

**BIODIÉSEL: ALTERNATIVA VERDE A LA ELABORACIÓN CONVENCIONAL**

**Realizado por:** José Manuel Bellido Gutiérrez, Germán López Toledo y José María Rosales Sánchez.

**Introducción**

El diésel, hidrocarburo compuesto mayoritariamente por parafinas, es uno de los combustibles más empleados hoy día en vehículos de automoción. Para que sirva como referencia, según la agencia de datos de Europa Press, EpData, el consumo de gasóleos en España, sólo durante el mes de agosto de 2019, fue de 1.991 kilotoneladas.

La principal fuente de diésel a nivel mundial es el petróleo, que llega como crudo a las refinerías desde diversos yacimientos. El mero hecho de extraer el petróleo y transportarlo ya supone un riesgo para la integridad del medioambiente, tal y como demostraron accidentes tan conocidos como el hundimiento del Prestige en Galicia (11.000 toneladas de vertidos (Máiquez, 2010)) o el de la plataforma Deepwater Horizon en el Golfo de México (más de 750.000 toneladas de crudo (Fundación Aquae, 2020)).

Respecto al proceso de refinado para obtener gasóleo, entre otros productos de la destilación, se genera una cantidad considerable de residuos (López, 2012):

- Emisiones gaseosas: dióxido de carbono y gases tóxicos como el óxido de azufre y el de nitrógeno.
- Efluentes líquidos
- Residuos sólidos

Pero la contaminación no concluye al finalizar el refinado, sino que posteriormente se produce la consecuente emisión de dióxido de carbono por el transporte del producto y el consumo del mismo.

**Descripción de la propuesta**

En el presente informe, con la intención de establecer un proceso verde en relación a la producción de biodiésel, se plantea la posibilidad de emplear biomasa algal en lugar de petróleo para la obtención del combustible.

En la práctica totalidad de estudios previos, se decide trabajar con microalgas como materia prima dado su elevado contenido en ácidos grasos (por ejemplo, las *Diacromea vlkianum* e *Isochrysis galbana* presentan entre un 18 y un 24% de grasas en su composición (Batista et al., 2013)). Por otro lado, las macroalgas han sido usualmente utilizadas para la producción de bioetanol, debido a que su proporción de ácidos grasos no suele ser muy alta.

Sin embargo, en esta propuesta se considerará el empleo tanto de micro como de macroalgas. Si bien es cierto que se obtendrá una pequeña cantidad de lípidos con origen

en las macroalgas, el objetivo de esta empresa será proporcionar un servicio a la sociedad y lograr un proceso integrado, es decir:

Actualmente, el diseño de una plataforma que produjera biodiésel a escala industrial a partir de algas resulta tarea imposible desde el punto de vista de la rentabilidad económica, es por ello que el presente documento ha de ir orientado a ser desarrollado por el Estado, dentro del Plan Nacional Integrado de Energía y Clima 2021-2030 aprobado por el Consejo de Ministros el 22 de febrero de 2020. Aunque nuestro grupo de trabajo se centrará en el proceso productivo a partir del aceite extraído de algas, sería interesante usar un mayor número de materias primas, como el aceite usado, para combatir uno de los principales problemas del proceso: disponer de una fuente estable de materia prima (Gil, 2015).

Dado que se plantea la construcción de una planta de tercera generación en cuanto a grado de integración, en otras palabras, de integración completa, se producen múltiples líneas de productos a partir de biomasa de origen variado. Por tanto, además del biodiésel y glicerol en que se centra el informe, podría obtenerse bioetanol mediante fermentación de las macroalgas (previa extracción de aceite), biogás a partir de la digestión anaerobia de residuo algal (posible fuente energética para autoconsumo) o proteínas para su comercialización.

Las fuentes de obtención de biomasa serán:

- Cultivo de microalgas: podría suministrárseles agua residual procedente de la depuradora local e incluso proporcionarles CO<sub>2</sub> de industrias de la zona.
- Macroalgas presentes en aguas cloacales
- Macroalgas que se acumulan puntualmente en playas de zonas costeras
- Aceite usado: con origen en los puntos limpios de recolección de aceite doméstico.

Ya que se pretende que la empresa tenga carácter público, sería factible la obtención de los permisos pertinentes de los ayuntamientos para la recogida del aceite usado, de algas y la utilización de agua residual de la depuradora.

La recogida de algas resultaría en un beneficio para la comunidad, ya que se estarían gestionando grandes cantidades de algas invasoras o autóctonas en exceso.

Pasando a describir someramente el proceso productivo, se resalta lo siguiente:

- La extracción del aceite se llevará a cabo con fluidos supercríticos, empleando para ello CO<sub>2</sub> (también podría ser proporcionado por industrias de la zona) y etanol como cosolvente. Dicho etanol podría ser el bioetanol producido por la propia planta.
- Durante la transformación de aceite en biodiésel mediante transesterificación, se requiere la presencia de alcohol y un catalizador:
  - Alcohol: aunque suele utilizarse el metanol, en este trabajo se propone la reutilización del bioetanol usado como cosolvente en la etapa anterior, siendo el etanol, además, menos tóxico.

- Catalizador: se empleará hidróxido de sodio, catalizador homogéneo de carácter básico de elevada actividad catalítica y requiere condiciones moderadas de reacción.

Como último aspecto a tratar, para evitar la excesiva emisión de CO<sub>2</sub> por el transporte del producto, lo ideal sería situar varias plantas de producción de biodiésel como la que se describe en este documento por toda la geografía española. De esta forma, también se generarían gran cantidad de puestos de trabajo a lo largo y ancho del país.

A modo de síntesis de las ventajas y desventajas que presenta el proceso, se adjunta la siguiente información (**Tabla 1**):

**Tabla 1;** *Ventajas y desventajas del proceso productivo del biodiésel.*

Ventajas	Desventajas
- Gran paso para la transición ecológica	- Apenas existen plantas completamente integradas en la actualidad
- Reduce emisiones respecto a proceso original	- Alto coste
- Disminuye dependencia del petróleo	- Obtención de biodiésel a partir de microalgas sólo sería rentable al aprovechar todos los subproductos
- Aprovechamiento de residuos	- Dificultad para tener una fuente estable de materia prima
- Reutilización de recursos	- No se elimina totalmente la contaminación
- Autoabastecimiento energético	
- Genera gran cantidad de productos	
- El consumo del biodiésel supondría emisiones neutras	

### Descripción del proceso productivo

Como se ha dicho anteriormente, el documento se centrará en la obtención de biodiésel a partir de micro y macroalgas, pero al final del apartado se incluirá una aclaración sobre el pretratamiento necesario para utilizar aceite usado.

