso. (Andrés Felipe Rojas González, 2009)

9.7 Anexo 7: In situ

Feedstock	Lipid content, %	Water/moisture content, %	Free fatty acid content, %
Agricultural biomass and residues			
Sunflower seed	37.8–55.6	4.6–6.2	–
Soybean	22.6–25.8	7.4–10.3	–
Cottonseed	34.6	~2.0	0.6–1.7
Rapeseed/Canola	40.4–48	6–6.7	–
Castor seed	~66	–	0.4
Coconut meat	55.2	–	6.9
Physic nut (<i>Jatropha curcas</i> L.)	33.4–68.5	~4–5%	0.7–14
Grape seed	18.4	–	–
Karting (<i>Calophyllum innophyllum</i>)	60–75	–	–
<i>Capparis deciduas</i>	63.8	–	–
<i>Balanites aegyptiaca</i>	46.7	–	–
Rice bran	13.5–19	4–12	3.3–85
Palm fiber	49	–	1.8
Coconut waste	24	–	–
Distiller dried grains	8.8	8.7	–
Spent Coffee grounds	14–20	–	–
Microbial biomass			
Yeast and fungi			
<i>Yarrowia lipolytica</i>	58.5	–	78.98
<i>Lipomyces starkeyi</i>	50.2	–	–
<i>Rhodotorula glutinis</i>	32	–	–
<i>Rhodospiridium toruloides</i>	58–59	–	–
<i>Mortierella isabellina</i>	53.2	–	–
<i>Mucor circinelloides</i>	22.9	–	3.6
Microalgae			
<i>Chlorella sp.</i>	12.8–82.8	46–90	3.2–6.01
<i>Nannochloropsis sp.</i>	12.5–52	4.4–80	–
<i>Spirulina platensis</i>	10.95	–	2.04
<i>Scenedesmus abundans</i>	30.5	–	–
Biological refuse			
Sludge			
Primary sludge	~14	–	–
Secondary sludge	3–40	~80–90	20–50
Meat and bone meal	9.1	2.0	–

*There could be more feedstock(s), the list is not comprehensive.

Tabla 25: Contenido en lípidos, agua y FFA de distintos tipos de materias primas para elaborar biocombustibles. (Alchris WooGo a, 2016)

Acid catalyzed ISTE of agricultural biomass.

Feedstock ^a	Alkyl donor and co-solvent	SSR ^b (ml/g)	Catalyst ^c	T (°C) /P (MPa)	t (h)	%Y _s (%Y _P)
Sunflower seed O: 37.8 F: n.s. M: 6.2	Methanol	10	H ₂ SO ₄ ^c (3%)	64.5/0.1	4	40.9 (102.6)
	Ethanol			78.4/0.1		43.73 (102.6)
Sunflower kernels O: 55.6 F: n.s. M: 5.5	Methanol	6.4	H ₂ SO ₄ (4.75%)	64.5/0.1	1	54.4 (99.7)
Rice Bran O: 16.9–18 F: 13.3–47.9 M: 4.0 Mechanically Stirred or Ultrasound assisted (35 kHz; 500 W)	Methanol	10	H ₂ SO ₄ (1.5%)	30/0.1	4	54.2 (99.3)
				60/0.1	4	(89.2–96.3)
<i>Jatropha curcas</i> L. O: 54.4 F: n.s. M: 5.4	Methanol (7.5 ml/g biomass) Hexane (0.75 ml/g biomass)	8.25	H ₂ SO ₄ (1.1%)	60/0.1	24	54
<i>Jatropha curcas</i> L. O: 54.4 F: n.s. M: 5.4	Methanol	10.5	H ₂ SO ₄ (2.1%)	60/0.1	10	53
Coconut meat (Copra) O: 55.5 F: 6.9 M: 5.7	Methanol (2 ml/g biomass) THF (0.8 ml/g biomass)	2.8	H ₂ SO ₄ (12.5%)	60/0.1	20	53.4 (96.7)

n.s.: not specified.

^a O: oil content, F: free fatty acid content, M: moisture content.^b Solvent to solid ratio including liquid co-solvents.^c %vol catalyst with respect to the alkyl donor used.

Tabla 26: Rendimientos de la catalización ácida sobre biomasa agrícola en sistemas ISTE. (Alchris WooGo a, 2016)

Acid catalyzed ISTE of microbial biomass.

Feedstock ^a	Alkyl donor and co-solvent	SSR ^b (ml/g)	Catalyst ^c	T (°C) /P (MPa)	t (h)	%Y _s (%Y _P)
Activated sludge O: n.s. F: n.s. M: 84.5	Methanol	30	H ₂ SO ₄ ^c (10%)	75/n.s.	24	3.93 (~82)
<i>Chlorella vulgaris</i> O: 26.9 F: 3.2 M: n.s. Stirred: 380 rpm	Methanol	7.4	H ₂ SO ₄ (9.6%)	60/0.1	20	19.4 (96.3)
<i>Chlorella pyrenoidosa</i> O: 19.6 F: n.s. M: n.s.	Methanol (3 ml/g biomass)	3	H ₂ SO ₄ (3.3%)	60/0.1	4	(~48.1)
<i>Chlorella pyrenoidosa</i> O: 56.3 F: n.s. M: n.s.	Methanol (4 ml/g biomass) Hexane (6 ml/g biomass)	10	H ₂ SO ₄ (2.7%)	90/n.s.	2	(95)
<i>Chlorella pyrenoidosa</i> O: 47 F: n.s. M: 0–90 Continuously Stirred	Methanol (4 ml/g biomass) Hexane (6 ml/g biomass)	10	H ₂ SO ₄ (1.1%)	120–150	2	(88–90)
<i>Chlorella</i> sp. O: 27.6 F: 5.11 M: n.s. Continuously stirred	Methanol (4 ml/g biomass)	4	H ₂ SO ₄ (3.7%)	60/0.1	2	(~86)
	Methanol (1 ml/g biomass) Diethyl ether (1 ml/g biomass)	2	H ₂ SO ₄ (7.3%)		8	
<i>Chlorella</i> sp. O: 27.6 F: 5.11 M: n.s. Ultrasound assisted (24 kHz)	Methanol (4 ml/g biomass)	4	H ₂ SO ₄ (3.7%)	60/0.1	0.5	(96)
	Methanol (1 ml/g biomass) Diethyl ether (0.67 ml/g biomass)	1.67	H ₂ SO ₄ (8.8%)		2	(99)
<i>Nanochloropsis</i> sp. O: 19.7 F: n.s. M: 65	Methanol (5 ml/g biomass) Chloroform (10 ml/g biomass)	15	H ₂ SO ₄ (10%)	95/n.s.	1.5	(~90)
<i>Rhodospiridium toruloides</i> O: 58–59 F: n.s. M: -	Methanol	20	H ₂ SO ₄ (~1.0%)	70/0.1	20	48.41 (94.16)
<i>Lipomyces starkeyi</i> O: 50.2 F: n.s. M: -						48.59 (96.02)
<i>Mortierella isabellina</i> O: 53.2 F: n.s. M: -						56.90 (97.30)

n.s.: not specified.

^a O: oil content, F: free fatty acid content, M: moisture content.^b Solvent to solid ratio including liquid co-solvents.^c %vol catalyst with respect to the alkyl donor used.

