

Nous tipus de biodièsel

Diego Luna,^{1,3} Julio Berbel^{2,3} i José Miguel Hidalgo³

1. *Universitat de Còrdova. Departament de Química Orgànica. Campus de Rabanales. Edifici Marie Curie. E-14014 Còrdova (Spain)*

2. *Universitat de Còrdova. Departament d'Economia, Sociologia i Política Agràries. Campus de Rabanales. Edifici Gregor Mendel. E-14014 Còrdova (Spain)*

3. *Seneca Green Catalyst, SL. Campus de Rabanales. E-14014 Còrdova (Spain). Pàgina web: <http://www.uco.es/senecagreenca>*

En aquest article es vol exposar l'estat actual de les tecnologies disponibles per a la producció de biocombustibles aplicables a motors dièsel, amb una especial atenció a les possibilitats d'aplicació de les lipases lliures o immobilitzades per a l'obtenció de nous tipus de biocombustibles que s'estan regulant legalment per tal d'incentivar la substitució gradual del petroli com a font única de combustibles per a l'automoció.

This article aims to explain the current state of available technologies for the production of biofuels applicable in diesel engines, with special emphasis on the possibilities of implementing the free or immobilized lipases, for the development of new types of biofuels, which are being the subject of legal regulation in order to encourage the gradual replacement of oil as the sole source of fuel for automobiles.

Introducció

En l'actualitat, existeix el consens científic que les tendències observades relatives a l'escalament de la Terra es deuen principalment a la utilització massiva de combustibles fòssils i, en general, a les emissions antropogèniques de gasos d'efecte hivernacle (GEH). Per tal d'avaluar aquest impacte, es va establir inicialment (l'any 1992) la Convenció Marc de les Nacions Unides sobre el Canvi Climàtic, que va concloure en el desenvolupament del Protocol de Kyoto del 1997 com una manera pràctica d'abordar aquest problema. L'any 2002, la Unió Europea va ratificar el Protocol de Kyoto i va posar de relleu el potencial que representava la innovació científica com a mitjà per contrarestar les emissions de GEH. Cap d'aquests objectius, incloent els de Kyoto, no s'ha complert avui dia. Així, s'ha comprovat que els transports de tota mena, als quals no sembla tan fàcil de renunciar, són els responsables de les elevades taxes de creixement dels GEH, si els comparem amb qualsevol altre sector (20 % de les emissions mundials de CO₂ en els últims deu anys), amb un previsible augment de l'ús de l'energia i de les emissions de carboni de l'ordre del 80 % des d'avui fins al 2030.

El petroli, en l'àmbit mundial, és actualment, d'una manera indiscutible, la principal font primària d'energia i de productes químics, amb una demanda d'aproximadament 12 milions de tones per dia (84 milions de barrils), amb una projecció d'augment de fins a 16 milions de tones per dia (116 milions de barrils) l'any 2030. Malgrat que en l'actualitat un 30 % del consum mundial de petroli es dedica al transport, es preveu que un 60 % de l'augment previst per al 2030 sigui d'aquest sector. El sector del transport, en expansió als EUA i a Europa,

i especialment a les economies emergents de la Xina i de l'Índia, pot arribar fins i tot a superar fàcilment aquestes prediccions. No obstant això, d'una manera conjunta a aquesta demanda previsible per garantir un model de desenvolupament econòmic i social mundialment acceptat, ens trobem que la disponibilitat de petroli és cada vegada més limitada geogràficament, de manera que està cada cop més acceptat el fet que l'època del petroli bé de preu i de fàcil accés s'està acabant. Per aquest motiu s'està fent un esforç sense precedents per avaluar les diferents alternatives (l'energia fotovoltaica, l'eòlica, l'hidrogen i l'energia nuclear) que permetrien realitzar a poc a poc la substitució del gas natural, del carbó i del petroli en el sector de la generació d'electricitat. No obstant això, no existeix la mateixa equivalència en el transport, ja que els vehicles capaços d'emprar piles de combustible o motors elèctrics requereixen encara d'una llarga evolució per poder competir amb els motors d'explosió o de combustió desenvolupats al final del segle XIX i molt perfeccionats durant tot el segle XX.