#### 1. Acondicionamiento de la biomasa

Una vez que se haya recolectado la biomasa a través de los distintos medios mencionados en el apartado anterior, las algas son lavadas con agua e hipoclorito al 10% en un tanque agitado continuo. De esta forma se eliminan los contaminantes presentes.

Posteriormente, se dejarían secar sobre papel absorbente a temperatura ambiente en una sala a oscuras para que la radiación lumínica no afecte a su composición.

Para poder emplear las macroalgas junto a las microalgas, habrá que triturarlas en una máquina de molienda para que se produzca una disgregación celular.

## **2. Extracción de lípidos**

Habiendo realizado los pasos previos, se procede a la extracción de lípidos mediante fluidos supercríticos. El fluido escogido será CO<sub>2</sub> (barato, fácil obtención y punto crítico bajo), y se utilizará bioetanol como cosolvente (producido por fermentación de biomasa algal). Se ha demostrado que el empleo de etanol como cosolvente y CO<sub>2</sub> supercrítico mejora los rendimientos de extracción de lípidos hasta en un 45% (Nobre et al., 2017). Esto se debe a que los cosolventes permiten una extracción más selectiva al mejorar la capacidad de solvatación del fluido (Mohamed, 1997).

El proceso consta de cuatro etapas:

- Presurización: se dota al disolvente, mediante una bomba de alta presión, de una presión superior a la de su punto crítico (188 bar es considerado el óptimo (Barriga-Sánchez et al., 2018))
- Ajuste de temperatura: un intercambiador de calor de flujos cruzados (se usan comúnmente cuando los dos fluidos no se encuentran en el mismo estado de la materia) lleva al CO<sub>2</sub> a una temperatura superior a la de su punto crítico (33,5 °C es considerado el óptimo (Barriga-Sánchez et al., 2018)).
- Extracción: el fluido se pone en contacto con el soluto, arrastrando los lípidos. El proceso se lleva a cabo en un recipiente extractor a alta presión. Deberá haber un control de la presión y temperatura para evitar condiciones en que disminuya el rendimiento de la extracción o se ponga en peligro la integridad del equipo (situación improbable, ya que el equipo escogido tendrá que resistir altas presiones).
- Separación: se separan los lípidos del disolvente. El reactor en que se produzca la separación no debe tener ninguna característica específica, dado que el CO<sub>2</sub> pasa a estado gaseoso en condiciones ambientales, por lo que se evaporaría. En cuanto al bioetanol, no interesa separarlo porque se utilizará en la etapa siguiente.

Algunas de las ventajas que hacen de la extracción con fluidos supercríticos una buena opción son: no generar contaminación en el proceso, no ser tóxicos ni inflamables en las cantidades empleadas, haber gran disponibilidad, ser baratos y fáciles de separar del producto. Las desventajas serán un elevado coste de operación y que los cosolventes pueden alterar la polaridad del dióxido de carbono (Esquivel y Vargas, 2007).

Con el fin de asegurar cantidades suficientes de materia prima, se ha considerado conveniente la recogida, el tratamiento y el empleo de aceite usado para la producción de biodiésel, pues se ha visto que es posible la obtención del biocombustible a partir de la combinación de aceites vegetales de distintos orígenes (Gupta et al., 2016), así como de la mezcla de aceite vegetal y aceite residual, resultante de actividades culinarias (Issariyakul et al., 2008). Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, será

necesario que el aceite reciclado se someta a un tratamiento para que posea la menor cantidad de agua posible, evitando reacciones de hidrólisis, y alcanzando así la calidad de un aceite limpio (Gil, 2015):

- Reposo: se deja almacenado un par de días para que los residuos de mayor tamaño se almacenen en el fondo y el agua se separa por la diferencia de densidades.
- Filtrado: para eliminar las partículas de menor tamaño en suspensión se emplea una malla fina de metal, mejorando así la calidad del biodiésel.
- Calentamiento: se eleva la temperatura del aceite hasta los 80-90 °C, produciendo la deshidratación del aceite mediante evaporación del agua disuelta. Para ello, se utilizará una resistencia al fondo del bidón.
- Enfriamiento: cuando alcance los 50-55 °C se lleva al reactor donde se dará la transesterificación. No se deja enfriar hasta temperatura ambiente para aprovechar la energía y que el aceite no reabsorba parte de agua por la humedad atmosférica.

Los residuos se tratarán como corresponda según su naturaleza.

### **3. Transesterificación.**

La transesterificación es una reacción reversible, o de equilibrio limitado, de forma que esta dará lugar a productos o reactivos, dependiendo de la concentración de las especies presentes en el medio de reacción. Para obtener grandes rendimientos es importante propiciar la generación de nuestros productos de interés, en el caso que se nos presenta, los ésteres, que constituyen el biocombustible, y el glicerol, que se aprovecha como subproducto dado su valor comercial (Shinde et al., 2009; Silva et al., 2014).

Por lo tanto, este es el paso clave en la producción de biodiésel, y es por ello, que multitud de estudios se están llevando a cabo para tratar de optimizar esta parte del proceso. Esta reacción tiene lugar entre los triglicéridos de la materia prima oleosa y el alcohol de cadena corta suministrado, que en nuestro caso será etanol. Actualmente, la reacción suele llevarse a cabo bajo condiciones de trabajo “cómodas” gracias al empleo de catalizadores homogéneos básicos (Ngamcharussrivichai et al., 2010), como el NaOH, el cual vamos a emplear nosotros. Sin embargo, debido la búsqueda de la minimización del impacto ambiental, y los elementos negativos para el proceso, que acompañan al empleo de los catalizadores homogéneos, como puede ser la generación de compuestos jabonosos debidos a la saponificación, o la necesidad de emplear grandes cantidades de agua para eliminar restos del catalizador arrastrados por el producto, se han realizado multitud de estudio que buscan emplear catalizadores heterogéneos, pues se prestan a una sencilla separación, por decantación por ejemplo, y permiten su reutilización, siendo además su impacto ambiental bastante inferior al de los compuestos empleados como catalizadores homogéneos (Kouzu & Hidaka, 2012).