Tabla 27: Rendimientos de la catalización ácida sobre biomasa microbiana en sistemas ISTE. (Alchris WooGo a, 2016)

Base catalyzed ISTE of agricultural biomass.

Feedstock ^a	Alkyl donor and co-solvent	SSR ^b (ml:g)	Catalyst	T (°C)/ P (MPa)	t (h)	%Y _s (%Y _p)
Sunflower seed/cottonseed Stirred: 600 rpm	Methanol	10	NaOH (2.0%) ^c	60/0.1	1	(95)
	Ethanol	12.8	NaOH (2.0%)	80/0.1	4	(90/78)
Sunflower seed/cottonseed Ultra- sound assisted (24 kHz)	Methanol	10	NaOH (2.0%)	60/0.1	0.33	(95)
	Ethanol	12.8	NaOH (2.0%)	80/0.1	0.67	(98)
Sunflower kernels O: 45.6 F: n.s. ^c M: 4.6 Stirred: 150 rpm	Methanol: Diethoxymethane (1.75 M ratio)	7.2	NaOH (2.3%)	20/0.1	0.22	43.95 (97.7)
Cottonseed O: 34.6 F: 0.4 M: 1.9	Methanol	6.2 6.4	NaOH (0.06 N) ^d NaOH (0.1 N)	60/0.1 40/ 0.1	3	(98)
Soybean O: 22.6–25.8 F: n.s. M: 0.1– 7.4	Methanol	2.4–6.8	NaOH (0.1 N)	23/0.1	7.8–10	(82.1–99.5)
Rapeseed O: 38.3–48 F: 0.4 M: 1.0– 6.7	Methanol	6 6	KOH (0.09 N) NaOH (0.1 N)	60/0.1	6 3	(80) (98)
		16	NaOH (0.1 N)	60/0.1	1	(88.8)
		12.5	KOH (0.02 N)	65/0.1	1	(90)
Palm fiber (mesocarp) O: 49 F: 1.2 M: n.s.	Methanol	5.2	KOH (4.3%)	60/0.1	9.6	47.6
Cotton Seed O: n.s. F: n.s. M: n.s. Stirred: 600 rpm	Methyl Acetate	13.8	S ₂ O ₈ ²⁻ / ZrO ₂ -TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ (21.3%)	50/0.1	10.8	(98.5)
Jatropha curcas L. O: 33.4–55.3 F: 0.7–1.9 M: 1.3–4.1	Ethanol Methanol Methyl Acetate	7.5 7.0	NaOH (0.02 N) CTMAB:NaOH (1:1 n/n) CH ₃ ONa (0.06 N)	30/0.1	2.5 2	(99.5) (99.9)
		12.7	NaOH (0.1 N)	60/0.1	0.2	~48% (87.8)
		11.4	NaOH (0.2 N) PEG:NaOH (3:1 n/n)	50/0.1	1.5	90.9

^a O: oil content, F: free fatty acid content, M: moisture content.^b Solvent to solid ratio including liquid co-solvents.^c n.s.: not specified.^d Concentration of catalyst in the alkyl donor.^e % wt catalyst with respect to the oil present in the biomass.

Tabla 28: Rendimientos de la catalización básica sobre biomasa agrícola en sistemas ISTE. (Alchris WooGo a, 2016)

Base catalyzed ISTE of microbial biomass.

Feedstock ^a	Alkyl donor and co-solvent	SSR ^b (ml:g)	Catalyst	T (°C)/P (MPa)	t (h)	%Y _s (%Y _p)
Chlorella vulgaris O: 26.5–27.3 F: 3.0–3.4 M: ~0	Methanol	7.4	NaOH (1.83 N) ^d	60/0.1	20	19.6 (96.9)
Rhodospiridium toruloides O: 58–59 F: n.s. ^c M: 0	Methanol	20	NaOH (0.1 N)	70/0.1	10	(96.93)
Chlorella vulgaris ESP-31 O: 22.7 F: n.s. M: 0	Methanol (4.9 ml/g) Hexane (0.55 ml/g)	5.5	SrO/SiO ₂ (~25%) ^e	45/0.1	6	18.5 (81.8)
Nannochloropsis sp. O: 46.43 F: n.s. M: 4.41	Methanol (30 ml/g) Dichloromethane (15 ml/g)	45	Mg-Zr (~22%)	65/0.1	4	26.9
Nannochloropsis sp O: 45.5 F: n.s. M: 8–10	Methanol	9	KOH (4.4%)	Microwave 400 W	0.1	(80.1)

^a O: oil content, F: free fatty acid content, M: moisture content.^b Solvent to solid ratio including liquid co-solvents.^c n.s.: not specified.^d Concentration of catalyst in the alkyl donor.^e % wt catalyst with respect to the oil present in the biomass.

Tabla 29: Rendimientos de la catalización básica sobre biomasa microbiana en sistemas ISTE. (Alchris WooGo a, 2016)

Two-step acid-base catalyzed ISTE.

Feedstock ^a	Alkyl donor, catalyst and co-solvent	SSR ^b (ml:g)	T (°C)/P (MPa)	t (h)	%Y _s (%Y _P)
Rice Bran O: 16.9–19.0 F: 3.3–30.2 M: 4.0	Constant Stirring	Step 1 H ₂ SO ₄ (18% wt/wt biomass) Methanol (15 ml/g biomass) Step 2 5.0N NaOH in Methanol (0.8 ml/g biomass)	60/0.1	Step 1 0.25 Step 2 0.25/0.5	15.7 (105.9)
<i>Jatropha curcas</i> L. O: 42.5 F: 14 M: n.s. ^c	Step 1 H ₂ SO ₄ (7.5% wt/wt biomass) Methanol (10.5 ml/g biomass) Step 2 5 M KOH in Methanol (4.1 ml/g biomass)	14.6	110 W Microwave Radiation	Step 1 0.58 Step 2 0.22	38.3 (97.2)
<i>Chlorella sorokiniana</i> O: 12.83 F: 6.01 M: 1.73	Step 1 H ₂ SO ₄ (4% wt/wt biomass) Methanol (4 ml/g biomass) Step 2 0.18 mM KOH in Methanol (10 ml/g biomass)	14	90/n.s.	Step 1 1.0 Step 2 0.167	10.6 (81.9)
	Step 1 Amberlyst-15 (30% wt/wt biomass) Methanol (2 ml/g biomass) Step 2 13 μM NaOH KOH Methanol (4 ml/g biomass)	6	90/n.s.	Step 1 1.0 Step 2 0.167	12.2 (94.1)

^a O: oil content, F: free fatty acid content, M: moisture content.^b Solvent to solid ratio including liquid co-solvents.^c n.s.: not specified.

Tabla 30: Rendimientos de la catalización básica en dos pasos en sistemas ISTE. (Alchris WooGo a, 2016)

Enzyme-catalyzed ISTE.

