

TRATAMENTUL CHIMIC AL ULEIULUI ÎN SCOPUL OBȚINERII BIODIESELULUI / CHEMICAL TREATMENT OF THE OIL WITH AIM OF BIODISEL OBTAIN

PROCEDEE CHIMICE UTILIZATE PENTRU OBȚINEREA DE BIOCOMBUSTIBILI DIN ULEIURILE VEGETALE

GENERALITĂȚI

La început de mileniu, lumea străbate o epoca nouă și critică: pe de o parte necesitatea unei puternice dezvoltări tehnologice impusă de creșterea continuă (cantitativ, calitativ și ca diversitate) a cerințelor sociale, iar pe de altă parte secătuirea resurselor și degradarea accentuată a mediului. În acest context, energia (dobândirea și gospodărirea sa rațională) este un element indispensabil pentru majoritatea activităților umane, cantitatea de bunuri și servicii disponibile pentru oameni, fiind, în principal, funcție de gradul de disponibilitate și de utilizare a acesteia. În același timp, natura și calitatea energiei sunt tot atât de importante ca și cantitatea ei.

Pe fondul creșterii consumului de energie primară, dependența României de importul de resurse energetice a crescut semnificativ în ultimii ani: de la 22,5 % în 2000 la circa 34 % în 2005. Trebuie menționat că în ultimii ani producția internă de energie primară a României s-a menținut relativ constantă (circa 28 mil. tep), creșterea producției de carbune compensând scăderea producției de titei și gaze naturale.

Potrivit normelor europene, România, alături de toate țările europene, trebuie să ia măsuri în vederea înlocuirii combustibililor fosili utilizați în transport cu biocombustibili, care ar urma să reprezinte min. 5,75% până la 31 decembrie 2010 și 20% până în anul 2020.

Directiva UE 2003/30/CE prevede promovarea utilizării biocombustibililor și a altor combustibili regenerabili, în special în sectorul transporturilor, ca parte a politicii UE de reducere a dependenței de importul de energie și de scădere a emisiilor de gaze ce generează efectul de seră. De asemenea, în directiva menționată sunt prevăzute termene pentru ca statele membre să ia măsuri astfel încât pe pietele lor să fie promovați biocombustibilii care să înlocuiască 2% din energia conținută în benzina și motorina utilizate, până la sfârșitul anului 2005, și circa 20% până în anul 2020.

Culturile energetice sunt culturile agricole utilizate pentru obținerea de biocarburanți și de energie prin biomasa, și sunt folosite în UE cu precădere pentru producția de biocarburanți și mai puțin pentru producția de energie electrică sau termică. UE produce 75% din cantitatea mondială de biodiesel. Germania este lider al pieței în acest sector, cu peste 50% din producția de biodiesel a UE, adică 1,03 milioane tone la nivelul anului 2004.

Biodieselul este un combustibil ecologic ce se obține din uleiuri vegetale (soia, rapita, floarea-soarelui) prin reacția de esterificare, ce poate fi amestecat cu motorina, rezultatul fiind un combustibil mai puțin poluant. Biodieselul reprezintă un echivalent al motorinei, un combustibil procesat din surse biologice regenerabile, destinat tuturor tipurilor de motoare Diesel.

Biodieselul se obține din uleiul semitelor de soia, rapita, floarea soarelui, palmier, etc.; pe plan european se obțin în mod obișnuit circa 3,5-5 tone de boabe soia la hectar, din care se poate extrage o tonă de ulei de soia. Acest ulei crud poate fi folosit direct în motoare, până la 100% în perioada de vară, ca un adaos de 40% cu motorina toamna, și iarna într-o concentrație mai mică de 2% max 5% neaditivat. În cazul utilizării aditivilor corespunzători procentul crește până la 20%.

Odată cu aceste cerințe, interesul marilor companii pentru piața românească a crescut brusc. Cu o producție agricolă importantă, România beneficiază de toate atuurile necesare sustinerii unui astfel de sector.

Aproape toate sursele energetice ce guvernează diversele sisteme existente pe Terra (sistemul climatic, ecosistemul, sistemul hidrologic, etc.) își au originea în soare.

Din aceasta cauza, pentru a nu se mai folosi combustibil fosili, sursa energetica in curs de epuizare si care contribuie la acumularea de dioxid de carbon in atmosfera, s-a recurs la utilizarea biomasei ca sursa de energie. In figura 1 sunt redate principalele surse de biomasa si procedeele prin care se valorifica acestea pentru obtinerea de biocombustibili.

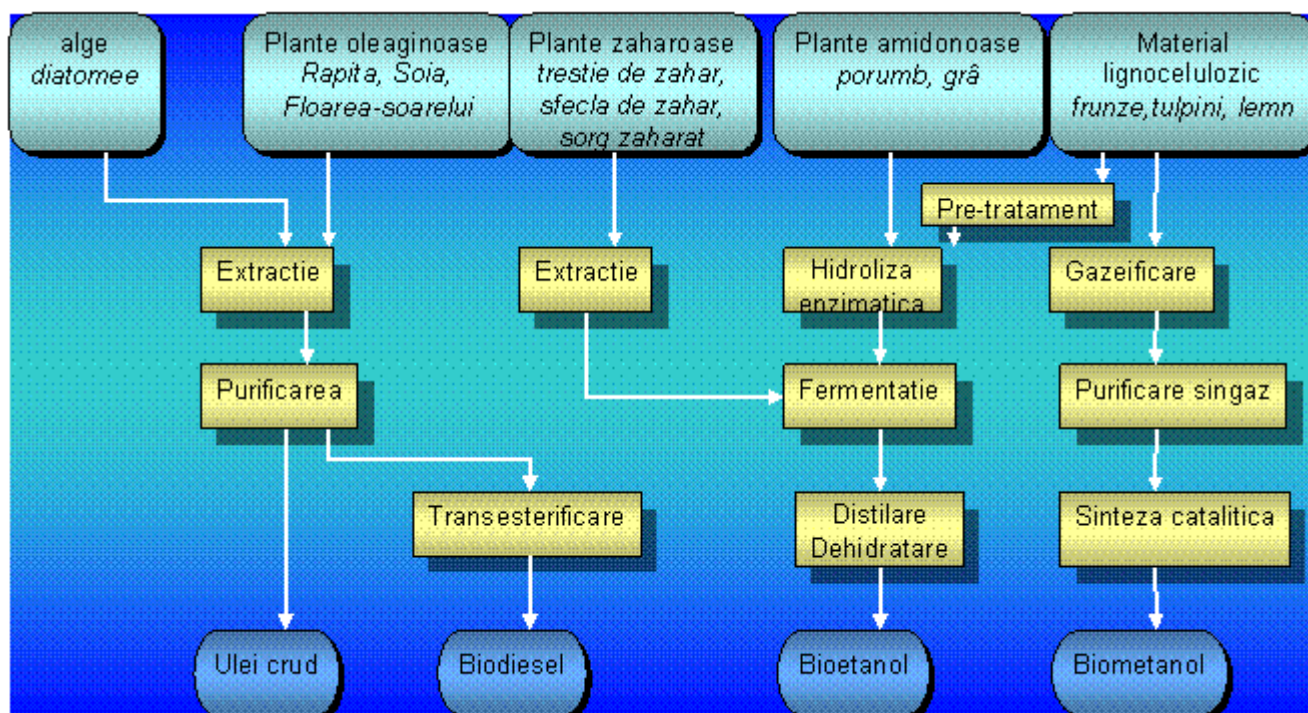


Fig. 1 - Principalele surse de biomasa si procedeele de obtinere a biocombustibililor

Referindu-ne strict la plantele oleaginoase, respectiv rapita, utilizata de INMA, ciclul energetic al acesteia este cel din figura 2

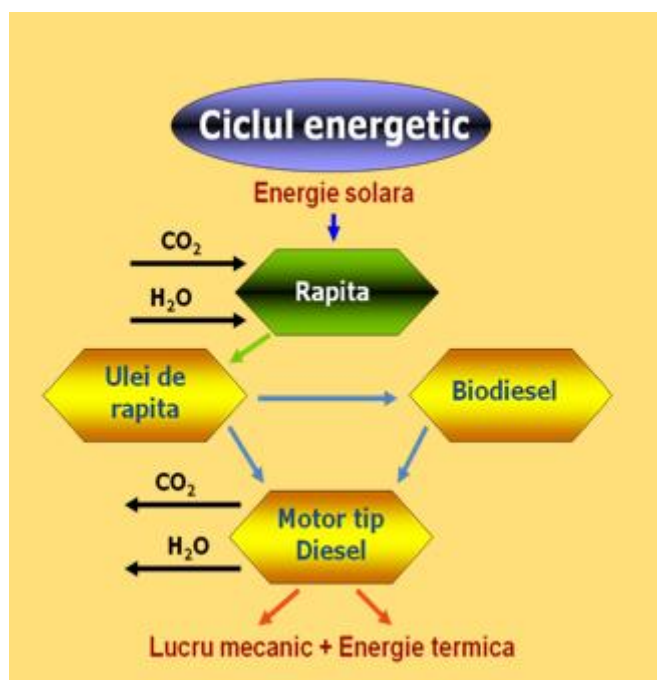


Fig. 2 - Ciclul energetic al utilizarii uleiului de rapita drept biocombustibil

Etapele cunoscute in prezent, indiferent de sistemul adoptat, in productia de biocarburanti presupune în mod obligatoriu parcurgerea mai multor etape:

- etapa I: producția agricolă (fertilizat, pregătirea patului germinativ, semănat, tratamente fitosanitare, recoltat, transport, depozitat);
- etapa II: extragerea uleiului;
- etapa III: degumarea uleiului;
- etapa IV: filtrarea uleiului;
- etapa V: esterizarea;
- etapa VI: depozitarea uleiului/esterului