No son pocos los estudios que se han realizado con el fin de desarrollar un proceso de producción de biodiésel empleando como catalizador un compuesto sólido. Cabe destacar la altísima variedad de opciones, pero de entre ellas nos llamó la atención el uso del óxido de calcio (CaO), debido, en primer lugar, por la alta capacidad catalítica

demostrada, y en segundo lugar por la enorme cantidad de vías de obtención, alternativas a la adquisición comercial, y que podrían proporcionar al proyecto una naturaleza aún más responsable con el medio ambiente. Destacan el empleo de residuos urbanos, y procedentes de la industria alimenticia, como son las cáscaras de huevo, de distintas especies y con tratamientos de calcinación que podían variar en un rango de temperatura de 800°C a 900°C, ofrecían rendimientos superiores al 90% de transformación de triglicéridos a los ésteres que conforman nuestro biocombustible, y con posibilidad de reutilizarlo entre cinco y ocho veces, sin llegar a reducirse el rendimiento por debajo del 80%, según el método empleado (Chen et al., 2014; Yin et al., 2016). Dentro del mismo ámbito, como deshecho de la industria avícola, el estiércol de pollo ha demostrado capacidades como catalizador parecidas a las cáscaras de huevo, así como métodos de obtención de CaO también basados en la calcinación, de hecho con un procesado muy similar (Maneerung et al., 2016). Para terminar con las posibilidades que ofrecen los residuos de ámbito alimentación, se empleó la concha del bivalvo *Tapes belcheri s.* como fuente de obtención de CaO, bajo condiciones similares a las anteriormente expuestas, así como una eficiencia semejante (Syazwani et al., 2017), que podría aplicarse a desechos de las mismas características. Actuaciones similares se llevaron a cabo, para la obtención de CaO a partir de residuos de procesos de gasificación para la obtención de gas y energía (Maneerung et al., 2015), y de cal hidratada (Roschat et al., 2016). En vista de que los tratamientos para todos los desechos empleados en la obtención de CaO seguían protocolos muy similares, la idea original consistía en unificar su tratamiento bajo un mismo procedimiento;

- Pretratamiento de lavado y secado.
- Molienda de todos los materiales recuperados.
- Calcinación a 850°C, temperatura media de todos los procesos descritos.
- Activación, e introducción en los reactores.

Para obtener los residuos necesarios se necesitarían convenios con plantas de tratamiento de residuos o con industrias alimentarias de la zona.

Para la recogida de los desechos serían necesarios convenios con las empresas cercanas que generasen dichos residuos, así como con plantas de tratamiento de residuos. Además, con ayuda administrativa de los gobiernos locales, podría alcanzarse un sistema organizado de aprovechamiento de estos materiales de desecho, cuyo fin son tratamientos en vertederos o similares.

Con respecto a la viabilidad del proyecto, se han llegado a plantear una gran variedad de modelos para el desarrollo de procesos de elaboración de biodiésel empleando CaO, la mayoría en reactores de tipo batch o de lecho fijo, que pueden resultar menos competitivos que sistemas en continuo, y aun así se pueden ver estudios de viabilidad económica bastante prometedores como el realizado por Silva, C. y su equipo, en el que además, también emplean biomasa algal para la obtención del aceite empleado en el proceso, llegando a estimar un precio final de venta del combustible de 4,34 \$/gal (Silva et al., 2014) que convertido a las unidades nacionales son 1,06 €/l\*, precio más que



competitivo en España en la época de la elaboración del estudio, pues el diésel derivado del petróleo alcanzó un valor de 1,312 €/l (CNMC, 2015).

(\*Conversión realizada con la herramienta “conversor de unidades” de Google el día 11 de mayo de 2020.)

Sin embargo, todos ellos son planteados desde datos de laboratorio. El escalado al nivel industrial presenta dificultades derivadas de las velocidades de reacción, así como de la pérdida de capacidad catalítica debida al contacto con el agua, CO<sub>2</sub>, o los ácidos grasos libres, siendo necesaria la reactivación de estos catalizadores sólidos por medios que supondrían un mayor gasto y trabajo (Endalew et al., 2011), por último, la falta de miscibilidad que presentan un alcohol y un aceite entre ellos, solo podría compensarse mediante procesos con agitación o bombeo, que asegurasen una competente transferencia de materia para hacer factible la reacción de transesterificación, pero como alega Kouzu (2018), la mayoría de diseños que aplican catalizadores sólidos están desarrollados sobre modelos de lecho fijo, siendo su alternativa de modelo continuo en tanque agitado bastante competente, presentando rendimientos superiores al 90%, Kouzu incluso plantea la posibilidad de establecer hasta tres reactores en serie, para asegurar rendimientos altos y el aprovechamiento de las capacidades catalíticas del CaO. Sin embargo, las pruebas que ha realizado han sido a nivel de laboratorio, por lo que, antes de su aplicación industrial, se hace pertinente el estudio de su correcto funcionamiento a escalas superiores.

Con el fin de proponer una alternativa novedosa, y que otorgase una mayor rentabilidad al proceso, decidimos abandonar el clásico reactor batch, que, aunque hay dado buenos resultados, se trata de una tecnología que requiere de algunos procesos ajenos a la unidad para proporcionar rendimientos competitivos, como multitud de lavados para eliminar reactantes del producto, con su consecuente consumo de agua, así como unas instalaciones de importantes dimensiones para poder albergar todos estos instrumentos. También hay que considerar que estas etapas de purificación, o lavado, pueden acabar dando lugar a pérdidas del producto por emulsificación, fenómeno que además provoca obturaciones en el equipo (Kouzu et al., 2018; Souza et al., 2014).

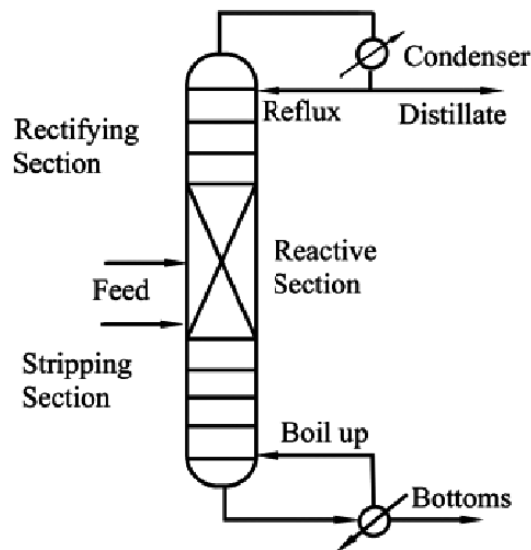
Dado que la transesterificación es una reacción reversible, para obtener grandes rendimientos es importante propiciar la generación de nuestros productos. Para ello debemos retirarlos de la reacción y suministrar, nuevo reactivo de manera que el equilibrio de reacción se desplace siempre hacia el biodiésel y el glicerol. La destilación reactiva es una técnica que ha demostrado una altísima eficiencia en reacciones de equilibrio limitado (Wang et al., 2008), gracias a que permite retirar los productos, mientras de manera simultánea se está produciendo la reacción, además de permitir recircular aquellos reactivos no consumidos. Esta técnica funciona como una torre de destilación clásica, en la que se establecen múltiples niveles, o platos, en los cuales tienen lugar distintos equilibrios, lo cual se produce al generarse un gradiente de temperatura en la torre, que propicia diferentes fracciones molares de cada especie en cada uno de los platos. Este gradiente se establece de manera que la mayor temperatura se encuentra en