Feedstock ^a	Alkyl donor and co-solvent	SSR ^b (ml:g)	Catalyst	T (°C)/P (MPa)	t (h)	%Y _s (%Y _P)
<i>Jatropha curcas</i> L. O: 54.90% F: n.s. ^c M: 4.62%	Methyl acetate Ethyl acetate	7.5	Novozyme 435 (30% of oil)	50/0.1	24–36	(86.1) (87.2)
<i>Pistacia chinensis</i> B. O: 36.69% F: n.s. M: 4.26%	Methyl acetate Ethyl acetate					(92.8) (89.5)
<i>Jatropha curcas</i> L. O: 54.90% F: n.s. M: 3.02%	Dimethyl Carbonate Diethyl Carbonate	10	Novozyme 435 (10% of oil)	50/0.1	24–36	(95.9) (94.5)
<i>Pistacia chinensis</i> B. O: 36.69% F: n.s. M: 2.34–3.14%	Dimethyl Carbonate Diethyl Carbonate					(89.6) (90.7)
<i>Jatropha curcas</i> L. O: 54.2% F: > 90% M: 2.9%	1.5:1 methanol:oil (molar ratio) Hexane (2.5 ml/gram seed)	~2.6	Indigenous lipase in germinated seeds	35/0.1	8	(87.6)
<i>Castor seed</i> O: 61.23% F: n.s. M: 2.11%	Dimethyl Carbonate	12.5			8	(87.4)
<i>Jatropha curcas</i> L. O: 54% F: 7.6% M: 0.5–1.0%	6:1 methanol:oil (molar ratio) Hexane (3.5 ml/gram seed)	~3.8	Lipozyme TL IM (15% of oil)	45/0.1	12	(90.6)
<i>Chlorella vulgaris</i> O: 63.2% F: n.s. M: 71%	Methanol (2.6 ml/g biomass) Hexane (5.2 ml/gram biomass)	7.8	Burkholderia sp. lipase on nano Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ (~200% of biomass)	40/0.1	48	56.5 (94.2)
<i>Chlorella</i> sp. O: 40.9% F: n.s. M: 0.5%	Dimethyl carbonate	10	Novozyme 435 (20% of biomass)	70/0.1	24	36.73 (90.5)

^a O: oil content, F: free fatty acid content, M: moisture content.^b Solvent to solid ratio including liquid co-solvents.^c n.s.: not specified

Tabla 31: Rendimientos de la catalización enzimática en sistemas ISTE. (Alchris WooGo a, 2016)

Subcritical and supercritical ISTE using microbial biomass as feedstock.

Feedstock ^a	Alkyl donor and co-solvent	SSR ^b (ml/g)	Space loading (ml/g) ^d	T (°C)/P (MPa)	t (h)	%Y _s (%Y _P)
Activated sludge O: 66.6% F: 20.7% M: ~80% Stirred Continuously	Methanol	30	240	175/3	8	44.6 (75.5)
<i>Yarrowia lypolitica</i> O: 58.5% F: 78.98% M: 33.3%	Methanol 0.2% H ₂ SO ₄ in Methanol	30	240	175/2.3	8 2	38.42 (~90) 38.96 (~90)
<i>Scenedesmus abundans</i> O: 30.46% F: n.s. ^c M: n.s.	12.7% H ₂ SO ₄ in Methanol	3	n.s.	100/n.s.	5	10.49
<i>Chlorella vulgaris</i> O: n.s. F: n.s. M: ~80% Stirred Continuously	Methanol	4	48	175/3.5	4	29
<i>Rhodotorula glutinis</i> O: 32% F: n.s. M: n.s. Stirred: 1000 rpm	0.95% H ₂ SO ₄ in Methanol (2 ml/g) Chloroform (4 ml/g)	60	n.s.	120/n.s.*	5	30.40 (94.57)
<i>Nannochloropsis gaditana</i> O: 14.26% F: n.s. M: 80%.	Methanol	30	100	225/n.s.	1.5	12.27 (~86)
<i>Nannochloropsis gaditana</i> O: 32% F: n.s. M: 65%	30% H ₂ SO ₄ in Methanol (8 ml/g) Chloroform (4 ml/g)	12	n.s.	125/n.s.	2.0	12.05 (> 90)
<i>Nannochloropsis salina</i> O: 50% F: n.s. M: ~90%	Methanol	90 80	250	255/8.3 250/8.3	0.42 0.42	(85.8) (84.2)
<i>Nannochloropsis salina</i> O: 50-55% F: n.s. M: 0-60%	Ethanol	12 30 22.5	n.s. 250	265/8.0* 265/9.0	0.33	~32 28.9 (~67)

^a O: oil content, F: free fatty acid content, M: moisture content.^b Solvent to solid (dry) ratio including liquid co-solvents.^c n.s.: not specified.^d Reactor space (mL) required to process a given amount of dry solid (grams). *Microwave radiated heating.

Tabla 32: Rendimiento del ISTE Sub-súper crítica usado en biomasa microbiana como materia prima. (Alchris WooGo a, 2016)

Subcritical and supercritical ISTE using agricultural biomass as feedstock.

Feedstock ^a	Alkyl donor and co-solvent	SSR ^b (ml/g)	Space loading (ml/g) ^d	T (°C)/P (MPa)	t (h)	%Y _s (%Y _P)
<i>Jatropha curcas</i> L. O: 64.59–66.82% F: 0–30% M: 0–40%	Methanol (4 ml/g)/Pentane (1 ml/g)	5	30	280/10.0	0.5 (1.54) ^e	(100.4)
	Methanol (4 ml/g)/CO ₂ (50 bars)	4	30	280/20.0	0.5 (1.54)	(102.3)
	Methanol	5	54	300/9.5	0.5 (1.71)	(99.67)
	Methanol (5.9 ml/g)/CO ₂ (20 bars)	5.9	30	300/12.0	0.5 (1.71)	(92.0)
<i>Jatropha curcas</i> L. O: n.s. ^c F: n.s. M: n.s.	Methanol	40	n.s.	280/12.7	0.5 (1.33)	(97.9)
<i>Jatropha curcas</i> L. O: ~57% F: 0–5% M: ~5% Stirred continuously	25% Acetic Acid in Methanol 25% Acetic Acid in Methanol Carbon Dioxide	7	12	250/10 250/21	1.0 (1.75)	51.14 (88.24) 54.72 (94.43)
<i>Jatropha curcas</i> L. O: ~54% F: 2–25% M: ~5%	10% Acetic Acid In Methanol	3 7	6 12	250/10	1.0 (1.75)	47.97 (88.15) 52.90 (97.22)
<i>Jatropha curcas</i> L. (Whole kernels) O: 54.42% F: ~2% M: ~25% Stirred continuously	25% Acetic Acid in Methanol Water (0.33 ml/g) Carbon Dioxide	7	80	250/12.5	1.0 (1.75)	(96.56)
Sunflower kernels O: 45.22% F: ~3% M: ~5%	6.25% Acetic Acid In Methanol 10% Acetic Acid In Methanol	7 3	12 6	250/9.5	1.0 (1.75)	41.9 (92.8) 39.5 (87.1)
Sunflower kernels (Whole kernels) O: 45.22% F: ~3% M: ~25%	25% Acetic Acid in Methanol Water (0.3 ml/g)	7	12	250/10.5	1.0 (1.75)	(77.68)
Soybean O: 23.9% F: n.s. M: 1.6% Stirring: 300 rpm	1.2N H ₂ SO ₄ Methanol/CO ₂ 2.0N H ₂ SO ₄ Methanol/CO ₂	2.4 1.6	13.3	121/n.s.	10	(88.3)
Rice bran O: 17.4% F: 13.2% M: n.s.	Methanol Carbon Dioxide	15	50	300/30	0.083	9.2 (~62.1)
Rice bran O: 17.4% F: 13.2% M: n.s.	Methanol (1 ml/g) Water (4 ml/g) Carbon Dioxide	5	n.s.	200/3.5	3.0	(86.3)
Spent Coffee Grounds O: 14% F: n.s. M: n.s. Methanol: 10 ml/min	Methanol Carbon dioxide	10	5	300/10	0.7	(93.7)
Kapok seed O: 39.4% F: 9.1% M: 2.0%	Methanol	30	n.s.	160/3	6	30.1 (76.3)

^a O: oil content, F: free fatty acid content, M: moisture content.^b Solvent to solid (dry) ratio including liquid co-solvents.^c n.s.: not specified.^d Reactor space (mL) required to process a given amount of dry solid (grams).^e Total reaction time including heating time.