S'avalua que, d'aquí a cinquanta anys, les reserves petrolíferes d'alguns països s'esgotaran i que els jaciments que encara es mantinguin seran de difícil accés (a una gran profunditat i/o als oceans). Així, doncs, es tendeix inevitablement cap a un escenari d'un creixent desabastiment mundial que provocarà un progressiu augment dels preus dels combustibles, amb repercussions potencials molt negatives per a l'economia de nombrosos països. Per aquest motiu, a curt o a mig termini, sembla imprescindible el fet d'obtenir una alternativa tècnica, econòmica i ambientalment viable per substituir els actuals combustibles fòssils. En aquest sentit, el biodièsel i el bioetanol, combustibles d'origen agrícola, sorgeixen com una alternativa real a l'ús de la gasolina i del gasoil convencional en el transport, en vista de l'augment exponencial del

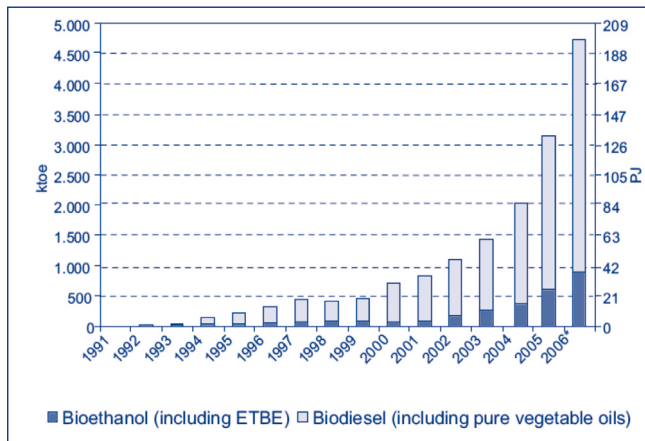


FIGURA 1. Consum de biocombustibles (1991-2006) a la UE-27. Font: REFUEL, IEA, EurOvserv'ER.

consum de biocarburants al qual estem assistint en els últims anys (figura 1).

De fet, els elevats preus dels combustibles derivats del petroli i el creixent esgotament de les reserves petrolíferes han propiciat un increment de la demanda de combustibles alternatius. Alguns països ja han començat a desenvolupar tecnologies i cultius energètics per a la introducció gradual d'aquests combustibles. Aquest és el cas del Brasil, que produeix bioetanol a partir de canya de sucre, i dels EUA, que el fan a partir del blat de moro. Així, doncs, és important que es potenciïn les investigacions en tecnologia de primera i de segona generació per a la producció de biocombustibles.

Idealment, aquestes alternatives haurien de reduir (o fins i tot eliminar) la dependència respecte del petroli, així com contribuir en gran mesura a aconseguir els objectius fixats d'emissions de GEH. No obstant això, també està àmpliament acceptat que no serà fàcil de dur això a la pràctica i que serà necessari un gran esforç coordinat per actors de camps molt diversos: partits polítics, organismes científics, agents econòmics i socials i, per descomptat, els ciutadans. Tots ells seran necessaris per poder desenvolupar un escenari econòmic i social en el qual l'energia i la química no siguin, tal com succeeix actualment, completament dependents del petroli i, consegüentment, dels GEH [1].

Amb aquest propòsit, en la majoria dels països del nostre entorn s'estan adoptant diferents mesures per al «foment de l'ús de biocarburants i altres combustibles renovables per al transport», com els previstos en la recent ordre publicada