la cola, pie o base de la torre, y la menor temperatura se da en lo alto de la misma. Es esencial que los productos sean mucho más densos o volátiles que los reactivos, de forma que puedan separarse según los puntos de ebullición, de tal manera que los reactivos tengan puntos intermedios, y queden reaccionando en la sección central, y los productos puedan ser extraídos por los efluentes de cola o cabeza de la columna, como se muestra en la **Figura 1** (Shinde et al., 2009). En nuestro caso los aceites obtenidos a partir de biomasa algal presentan puntos de ebullición por encima de los 300°C (InKemia Green Chemicals, Inc., s.f.), el glicerol tienen su punto de ebullición en los 290°C (Carl Roth GmbH & Co. Kg, 2019), el etanol ebulle a 78°C (Carl Roth GmbH & Co. Kg, 2020) y los ésteres resultantes de la transesterificación, el producto de principal interés, presenta puntos de ebullición que rondan los 350°C, dependiendo de las cadenas alquílicas, determinadas por su aceite de origen (Goodrum, 2002). Como nuestros productos presentan un punto de ebullición bastante más elevado que el etanol, que se adiciona a la unidad de reacción en exceso para promover la total conversión de triglicéridos a ésteres, es factible su empleo para nuestro proceso. Nos hemos decantado por este tipo de equipo por la gran cantidad de ventajas que presenta su aplicación para este tipo de reacciones;

- Integración de los procesos de transesterificación y posterior separación, pues en el biodiésel obtenido de reactores batch es necesario eliminar la proporción de alcohol que no haya reaccionado.
- Ahorro económico. Tanto en equipamiento como en la necesidad de terreno, ya que la unidad de destilación reactiva resulta más compacta y económica. Además, la recirculación de reactivos no consumidos resulta en un mejor aprovechamiento de las materias primas.
- Mejora del rendimiento, al retirarse producto del medio de reacción, propiciando una mayor conversión de triglicéridos a ésteres alquílicos, y producirse una interacción más íntima entre los reactivos en cada nivel. (Shinde et al., 2009)

Souza y su equipo (2014) desarrollaron una simulación de un proceso de producción de biodiésel, empleando una columna de destilación reactiva a escala industrial, a partir de datos obtenidos de una planta de biodiésel, en la cual se trabaja en un reactor batch procesando más de 560 toneladas de aceite al año. Nosotros aplicaremos estos datos para el desarrollo de nuestra planta debido a los buenos resultados que pronosticaba la simulación.





**Figura 1;** Esquema de una unidad de destilación reactiva

Las condiciones de operación se recogen en la siguiente tabla;

**Tabla 2;** Elementos de operación y sus correspondientes valores.

Elemento	Valor
- Alimentación de aceite	- 270 kg h <sup>-1</sup>
- Temperatura de alimentación (aceite)	- 25°C
- Presión de alimentación (aceite)	- 1 atm
- Alimentación de etanol + NaOH	- 60 kg h <sup>-1</sup>
- Temperatura de alimentación (etanol + NaOH)	- 25°C
- Presión de alimentación (etanol + NaOH)	- 1 atm
- Distribución de los platos	- 1 atm
- Número de platos	- 12
- Plato de alimentación (aceite)	- De arriba a bajo
- Plato de alimentación (etanol + NaOH)	- 10
- Temperatura de cabeza	- 2
- Temperatura de cola	- 8
- Presión de operación	- 78°C
- Tipo de condensador	- 90°C
- Relación de reflujo	- 1 atm
	- Total
	- 4

Las diferencias de las temperaturas de trabajo con las especificadas en el trabajo de Souza (2014) se deben a la diferencia de puntos de ebullición del metanol, que ellos emplean en su simulación, y la del etanol, de origen responsable con el medio ambiente, que se empleará en este proyecto. Dichos puntos de ebullición son 64,7°C (He et al., 2006) y 78°C, respectivamente. La temperatura de cabeza se mantiene a la temperatura de ebullición del etanol para este pueda alcanzar el condensador y se mantenga las relaciones de reflujo indicadas. La temperatura de cola asegura que las cantidades de etanol en la mezcla de productos sean ínfimas.

Las dimensiones del equipo se tomaron con respecto al trabajo de Krishna (2012), en el cual se trabaja con un caudal de 427 kg h<sup>-1</sup> de ácido láctico de calidad comercial al 88%, con una densidad de 1,22 g/ml (DOLMAR, 2015), lo cual supone un caudal volumétrico de 350 l h<sup>-1</sup>, como indica el siguiente cálculo:

$$427 \text{ kg h}^{-1} \times \frac{1 \text{ l}}{1,22 \text{ kg}} = 350 \text{ l h}^{-1}$$

Si realizamos el mismo cálculo para nuestro caudal de trabajo, considerando que la densidad de nuestro aceite es aproximadamente de 0,92 g/ml;

$$270 \text{ kg h}^{-1} \times \frac{1 \text{ l}}{0,92 \text{ kg}} = 293,5 \text{ l h}^{-1}$$

Obtenemos caudales volumétricos similares. Por lo cual, asimilaremos las dimensiones de la columna de destilación reactiva que se presenta en el estudio de Krishna (2012) para nuestro proyecto. Por tanto, las dimensiones de la columna serán:

**Tabla 3;** Dimensiones del equipo de destilación reactiva.

Elemento	Valor (m)
- Altura total de la columna	- 12,8
- Altura de la zona de reacción	- 12
- Altura de las zonas de no reacción	- 0,4
- Diámetro de la zona de reacción	- 0,64
- Diámetro de las zonas de no reacción	- 0,59

Asumiendo que la columna puede replicar las condiciones dadas en la simulación, se establecerá un tiempo de retención hidráulica de 1 hora para que la reacción pueda desarrollarse adecuadamente y de lugar a los altos rendimientos que se especifican en la publicación de Souza (2014), los cuales alcanzan un 97% de conversión de triglicéridos a etanol.