Tabla 33: Rendimiento del ISTE Sub-súper crítica usado en biomasa agrícola como materia prima. (Alchris WooGo a, 2016)

Summary of economic analyses on ISTE processes.

Feedstock ^a	Feedstock price	Annual production	Breakeven price
Municipal wastewater sludge Y_s : 10% A: Methanol C: H_2SO_4	\$51.72/ton ^b	3.07×10^5 gal/year (1.16×10^6 L/year)	\$3.23/gal \$0.85/L
Activated sludge (5% moisture) Y_s : 4.79% A: Methanol C: H_2SO_4	\$24.63/ton ^b	1.47×10^5 gal/year (5.59×10^5 L/year)	\$7.42/gal \$1.96/L
Activated sludge (84% moisture) Y_s : 3.78% A: Methanol C: H_2SO_4	\$4.84/ton ^b	1.21×10^5 gal/year (4.60×10^5 L/year)	\$14.48/gal \$3.83/L
<i>Jatropha curcas</i> L. Y_s : ~48.0% A: Methanol C: NaOH	£90.0/ton (~\$153/ton)	–	£620/ton (~\$0.92/L)
<i>Jatropha curcas</i> L. Y_s : ~48.0% A: Methyl acetate C: NaOH	£90.0/ton (~\$153/ton)	–	£8570/ton (~\$12.82/L)
Rapeseed Y_s : ~34.0% A: Methanol C: NaOH	\$250/ton	5.0×10^4 ton/year (5.71×10^7 L/year)	\$879/ton \$0.77/L
<i>Rhodospiridium toruloides</i> Y_s : A: Methanol C: H_2SO_4	\$2302–3699/ton ^c (\$3410–5480/ton MO)	1.0×10^4 ton/year (1.14×10^7 L/year)	\$5600/ton \$4.93/L

^a Y_s : yield based on solid biomass, A: alkyl donor, C: catalyst.^b Centrifugation cost based on \$0.43/gal of biodiesel and drying cost on \$1.29/gal of biodiesel [123,124,126].^c Based on a 10,000 ton microbial oil annual production with biomass containing 67.5% lipid.

Tabla 34: Análisis económico del proceso ISTE. (Alchris WooGo a, 2016)

9.8 Anexo 8 Segunda generación

Feedstock	Lipid content, %	Water/moisture content, %	Free fatty acid content, %
Agricultural biomass and residues			
Sunflower seed	37.8–55.6	4.6–6.2	–
Soybean	22.6–25.8	7.4–10.3	–
Cottonseed	34.6	~2.0	0.6–1.7
Rapeseed/Canola	40.4–48	6–6.7	–
Castor seed	~66	–	0.4
Coconut meat	55.2	–	6.9
Physic nut (<i>Jatropha curcas</i> L.)	33.4–68.5	~4–5%	0.7–14
Grape seed	18.4	–	–
Karting (<i>Calophyllum innophyllum</i>)	60–75	–	–
<i>Capparis deciduas</i>	63.8	–	–
<i>Balanites aegyptiaca</i>	46.7	–	–
Rice bran	13.5–19	4–12	3.3–8.5
Palm fiber	49	–	1.8
Coconut waste	24	–	–
Distiller dried grains	8.8	8.7	–
Spent Coffee grounds	14–20	–	–
Microbial biomass			
Yeast and fungi			
<i>Yarrowia lipolytica</i>	58.5	–	78.98
<i>Lipomyces starkeyi</i>	50.2	–	–
<i>Rhodotorula glutinis</i>	32	–	–
<i>Rhodospiridium toruloides</i>	58–59	–	–
<i>Mortierella isabellina</i>	53.2	–	–
<i>Mucor circinelloides</i>	22.9	–	3.6
Microalgae			
<i>Chlorella sp.</i>	12.8–82.8	46–90	3.2–6.01
<i>Nannochloropsis sp.</i>	12.5–52	4.4–80	–
<i>Spirulina platensis</i>	10.95	–	2.04
<i>Scenedesmus abundans</i>	30.5	–	–
Biological refuse			
Sludge			
Primary sludge	~14	–	–
Secondary sludge	3–40	~80–90	20–50
Meat and bone meal	9.1	2.0	–

Tabla 35: Composición típica de los residuos agrícolas. (Alchris WooGo a, 2016)

Assumptions: Residue to product ratio

Rice straw	: 1.50	Sorghum Straw	: 1.40
Rice husk	: 0.22	Cassava Stalks	: 0.20
Sugarcane bagasse	: 0.33	Barley Straw	: 1.20
Sugarcane tops and leaves	: 0.30	Cotton Stalks	: 1.77
Maize straw	: 1.00	Coconut Shell	: 0.15
Maize cob	: 0.18	Rapeseed Shell	: 0.30
Wheat straw	: 1.3	O Palm Kernell Shell	: 0.35
Soyabean straw	: 1.10		
Groundnut straw	: 2.30		

Tabla 36: Ratios residuos/cultivo alimenticio de las principales materias primas agrícolas. (KifayatUllah, 2015)

Residue production in *000 t for developing countries.
Source: FAOSTAT crop data (2010) last accessed on 9th March 2012.

S/No	Crop residues	China	Brazil	India	Indonesia	Argentina	Thailand	Vietnam	Mexico	Myanmar	Philippines	Ukraine	Nigeria	South Africa	Ethiopia	Tanzania
1.	Rice straw	295818	16962	180930	99617	1860	47396	59982	324	49806	23657	222	4827	3	38	1656
2.	Rice husk	43387	2488	26536	14610	273	6951	8797	48	7305	3470	33	708	0	6	243
3.	Sugarcane bagasse	36780	237322	91658	8745	9570	22706	5262	16639	3206	11220		466	5285	792	906
4.	Sugarcane tops and leaves	33436.2	215747	83325	7950	8700	20642	4784	15126	2914	10200		424	4805	720	825
5.	Maize straw	177540	56060	14060	18364	22676	4454	4606	23301	1249	6376	11953	7305	12815	4400	4475
6.	Maize cob	31957	10091	2531	3306	4082	802	829	4194	225	1148	2152	1315	2307	792	806
7.	Wheat straw	149734	7847	104923		19388	1	4779	235			21906	44	1903	3900	81
8.	Soyabean straw	14390	68518	10791	999	52677	177	326	167	220	1	1848	432	623	9	4
9.	Groundnut straw	36131	529	12972	1792	1405	104	1116	186	2611	67		6063	202	129	897
10.	Sorghum straw	2421	2107	9772		5081	76		9716		0	85	6698	274	4196	1103
11.	Cassava stalks	937	4871	1612	4782	36	4401	1704		65	420		7501	1704	1612	878
12.	Barley straw	3024	329	1920		3580	24		806			10181		240	1680	6
13.	Cotton stalk	10567	1710	10080	19	407	4	7	278	119	0		283	14	39	195
14.	Coconut shell	46	406	1624	3098		195	177	147	53	2331		25			88
15.	Rapeseed shell	2789	13	1923		7			1			441	0	0	12	0
16.	Palm kernels shell	19	73		1739		100		7		8		394			
	Total Production	838975	625070	554656	165020	129741	108031	87589	75719	68007	58897	48820	36486	30176	18323	12165