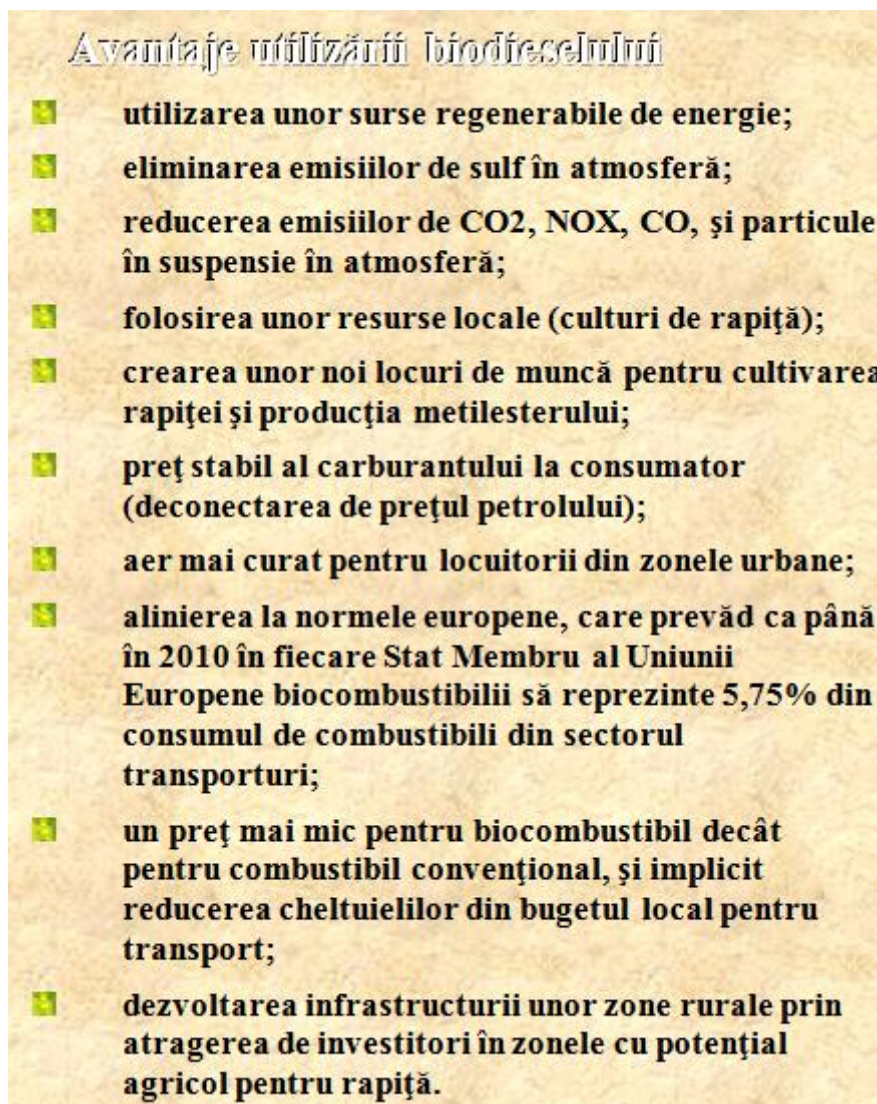


Fig. 3 - Avantajele foloirii biodieselului

Uleiurile vegetale sunt amestecuri naturale complexe decompuse din clasa lipidelor. Alături de trigliceride, care sunt majoritatea (97,5-99% din total masă) mai apar mici cantități de lipide compuse, în special, din fosfogliceride, cerebrozide și de substanțe rezultate prin hidroliza lipidelor simple sau compuse (acizi grași, alcooli superiori, steroli, carotenoide și vitamine liposolubile).

Producerea și utilizarea biodieselului din uleiuri vegetale se face în cadrul unui sistem complex, integrat cu interconexiuni puternice între toate nivelele sistemului. În cadrul acestui sistem se remarcă, pe lângă nivele principale, cele secundare, de utilizare a subproduselor (turtele și glicerina), care au la rândul lor o însemnată pondere în stabilirea eficienței economice. Se remarcă totodată că plantele oleaginoase sunt și plante melifere.

Având în vedere condițiile de climă, potențial agricol și socio-economice ale țării noastre, uleiul de rapiță și derivații săi sunt printre cei mai pretabili biocombustibili alături de uleiul de floarea-soarelui și soia. Studiile efectuate în zona Transilvaniei au arătat că

este posibilă producerea eficientă de biocombustibili pe baza de ulei de rapiță atât la nivel de unitate agricolă de producție, cât și pe scara comercială.

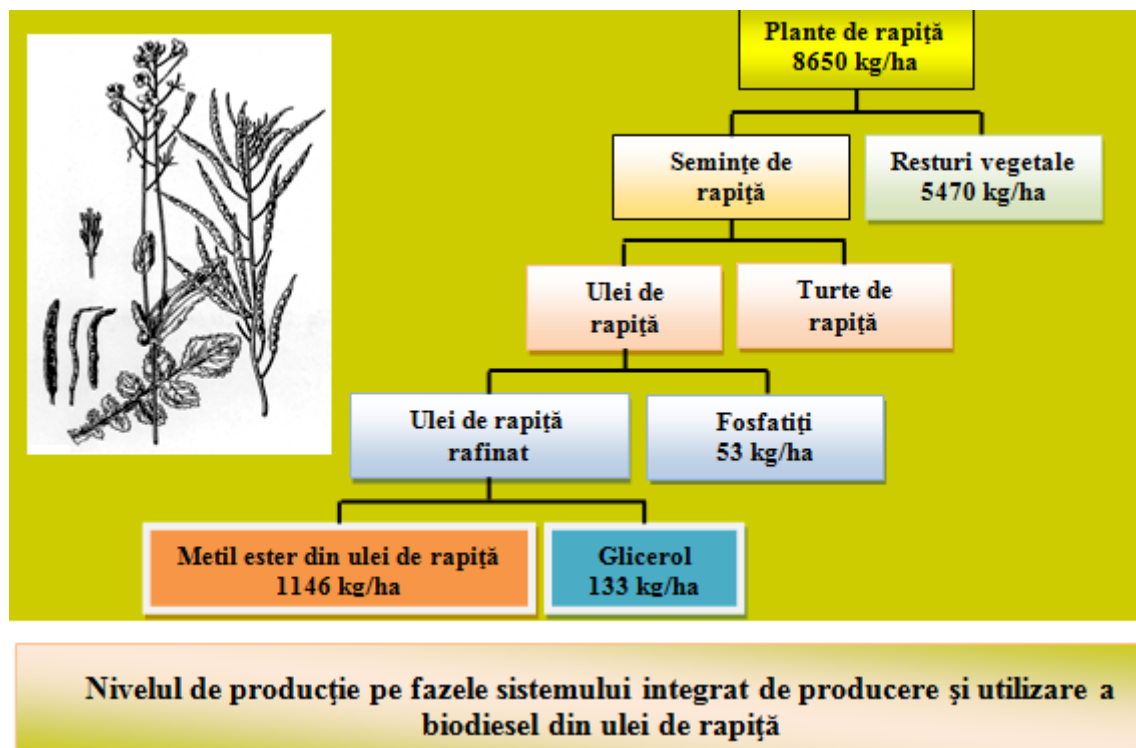
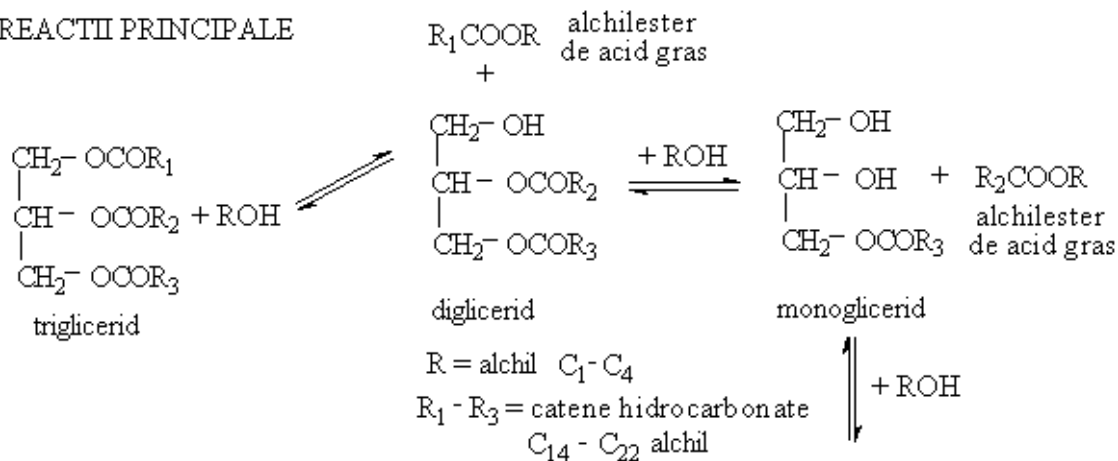


Fig. 4 - Sistem integrat de producere a biodieselului

ALCOOLIZA TRIGLICERIDELOR

A) REACTII PRINCIPALE



B) REACTII SECUNDARE

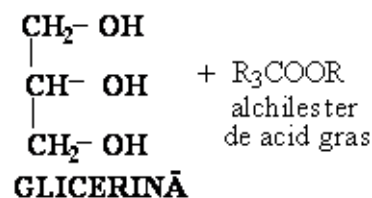
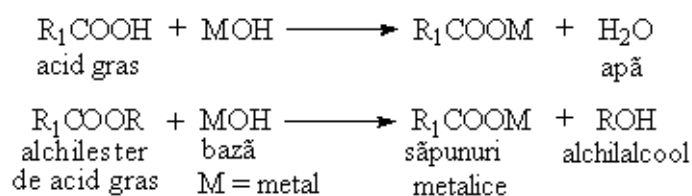


Fig. 5 - Tranesterificarea

Biodieselul în forma sa clasică este un amestec de esteri metilici ai uleiurilor vegetale, care se obține printr-o serie de reacții de transterificare. În general esterii acizilor grași se pot obține prin tehnologii de derivatizare chimică (esterificarea directă a acizilor grași rezultați ca subproduse la fabricarea săpunurilor sau rafinarea uleiurilor

vegetale brute) sau prin semisinteză (prin alcooliza trigliceridelor naturale prezente în uleiuri vegetale și grăsimi animale). În cazul utilizării tehnologiilor de semisinteză, esterii acizilor grași se pot obține printr-un proces necostisitor și eficient din gliceride cu conținut mare de acizi grași. Sinteza acestora implică reacția de trans-esterificare a trigliceridelor conținute în surse de origine animală sau vegetală cu alcooli C₁-C₄, obținându-se alchilesteri C₁-C₄ și glicerină brută ca subprodus. Reacțiile de alcooliza (metanoliza) a trigliceridelor pentru producerea de biodiesel sunt prezentate mai jos.

Dupa tranesterificare alchil esterii se separa de glicerina si celelalte componente rezultate din reactiile secundare si se stocheaza in vederea prepararii biodieselului. Biodieselul, in acceptiunea clasica, este un amestec de motorina si alchilesteri de acizi grasi. Dupa proportia de amestecare (in volume) avem mai multe sortimente de biodiesel: B 10 (cu 10% alchilesteri), B 20 10 (cu 20% alchilesteri) si B 30 (cu 20% alchilesteri).

Din studii recente s-a ajuns la concluzia ca proportia nmaxima de amestecare pentru biodieselul provenind din rapita, soia si floarea soarelui, ca si din ulei vegetal recuperat, este de maxim 30% (vol), peste aceasta concentratie aparand reactii secundare in timpul combustiei care afecteaza cifra cetanica.