Un factor importante para la obtención de altos rendimientos en el proceso es el control de la temperatura, con el fin de que se generen las condiciones idóneas en la región reactiva de la columna, para que la transesterificación se lleve a cabo correctamente. Para

ello, como explica Wang (2008) en su estudio es necesario mantener unas alimentaciones constantes y de pureza homogénea, de forma que el balance estequiométrico de las alimentaciones se mantenga constante, y estar muy pendiente de las tasas de rendimiento para asegurarnos de que la situación en la columna es óptima. Wang y su equipo emplean un sistema de control de temperatura complejo con el fin de obtener altas purzas en su destilación reactiva, siendo su proceso llevado a cabo en un solo paso. Dadas las naturalezas de nuestros productos, con puntos de fusión, muy similares, y cuya separación va a llevarse a cabo posteriormente por decantación, emplear dicho sistema es innecesario, pero al estudiar cómo han establecido sus “loops” de control, hemos creído conveniente adoptar algunos aspectos de su esquema;

- En la cola de nuestra columna se instalará una válvula de salida, por la que se extraerá nuestra mezcla de productos. Esta válvula, se regulará mediante un control del nivel, de manera que se libere la mezcla cuando la cantidad acumulada de la misma pueda afectar al equilibrio de la columna. Será conveniente igualmente instalar un controlador de temperatura, con un set point a 90°C, para evitar posibles interacciones, o productos indeseados.
- Se instalará un controlador de temperatura en la cabeza de la torre, con un set point de 78°C, y otro más de presión, con set point de 1 atm. De esta manera evitamos condensaciones de etanol imprevistas en el interior de la columna que puedan afectar al equilibrio establecido, afectando directamente sobre el rendimiento del proceso.

#### **4. Separación glicerol.**

Por cada tonelada de biodiésel producida, se estima que se generan unos cien kilogramos de glicerol, lo cual lo convierte en la impureza mayoritaria. Es un factor de suma importancia a la hora de determinar la rentabilidad de una planta de producción de biodiésel, ya que su correcto aprovechamiento puede generar beneficios significativos (Abdul Raman et al., 2019). Debido a su muy reducida miscibilidad con los ésteres alcohólicos, y la mayor afinidad que presentan los demás contaminantes (como sales, alcoholes, jabones...) por el mismo, la separación del glicerol y el biodiésel es sencilla (Ye et al., 2011). Existen múltiples formas de separar el glicerol y otros contaminantes minoritarios del biodiésel tras la reacción de transesterificación, pero la más frecuente es la decantación por gravedad, en la que se deja reposar la mezcla en un tanque de decantación durante horas (Vicente et al., 2004). Dado que es un proceso lento, y puede suponer un cuello de botella o gastos adicionales por el almacenamiento o el elevado volumen de equipos necesarios, se han propuesto modificaciones al proceso, como el empleo de NaCl para acelerar la decantación (Shirazi et al., 2013). Este estudio trató de determinar el punto óptimo en el que la presencia de cloruro sódico aceleraba el proceso sin generar un aumento significativo de las impurezas o provocar miniemulsiones que retienen contaminantes. La proporción óptima, de acuerdo con los resultados del estudio, era de 1g NaCl/100ml de mezcla glicerol-biodiésel, que conseguía duplicar la velocidad de la decantación sin diferencias de pureza del biodiésel respecto al control sin añadir NaCl. Sería necesario replicar estos resultados en una escala superior a la del laboratorio,

así como estudiar la viabilidad económica de esta adición, o si puede ser separado y posteriormente reutilizado. En cualquier caso, tras la decantación, se obtendrá glicerol crudo con la mayoría de las impurezas y biodiésel de mayor pureza. Pueden realizarse diversas determinaciones, por ejemplo, empleando técnicas cromatográficas, para evaluar la calidad y pureza del biodiésel, pudiendo someterse a procesos de acondicionamiento concretos en función del contaminante que sea preciso eliminar.

Pese a las múltiples ventajas que presenta el uso de hidróxido de sodio como catalizador, como las condiciones moderadas de reacción o la velocidad, así como una mayor facilidad en el escalamiento, presenta otros inconvenientes, como la saponificación de triglicéridos o por neutralización de ácidos grasos libres. Esto puede disminuir en cierta medida el rendimiento de la reacción, además de complicar la etapa de separación y purificación del glicerol (Vicente et al., 2004). Además de los jabones, el glicerol crudo puede contener alcohol, aceite, sal... Esto supone un problema para la viabilidad económica del proyecto, ya que el glicerol de alta pureza presenta un elevado precio debido a sus usos en industrias como la cosmética, farmacéutica, o alimentaria, y puede alcanzar precios de entre 3 y 10 veces superior al glicerol crudo (con una pureza estimada del 80%) (Abdul Raman et al., 2019). Las impurezas también inhiben el crecimiento de microorganismos que pueden ser empleados para obtener bien productos de alto valor añadido (Venkataramanan et al., 2012) o bien biocombustibles (Kolesárová et al., 2011) e hidrógeno (Pott et al., 2014), en los cuales pueden ocasionar además una reducción de la producción (Chen et al., 2018). En concreto, el estudio de Kolesárová et al. destaca el efecto inhibitorio de las altas concentraciones de sal en la producción de biogás por digestión anaerobia del glicerol, por lo que sería necesario plantear a qué destinaremos el glicerol, y qué coste implica su purificación, antes de decidir si emplear la adición de sal para acelerar la decantación. Por otro lado, un estudio ha conseguido la fermentación de glicerol residual tras la producción de biodiésel a partir de aceite de cocina usado para la obtención de bioetanol en condiciones alcalinas, como es el caso de nuestro glicerol crudo. Además, la cepa bacteriana estudiada no sufría efectos nocivos cuantificables hasta superar los 20g/L de NaCl, el doble de la que podría ser empleada en la decantación, por lo que se podría prescindir de la purificación del glicerol, tanto la eliminación de sales como la acidificación. De momento no es viable, debido a la limitada tolerancia al etanol de la cepa, pero podría ser una opción alternativa modificando la cepa o hallando otra similar con una mayor tolerancia (Suzuki et al., 2014). Este problema es el mismo que el de la bacteria empleada por Patil et al., que produce bioetanol e hidrógeno sin apenas productos secundarios indeseables. Presenta una gran tolerancia a la glicerina, pero limitada al etanol (Patil et al., 2016).

La purificación se lleva a cabo en dos etapas. En primer lugar, una acidificación con ácido fosfórico que transforma el jabón en ácidos grasos libres. Quedan 3 fases, una rica en ácidos grasos, otra concentrada en glicerol, y una última con elevada cantidad de sales inorgánicas. La primera puede separarse por decantación, pudiendo neutralizarla y usarla como sustrato para el crecimiento de microorganismos, o mantener la acidez y transformarla en biodiésel por catálisis ácida (que no sería una posibilidad en nuestra

planta) (Abdul Raman et al., 2019; Chen et al., 2018). Las sales pueden eliminarse mediante una filtración, en el caso del estudio referenciado con un tamaño de poro de 0,45 $\mu$ m. La segunda etapa de la purificación es un intercambio iónico en columna con resina (Abdul Raman et al., 2019). Tras finalizarla, se obtiene un glicerol purificado que ofrece buenos rendimientos y menor inhibición por contaminantes. Dado que el porcentaje de glicerol y impurezas depende de cada planta, de las materias primas, procesos y condiciones empleadas, no es posible predecir las características del glicerol de manera teórica más allá de saber que el obtenido a partir de aceites residuales tendrá un menor porcentaje de glicerol que el procedente de cultivos energéticos (Chen et al., 2018), por lo que no se puede anticipar si el glicerol crudo será de suficiente calidad para aplicar directamente al crecimiento de microorganismos sin necesidad de purificarlo, o los costes que acarreará dicho proceso.