S/No	Crop residues	Ghana	Bulgaria	Kenya	Sri Lanka	Czech republic	Mozambique	Zambia	Malaysia	Niger	Rwanda	Total residue production
1.	Rice straw	737	84	120	6450		270	77	3822	44	101	794799
2.	Rice husk	108	12	18	946		40	11	561	6		116556
3.	Sugarcane bagasse	48		1884	302		924	1337	9	70	21	455152
4.	Sugarcane tops and leaves	43		1713	274		840	1215	8	63	19	413774
5.	Maize straw	1871	2044	3222	161	692	1878	2795	36	9	432	382774
6.	Maize cob	337	368	580	29	125	338	503	6	2	78	68899
7.	Wheat straw		5192	664		5409	3	224		10	100	326344
8.	Soyabean straw	0	2	2	8	18	999	13		1	63	152286
9.	Groundnut straw	1219	16	44	32		161	375	10	934	32	67016
10.	Sorghum straw	454	11	230	0		553	38		1826	225	44865
11.	Cassava stalks	2701		65	56		1140	230	93	22	475	35305
12.	Barley straw	3024	1000	77		1901	0	2		0	24	27817
13.	Cotton stalk	16	1	2	0		103	51		4		23898
14.	Coconut shell	44		11	336		41		79			8702
15.	Rapeseed shell	0	163	0		313	0	0		0	0	5661
16.	Palm kernels shell	13							1502			3855
	Total production	10614	8892	8629	8594	8457	7289	6871	6118	2990	1570	2927702

- ^b Data obtained from [71].
- ^c Data obtained from [72].
- ^d Data obtained from [73].
- ^e Acid-insoluble lignin.

Tabla 37: Producción de residuos agrícolas en diferentes países. (KifayatUllah, 2015)

9.9 Anexo 9 3^aG

Various oil extraction methods and lipid yield [130,139–145].

Extraction method	Technique adopted	Conditions	Lipid yield (%)
Chemical method	n-Hexane in soxhlet	–	95–99
	Chloroform, ethanol, deionized water	8 h	49 ± 2.4
	Aqueous oil extraction	2 h	38
	Ultrasound assisted aqueous oil extraction	50 °C, pH 9, 6 h	67
Enzymatic method	1st acetone, n-hexane	48 h	–
	Subcritical ethanol extraction	Ethanol:alga 20:1 (v/w), 105 °C, 100 min	72.82
	Aqueous enzymatic oil extraction with cellulase/hemicellulose	60 °C, pH 4.5, 2 h	73
	Aqueous enzymatic oil extraction with alkaline protease	60 °C, pH 7, 2 h	86
Mechanical methods	Ultrasound assisted alkaline protease treatment	50 °C, pH 9, 6 h	64
	Engine driven	50 °C, pH 9, 6 h	74
	Screw press	–	68
Microwave method	Ram press	–	80
		–	79
		–	62.5
	B20 as co-solvent	80 °C, 1.2 kW, 2.45 GHz, 15 min hold, 30 min, cool-down	13.1 ± 0.8
		100 °C, 1.2 kW, 2.45 GHz, 15 min hold, 30 min, cool-down	16.5 ± 1.6
		120 °C, 1.2 kW, 2.45 GHz, 15 min hold, 30 min, cool-down	11.8 ± 2
	B40 as co-solvent	80 °C, 1.2 kW, 2.45 GHz, 15 min hold, 30 min, cool-down	32.2 ± 5.9
	100 °C, 1.2 kW, 2.45 GHz, 15 min hold, 30 min, cool-down	38.2 ± 7.7	
	120 °C, 1.2 kW, 2.45 GHz, 15 min hold, 30 min, cool-down	56.6 ± 7.9	
Super critical method	Chloroform + ethanol	80 °C, 1.2 kW, 2.45 GHz, 15 min hold, 30 min, cool-down	15.5 ± 0.7
		100 °C, 1.2 kW, 2.45 GHz, 15 min hold, 30 min, cool-down	45.5 ± 2.2
		120 °C, 1.2 kW, 2.45 GHz, 15 min hold, 30 min, cool-down	53.1 ± 2.6
	Super critical CO ₂	80 °C, 250 bar	14.1

Tabla 38: Métodos de extracción de aceites y sus rendimientos en algas.

Compositions of different species of algae [18,54,64,66–69].

Algal species	Compositions (%)		
	Protein	Carbohydrate	Lipid
Microalgae			
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	48	17	21
<i>Chlorella vulgaris</i>	41–58	12–17	10–22
<i>Porphyridium creuntum</i>	28–39	40–57	9–14
<i>Prymnesium parvum</i>	28–45	25–33	22–39
<i>Scenedesmus dimorphus</i>	8–18	21–52	16–40
<i>Scenedesmus obliquus</i>	50–56	10–17	12–14
Macroalgae			
<i>Eucheuma cottonii</i>	9–10	26	1
<i>Gelidium amansii</i>	20	66	0.2
<i>Laminaria japonica</i>	8	51	1
<i>Sargassum ilicifolium</i>	8–9	32–33	2
<i>Ulva lactuca</i>	17	59	3–4
<i>Undaria pinnatifida</i>	24	43	3–4

Note: Compositions expressed on a dry matter basis.

Tabla 39: Composición de diferentes tipos de algas. (Siti Azmah Jambo, 2016)

Enzymatic hydrolysis and algal fermentation under different conditions for bioethanol production.