S-a constatat ca biodieselul, in variantele sale B10, B20 si B30, necesita pentru obtinerea sa, in etapa tehnologica de transesterificare, un consum energetic si de materii prime ridicat ceea ce mareste costurile. Din aceasta cauza s-a trecut la utilizarea directa a uleiurilor vegetale crude drept combustibil in motoarele diesel. In acest sens a fost emisa Directiva Europeana 2003/30/CE din 08.03.2003 privind promovarea utilizarii biocarburantilor sau a altor tipuri de energie in surse regenerabile care ofera posibilitatea substituirii combustibililor fosili in transport si agricultura. Conform articolului 2.2 al Directivei Europene pot fi considerati ca biocarburanti urmatoarele produse: bioetanolul, biodieselul, biogazul, biometanolul, biometileterul, bio-ETBE (etil-tertio-butil-eter), bio-MTBE metil-tertio-butil-eter), bicarburanti sintetici, biohidrogenul si, mai ales, uleiul vegetal pur cel mai ieftin dintre toti cei enumerati. Conform aceluasi articol din Directiva, « uleiul vegetal pur este definit ca fiind uleiul produs din seminte oleaginoase, prin presare, extractie sau proceduri comparabile, crud sau rafinat, dar nemodificat chimic, fiind compatibil cu tipul de motor in care este folosit si corepunde cerintelor de emisii in mediul inconjurator ». In prezent se utilizeaza pe scara larga uleiul de camelina drept kerosen, in amestec 50% cu derivatul petrolier.

In consecinta, din considerentele economice enumerate mai sus s-a trecut la utilizarea uleiului vegetal pur drept combustibil entru motoarele diesel. Rezultatele n-au fost din cele mai bune din cauza ca, in urma probelor de anduranta, motoarele la care s-a folosit, drept combustibil, uleiul vegetal crud au prezentat acumulari de depuneri (calamina) pe componentele lor, o scadere vizibila a randamentelor termodynamice si chiar avarii.

PROCEDEE DE PURIFICARE

S-a ajuns la concluzia ca uleiul vegetal crud nu poate fi folosit ca atare nici in alimentatie si nici drept combustibil si din aceasta cauza trebuie purificat. Aceasta se poate realiza in mai multe feluri:

1. Sedimentarea:

- este modul cel mai simplu si ieftin de purificare a uleiului folosind depunerea impuritatilor datorita gravitatii ;
- se recomanda numai pentru instalatiile de mica capacitate – 1 t seminte/zi si de 200-300 l ulei/zi ;
- dezavantajul consta in pierderea unei mari cantitati de ulei in sediment.

2. Filtrarea, ultrafiltrarea si centrifugarea :

- Aceste metode se pot folosi direct sau dupa sedimentare;
- Centrifugarea se poate aplica si sedimentului pentru recuperarea uleiului inglobat in acesta;
- Filtrarea se poate face prin masa filtranta clasica (celulozica, carbune filtrant, etc.)
- Ultrafiltrarea prin membrane speciale (site moleculare, membrane bioactive, etc.)

- Ambele metode, centrifugarea si filtrarea, sunt bune pentru extragerea unei cantitati mai mari unei cantitati de ulei purificat;
- Un alt procedeu utilizat in purificarea uleiurilor vegetale este acela al extractiei cu abur sub presiune cunoscut sub forma de sudatie;
- Dezavantajul acestor metode consta intr-un consum mai mare de energie materiale consumabile si deci costuri mai mari.

AVANTAJE

Totuși uleiul vegetal crud are foarte multe avantaje i, din aceasta cauza, producția lui a crescut foarte mult in ultimii ani pe plan mondial. Unele avantaje deriva din utilizarea lui directa drept biocombustibil si acestea sunt :

- Uleiul vegetal crud este neutru din punct de vedere al poluarii atmosferei cu oxizi de azot, de sulf si de carbon;
- Este un produs realizat printr-o tehnologie bine pusa la punct, verificata si bine cunoscuta specialistilor;
- In prezent, in majoritatea zonelor agricole de pe glob, sunt disponibile toate tehnologiile si utilajele necesare indiferent de plantele oleaginoase cultivate ;
- Uleiul vegetal crud nu este inflamabil si poate fi stocat in bidoane si rezervoare, in subteran si pe sol, oriunde fara restrictii;
- In cazul unor scurgeri nu polueaza solul sau apele de suprafata si freatice fiind biodegradabil ;
- Poate fi depozitat mai mult de un an la temperaturi constante itre 10 si 30°C fara a se degrada calitativ;
- Poate inlocui in orice proportie (pana la 100%) si in orice perioada motorina folosita la lucrarile agricole;
- Uleiul crud vegetal are eficienta termoenergetica si deci economica si poate fi folosit cu succes si la in vehiculele existente cu motoare diesel;
- In autovehiculele cu motoare diesel moderne poate atinge 37% din eficienta in timp ce in motoarele pe benzina doar 24% eficienta;
- Uleiul crud vegetal se poate produce pe plan local, in orice zona agricola, cu investitii mici, fara a vea nevoie de muncitori specializati sau cu inalta calificare;
- Avand un continut scazut de sulf si azot si o inflamabilitate scazuta, prezinta o mare siguranta in exploatare;
- Deoarece uleiul crud vegetal este rezultatul unui proces de biosinteza (fotosinteza) se reduce productia de gaze cu efect de sera, respectiv CO₂.

Pentru a se elimina inconvenientul rezultat din utilizarea uleiului vegetal crud drept combustibil s-a procedat la eliminarea, prin diverse procedee a unora din componentele uleiurilor vegetale care, prin acumulare, reduc performantele termodinamice ale motoarelor si anume **GUMELE**.

Ce sunt gumele ? Sunt substante prezente in lipoizii vegetali si animalii, numite generic «gume» care sunt fosfo-lipoizi si sunt substante utile metabolismului plantelor si animalelor. In situatia in care uleiurile vegetale sunt utilizate in alimentatie sau drept combustibili, prezenta acestor “gume” devine un inconvenient.

In cazul in care uleiurile vegetale sunt utilizate pentru combustionare directa, drept biocombustibil (B 100), prezenta “gumelor” duce la o serie intreaga de inconveniente din care, reducerea cifrei cetanice este cel mai minor. Cel mai grav inconvenient este acela al formarii gelurilor cauzat de dezechilibrele termochimice in timpul preincalzirii combustibilului (uleiul crud). Aceste geluri se depun pe componentele fine ale motorului si, asa cum am aratat mai sus, il distrug.

Phospholipids

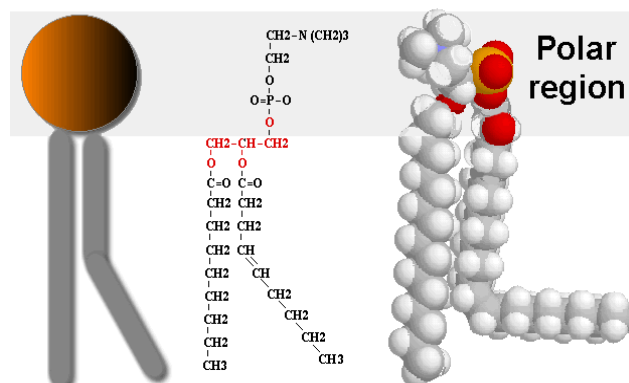


Fig. 6 - Fosfolipidele – compozitie chimica si configuratia sterica

Asupra modului in care fosfo-lipidele influenteaza proprietatile fizico-chimice ale uleiurilor vegetale tabelul de mai jos este edificator:

Tabelul 1

Efectele concentratiei fosfolipoizilor asupra vascozitatii uleiului crud

Ulei de soia crud	Continut in Fosfolipide (g/100 g)	Viscositate (cP) 27.5 °C
Proba de ulei nr. 1	0.37	46.6
Proba de ulei nr. 2	1.31	51.3

Aceste «gume» se afla inasa in echilibru termochimic cu componenta majora, uleiul vegetal si, prin urmare, greu de eliminat. Tehnicile de filtrare-centrifugare, singure, n-au dat rezultate si deci necesita un consum mare de energie cu rezultate minime. Pentru a se realiza degumarea uleiului de rapita crud s-au consultat mai multe surse documentare, alegandu-se procedeul sau procedeele cel mai usor de realizat. Fosfolipidele, din cauza ca pot actiona ca surfactanti, pot forma diverse agregate cum ar fi liposome (inglobeaza apa), micle si agregate in dublu strat. Din aceasta cauza s-a renuntat, din start, la tehnicile de degumare care presupun utilizarea procese enzimatice sau transferuri prin membrane bioactive.

Primul procedeu care s-a luat in considerare este acela al degumarii cu vapori de apa utilizata, alaturi de rafinarea acida, in mod curent in industria alimentara. Problema care a trebuit sa fie luata in calcul este aceea a existentei unui generator de abur care sa functioneze in regim controlat (temperatura, presiune, debit, etc.). Realizarea unui astfel de generator implica costuri ridicate si nu va fi la indemana micilor unitati agricole sa-l realizeze. A fost luat in calcul numai procedeul degumarii cu apa care implica adaugarea unei cantitati de apa calda si care este incalzita la 80°C impreuna cu uleiul. Din literatura studiata a rezultat ca aceasta degumare nu este suficienta ea eliminand numai 30-40% din fosfolipoizi. Totusi, prin filtrare prin pat de silicagel activat, fluorisil, kiselgur, etc., se poate ajunge la eliminare circa 80% din fosfolipide.

Al doilea procedeu studiat a fost acela al degumarii prin membrana ultrafiltranta activa. S-a studiat cazul membranei de ultra filtrare preparata din polieter sulfonat si s-au utilizat uleiuri brute dizolvate in n-hexan 1:3. Conform documentatiei, la analiza uleiului crud ultrafiltrat, se are in vedere, pe langa continutul de fosfolipide si alti parametri cum ar fi viscozitate, culoare, acizi grasi liberi si continutul de tocoferoli., cunoscuti sub numele de aditivul alimentar E 308 sau gama tocoferol. Problema pe care o ridica ultrafiltrarea prin membrana activa este aceea a vitezei lente de filtrare din cauza ca uleiul crud formeaza o miscela de hexan care mareste viscozitatea. In tabelul de mai jos sunt prezentate efectele

degumarii prin membrana ultrafiltrarii prin membrana activa de polieter sulfonat in comparatie cu filtrarea simpla a uleiului crud degumat cu vapori de apa.