## **Conclusión**

Es un reto a día de hoy sumamente difícil conseguir una planta de biocombustibles que sea económicamente competitiva respecto a las refinerías basadas en combustibles fósiles. Tampoco resulta sencillo determinar la viabilidad económica de un proyecto de esta magnitud, al depender de innumerables factores, no todos ellos constantes o previsibles, como el precio del petróleo que tanto está fluctuando recientemente. Es importante la materia prima empleada, para lo que las algas y los residuos presentan múltiples ventajas. Las primeras presentan una alta productividad por área, alto contenido en lípidos necesarios para la fabricación de biodiésel, y una ausencia de lignina, además de su uso de tierras no arables, las convierten en una de las mejores opciones disponibles para la obtención de biocombustibles (Bhujade et al., 2017).

Es fundamental tener en cuenta la capacidad de crecimiento y producción de lípidos por unidad de superficie, así como el perfil de dichos lípidos, para seleccionar la especie más favorable (Shin et al., 2018). También es importante para la viabilidad financiera la fluctuación del precio los materiales y servicios empleados, la electricidad, el tiempo de vida de la planta, el tamaño... Se estimaba en 2014 que una planta de biodiésel a gran escala a partir de algas puede obtenerlo a 0,8-1,6€/Kg, equivalentes a entre 0,745-1,49€/L (Brownbridge et al., 2014). En dicho año, el precio del diésel se situaba alrededor de los 1,312€/L (CNMC Blog, 2015), por lo que sería potencialmente viable. Aun así, la planta que proponemos no emplea únicamente algas cultivadas, y no necesariamente cumplirá con los requisitos para ser considerada de gran escala. Será necesario elegir localizaciones óptimas, con mínimos gastos en transporte de materias primas, tanto los residuos, como las algas recolectadas, como el CO<sub>2</sub> de otras industrias que se utilizará para el crecimiento de microalgas. El CO<sub>2</sub> y agua marina, pese a ser considerados relativamente baratos, pueden acabar convirtiéndose en algunos de los mayores gastos, e incluso aunque se obtengan de manera gratuita sigue siendo necesario su transporte (Bhujade et al., 2017). Por ello, situar estas plantas en zonas costeras o no muy alejadas parece lo más sensato, ya que otorgan acceso al agua y a las macroalgas recolectadas. También se buscará la cercanía a depuradoras e industrias.

Una de las grandes ventajas que presenta nuestra propuesta es su condición de biorrefinería integrada, y no ya únicamente dentro de la propia planta, sino dentro de un modelo sostenible de economía circular basado en el aprovechamiento y reutilización de residuos. Además de usar desechos de otras industrias y algas recolectadas perjudiciales para el medio ambiente (bien por ser especies invasoras o por haber proliferado en exceso), cada paso del proceso va orientado a reintroducir sus propios subproductos para obtener energía o combustibles, desde biogás, hidrógeno, o bioetanol, hasta más biodiésel mediante el uso de la glicerina generada como sustrato para la fermentación o digestión anaerobia. La integración de la biorrefinería permite un ahorro de hasta 14GJ por tonelada de biodiésel producida, permitiendo la obtención de un combustible con un efecto sobre el cambio climático un 71% más bajo. Aun así, hay que superar dificultades en el

escalamiento, hacer más eficientes etapas que consumen gran parte de la energía del proceso global, y superar el hándicap económico que supone el planteamiento de un proceso verde (Taparia et al., 2016). No sólo tratamos de generar combustibles renovables y con un menor impacto ambiental, sino que intentamos hacerlo de la manera menos contaminante, usando reactivos menos nocivos tanto para la extracción como para la transesterificación.

Otros estudios sugieren que, pese a que las microalgas son una fuente prometedora de biocombustibles, no son todavía económicamente viables, y lo que conseguirá que superen esa barrera serán los productos asociados que se generen junto al biodiésel, ya sean nutracéuticos, proteínas, pigmentos... (Shin et al., 2018). También proponen el uso de herramientas de ingeniería genética para crear algas transgénicas que sí posean características que les otorguen una mayor rentabilidad que el diésel derivado del petróleo. Pese a ello, también es posible que el auge de plantas de biocombustibles como las que proponemos disminuya su rentabilidad, como ya ocurrió al aumentar en gran medida la producción de glicerol, lo que alteró en gran medida su precio y provocó que hoy en día se considere un producto de desecho, salvo por iniciativas novedosas en las que se propone su revalorización por obtención de biocombustibles o productos de alto valor añadido. Debemos tener precaución si la rentabilidad de nuestro proceso va a depender de la venta de los subproductos obtenidos, ya que su precio puede reducirse de la misma forma.

Es necesario tener en cuenta que, aunque es posible que no sea inmediatamente rentable, numerosos estudios se están llevando a cabo para optimizar los procesos, lo cual puede mejorar su viabilidad económica. Además, con las menguantes reservas de petróleo disponibles, su precio irá elevándose, tanto por la escasez como porque la dificultad de acceso a las reservas restantes incrementa el gasto energético y monetario para su extracción, y por tanto aumenta su precio.

Por último, es importante señalar que, incluso si un estudio más detallado llegase a la conclusión de que una planta de estas características no llegaría a amortizarse, y se viese obligada a operar a pérdidas, seguiría pudiendo obtener, en mi opinión, una valoración favorable. Además de tener que añadir el importe ahorrado en el reciclaje de los residuos empleados, las aguas contaminadas, o las algas recolectadas, así como el ahorrado en concepto de derechos de emisiones de CO<sub>2</sub> por industrias nacionales, regulados por acuerdos internacionales como el protocolo de Kyoto. También se producirá un ahorro y reducción de las emisiones en concepto de transporte de los combustibles. Y, si todo ello no fuera suficiente (lo cual no parece probable, al menos tras la evaluación preliminar y de acuerdo con los artículos encontrados), proporciona otros beneficios más difíciles de cuantificar, como la reducción de las emisiones de efecto invernadero, de los vertidos contaminantes (incluso en caso de un vertido accidental de biodiésel, es biodegradable), una reducción de la dependencia energética (no sólo del petróleo, sino de países extranjeros), lo cual es un valioso elemento geopolítico que aumenta la estabilidad del país, al no estar supeditado a factores externos para un recurso esencial. También supondría un estímulo económico, al generar puestos de trabajo

directos e indirectos, y permitiría el aprovechamiento del clima soleado de nuestro país para algo más que para el sector terciario, que pese a los grandes beneficios que reporta, demuestra una mayor fragilidad ante factores externos, como puede ser la situación actual (aunque sea una situación excepcional, no son mutuamente excluyentes).