Algal feedstock	Hydrolysis parameters	Fermenting microorganism	Fermentation parameters	Bioethanol yield (g/g)	References
Macroalgae					
<i>Gracilaria salicornia</i>	Amount of enzyme (0.5% (w/v) cellulase), 40 °C, 26 h, pH 5.0	<i>Escherichia coli</i> (K011)	30 °C, 50 h ^a	0.079	[131]
<i>Gracilaria verrucosa</i>	Enzyme activity (20 FPU/g dry substrate of cellulase, 60 CBU/g dry substrate of β -glucosidase), 50 °C, 150 rpm, 36 h, pH 5.0	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (HJU strain)	6% (v/v) <i>Saccharomyces cerevisiae</i> , 30 °C, 16 h, pH 6.0 ^a	0.430	[132]
<i>Sargassum</i> spp.	Enzyme activity (10 FPU/g substrate of cellulase, 250 CBU/g substrate of β -glucosidase), 50 °C, 100 rpm, 96 h, pH 4.8	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	5% (v/v) <i>Saccharomyces cerevisiae</i> , 40 °C, 48 h, pH 4.5 ^a	0.170	[133]
<i>Ulva fasciata</i> Delile	Amount of enzyme (2% (w/v) of cellulase), 45 °C, 150 rpm, 36 h, pH 4.8	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (MTCC No. 180)	28 °C, 120 rpm, 48 h, pH 6.8 ^a	0.450	[134]
<i>Gelidium amansii</i>	Enzyme activity (8.4 EGU/ml substrate of cellulase, 1.2 FGU/ml substrate of β -glucanase), 45 °C, 30 rpm, 60 h, pH 4.5	Acclimated <i>Pichia stipitis</i> and acclimated <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	30 °C, 30 rpm, 96 h, pH 6.4 ^a	AP: 0.500 AS: 0.440	[135]
<i>Gracilaria</i> sp.	Amount of enzyme: (1% (w/v) cellulase), 50 °C, 100 rpm, 6 h, pH 4.8	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (Wu-Y2 strain)	10% (v/v) <i>Saccharomyces cerevisiae</i> , 30 °C, 48 h, pH 4.5 ^a	0.470	[136]
<i>Eucheuma cottonii</i>	Enzyme activity (15 FPU/g substrate of cellulase, 52 CBU/g substrate of β -glucosidase), 30–60 °C, 150 rpm, 72 h, pH 7.8	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (YSC2, type #)	35 °C, 130 rpm, 6 h, pH 5.0 ^a	SHF: 0.559 SSF: 0.909	[137]
Microalgae					
<i>Chlorella vulgaris</i> FSP-E	Amount of enzyme (2% (w/v) cellulase + amylase), 45 °C, 200 rpm, pH 6.0	<i>Zymomonas mobilis</i>	30 °C ^a	SHF: 0.178 SSF: 0.214	[129]
<i>Chlorella vulgaris</i>	Enzyme activity (240 IU) mg substrate of pectinase, 50 °C, 200 rpm, 72 h, pH 4.8	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (KCTC 7906)	30 °C, 48 h ^a	0.890	[138]

Note: - AP (acclimated *Pichia stipitis*), AS (acclimated *Saccharomyces cerevisiae*).

^a Some data of the parameters were not reported.

Tabla 40: Hidrólisis enzimática y fermentación de algas bajo diferentes condiciones para la producción de bioetanol. (Siti Azmah Jambo, 2016)

Comparison of different technologies for biodiesel production [159].

Variable	Base	Enzyme	Supercritical	Monolithic	Resin	Acid
Temp. [°C]	60–70	30–50	200–350	50–180	60–180	50–80
Products from FFA	Soaps & esters	Esters	Esters	Esters	Esters	Water & esters
Effect of water ^a	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Yield to ester	Normal	High	High	Normal	Good	Normal
Purification of glycerol	Difficult	Simple	Simple	Simple	Simple	Difficult
Reaction time ^b	1–2 h	8–70 h	4–10 min	6 h	Variable	4–70 h
Ester purification	Difficult	Simple	Simple	Simple	Simple	Difficult
Cost	Cheapest	Expensive	Expensive	Medium	Medium	Cheaper
Amount of equipment	High	Low	Low	Low	Low	High

^a In this case the down arrow means that water is a draw back while the line means that is not effected and the system will be able to treat a raw material with some amounts of water. Base – down arrow – saponifies the fatty acid. Enzyme – down arrow – water in small quantity activates enzyme, but large quantity water deactivates the catalyst. Resin – down arrow as well as a line – water has different effects over different solid catalysts. Monolithics – line – leaching is not caused by water but for a non-stability of the catalyst.

^b The reaction time set in this table is what it is most likely, however, it is important to point out that other times for the same technology could be found in the open literature.

Tabla 41: Comparación de los diferentes métodos de producción de biodiesel. (B. Bharathiraja a, 2015)

Feedstock	Biocrude ^a	Solids ^a	Aqueous ^a	Gas ^a
Freshwater algae				
<i>Chlorella vulgaris</i>	40	2	54	4
<i>Cladophora vagabunda</i>	19.7	18.7	61.7 ^b	
<i>Desmodesmus</i> sp.	46.5	9.1	17.8	22.3
<i>Nannochloropsis gaditana</i>	34.4	24.7	36.2	6.7
<i>Oedogonium</i> sp.	26.2	10.2	63.6 ^b	
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	40.8	17.8	22.9	12.5
<i>Scenedesmus obliquus</i>	17.6	41.6	27.1	6.1
<i>Spirulina</i> sp.	34	2	14	50
Marine algae				
<i>Chaetomorpha linum</i>	9.7	8.4	82.0 ^b	
<i>Chlorella vulgaris</i>	33	27	29.9	10.8
<i>Cladophora coelothrix</i>	13.5	10.4	76.1 ^b	
<i>Derbesia tenuissima</i>	19.7	8.1	72.2 ^b	
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	44.8	11.9	38.3	8.7
<i>Gelidium amansii</i>	11.98	40.23	–	26.55
<i>Laminaria saccharina</i>	79 ^f	7 ^f	5 ^f	3 ^f
<i>Nannochloropsis oculata</i>	38	2	58	2
<i>Porphyridium cruentum</i>	22	4	74	2
<i>Porphyridium purpureum</i>	24.7	27.6	34	10.9
<i>Scenedesmus almeriensis</i>	35.7	36.6	17.5	9.1
<i>Tetraselmis</i> sp.	65	13	14	8
<i>Tetraselmis suecica</i>	20.4	21.1	28	12.6
<i>Ulva fasciata</i>	11	24	–	9
<i>Ulva ohnoi</i>	18.7	12.1	69.2 ^b	

^a wt.%, dry basis.
^b Total yields of aqueous and gaseous products.
^f wt.%, ash-free dry weight.

Tabla 42: Rendimientos para productos específicos obtenidos a partir de algas. (Selvakumar Thiruvankadam, 2015)

Acid hydrolysis and algal fermentation under different conditions for bioethanol production.

Algal feedstock	Hydrolysis parameters	Fermenting microorganism	Fermentation parameters	Bioethanol yield (g/g)	References
Macroalgae					
<i>Euclima cottonii</i>	5% (w/v) H ₂ SO ₄ , 100 °C, 30–120 min, pH 5.0	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	10% (v/v) <i>Saccharomyces cerevisiae</i> , 28–30 °C, 36–168 h, ^a	0.046	[124]
<i>Kappaphycus alvarezii</i>	5% (w/v) H ₂ SO ₄ , 100 °C, 60 min, pH 5.5	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (NCIM 3523)	5% (v/v) <i>Saccharomyces cerevisiae</i> , 30 °C, 150 rpm, 48 h, pH 6.4–6.8	0.390	[125]
<i>Gelidium amansii</i>	2% (w/v) H ₂ SO ₄ , 150 °C, 240 min, ^a	<i>Brettanomyces custersii</i> (KCCM 11,490)	8% (v/v) <i>Brettanomyces custersii</i> , 30 °C, 39 h, 150 rpm, pH 4.8–5.5	0.380	[65]
<i>Undaria pinnatifida</i>	10–20% (w/v) H ₂ SO ₄ , 121 °C, 15–60 min, ^a	<i>Pichia angophorae</i> (KCTC 17,574)	10% (v/v) <i>Pichia angophorae</i> , 30 ± 2 °C, 72 h, 220 rpm, pH 7.0	0.330	[126]
<i>Euclima cottonii</i>	3% (w/v) H ₂ SO ₄ , 121 °C, 30 min, pH 5.0	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Room temperature, 144 h, ^a	0.025	[127]
Microalgae					
<i>Chlorococcum humicola</i>	3% (w/v) H ₂ SO ₄ , 160 °C, 15 min, pH 7.0	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	3% (v/v) <i>Saccharomyces cerevisiae</i> , 30 °C, 50 h, 200 rpm, pH 4.8	0.520	[128]
<i>Chlorella vulgaris</i> FSP-E	1.0% (w/v) H ₂ SO ₄ , 121 °C, 20 min, pH 6	<i>Zymomonas mobilis</i>	30 °C in a desktop fermentor	SHF: 0.233	[129]
<i>Scenedesmus obliquus</i> CNW-N	0.5–5% (w/v) H ₂ SO ₄ , 121 °C, 20 min, pH 6.0	<i>Zymomonas mobilis</i>	30 °C, 4 h, pH 6.0, ^a	0.213	[130]

^a Some data of the parameters were not reported.