al BOE (16487/ITC/2877/2008, de 9 d'octubre) per part del Ministeri d'Indústria, Turisme i Comerç. En el preàmbul d'aquesta ordre se subratlla que «la importància de l'increment de l'ús dels biocarburants en el transport rau no solament en la reducció de les emissions de gasos d'efecte hivernacle imputable a la substitució de carburants fòssils per biocarburants, sinó també en el seu caràcter renovable, la seva contribució a la diversificació del consum d'energia primària i una menor dependència energètica d'aquests carburants fòssils, i, finalment, en els efectes positius que podrien derivar-se per a les explotacions agràries i el medi rural». Així mateix, es destaca que en el compliment de la Directiva 2003/30/CE, del Parlament Europeu i del Consell, de 8 de maig de 2003, relativa al foment de l'ús de biocarburants i altres combustibles renovables en el transport, es permetrà que, a partir de la data de la seva publicació, els biocarburants puguin posar-se a disposició dels consumidors barrejats amb carburants convencionals fins en un 5 % en volum, o bé en majors concentracions en productes amb etiquetades específics. Així mateix, s'estableix per al 31 de desembre de 2010 l'objectiu indicatiu d'utilització de biocarburants de com a mínim el 5,75 % del contingut energètic de les gasolines i dels gasoils comercialitzats per al transport en cada estat membre.

També cal destacar que es defineix el terme *biomassa* de la manera següent: la fracció biodegradable dels productes, rebuïjos i residus procedents de l'agricultura (incloses les substàncies d'origen vegetal i d'origen animal), de la silvicultura i de les indústries connexes, així com la fracció biodegradable dels residus industrials i municipals. De la mateixa manera, es defineixen els combustibles líquids o gasosos per al transport produïts a partir de la biomassa i que es podran considerar «biocarburants i altres combustibles renovables» els productes llistats a continuació:

- «Bioetanol»: alcohol etílic produït a partir de productes agrícoles o d'origen vegetal, s'utilitzi directament o prèvia modificació o transformació química.
- «Biodièsel»: èster metílic o etílic produït a partir de greixos d'origen vegetal o animal.
- «Biogàs»: combustible gasós produït per digestió anaeròbica de biomassa.
- «Biometanol»: alcohol metílic obtingut a partir de productes d'origen agrícola o vegetal, s'utilitzi directament o prèvia modificació o transformació química.

- e) «Biodimetilèter»: DME (dietilèter) produït a partir de la biomassa.
- f) «BioETBE»: ETBE (etil *ter*-butil èter) produït a partir del bioetanol.
- g) «BioMTBE»: MTBE (metil *ter*-butil èter) produït a partir del biometanol.
- h) «Biocarbursants sintètics»: hidrocarburs sintètics o les seves barreges produïts a partir de la biomassa.
- i) «Biohidrogen»: hidrogen produït a partir de la biomassa o d'altres fonts renovables d'energia.
- j) «Oli vegetal pur»: oli obtingut a partir de plantes oleaginoses, cru o refinat, però sense cap modificació química.
- k) «Altres biocarbursants»: altres combustibles per al transport produïts a partir de biomassa, com ara altres bioalcohols, bioèsters i bioèters diferents als ja llistats; els productes produïts per tractament en refinaria de biomassa, com l'hidrobiodièsel, la biogasolina i el bioLPG, i els carburants de biorefineria.

Aquest llistat suposa un important augment dels productes que a partir d'ara es podran utilitzar sense més especificacions, sempre que es barregin en quantitats de fins al 5 % en la gasolina o el dièsel d'origen fòssil, i fins i tot en el cas d'incorporar-se en una major proporció, tan sols faria falta indicar-hi els termes *biodièsel* o *biogasolina*, en funció de si s'utilitzen en motors dièsel o gasolina.

Això justifica un esforç de clarificació, entenent l'impacte mediàtic que aquests termes han provocat (responsabilitzant de l'encariment dels aliments l'ús de biocombustibles). Per aquest motiu, s'ha de considerar l'ús de termes com *biocombustibles de primera* i de *segona generació*. En aquest article ens centrarem a realitzar un intent d'actualització dels aspectes indicats en relació amb els biocombustibles que actualment poden ser emprats en els motors de combustió interna o

motors dièsel, és a dir, en els biocombustibles genèricament anomenats *biodièsel*.