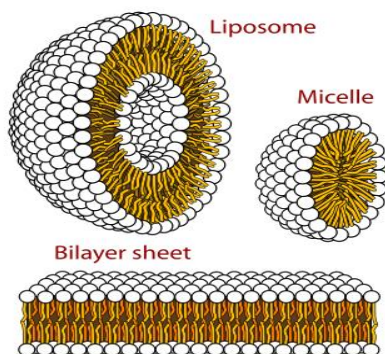


Fig. 6 Structuri macromoleculare formate de catre fosfolipide

In tabelul 2 se observa randamentul filtrarii repetate a unui ulei crud brut. Se observa ca a doua filtrare nu imbunatateste cu mult randamentul indepartarii fosfolipidelor (3, 4 procente)

Tabelul 2

Compararea reducerea continutului de fosfolipide in uleiul de soia crud simplu si dublu ultrafiltrat crude

Tipul de ulei	Prima filtrare			A doua filtrare	
	Conținutul in fosfolipide in uleiul crud brut (g/100 g)	Conținutul in fosfolipide in fitrat (g/100 g)	Cantitatea de fosfolipide indepartata (%)	Conținutul in fosfolipide in fitrat (g/100 g)	Total fosfolipide îndepărtate (%)
Proba 1 de ulei	1.78	0.28	84.13	0.18	89.61
Proba 2 de ulei	0.37	0.05	86.42	0.04	88.25

Deși aceasta metoda de degumare este larg utilizata in rafinarea uleiurilor vegetale ea nu este aplicabila in cadrul micilor gospodarii agricole din cauza ca membranele ultrafiltrante sunt relativ scumpe si activarea lor necesita personal calificat in acest sens. Un alt impediment il reprezinta si viteza de filtrare foarte lenta ceea ce impiedica obtinerea unor cantitati mari de ulei crud rafinat. Aceasta metoda este aplicabila in cazul in care se doreste obtinerea unui ulei vegetal alimentar cu un continut de principii alimentare nutritive superior (vezi continutul in tocoferoli).

O alta metoda de degumare este degumarea enzimatica care consta in biodegradarea fosfolipidelor prin hidroliza enzimatica ajungandu-se la mai puțin de 10 mg/kg ulei vegetal crud. Procedeu este relativ rapid avand o durata mai mica de cinci ore, cum ar fi cazul utilizarii ultracitazei, care este o lipaza acida ce are activitate maxima la pH = 5,0 si temperaturi peste 40°C. Aceste enzime se extrag din organismul animalelor sacrificate in abatoare sau din microorganisme micotice si au cost destul de ridicat. Reactoarele incubator utilizate in acest procedeu au o constructie speciala si necesita in personal calificat in domeniu. Metoda este utilizata indeosebi in industria alimentara deoarece permite imbunatatirea calitatilor nutritive ale uleiurilor vegetale.

In figura de mai jos este ilustrata purificarea enzimatica a uleiurilor crude.

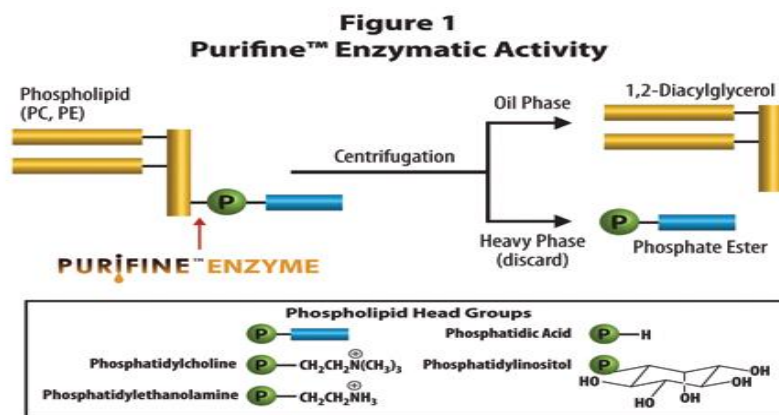


Fig. 7 - Mecanismul eliminării enzimatice a fosfolipidelor

În continuare este prezentat mecanismul după care se realizează degumarea (defosfatarea) uleiurilor vegetale crude cu ajutorul enzimelor. Mai jos sunt prezentate principalii compuși fosfatați, din uleiurile vegetale crude, pornind de la un ipotetic acid, acidul fosforos (fosfatidic acid) HPO_2 . Acești compuși sunt derivați fosfatați ai aminelor organice și contribuie la formarea dispersiilor apoase în uleiurile vegetale crude. Ori tocmai acești derivați aminați trebuie eliminați.

În tehnologiile de rafinare a uleiurilor vegetale cel mai frecvent se utilizează degumările cu acizi. De exemplu, în cazul rafinării uleiului de floarea soarelui, frecvent utilizat în alimentație, se utilizează acidul sulfuric. Acesta are dublu rol, primul este de a îndepărta suspensiile și urmele de apă și al doilea este de a se realiza îndepărtarea fosfolipidelor responsabile, așa cum am arătat mai înainte, de biodegradarea uleiurilor vegetale la depozitare. Metoda rafinării cu acid sulfuric se utilizează după rafinarea cu abur la 110°C . Procedura se execută la cald (cca 60°C) în reactoare incubator din inox și sub agitare continuă. După încheierea procesului de rafinare uleiul vegetal se neutralizează și se filtrează. Se obține ceea ce în comerț se numește ulei dublu rafinat. Conținutul de fosfolipide, într-un ulei de floarea soarelui dublu rafinat, este sub 5 mg/kg . Procedura este destul de costisitoră și necesită personal specializat în domeniul industriei alimentare. Larg utilizat este și procedura degumării cu acid clorhidric în special la uleiurile vegetale folosite în domeniile medical (ex. uleiul de ricin) sau ca potențiator în hrana furajeră. Degumarea cu acid clorhidric se utilizează după degumarea cu vapori de apă sau apă caldă. Această metodă are două inconveniente, primul constă în agresivitatea acidului clorhidric care atacă dublele legături chimice ale acizilor grași vegetali dând derivați clorurați și al doilea este că eliminarea fosfolipidelor nu depășește 50-60% din conținutul total al acestora.

Un alt procedeu larg utilizat este acela al degumării uleiurilor vegetale crude cu acid fosforic. Mecanismul acestei metode constă în faptul că, prezența fosforului în exces duce la formarea, prin transformarea fosfatidelor, în compuși de tipul pofosfoesterilor care au datorită faptului că formează micle cu volum mare, au tendința de a se separa mai ușor de uleiurile vegetale prin precipitare și filtrare.

Pentru rafinarea uleiului de rapiță produs în cadrul INMA s-a optat pentru metoda, cunoscută în literatura de specialitate, drept *TOP degumming* și prezentată în mai multe materiale în domeniu. S-a preferat articolul cercetătorilor slovaci Oybek Sufarov, Stefan Smidt și Stanislav Sekretar publicat în *Acta Chimica Slovaca, Vol. 1, No. 1, 2008, 321 – 328*.

În conformitate cu metoda propusă în materialul citat mai sus, eliminarea fosforului din uleiurile crude, de rapiță și floarea soarelui, ar trebui să respecte nivelurile prezentate în tabelul de mai jos:

Tabelul 3

Influența degumării cu apă, acid citric și TOP la eliminarea fosforului din uleiurile brute obținute din semințele de rapiță și floarea soarelui

Fosfor în uleiuri (mg/kg)				
Uleiurile vegetale	Ulei de rapiță		Ulei de floarea soarelui	
	Metoda	Extractie	Preasare	Extractie
Ulei crud	863,6 ± 9,3	156,4 ± 6,2	293,5 ± 7,8	95,7 ± 4,3
Degumat cu apa	70,4 ± 1,2	60,9 ± 1,8	56,9 ± 1,7	50,1 ± 1,1
Degumat cu acid	21,4 ± 1,5	16,9 ± 1,2	11,8 ± 1,7	7,1 ± 1,1
TOP degumat	15.1 ± 1,1	9.6 ± 0,9	10.6 ± 1.3	4.5 ± 0.9

Pentru aceasta s-a reprodus, într-o prima faza, în laborator procedeul experimental pe care îl vom expune mai jos:

Acest procedeu s-a desfășurat în două etape:

Etapa I - Degumarea cu apă

- Uleiul crud din semințe de rapiță brut și/sau de floarea-soarelui au fost degummed prin încălzirea uleiurilor, amestecat cu apă la fierbinte și agitat timp de 15 min cu agitator magnetic. Apoi, amestecul a fost centrifugat timp de 20 minute cu ajutorul unui agitator magnetic la o turatie mai mare.

Etapa II - Degumarea cu acid fosforic

- Uleiul brut degumat cu apa se încălzește la peste 70°C după ce a fost inițial amestecat intens cu o acid fosforic diluat adăugat într-o proporție de mica raportată la greutatea de uleiului. După un timp de reacție scurt, acidul este parțial neutralizat cu hidroxid de sodiu, adăugat su agitare intensă în proporție de cantitatea de acid fosforic și de cantitatea de ulei vegetal luată în lucru. Timpul de reacție total a fost de a fost relativ scurt. Fosfatide care au fost hidratate de acest fel sunt eliminate prin centrifugare timp de până la ½ ora pentru a obține de ulei cu un nivel scăzut substanțe generatoare de gume.

În urma analizelor asupra tehnologiilor aplicate s-a stabilit o schema logică cu variantele care vor rezulta în urma experimentelor. Această schema a stat la baza experimentelor realizate ulterior în faza pilot

Rezultate obținute prin micropilotare:

Pentru filtrarea amestecului de reacție, acesta s-a trecut prin hartie de filtru cu porozitate medie. S-a obținut astfel un ulei limpede de culoare galben pai.

Produsul obținut a fost trimis la analiză pentru a se determina conținutul de fosfor și magneziu așa cum este specificat în capitolul anterior. Analiza produsului a fost efectuată în cadrul IMNR – București pe un aparat ICP așa cum se specifică în lucrarea menționată mai sus.

Pentru aceasta s-a trimis spre analiză, laboratorului mai sus amintit, trei probe, numerotate 1, 2 și 3, conținând: proba 1 – ulei brut, proba 2 – ulei degumat cu apa și proba 3 ulei degumat cu apa și acid fosforic. Rezultate au fost cele din tabelul de mai jos:

Tabelul 4

Rezultatul analizei este cel prezent în literatura de specialitate așa cum rezulta din capitolul anterior.

ANALIZĂ CANTITATIVĂ

COD EȘANTION	DENUMIRE EȘANTION	UM	P	Mg
1	Ulei	ppm	180	12
2	Ulei	ppm	96	7
3	Ulei	ppm	21	4

În consecință s-a trecut la reproducerea la nivel de pilot a procedurii de degumare. Pentru aceasta s-a trecut la realizarea unei instalații pilot pentru degumarea uleiurilor vegetale brute, obținute prin presare în cadrul INMA.