### Bibliografía

- EpData. (2019). Consumo de carburantes, gasolina y gasóleo en España, estadísticas y datos. Recuperado de <https://www.epdata.es/>
- Máiquez, M. (2010). La lista más negra: Más de 130 desastres por vertidos de petróleo desde 1960. Recuperado de <https://www.20minutos.es/>
- Fundación Aquae. (2020). Vertidos de petróleo: manchas mortales. Recuperado de <https://www.fundacionaquae.org/>
- López, D. (2012). Refinando el petróleo y contaminando el mundo. Recuperado de <https://www.ecologistasenaccion.org/>
- Batista, A. P., Gouveia, L., Bandarra, N. M., Franco, J. M., y Raymundo A. (2013). Comparision of microalgal biomass profiles as novel functional ingredient for food products. *Algal Research*, 2(2), 164-173. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2013.01.004>
- Gil, A. (2015). *Estudio de viabilidad, diseño y montaje de una planta de biocombustible para el abastecimiento de una comunidad rural en un país en desarrollo* (proyecto de fin de Grado). Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España.
- Nobre, B. P., Villalobos, F., Barragán, B. E., Oliveira, A. C., Batista, A. P., Marques, P. A. S. S., Mendes, R. L., Sovová, H., Palavra, A. F., y Gouveia, L. (2013). A biorefinary from *Nannochloropsis sp.* microalga – Extraction of oils and pigments. Production of biohydrogen from the leftover biomass. *Bioresource Technology*, 135, 128-136. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.11.084>
- Mohamed, R. (1997). Extração e fracionamento de productos de ocorrência natural com fluidos supercríticos. *Ciência E Tecnologia De Alimentos*, 17(4), 344-353. <https://doi.org/10.1590/s0101-20611997000400002>
- Barriga-Sánchez, M., Churata, A., y Tinoco, O. (2018). Optimización del rendimiento de la extracción de aceite de semillas de *Vitis vinifera* con CO<sub>2</sub> supercrítico. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 84(2), 217-227. <https://doi.org/10.37761/rsqp.v84i2.143>
- Esquivel, A., y Vargas, P. (2007). Uso de aceites esenciales extraídos por medio de fluidos supercríticos para la elaboración de alimentos funcionales. *Tecnología en marcha*, 20(4), 41-50.
- Gupta, J., Agarwal, M., & Dalai, A. K. (2016). Optimization of biodiesel production from

- mixture of edible and nonedible vegetable oils. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 8, 112–120. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2016.08.014>
- Issariyakul, T., Kulkarni, M. G., Meher, L. C., Dalai, A. K., & Bakhshi, N. N. (2008). Biodiesel production from mixtures of canola oil and used cooking oil. *Chemical Engineering Journal*, 140(1–3), 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.09.008>
- Shinde, G. B., Sapkal, V. S., Sapkal, R. S., & Raut, N. B. (2009). Transesterification by reactive distillation for characterization and synthesis of biodiesel. *Technical Proceedings of the 2009 NSTI Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech 2009*, 3, 11–18.
- Silva, C., Soliman, E., Cameron, G., Fabiano, L. A., Seider, W. D., Dunlop, E. H., & Coaldrake, A. K. (2014). Commercial-scale biodiesel production from algae. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(13), 5311–5324. <https://doi.org/10.1021/ie403273b>
- Ngamcharussrivichai, C., Nunthasanti, P., Tanachai, S., & Bunyakiat, K. (2010). Biodiesel production through transesterification over natural calciums. *Fuel Processing Technology*, 91(11), 1409–1415. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.05.014>
- Kouzu, M., & Hidaka, J. S. (2012). Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review. *Fuel*, 93, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.09.015>
- Chen, G., Shan, R., Shi, J., & Yan, B. (2014). Ultrasonic-assisted production of biodiesel from transesterification of palm oil over ostrich eggshell-derived CaO catalysts. *Bioresource Technology*, 171, 428–432. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.102>
- Yin, X., Duan, X., You, Q., Dai, C., Tan, Z., & Zhu, X. (2016). Biodiesel production from soybean oil deodorizer distillate using calcined duck eggshell as catalyst. *Energy Conversion and Management*, 112, 199–207. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.01.026>
- Maneerung, T., Kawi, S., Dai, Y., & Wang, C. H. (2016). Sustainable biodiesel production via transesterification of waste cooking oil by using CaO catalysts prepared from chicken manure. *Energy Conversion and Management*, 123, 487–497. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.06.071>
- Syazwani, O. N., Teo, S. H., Islam, A., & Taufiq-Yap, Y. H. (2017). Transesterification activity and characterization of natural CaO derived from waste venus clam (*Tapes belcheri* S.) material for enhancement of biodiesel production. *Process Safety and Environmental Protection*, 105, 303–315. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.11.011>
- Maneerung, T., Kawi, S., & Wang, C. H. (2015). Biomass gasification bottom ash as a

- source of CaO catalyst for biodiesel production via transesterification of palm oil. *Energy Conversion and Management*, 92, 234–243. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.12.057>
- Roschat, W., Siritanon, T., Yoosuk, B., & Promarak, V. (2016). Biodiesel production from palm oil using hydrated lime-derived CaO as a low-cost basic heterogeneous catalyst. *Energy Conversion and Management*, 108, 459–467. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.11.036>
- CNMC (2015). Precio de los carburantes en diciembre de 2014. Recuperado el 11 de mayo de 2020, de la dirección web; <https://blog.cnmc.es/2015/02/04/precio-de-los-carburantes-diciembre-2014/>
- Endalew, A. K., Kiros, Y., & Zanzi, R. (2011). Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. *Biomass and Bioenergy*, 35(9), 3787–3809. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.06.011>
- Kouzu, M., Fujimori, A., Fukakusa, R. ta, Satomi, N., & Yahagi, S. (2018). Continuous production of biodiesel by the CaO-catalyzed transesterification operated with continuously stirred tank reactor. *Fuel Processing Technology*, 181(October), 311–317. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.10.008>
- Souza, T. P. C., Stragevitch, L., Knoechelmann, A., Pacheco, J. G. A., & Silva, J. M. F. (2014). Simulation and preliminary economic assessment of a biodiesel plant and comparison with reactive distillation. *Fuel Processing Technology*, 123, 75–81. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.02.004>
- Wang, S. J., Wong, D. S. H., & Yu, S. W. (2008). Design and control of transesterification reactive distillation with thermal coupling. *Computers and Chemical Engineering*, 32(12), 3030–3037. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2008.04.001>
- InKemia Green Chemicals, Inc. (sin fecha) Algae oil. Recuperado el 12 de mayo de 2020, de la dirección web; <https://shop.inkemiagreenchemicals.com/products/algae-oil>
- Carl Roth GmbH & Co. Kg. (2019). Ficha de datos de seguridad; Glicerina  $\geq 99\%$ , Ph.Eur., USP, sintético, anhidro. *Roth*, 3.0es, 1–18. [https://www.carlroth.com/downloads/sdb/es/0/SDB\\_0183\\_ES\\_ES.pdf](https://www.carlroth.com/downloads/sdb/es/0/SDB_0183_ES_ES.pdf)
- Carl Roth GmbH & Co. Kg. (2020). Ficha de datos de seguridad; Etanol ROTIPURAN®  $\geq 99,8\%$ , p.a. *Roth*, 4.0es, 1–18. [https://www.carlroth.com/downloads/sdb/es/0/SDB\\_0183\\_ES\\_ES.pdf](https://www.carlroth.com/downloads/sdb/es/0/SDB_0183_ES_ES.pdf)
- Goodrum, J. W. (2002). Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow. *Biomass and Bioenergy*, 22, 205–211. <https://doi.org/10.1109/ICMT.2011.6002813>
- Gezae, A. (2012). Hybrid reactive distillation column for ether synthesis. [Figura 1]. Recuperado el 12 de mayo de 2020, de la dirección web;