Els termes *primera* i *segona generació* fan referència fonamentalment a les matèries primeres emprades per a la producció de biodièsel. Així, les tecnologies de primera generació produeixen biocombustible a partir de cultius energètics, com ara plantes oleaginoses i algues. Les tecnologies de segona generació aprofiten els olis domèstics usats i residus de greixos animals. Els avantatges d'aquestes darreres tecnologies són un major aprofitament dels recursos i la minimització dels residus urbans i/o industrials. No obstant això, fins ara tan sols una mínima proporció d'aquest tipus de residus s'aprofita per a l'obtenció de biocombustibles. Per aquest motiu, la majoria del biodièsel produït es pot considerar que s'obté mitjançant la utilització de tecnologies de primera generació.

Biodièsel: concepte i aspectes tecnològics de la seva producció

Genèricament, es considera biodièsel qualsevol biocombustible que s'obtingui a partir d'olis vegetals o de greixos animals i que la seva funció sigui substituir el dièsel derivat del petroli. No obstant això, en l'actualitat (apartat *b* de l'esmentada ordre ministerial) es reserva aquest terme per a la barreja dels èsters d'àcids grassos que es produeix a través d'una reacció de transesterificació, en la qual una molècula de triglicèrid reacciona amb tres molècules d'un alcohol de cadena curta (metanol o etanol) en presència d'un catalitzador, de manera que es produeixen tres molècules dels corresponents èsters (FAME, corresponent a les sigles angleses de *fatty acid methyl esters*) i una molècula de glicerina (figura 2).

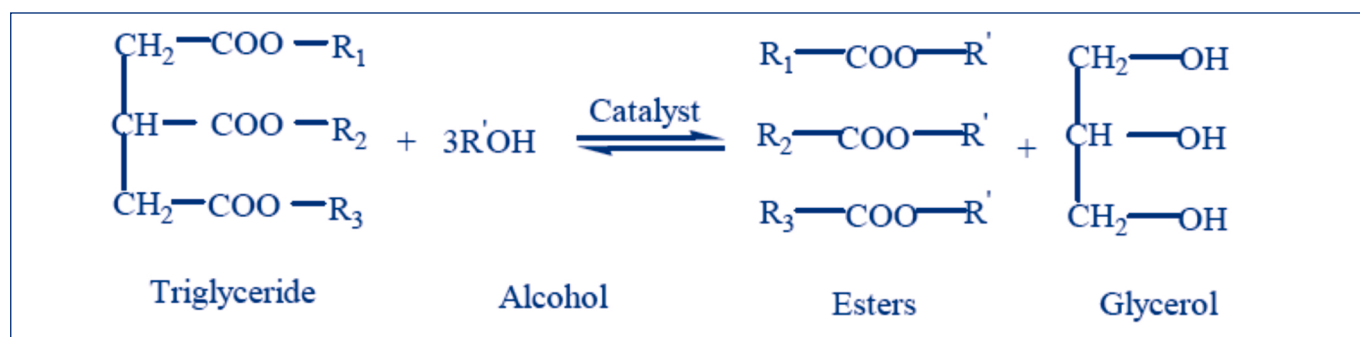


FIGURA 2. Reacció de transesterificació.

Conjuntament amb aquest biodièsel que podem considerar «convencional», s'han desenvolupat altres alternatives de producció de biocombustibles que, partint de les mateixes matèries primeres, aconsegueixen altres productes o barreges (apartats *h, j i k* de l'esmentada ordre ministerial) capaços de substituir totalment o parcial els hidrocarburs que constitueixen els actuals combustibles d'origen fòssil, ja que les seves propietats com a combustible en motors dièsel són molt similars als derivats del petroli, però les emissions de gasos d'efecte hivernacle són molt menors i, a més, cal destacar el seu caràcter renovable.

Tecnologies per a la producció de biodièsel convencional

Existeixen diferents alternatives tecnològiques per a la producció de biodièsel (taula 1); no obstant això, la reacció de transesterificació realitzada en medi bàsic és la tecnologia més emprada en l'actualitat a causa dels seus baixos costos i de la facilitat de realització.