Inițial s-a abradat un reactor, realizat anterior în cadrul INMA, pentru a fi utilizat la transesterificarea uleiului vegetal de rapiță. Inițial s-a lucrat cu viteze de rotație mici ale

agitatorului, favorabile unei omogenizari ale amestcurilor de reactie. Rezultatele nu au fost concludente si incercarile de a se mari viteza de rotatie nu au reusit din cauza puterii si vitezelor de rotatie mici a motoarelor electrice ale agitatoarelor (sub 400 w si sub 100 rpm)

Dupa aceasta s-a procedat la refacerea reactorului degumator prin modificarea geometriei agitatorului, de la tip elice la tip ancora si prin inlocuirea motorului agitatorului care a realizat o viteza mai mare acestuia , cu un motor care putea realiza o viteza de peste 300 rpm. In luna iulie 2010, dupa reasamblarea instalatiei de degumare, s-au realizat un numar de cinci sarje pilot respectand intocmai tehnologia de mai sus. Pe parcurs s-au introdus o serie intreaga de modificari tehnologice menite sa faca accesibila degumarea uleiurilor vegetale si in cadrul gospodariilor satesti.

Aceste sarje au fost realizate in conformitate cu micropilotarea din laborator, respectiv:

- Faza I – incalzirea si agitarea uleiului brut in reactor;
- Faza II – adaugarea, sub agitare, a apei distilate incalzite;
- Faza III – adaugarea sub agitare a acidului fosforic;
- Faza IV – neutralizarea excesului de acid fosforic cu hidroxid de sodiu;
- Faza V – decantarea si separarea uleiului degumat de produsele decantate.

În toate aceste faze s-au prelevat probe pentru analize. S-a procedat la fel, ca si la micropilotare, la analizarea continutului in fosfor, magneziu si calciu , prezenta acestor indicatori fiind o informatie sigura asupra continutului in fosfolipide si tocoferoli (gume in general).

În uma analizelor de laborator s-a constatat ca nu exista deosebiri semnificative intre degumarea cu apa si acid si degumarea numai cu apa.

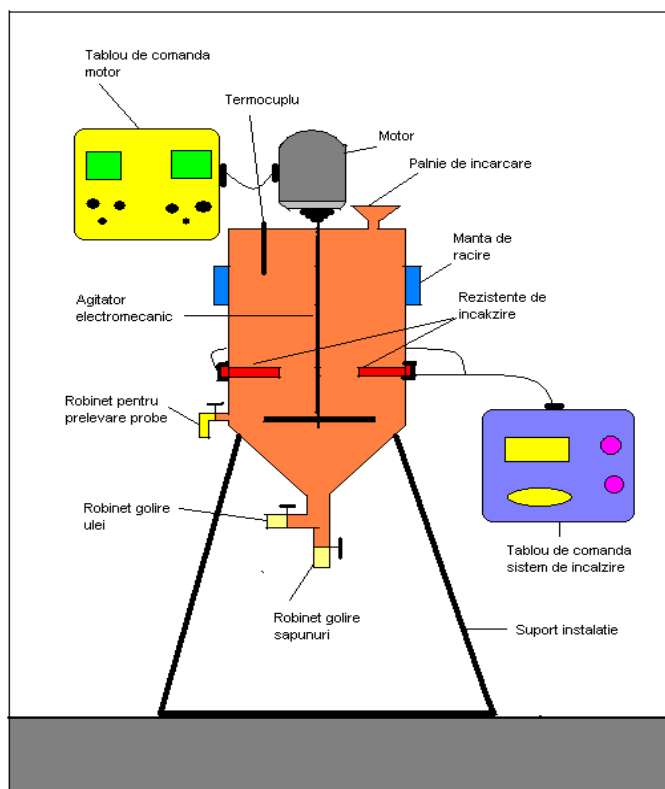


Fig. 8 - Schema instalatiei pilot pentru degumarea uleiurilor vegetale

Au existat si exista inconveniente la degumarea cu apa din cauza faptului ca nu se realizeaza o limpezire clara a uleiului vegetal iar probele de aduranta au fost partial satisfacatoare.

Pentru a se obtine combustibilul „ulei vegetal crud” este necesar sa se incerce si alte variante de degumare, adica de indepartare a fosfolipidelor.

Degumarea blanda sau „soft degumming” este un nou proces fizico-chimice de degumare. Acesta implică eliminarea com-pletă a fosfolipidelor prin utilizarea unui agent de chelare, EDTA, în prezenta unui aditiv emulsionare.

Uleiuri brute vegetale conțin cantități variabile de impurități nongliceridice, inclusiv acizi grași liberi (FFA), materiale nelipoidice, în general, clasificate ca "gume" sau fosfatide, pigmenti de diverse culori, steroli, tocofe-rolu, ceară, hidrocarburi, pesticide, precum și urme de metale (1-3). Cele mai multe dintre aceste impurități per-manente, în special fosfolipide, sunt în detrimentul culoarii, odorizarii, spumarii, și stabilitatii la combustie (1) a produsului finit și trebuie să fie îndepărtate prin purificare. Pentru a obține un ulei rafinat fizic de bună calitate, este esențial sa avem o concentratii de fosfor mai mici de 5 ppm înainte de separarea cu abur. Din acest motiv, metodele fizice de rafinare au fost în principal utilizate pentru uleiuri cu aciditate scăzută și bogate în phos-pholipids. Au fost dezvoltate trei principalele tehnici de degumare (cu excepția apa degumming):

(i) degumarea cu acid;

(ii) degumarea acido-bazica;

(iii) și alte procese de degumare, cum ar fi uscată, membrană, enzimatică, și în prezent degumarea moale.

Procesele de degumare acida sunt în general efectuate la temperaturi inalte folosind malaxoare cu forta mare de forfecare. Acidul fosforic este adesea utilizat pentru a face fosfolipidele hidratabile; în acest caz poate fi supri-mată reacția adversă (de exemplu, creșterea conținutului de fosfor în țigăi), fie prin utilizarea de acid citric sau prin reducerea simultana a concentrației de acid și a timpului de reacție.

Degumarea cu membrană constă în formarea de micelii atunci când de ulei bogat în phos-pholipids vine în contact cu hexan (6). Micele sunt separate de ulei de ultrafiltrare. Cu toate acestea, în practică, acest proces este costisitoare în termeni financiari și costurile de exploatare și nu a găsit aplicare industrială.

În procedeul de degumare enzimatic (numit generic degum-Ming), procesul dezvoltat de Lurgi (7), fosfolipaza A 2-specifica catalizeaza hidroliza ester grași de la SN PO-2-tranzient la fosfolipide și transformate in fosfo-lipidelor hidratabile. Acest proces este cel mai potrivit pentru uleiuri brute cu conținut relativ scăzut de fosfatide; pentru uleiurile bogate in fosphatide se recomanda degumarea cu apa inainte.

În degumarea blanda (8), sau degumarea brută solutia apă-ulei este tratată cu o soluție apoasă de un agent chelator, EDTA sau una din sărurile sale. În chimia complexe, valoarea pK reprezinta capacitatea de a forma entități stabile; cu cat valoarea lui pK este mai mare , cu atat sunt mai stabile combinatiile complexe. Valorile pK a combinatiilor complexe ale acidului fosforic / calciu și de acid fosforic / magneziu sunt respectiv 4,6 și 4,0. Ionii de metal pot fi ușor deplasati cu adăugarea de EDTA pentru a forma EDTA / de calciu și / EDTA complexe de magneziu cu pK valorile de 10,7 și 8,7, respectiv. In cazul EDTA / fier complexe sunt chiar mai stabile, cu o pK pentru EDTA / Fe de 14.3 sau 25.1, în funcție de stadiul său de oxidare.

Cele patru grupari carboxilic/oxigen și cele două grupe de azot din molecula de amine de la EDTA iau parte în legatura de coordonatie cu ioni de metal centrale (Ca, Mg, sau Fe), formând o structură tri-dimensională. Acest schimb de ioni dintre ionii din ulei solubili în apă și solubli in EDTA poate funcționa eficient numai în cazul în care contactul dintre cele două faze este optimă. Formarea unei emulsii apă-în-ulei este indispensabilă și necesită un mixer speciale dedicat în acest scop. Această emulsie este stabilizat prin adăugarea un agent de emulsionare. Mecanismul degumarii blande poate fi separat în două etape: (i) o etapă de complexare, care conduce la o crestere a hidratarii ale acidului fosforic și a fosfolipo-dylethanolamine , urmată de (ii) o etapă de fosfo-lipide (hidratabile și nonhidratabile) transferata în fază apoasa. Emulsia poate fi, în final, separate prin decantare (printr-o operațiune discontinua) sau, de preferință, prin centrifugare (printr-o operațiune continua).

Obiectivul principal al prezentului studiu este de a oferi o tehnologie aplicabila industrial și agreata economic, valabil pe baza inlocuirii acțiunii aditivului de emulsionare cu cea a acțiunii endogene a fosfolipidelor hydratable, ceea ce face posibil să se obtinadegumarea completa a uleiului crud și va facilita rafinarea fizica. Acest lucru este posibil prin eliminarea practic, a tuturor fosfolipidelor non-hydratable.

Proceduri experimentale

Condițiile degumarii blande

Eșantioanelor de ulei (300 g) (Tirtiaux Deci-ciety, Fleurus, Belgia) au fost încălzite într-un pahar de 600 ml pe o plita fierbinte cu agitare magnetică la 75 ° C, dacă nu se specifică altfel, și se adauga apoi 5% în greutate de soluție apoasă, care conține o agentului de chelare (EDTA) și un aditiv emulsifiere de sodiu (sulfat de dodecil, SDS). Amestecul a fost ho-mogenized timp de 1 minut cu un omogenizator (Ultra Turrax, Hei-Dolph, Bayern, Germania), la o viteză de aproximativ 9500 rot / min. Emulsie obținută a fost agitat timp de aproximativ 2 min cu un agitator magnetic, iar amestecul a fost transferat la patru tuburi de centrifugare. Uleiul degumat a fost obținută după centrifugare timp de 20 min la 5000 rpm (4080 × g).

Îmbunătățirea condițiilor de degumare blanda. Pentru a facilita contactul dintre fazele apoase și uleioase, a fost utilizat o operațiune de degumare în două etape:

(i) hidratarea usoara fosfolipidelor hydratable și extragerea acestor fosfolipide (hydratable și ușor de extras), cu apa fierbinte și (ii) în urma unui tratament cu o soluție apoasă (de ex.) conținând un agent de chelare, conform metodei mentionate pentru degumarea blanda.

În prima etapă, procedura a constat în adăugarea a 2% în greutate de apă în ulei la 75°C.

Amestecul a fost agitat la 75 ° C pentru perioade variabile de timp.

În al doilea pas, emulsia a fost degumata în conformitate cu metoda descrisă pentru degumming moale.

Analiza fosforului

DEGUMAREA BLANDA.