[https://www.researchgate.net/figure/Hybrid-reactive-distillation-column-for-ether-synthesis\\_fig1\\_257985635](https://www.researchgate.net/figure/Hybrid-reactive-distillation-column-for-ether-synthesis_fig1_257985635)

- He, B. B., Singh, A. P., & Thompson, J. C. (2006). A novel continuous-flow reactor using reactive distillation for biodiesel production. *Transactions of the ASABE*, 49(1), 107–112.
- Krishna, G., Rangaiah, G. P., & Lakshminarayanan, S. (2012). Modeling and Analysis of Intensified Processes for Economic Recovery of High-Grade Lactic Acid. In I. D. L. Bogle & M. B. T.-C. A. C. E. Fairweather (Eds.), *22 European Symposium on Computer Aided Process Engineering* (Vol. 30, pp. 647–651). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59519-5.50130-1>
- DOLMAR. (2015). *Ácido láctico* 88%. [http://www.vinqualis.com/files/productosweb/documentos/dolmar\\_acido\\_lactico\\_88\\_ft-esp.pdf](http://www.vinqualis.com/files/productosweb/documentos/dolmar_acido_lactico_88_ft-esp.pdf)
- O'Neil, M.J. (ed.). *The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2013., p. 1106
- Wang, S. J., Wong, D. S. H., & Yu, S. W. (2008). Design and control of transesterification reactive distillation with thermal coupling. *Computers and Chemical Engineering*, 32(12), 3030–3037. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2008.04.001>
- Abdul Raman, A. A., Tan, H. W., & Buthiyappan, A. (2019). Two-Step Purification of Glycerol as a Value Added by Product From the Biodiesel Production Process. *Frontiers in Chemistry*, 7. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00774>
- Bhujade, R., Chidambaram, M., Kumar, A., & Sapre, A. (2017). Algae to Economically Viable Low-Carbon-Footprint Oil. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 8(1), 335-357. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-060816-101630>
- Brownbridge, G., Azadi, P., Smallbone, A., Bhave, A., Taylor, B., & Kraft, M. (2014). The future viability of algae-derived biodiesel under economic and technical uncertainties. *Bioresource Technology*, 151, 166-173. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.10.062>
- Chen, J., Yan, S., Zhang, X., Tyagi, R. D., Surampalli, R. Y., & Valéro, J. R. (2018). Chemical and biological conversion of crude glycerol derived from waste cooking oil to biodiesel. *Waste Management (New York, N.Y.)*, 71, 164-175. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.044>
- CNMC Blog. (2015, febrero 4). Precio de los carburantes (diciembre 2014). CNMC Blog. <https://blog.cnmc.es/2015/02/04/precio-de-los-carburantes-diciembre-2014/>
- Kolesárová, N., Hutňan, M., Bodík, I., & Špalková, V. (2011). Utilization of Biodiesel By-Products for Biogas Production. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 2011. <https://doi.org/10.1155/2011/126798>



- Patil, Y., Junghare, M., & Müller, N. (2016). Fermentation of glycerol by *Anaerobium acetethylicum* and its potential use in biofuel production. *Microbial Biotechnology*, 10(1), 203-217. <https://doi.org/10.1111/1751-7915.12484>
- Pott, R. W. M., Howe, C. J., & Dennis, J. S. (2014). The purification of crude glycerol derived from biodiesel manufacture and its use as a substrate by *Rhodospseudomonas palustris* to produce hydrogen. *Bioresource Technology*, 152, 464-470. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.10.094>
- Shin, Y. S., Choi, H. I., Choi, J. W., Lee, J. S., Sung, Y. J., & Sim, S. J. (2018). Multilateral approach on enhancing economic viability of lipid production from microalgae: A review. *Bioresource Technology*, 258, 335-344. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.002>
- Shirazi, M. M. A., Kargari, A., Tabatabaei, M., Mostafaeid, B., Akia, M., Barkhi, M., & Shirazi, M. J. A. (2013). Acceleration of biodiesel–glycerol decantation through NaCl-assisted gravitational settling: A strategy to economize biodiesel production. *Bioresource Technology*, 134, 401-406. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.02.026>
- Suzuki, T., Nishikawa, C., Seta, K., Shigeno, T., & Nakajima-Kambe, T. (2014). Ethanol production from glycerol-containing biodiesel waste by *Klebsiella variicola* shows maximum productivity under alkaline conditions. *New Biotechnology*, 31(3), 246-253. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2014.03.005>
- Taparia, T., Mvss, M., Mehrotra, R., Shukla, P., & Mehrotra, S. (2016). Developments and challenges in biodiesel production from microalgae: A review. *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 63(5), 715-726. <https://doi.org/10.1002/bab.1412>
- Venkataramanan, K. P., Boatman, J. J., Kurniawan, Y., Taconi, K. A., Bothun, G. D., & Scholz, C. (2012). Impact of impurities in biodiesel-derived crude glycerol on the fermentation by *Clostridium pasteurianum* ATCC 6013. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 93(3), 1325-1335. <https://doi.org/10.1007/s00253-011-3766-5>
- Vicente, G., Martínez, M., & Aracil, J. (2004). Integrated biodiesel production: A comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology*, 92(3), 297-305. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.08.014>
- Ye, J., Sha, Y., Zhang, Y., Yuan, Y., & Wu, H. (2011). Glycerol extracting dealcoholization for the biodiesel separation process. *Bioresource Technology*, 102(7), 4759-4765. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.01.026>