Reacció en medi bàsic

El procés de reacció bàsica consisteix a fer reaccionar un triglicèrid amb un alcohol i un catalitzador bàsic (per exemple, NaOH, KOH, NaMeO). Típicament s'utilitza alcohol en excés, amb una relació de 6:1 molar d'alcohol a triglicèrid. El catalitzador més emprat és NaOH, a causa del seu baix cost i de la seva disponibilitat; usualment, la concentració arriba a ser de menys de l'1,5 % basat en el pes de l'oli, encara que en algunes ocasions s'utilitza KOH, ja que, no obstant el seu elevat cost, pot precipitar sota forma de K_3PO_4 , un fertilitzant, quan els productes són neutralitzats emprant àcid fosfòric [2]. S'haurà de pretractar la matèria primera en funció del seu ori-

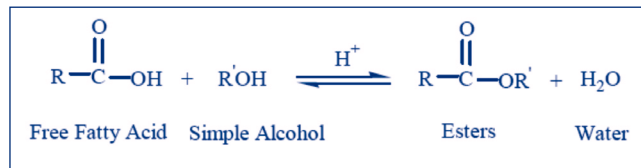


FIGURA 3. Reacció d'esterificació d'àcids grassos lliures.

gen. Quan s'utilitzen olis usats, s'hauran de filtrar tots els sòlids i fer una prova d'acidesa per determinar la quantitat de sosa que s'haurà d'emprar. En el cas de l'oli de palma, s'haurà de refinar abans de transesterificar-lo a causa de les gomes i altres contaminants que té l'oli cru. Quan l'acidesa és elevada, significa que existeix una quantitat d'àcids grassos lliures (AGL). Per reduir el nivell d'AGL en la matèria primera, s'ha de realitzar una reacció d'esterificació per convertir els àcids grassos en èsters. Aquesta reacció (figura 3) es realitza en presència d'un alcohol i d'un catalitzador àcid, com ara l'àcid sulfúric, el fosfòric, etc.

Així, per tal de realitzar el disseny d'una planta de biodièsel d'olis usats o de greix animal, s'hi ha d'incorporar un procés previ d'esterificació. En aquesta etapa de pretractament, també s'ha d'eliminar l'aigua formada en la reacció per evitar que els èsters formats reaccionin amb el catalitzador i l'aigua per formar sabons. A la figura 4 es mostra el diagrama d'un disseny estàndard d'una planta de biodièsel que incorpora una reacció de transesterificació [3]. El procés de reacció es realitza en un reactor amb agitació constant i a una temperatura de 60° C. Després, se separa la glicerina mitjançant decantació. El biodièsel conté restes de catalitzador, per la qual cosa s'ha de neutralitzar i recuperar l'excés de metanol que porta. Habitualment, la purificació del biodièsel es realitza mitjançant una neutralització i un rentat amb aigua calenta per eliminar totes les impureses. Després del rentat, el biodièsel se seca en un evaporador per eliminar les restes d'aigua que poden quedar. Una altra alternativa per a la purificació del biodièsel són las resines, que absorbeixen les impureses. Aquest

TAULA 1. Tecnologies per a la producció de biodièsel

Tecnologia	Catalitzador	Temperatura (° C)	Cost	Avantatges
Reacció bàsica	NaOH, KOH	60	Baix	Tecnologia senzilla
Reacció àcida	H2SO4	55-120	Baix	Alta conversió
Alcohol supercrític	—	239-385	Mig	No empra catalitzador
Lipases	Lipases	45-55	Alt	Alta conversió