(i) Efectul agentului de chelare și emulsifiere, concentrațiile de aditiv. Dephospholipidation a fost direct relationata cu creșterea concentrației de EDTA sau de dizolvare a agentului. Cu toate acestea, cu concentrații similare (tabelele 1 și 2) de emulgator sau de agent de chelare dorit pentru degumare a fost obținută o eficacitate buna pentru uleiuri cu un nivel relativ scăzut al conținutul inițial de fosfolipide (H46). Pentru probele de low-fosfolipide, avand concentratii incepand de la 46 ppm P), eliminarea a fost aproape completa. Concentrațiile ≥ 100 mM în chelatant (EDTA) sau 50 mM în aditiv de emulsionare. Diferențele între eficacitatea degumarii pentru eşantioanele de ulei H46 și de H180 s-au datorat conținutul de cationi. Concentrațiilor de cationi au fost, cel mai probabil mai mare pentru H180 decât pentru H46. EDTA și efecte sinergice ale emulsificatorului ar trebui de asemenea, să fie mentionata. Insuficienta concentratie in EDTA sau emulsificator a dus la degumare slaba.

(ii) Efectul raportului faza uleioase / faza apoasă la eliminarea fosfolipidelor.

Efectul a fazei uleioase / faza apoasă

Raportul (tabelul 3) a fost îmbunătățit prin creșterea volumului fazei apoase și menținerea constantă a greutateii fazei uleioase.

- concentratiile agentului chelator si cea relativă a fosfolipidelor au fost menținută prin diluarea soluție apoase

Tabelul 5

**Conținut de fosfor din ulei de soia in funcție de concentrația de EDTA
pH-ul = 10; temperatura de lucru 75 ° C.**

EDTA (mM)	Fosfor (ppm)	
	H 46	H 180
2	26,7	43,3

5	23,3	43,2
10	23,3	43,2
20	20,0	39,7
50	13,3	30,0
100	6,2	23,2
200	0,0	16,8

- a) 50 mM aditiv de emulsionare;
b) H 46: 46 ppm continut in fosfor;
c) H 180: 180 ppm continut in fosfor.

Tabelul 6

Conținut de fosfor din ulei de soia in funcție de concentrația aditivului de emulsionare 100 mM EDTA, pH-ul 10; temperatura de 75 ° C. Pentru abrevieri vedea tabelul 1

Aditiv de emulsionare (mM)	Fosfor (ppm)	
	H 46	H 180
0	16,2	41,2
5	15,9	37,3
10	14,9	34,6
15	14,6	33,5
30	14,2	24,1
50	6,6	23,3
70	6,6	23,6
100	6,4	20,5

Tabelul 7

Conținut de fosfor din ulei de soia conform raportului de faza ulei/faza apoasa Ulei de soia: 76.6 fosfor ppm; pH-ul 10; aditiv de emulsionare 50 mM.

Faza apoasa %	Raport Faza ulei/ Faza apoasa	EDTA mM	Fosfor ppm
5	20,0	50,0	23,2
10	10,0	25,0	19,9
20	5,0	12,5	19,8
50	2,0	5,0	19,0
70	1,4	3,6	3,3
100	1,0	2,5	0,0

Pentru un raport constant agent de chelare /fosfolipide, efectul cresterii raportului fazei uleioase/faza apoasă asupra defosfolipidationarii este semnificativ pentru raporturile mai mici de 2. Insa la aceste raporturi, a fost dificil să se separe emulsiile formate de fosfolipoizi folosind Turrax Ultra. Pe baza acestor rezultate, s-ar fi preferat să se continue să lucreze cu o fază apoasă procentuale de 5%.

(iii) **Efectul de temperatură.** Rezultatele au fost după cum urmează (temperatura, C, P, ppm): 22, 14.6, 45, 15.3, 65, 9.9, 75, 3.2; 95, 3.0 (Pentru 100 mM EDTA și 50 mm aditiv de emulsionare). Pentru unele dintre concentrațiile agentului de chelare și emulgator, au fost necesare temperaturi mai mare de 65 ° C, pentru eficientizarea degumarii. Cu temperaturi mai mici de 65 ° C, conținutul de fosfolipide a rămas mai mare de 10 ppm. Acest fenomen non-dephospholipidation este în relație directă cu temperatura și depinde de structura fosfolipidelor.

Îmbunătățirea degumarii blande:

(I) **Efectul timpilor de incubare.**

Conținutul fosfolipidelor în faza uleioasă a rămas același după 20 de minute după începerea agitarii (tabelul 4). Acest timp este suficient pentru hidratarea tuturor fosfolipidelor. Cu toate acestea, după această timp, conținutul fosfolipidelor început să

crească. Fenomenul a fost atribuit împrăștierii esterilor fosfolipidici ca particulele fine din faza de hidrocarburi și de reducere drastică a eficienței centrifugării.

Imediat după omogenizare amestecului de ulei și EDTA (Tabelul 4), conținutul fosfolipidelor în faza uleioasă a ajuns la un nivel minim. Conținutul crescut fosfolipidelor sa datorat împrăștierii lor în faza uleioasă. Amestecând a avut un negativ efect asupra dephospholipidationarii în faza a doua.

Tabelul 8
Conținut de fosfor din ulei de soia, în funcție de timpul de incubare o Ulei H 167 cu continut de fosfor 167 ppm; 150 mM EDTA

Timp (min)	Fosfor (ppm)	
	Prima etapa	A doua etapa
0	8,7	1,7
10	5,0	3,0
20	4,3	3,0
30	7,0	3,0
40	-	4,4
50	6,6	-
60	9,9	11,0

Tabelul 9
Conținut de fosfor din ulei de soia in funcție de concentrația de EDTA Ulei H167 cu fosfor ppm 167; 150 mm EDTA

EDTA (mM)	Fosfor (ppm)
0	24,4
50	22,2
100	9,6
150	1,7
200	1,7
250	0,3
300	0,3

ii) Efectul concentrației EDTA. Fosfolipidele hidratabile pot fi eliminate, de asemenea, prin adăugarea de apă. Fosfolipide nonhidratabile având în principal prezenta ca principala prezenta sarurile de Ca sau Mg ale acidului fosfatidic (CP / M 2 +) și fosphatidylethanolamine (PE / m 2 +), sunt mult mai solubile în ulei. EDTA este un sistem eficient ca agent de complexare deoarece formează un complex foarte stabil chelat chiar și în prezenta ionilor metalelor polivalente (M 2 +), inclusiv Ca 2 +, Mg 2 +, și Fe 2 +. În contact cu fosfolipidele nonhidratabile și în prezența fosfolipidelor endogene hidratabile, EDTA dereglează echilibrul raporturilor fosfolipide/ complex din metal (CP / M 2 + și PE / m 2 +). Aceasta a dus la creșterea hidratabilității compușilor fosforului și a permis eliminarea acestora, de ex., prin centrifugare.

Defosfolipidationarea uleiurilor a fost direct legată de creșterea în concentrație EDTA (Tabelul 5). Eliminarea fosfolipidelor a fost aproape total pentru concentrații > 150 mm.

Compararea degumării blande și îmbunătățirea degumării blande.

Testele au fost efectuate pe diferite uleiuri de origini diferite; Tabelul 6 sintetizează rezultatele obținute pentru cele trei trata-mente.

Aceste rezultate au arătat că îmbunătățirea metoda degumării blande a prezentat o defosfolipidationare mai eficientă în comparabile cu alte tehnici de degumare blanda. În plus, de ex, conținutul în fosfor a fost întotdeauna <5 ppm. Eficiența metodeia fost independentă de fosfolipide conținutul inițial și de origine uleiului.

Tabelul 10

Conținut in fosfolipide (fosfor, ppm) pentru uleiuri provnit din diferite surse

ULEI	Continut in fosfor (ppm)			
	Crud	Degumat cu apa	Degumare blanda ^{a)}	Degumare blanda imbunatatita ^{b)}
Ulei de in	490	75	9,0	6,0
Ulei de soia	140	45	2,0	1,4
	77	-	3,2	3,0
	30	-	3,1	0,0
	23	-	0,0	0,0
Ulei de rapita	34	-	1,0	1,0
	96	-	3,9	3,5
Ulei de floarea soarelui	51	-	3,1	0,5
	85	-	3,6	3,4
Ulei de palmier	6,9	-	1,3	0,0

a) 150 mM EDTA; 50 mM emulsionare aditiv.

b) 150 mM EDTA.

In cadrul experimentelor de laborator s-a constatat ca degumarea blanda este foarte eficienta ea eliminand alte etape ale rafinarii uleiurilor vegetale, cum ar fi:

- filtrarea, care in, cazul uleiurilor vegetale, nu se poate realiza decat prin membrane sau zeoliti (bentonita);
- centrifugarea, care care in cazul uleiurilor vegetale, nu se poate realiza decat la viteze mari si deci cu un consum mare de energie;
- tratarea enzimatica a uleiurilor vegetale care nu intra in discutie din cauza costurilor mari.

Urmeaza sa discutam asupra **IMPACTULUI PE CARE PRODUCTIA DE BIOCOMBUSTIBIL** o are asupra mediului

Evoluția suprafețelor cultivate (fig.5) rapiță denotă un interes crescut al fermierilor români pentru această cultură. Deși riscul compromiterii culturii în iernile fără zăpadă și cu geruri puternice (cum s-a întâmplat și ianuarie 2006) este foarte mare, cererea din ce în ce mai crescută a determinat creșterea suprafețelor cultivate cu rapiță în România.

Este de așteptat ca suprafețele cultivate cu rapiță să se extindă și mai mult în viitor și din această perspectivă este necesară o evaluarea corespunzătoare a impactului produs de această extindere asupra mediului în general și asupra solului, în special.