Tabla 43: Hidrólisis ácida y fermentación de algas bajo diferentes condiciones para la producción de bioetanol. (Siti Azmah Jambo, 2016)

9.10 Anexo 10: Tablas para los cálculos de la conclusión

Table 1

Current agricultural residue production, sustainable field retention, consumption in heat, power, biogas, and other uses, and final sustainable availability for biofuel production. All values in million tonnes per year (dry basis).

Country	Agricultural residue production (total above ground biomass)	Recommend-ed retention for soil quality	Heat, power and biogas	Other uses	Sustainable availability
Austria	5.4	3.3	0.3	0.4	1.5
Belgium	3.4	1.5	0.2	0.6	1.1
Bulgaria	10.5	8.1	0.0	0.2	2.2
Croatia	3.5	2.2	0.0	0.1	1.2
Cyprus	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
Czech Republic	8.7	6.2	0.2	0.2	2.2
Denmark	8.4	4.9	2.2	2.4	0.0
Estonia	1.1	0.8	0.3	0.0	0.0
Finland	3.6	2.3	0.0	0.2	1.2
France	69.8	44.5	0.4	3.6	21.4
Germany	47.6	23.7	0.0	2.6	21.3
Greece	4.8	3.1	0.3	0.5	0.9
Hungary	15.0	9.6	0.4	0.3	4.7
Ireland	1.7	0.8	0.0	1.1	0.0
Italy	19.4	11.9	0.2	1.7	5.6
Latvia	2.0	1.5	0.0	0.1	0.4
Lithuania	4.4	3.3	0.0	0.2	0.9
Luxembourg	0.2	0.1	0.0	0.1	0.0
Malta	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Netherlands	2.6	1.0	0.3	1.7	0.0
Poland	28.1	18.5	2.7	2.0	4.9
Portugal	1.2	0.7	0.4	0.3	0.0
Romania	21.7	15.4	0.0	1.2	5.1
Slovakia	4.1	2.9	0.0	0.1	1.0
Slovenia	0.5	0.3	0.0	0.1	0.1
Spain	23.1	16.7	1.0	2.4	3.0
Sweden	4.9	2.7	1.3	0.3	0.7
United Kingdom	20.3	10.3	1.3	6.0	2.8
EU total	315.9	196.1	9.8	26.4	84.6

Tabla 44: Producción de residuo agrícola, retención en campos, consumo en calor, energía , biogás y otros y residuo viable para su uso como materia lignocelulósica en procesos de obtención de biocombustibles líquidos. (States, s.f.)

Table 2

Current forestry residue production, sustainable field retention, consumption in heat and power, and final sustainable availability for biofuel production. All values in million tonnes per year (dry basis).

Country	Forestry residue production	Retained for soil quality	Heat and power	Sustainable availability
Austria	1.71	1.31	0.40	0.00
Belgium	0.62	0.48	0.13	0.01
Bulgaria	0.92	0.71	0.11	0.10
Croatia	1.06	0.85	0.07	0.13
Cyprus	0.00	0.00	0.00	0.00
Czech Republic	1.52	1.16	0.18	0.18
Denmark	0.28	0.17	0.11	0.00
Estonia	0.99	0.59	0.08	0.32
Finland	11.43	6.29	1.20	3.94
France	8.62	6.88	0.90	0.84
Germany	5.85	4.27	1.14	0.44
Greece	0.24	0.16	0.08	0.00
Hungary	1.16	0.85	0.11	0.20
Ireland	0.20	0.13	0.02	0.05
Italy	1.37	0.95	0.42	0.00
Latvia	1.80	1.26	0.20	0.35
Lithuania	1.03	0.74	0.10	0.19
Luxembourg	0.04	0.03	0.00	0.00
Malta	0.00	0.00	0.00	0.00
Netherlands	0.13	0.04	0.09	0.00
Poland	4.21	2.14	2.07	0.00
Portugal	1.87	1.61	0.11	0.15
Romania	2.74	2.11	0.40	0.23
Slovakia	1.14	0.89	0.04	0.21
Slovenia	0.46	0.40	0.06	0.00
Spain	2.53	2.04	0.35	0.15
Sweden	14.77	9.38	3.85	1.54
United Kingdom	0.90	0.62	0.08	0.20
EU total	67.59	46.06	12.30	9.23

Tabla 45: Producción de residuo forestal, retención en campos, consumo en calor, energía y otros y residuo viable para su uso como materia lignocelulósica en procesos de obtención de biocombustibles líquidos. (States, s.f.)

ANEXO III

Contenido energético de los combustibles de transporte

Combustible	Contenido energético por peso (valor calorífico inferior, MJ/kg)	Contenido energético por volumen (valor calorífico inferior, MJ/l)
Bioetanol (etanol producido a partir de la biomasa)	27	21
Bio-ETBE (etil-terc-butil-éter producido a partir del bioetanol)	36 (del cual 37 % a partir de fuentes renovables)	27 (del cual 37 % a partir de fuentes renovables)
Biometanol (metanol producido a partir de la biomasa, utilizado como biocarburante)	20	16
Bio-MTBE (metil-terc-butil-éter producido a partir del bioetanol)	35 (del cual 22 % a partir de fuentes renovables)	26 (del cual 22 % a partir de fuentes renovables)
Bio-DME (dimetil-éter producido a partir de la biomasa, utilizado como biocarburante)	28	19
Bio-TAEE (terc-amil-etil-éter, producido a partir del bioetanol)	38 (del cual 29 % a partir de fuentes renovables)	29 (del cual 29 % a partir de fuentes renovables)
Biobutanol (butanol producido a partir de la biomasa, utilizado como biocarburante)	33	27
Biodiésel (éster metílico producido a partir de un aceite vegetal o animal de calidad similar al gasóleo, utilizado como biocarburante)	37	33
Gasóleo de Fischer-Tropsch (hidrocarburo sintético o mezcla de hidrocarburos sintéticos producidos a partir de la biomasa)	44	34
Aceite vegetal tratado con hidrógeno (aceite vegetal tratado termoquímicamente con hidrógeno)	44	34
Aceite vegetal puro (aceite obtenido a partir de plantas oleaginosas mediante presión, extracción o procedimientos comparables, crudo o refinado, pero sin modificación química, cuando su uso sea compatible con el tipo de motor y las exigencias correspondientes en materia de emisiones)	37	34
Biogás (combustible gaseoso producido a partir de la biomasa y/o a partir de la fracción biodegradable de los residuos y que puede ser purificado hasta alcanzar una calidad similar a la del gas natural, para uso como biocarburante, o gas de madera)	50	—
Gasolina	43	32
Diésel	43	36