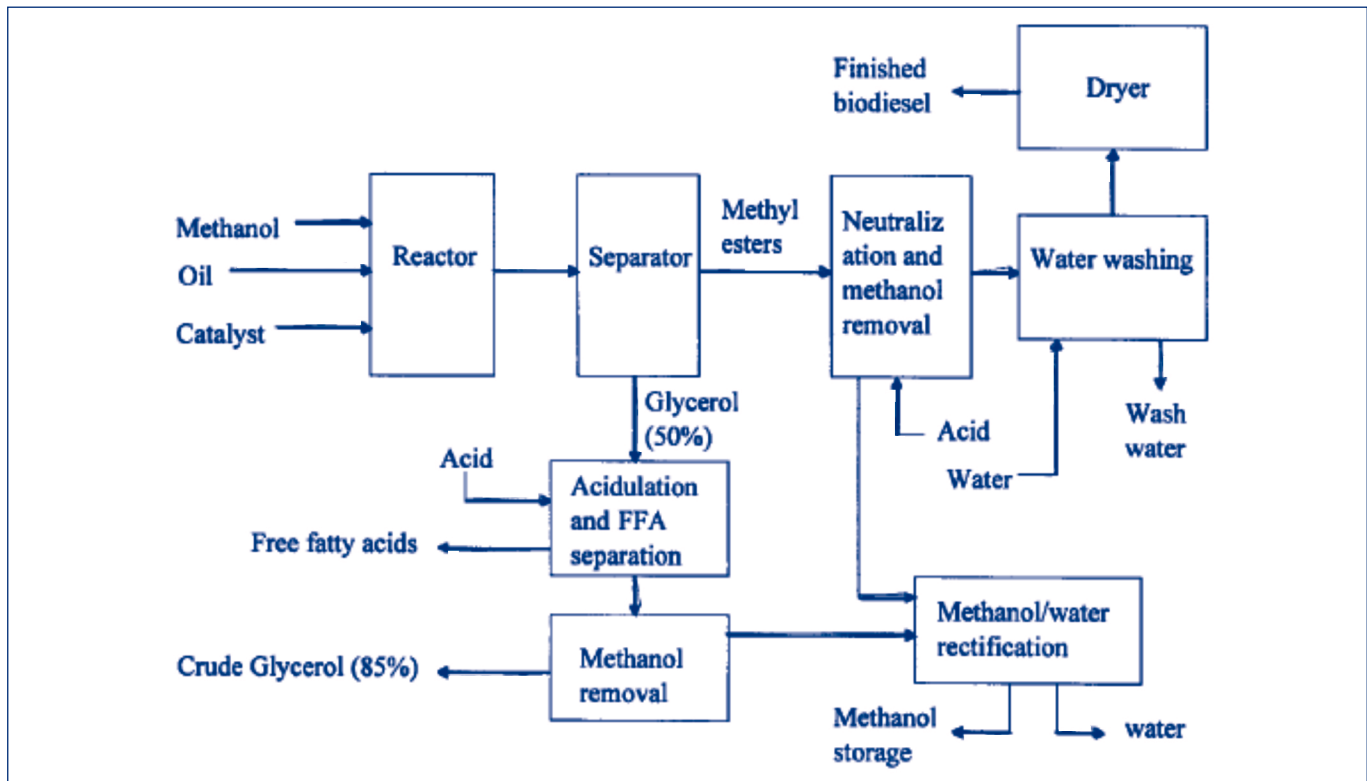


FIGURA 4. Procés de producció de biodièsel en medi bàsic.

procés consisteix en una columna empaquetada amb resina per on es fa circular un flux de biodièsel, que surt al final de la columna lliure de contaminants. La velocitat d'esgotament de la resina dependrà del nivell de contaminació del biodièsel i del tipus de resina. Les resines poden passar per un procés de rentat per tornar-les a utilitzar.

Reacció en medi àcid

Les reaccions catalitzades en medi àcid no són tan habituals com les reaccions realitzades en medi bàsic, ja que els temps de reacció són molt més llargs [4]. No obstant això, aquesta reacció té l'avantatge de no veure's afectada per la presència d'AGL, ja que en aquest procés es produeix una reacció d'esterificació i de transesterificació simultànies. El catalitzador emprat habitualment és l' H_2SO_4 i la seva concentració varia entre l'1 % i el 5 % en massa. Unes altes concentracions d' H_2SO_4 poden promoure una major conversió; no obstant això, un excés també pot promoure la formació d'èters per deshidratació dels alcohols. A més, la quantitat de CaO necessària per neutralitzar l' H_2SO_4 augmenta quan s'incrementa la concentració d'aquest àcid en la reacció. S'acostu-

ma a recomanar una relació molar de 30:1 alcohol/oli per arribar a una conversió al voltant del 98 %, i una relació de 6:1 per a una conversió al voltant del 87 %. Es recomana una temperatura de treball alta per tal d'obtenir una elevada conversió en un menor temps. Així, en el cas de l'oli de soja catalitzat amb un 1 % en massa d' H_2SO_4 , quan la temperatura de treball és de 117 °C es pot arribar a una conversió en tres hores, mentre que a 77 °C el temps s'incrementa fins a les vint hores [4].