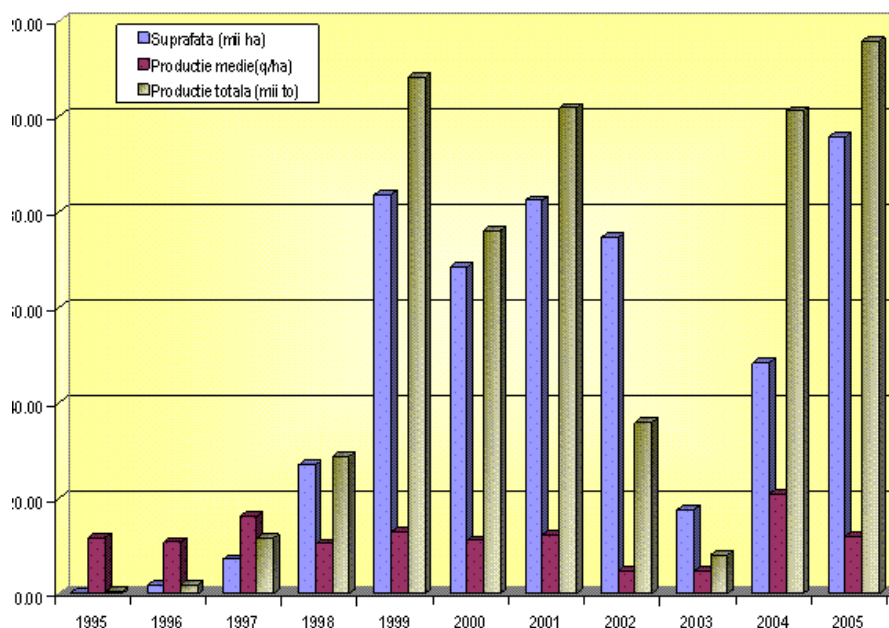


Fig.9 - Dinamica suprafețelor cultivate cu rapiță în ultimii 10 ani în România

În afara de dezechilibrarea piețelor tradiționale ale produselor agricole și a derivatelor lor, unul dintre efectele negative cele mai pregnante este asupra solului datorită:

- Posibilele practici de monocultură rezultate din cultivarea plantelor energetice, periculoase pentru viitorul utilizării terenului agricol (mai ales sub aspectul epuizării solului și al protecției plantelor);
- Poluarea rezultată din utilizarea în exces a fertilizanților și pesticidelor pentru o cultură non-alimentară, în care nu se aplică restricțiile de randament agricol și de contaminare impuse culturilor alimentare;
- Excesul de co/sub-produse care ar putea genera probleme de poluare a solului.

La nivel național producerea de biocombustibil oferă o șansă deosebită țării noastre pentru dezvoltarea durabilă în cadrul apartenenței la UE. Astfel dezvoltarea la scară națională a culturilor energetice, dincolo de inconvenientele mai sus menționate oferă o șansă dezvoltării rurale prin valorificarea celor 3,5 milioane hectare de terenuri agricole ramase necultivate și 40% din populația rurală ramasi necontriburori la PIB-ul României.

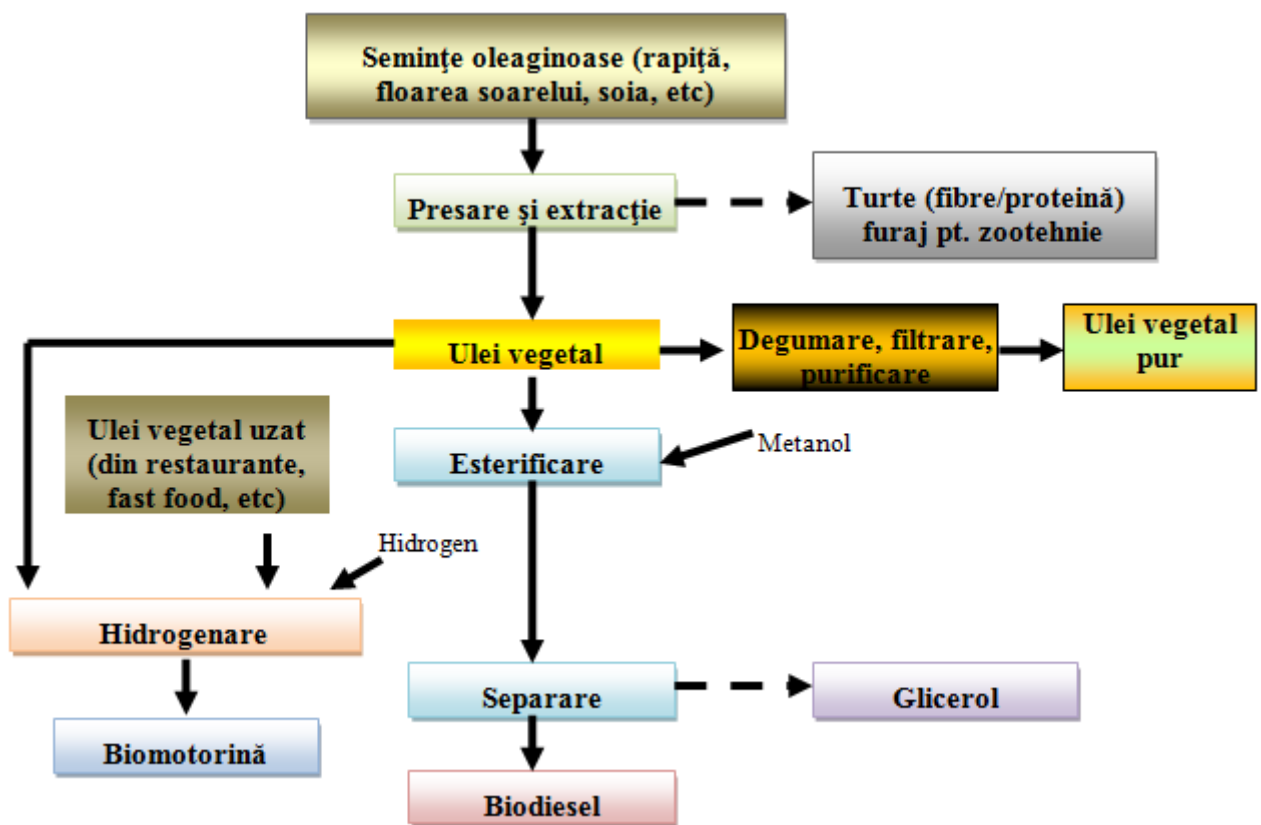


Fig. 10 - Producerea de biocarburanți din uleiuri vegetale

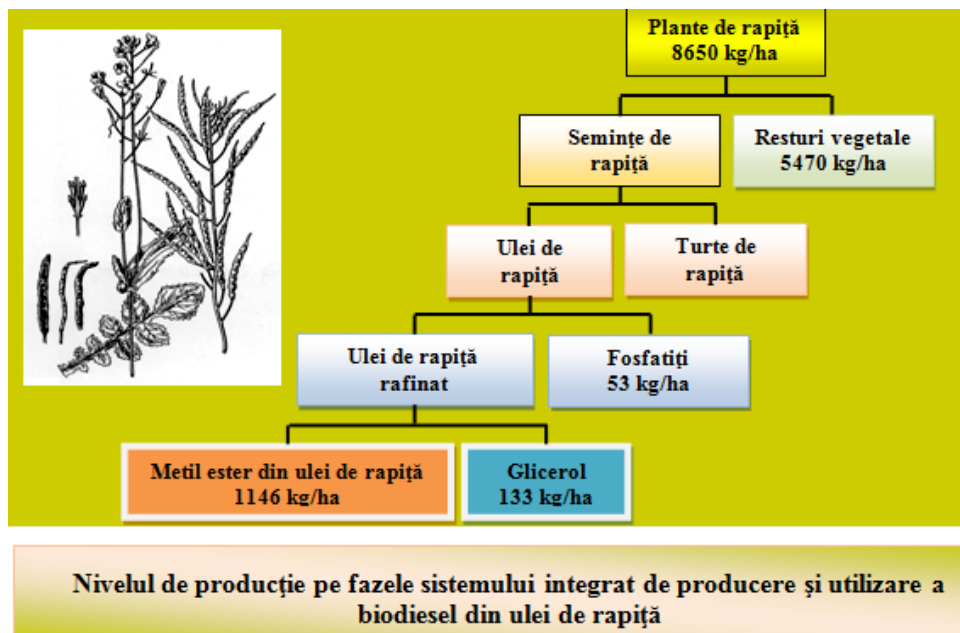
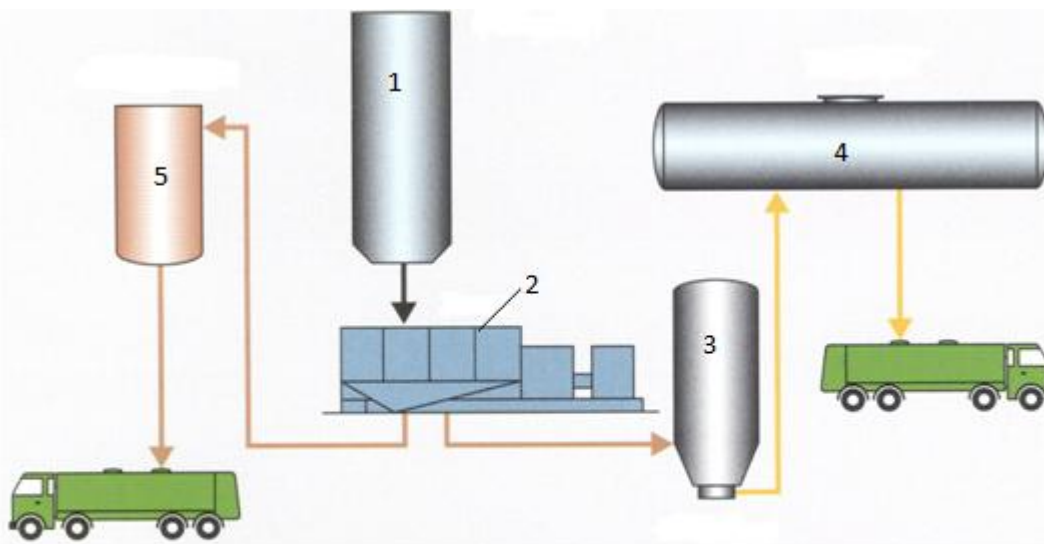


Fig. 11 - Fazele sistemului integrat de producere și utilizarea uleiului de rapiță

VALORIFICAREA BIODIESELULUI

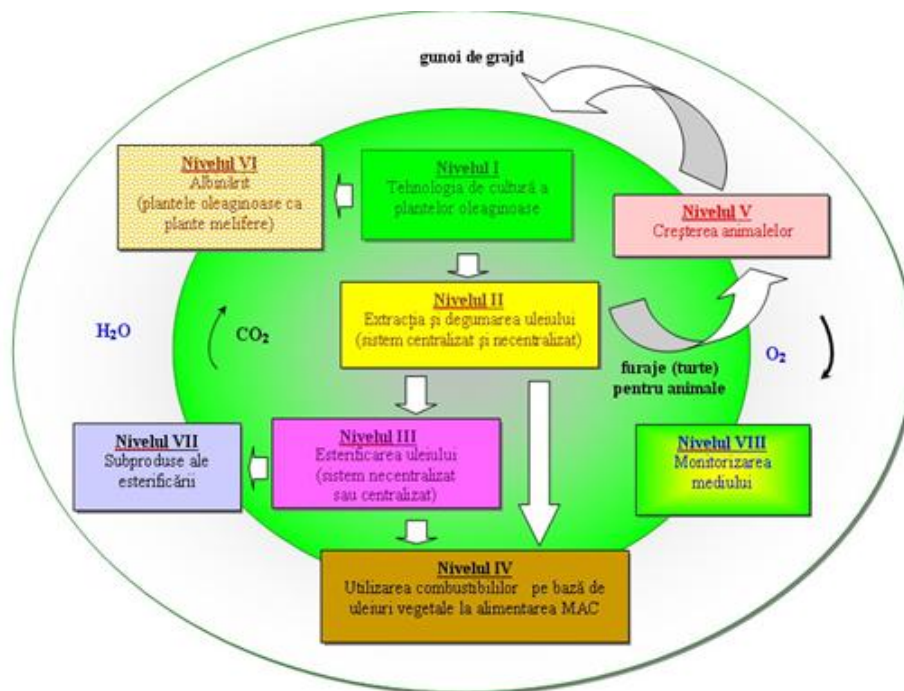
Producerea și utilizarea biodieselului din uleiuri vegetale se face în cadrul unui sistem complex, integrat cu interconexiuni puternice între toate nivelele sistemului. În cadrul acestui sistem se remarcă, pe lângă nivelele principale, cele secundare, de utilizare a subproduselor (turtele și glicerina), care au la rândul lor o însemnată pondere în stabilirea eficienței economice. Se remarcă totodată că plantele oleaginoase sunt și plante melifere.