Tabla 46: Contenido energético de distintos biocombustibles y combustibles fósiles. (Europeo, DIRECTIVA 2009/28/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO, 2009)

Species	Production Mode	Annual production (in dry wt)	Product	Area of application	Price (€/kg)
<i>Spirulina</i>	OP, PBRs	P 3000 tonnes	SCP, phycobiliproteins, γ -linolenic acid	Health care, cosmetics	11-35
<i>Chlorella</i>	OP, PBRs	P, H 2000 tonnes	Protein isolates, feed for aquatic organisms	Aquaculture, health care	36-50
<i>Dunaliella salina</i>	OP, PBRs	P, H 1200 tonnes	B-carotene	Health care and cosmetics	215-2150
<i>Aphanizomenon flos-aquae</i>	OP, PBRs	P 500 tonnes	Nutritional additive	Human nutrition	-
<i>Haematococcus pluvialis</i>	OP, PBRs	P, H 300 tonnes	Carotene, astaxanthin	Health care	501-7150
<i>Cryptheconidium cohnii</i>	PBRs	H 240 tonnes	Dihydroxy acetone oil	Health care and nutrition	43
<i>Schizochytrium</i>	PBRs	H 10 tonnes	Dihydroxy acetone oil	Health care and nutrition	43
<i>Porphyridium</i>	PBRs	P, H -	Arachidonic acid	Human nutrition	-

Tabla 47: Coste de producción de biomasa de algas en función de su tipo de cultivo. (B. Bharathiraja a, 2015)

10 Bibliografía

- Alchris WooGo a, b. S.-N. (2016). *Developments in in-situ (trans) esterification for biodiesel production A critical review.*
- Andrés Felipe Rojas González, E. G. (2009). *Variables de operación en el proceso de transesterificación de aceites vegetales: una revisión - catálisis química.*
- APPA. (11 de 2008).
http://www.appa.es/descargas/Informe_Capacidad_produccion_consumo_biocarburantes.pdf. Recuperado el 20 de 11 de 2016
- avanzados, C. B. (7 de 2014).
https://www.cnmc.es/Portals/0/Ficheros/Energia/Informes/140701_presentacion%20bios%20avanzados_def.pdf. Recuperado el 20 de 11 de 2016
- B. Bharathiraja a, n. M. (2015). *Aquatic biomass (algae) as a future feedstock for bio-refineries: A review on cultivation, processing and products.*
- Biocarburantes, Ó. G. (24 de 4 de 2015).
http://www.appa.es/descargas/PONENCIAS_BIOCARBURANTES_20150422.p.
 Recuperado el 20 de 11 de 2016
- Biorrefinería. (23 de 2 de 2014).
https://biorrefineria.blogspot.com.es/2014_02_01_archive.html. Recuperado el 17 de 11 de 2016
- CEPAL. (s.f.).
- CNMC. (6 de 2014).
https://www.cnmc.es/Portals/0/Ficheros/Energia/Informes/140701_presentacion%20bios%20avanzados_def.pdf. Recuperado el 17 de 11 de 2016

- CNMC. (2016). <https://www.cnmc.es/es-es/energ%C3%ADa/hidrocarburosI%C3%ADquidos/estad%C3%ADsticasdelmercado.aspx?p=p3&ti=Productos%20petroliferos>. Recuperado el 19 de 11 de 2016
- CORES. (1014). <http://www.cores.es/sites/default/files/archivos/estadisticas/est-petroliferos-consumo-2014.pdf>. Recuperado el 20 de 11 de 2016
- CORES. (2016). <http://www.cores.es/es/estadisticas>. Recuperado el 20 de 11 de 2016
- ECOFYS. (s.f.).
- España, G. (2015). *1085/2015, Real Decreto*.
- España, G. d. (2013). *RD Ley 4/2013 de 22 de febrero, y la Orden IET/2736/2012*.
- Europeo, P. (2003). *irectiva 2003/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 8 de mayo de 2003, relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte .*
- Europeo, P. (2009). *DIRECTIVA 2009/28/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO*.
- FAO. (s.f.).
- <http://portalweb.sgm.gob.mx/economia/es/energeticos/precios-historicos.html>. (s.f.). Recuperado el 20 de 11 de 2016
- http://www.appa.es/descargas/PONENCIAS_BIOCARBURANTES_20150422.pdf. (s.f.).
- http://www.appa.es/descargas/PONENCIAS_BIOCARBURANTES_20150422.pdf. (s.f.). Recuperado el 20 de 11 de 2016
- <http://www.contralinea.com.mx/archivo-revista/index.php/2016/03/16/la-profunda-crisis-del-petroleo-en-mexico/>. (16 de 4 de 2016). Recuperado el 16 de 11 de 2016
- <http://www.miliarium.com/Bibliografia/Monografias/Biocombustibles/Bioetanol.asp>. (s.f.). Recuperado el 17 de 11 de 2016
- https://es.wikipedia.org/wiki/Proceso_Fischer-Tropsch. (s.f.).
- ILUC. (2015). *Meeting of the Council of the European Union*.
- Infinita, R. (2015). *Informe biodiesel UE_abril2015_AC_65*.
- IRENA. (s.f.).
- KifayatUllah, V. S. (2015). *Assessing the lignocellulosic biomass resources potential in developing countries: Acritical review*.
- Laberre, J. (s.f.).
- Lingfeng Cheng, M. M. (2016). *Long term planning and hedging for a lignocellulosic biorefinery*.
- Mexicano, S. G. (s.f.). <http://portalweb.sgm.gob.mx/economia/es/energeticos/precios-historicos.html>. Recuperado el 16 de 11 de 2016
- Ministerio de Industria, E. y. (s.f.).
- Physiol, C. J. (2016). *A rapid method of total lipid extraction and purification*.
- Prieto, P. A. (13 de 7 de 2013). <https://lacrisisenergetica.wordpress.com/2013/07/13/previsiones-resumidas-de->

la-produccion-mundial-de-petroleo-y-gas-entre-1900-y-2100/. Recuperado el 15 de 11 de 2016

Sandrine Alfenorea, C. M.-J. (2016). *Current status and future prospects of conversion of lignocellulosic resources to biofuels using yeasts and bacteria.*

Selvakumar Thiruvankadam, S. I. (2015). *Process application of Subcritical Water Extraction (SWE) for algal.*

Siti Azmah Jambo, R. A. (2016). *A review on third generation bioethanol feedstock.* States, W. a. (s.f.).

UFOP. (2016). *2016_UFOP_Biodiesel: Report on the current situation and prospects extract from the UFOP annual report.*

Wikipedia. (s.f.). <https://es.wikipedia.org/wiki/Biodi%C3%A9sel>. Recuperado el 20 de 11 de 2016

Wikipedia. (s.f.). [https://es.wikipedia.org/wiki/Etanol_\(combustible\)#Bioetanol](https://es.wikipedia.org/wiki/Etanol_(combustible)#Bioetanol). Recuperado el 20 de 11 de 2016

Wojciech M. Budzianowski, K. P. (2016). *Total Chain Integration of sustainable biorefinery systems.*