Având în vedere condițiile de climă, potențial agricol și socio-economice ale țării noastre, uleiul de rapiță și derivații săi sunt printre cei mai pretabili biocombustibili alături de uleiul de floarea-soarelui și soia. Studiile efectuate în zona Transilvaniei au arătat că este posibilă producerea eficientă de biocombustibili pe baza de ulei de rapiță atât la nivel de unitate agricolă de producție, cât și pe scara comercială.



*Schema unui sistem centralizat de producere a uleiului din rapiță:
 1 – siloz pentru semințe de rapiță; 2 – presă; 3 – sistem de filtrare a uleiului;
 4 – rezervor pentru ulei; 5 – siloz pentru turte.*

Fig. 11 - Sistem centralizat al valorificării uleiului de rapiță



Sistemul integrat de producere și utilizare a biodieselului

Fig. 12 - Ciclul biologic al biodieselului

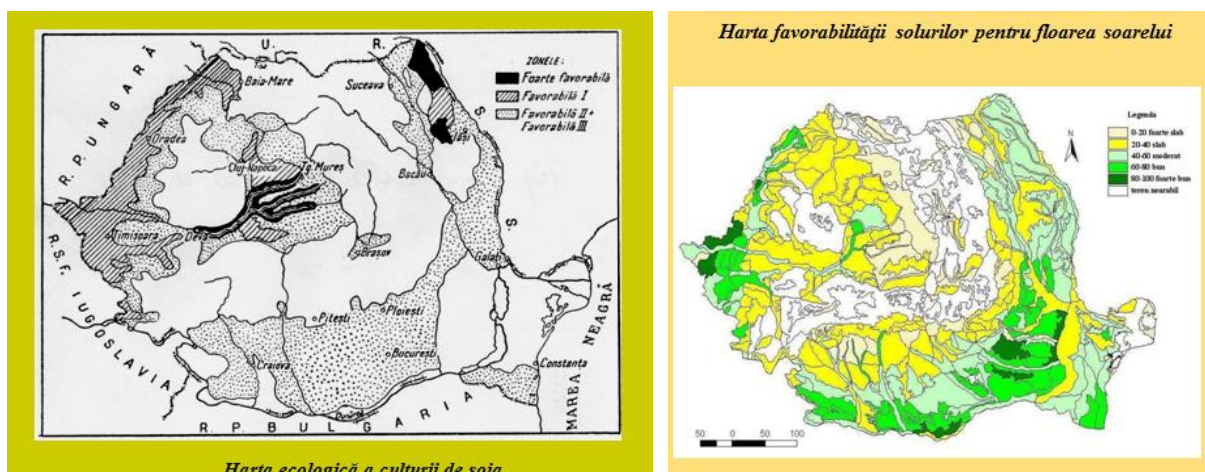


Fig. 13 - Impactul culturilor energetice asupra Romania

Un nou combustibil diesel de calitate

Companiile UOP LLC și Eni S.p.A., au dezvoltat un nou proces tehnologic pentru a produce combustibil diesel de calitate ridicată. Procesul utilizează o varietate de uleiuri vegetale pentru a produce un combustibil diesel cu cifră cetanică ridicată, cu conținut redus de sulf și de hidrocarburi aromatice. Uleiurile potențiale includ pe cele de soia, palmier, jatropha și rapita. Procesul se bazează pe hidrogenare, pentru a îndepărta moleculele de trigliceride din uleiul vegetal. Se obține un produs parafinic pur, numit diesel verde. Ca subproduse se obțin: propan, apă și dioxid de carbon. În timpul hidrogenării, oxigenul este îndepărtat prin decarboxilare și hidrodeoxigenare. După hidrogenare, există un separator care separă produsele reacției, iar produsele lichide sunt trimise la o coloană de distilare fracționată. În coloană se obține propan, combustibilul diesel și produse naftă. Prin controlarea procesului, cantitatea de combustibil diesel ce se obține poate fi între 88-89%. Punctul de tulburare este de $-10^{\circ}C$. Combustibilul are o cifră cetanică de 80 și nu conține sulf și hidrocarburi aromatice. Produsul este similar cu combustibilul diesel obținut prin procesul Fischer-Tropsch.

Noul combustibil poate fi utilizat pentru aditivarea combustibilului diesel de calitate slabă pentru ca acesta să atingă specificațiile EU.

Avantajele utilizării BTL

Gradul estimat de reducere a emisiilor cu efect de seră prin utilizarea biocarburanților (valori medii, utilizând cele mai ieftine tehnologii de producție)

Biocarburantul	Emisiile de gaze cu efect de seră, [tCO ₂ ech/toe]	Reduceri estimate în 2020, [%]
<i>Biomotorine</i>	<i>(motorina 3,65)</i>	
Biodiesel din rapiță	1,79	51
Biodiesel din soia	2,60	29
Biodiesel din ulei de palmier	1,73	53
BTL din paie	-	-
BTL din material lemnos cultivat	0,27	93

Dupa ce fabricarea combustibilului într-o instalatie pilot a dat rezultate bune, compania Eni si-a propus sa construiasca prima unitate comerciala la una din rafinariile ei din Europa.

Acest fel de combustibil deschide calea aplicarii unui nou concept modern in bioenergetica industriala si anume BTL sau Biomass to Liquid. Acest concept nou a deschide perspective combustibililor de generatia a 2-a care poate valorifica superior biomasa care, in prezent este combustionata direct in focare sau tratata ca reziduu ecologic.

A doua generatie de biocarburanti folosesc **biomase** ligno-celulozice (lemn, reziduuri forestiere si agricole, deseuri de biomasa, etc.). In prezent sunt cunoscute doua metode de producere a biomasei ligno-celulozice. Prima are ca scop producerea etanol utilizand reactoare biochimice. A doua metoda consta in transformarea biomasei dupa gazeificarea in combustibilul lichid folosind metoda Fischer-Tropsch. Biomasa fibroasa si lemnoasa contine celuloza, hemiceluloza si lignina. Principala provocare pentru implementarea metodei biochimice este sa dezvolte metode eficiente de separare adecvata a acestor trei componente si micro-organismele sa transforme hemiceluloza in etanol cu un randament bun. Ingineria genetica poate permite producerea biomasei cu mai putina lignina si/sau cu celuloza, hemiceluloza si structuri tip lignina care sunt usor de transformat prin reactii biochimice. Metoda termochimica cunoscuta sub numele de BTL (biomass to liquid) produce motorina foarte pura. Principala provocare pentru aceasta metoda este sa minimizeze pierderile de energie si sa maximizeze randamentul de producere a combustibilului. Studiile efectuate in domeniu estimeaza o productie de combustibil crescuta de 2 sau 3 ori prin metoda BTL in comparatie cu metoda care utilizeaza culturile agricole.

Un exemplu poate fi cel de mai jos:



PREMIERA MONDIALA LA LE MANS: AUDI R10 TDI A FOLOSIT BIOCOMBUSTIBIL

Premiera mondiala in sporturile cu motor: la etapa din 2008 a cursei de 24 de ore de la Le Mans, ce a avut loc in intervalul 14-15 iunie, cele trei prototipuri Audi R10 TDI prezentate la start de Audi Sport Team au concurat pentru prima data folosind biocombustibil de ultima generatie produs din deseuri biologice si care reduc emisiile de CO2 cu aproximativ 90 la suta fata de un combustibil diesel traditional. Combustibilul a fost furnizat de Shell, partenerul de dezvoltare al celor de la Audi. Acesta este un combustibil sintetic foarte puternic si eficient, fabricat din gaz natural prin intermediul unui proces denumit „transformarea gazului in lichide” (GTL). Combustibili continand acest tip de componente sunt deja disponibili la statii de alimentare. Pentru cea de-a treia aparitie a modelului Audi R10 TDI la Le Mans, o cantitate mica de biocombustibil de ultima generatie a fost amestecata in premiera cu aceste componente GTL care si-au dovedit deja eficienta. Biocombustibilul BTL (biomasa transformata in lichid), asa cum este denumit in mod oficial, este extras din deseuri biologice care nu sunt adecvate ca substante nutritive, ca de exemplu din reziduuri provenite din lemn. Prin utilizarea BTL se estimeaza o reducere a emisiilor de CO2 cu aproape 90 la suta fata de un combustibil diesel traditional.

Desi sunt fabricati din diferite materii prime, cei doi combustibili alternativi GTL si BTL nu contin practic sulf si nu prezinta miros. Acestia combina calitatea si arderea eficienta cu generarea unei cantitati reduse de emisii. Motorul V12 TDI, cunoscut pentru eficienta sa, cu care este dotat Audi R10 TDI a fost deja testat cu succes cu noul tip de combustibil pe standul dinamometric si la drum. Audi a castigat si in acest an cursa de la Le Mans, prototipul cu numarul de concurs 2, pilotat de Tom Kristensen, Rinaldo Capello si Allan McNish fiind cel care a trecut primul linia de sosire a editiei 2008.

Intr-un articol publicat de The Sun, Dorette Corbey, deputat european olandez afirma ca „preturile biocombustibililor sunt mai mici decat ale carburantilor clasici”. Pe masura ce ingineria va evolua spre noi tehnologii, motorina de azi, care are un cost scazut, ar putea fi inlocuita cu biocombustibil obtinut din jatropha, o planta din care se extrage un ulei vegetal ieftin si care poate fi cultivata pe terenuri slab productive.

Aceste tehnologii noi vor avea de luptat totusi cu tehnologia BTL (lichefierea biomasei), care poate produce motorina si benzina sintetica. Practic, toate aceste inovatii trebuie sa fie testate mai intai din punctul de vedere al reducerii costului de productie. Asadar, guvernele mai deschise si care privesc in perspectiva trebuie totusi sa evite politicile care se bazeaza prea mult pe tehnologiile actuale si sa investeasca in ziua de maine.