Alcohol supercrític

Aquest procés té l'avantatge de no necessitar cap catalitzador per realitzar la reacció. Solament s'utilitza un alcohol, que en aquest cas és el metanol, pel seu reduït cost i el seu punt crític: temperatura i pressions elevades. S'utilitza una ràtio molt alta d'alcohol/oli (42:1). En condicions supercrítiques (entre els 350 °C i els 400 °C i $P > 80$ atm), la reacció es completa en quatre minuts. Les despeses d'instal·lació i d'operació són més altes i l'energia consumida és major, la qual cosa provoca que encara que el procés resulti més ràpid, el disseny d'una planta industrial pugui ser complicat [5].

Noves tipologies de biodièsel que integren la glicerina com un derivat que augmenta el poder lubricant dels biocombustibles

Amb independència del procediment d'obtenció del biodièsel que denominem *convencional*, en tots els casos s'obté glicerina com a subproducte (figura 2), la qual cosa suposa una pèrdua de rendiment del procés. La consecució d'un biocarburant que integri la glicerina és en l'actualitat un objectiu de màxim interès, atès que el mercat ja està pràcticament inundat per la producció de glicerina, obtinguda precisament com un subproducte de la fabricació del biodièsel [6]. A la taula 2 es registra la caiguda de preus que ha patit aquest producte.

TAULA 2. Evolució del preu de la glicerina [6]

Glicerina	Any 2000	Any 2005	Any 2010
Refinada	1,5 €	0,9 €	0,6 €
Sense refinar	1,1 €	0,6 €	0,3 €

En els biocarburants obtinguts així no s'evita solament la generació de residus, sinó que també s'obté un increment en el rendiment del procés de l'ordre del 10 %, en integrar la glicerina amb el producte de reacció. A més, aquest producte de reacció es pot emprar com a biocarburant sense la necessitat de cap tractament posterior. D'aquesta manera, s'evita l'últim pas obligatori de rentat i de neteja del biodièsel en el procés

convencional de síntesi [necessari per netejar el biodièsel i per eliminar les traces de glicerol fins a menys d'un 0,02 % (EN 14214)]. Això suposa una reducció important dels costos del procés i evita la generació d'aigües residuals [2].

La neteja de la glicerina dels biocombustibles és un procés inevitable, quan aquesta es genera en el procés, ja que quan està present en quantitats superiors a les marcades per la norma EN 14214 (< 0,02 %) per reacció amb l'oxigen a l'interior del motor i a una elevada temperatura, experimenta un procés d'oxidació a acroleïna i de polimerització que deriva en l'aparició de dipòsits carbonosos als injectors, als pistons i a les vàlvules que redueixen l'eficiència dels motors (figura 5) [7].

Recents investigacions han demostrat també que els components minoritaris del biodièsel estàndard (que normalment es consideren contaminants en el marc de la norma EN 14214), entre ells els AGL i els monoacilglicerols o monoglicèrids (MG), són essencialment responsables de l'elevada lubricitat que s'obté en les barreges de biodièsel amb gasoil, fins i tot en les proporcions més baixes. Fins i tot els FAME molt purs presenten una elevada reducció de la lubricitat, en comparació amb el biodièsel que conté aquests compostos [8].

La presència de majors quantitats de monoglicèrids i/o d'àcids grassos lliures i/o de diversos derivats d'aquests en un nou tipus de biocombustible que incorpora tota la glicerina és d'esperar que augmenti lògicament la lubricitat del biocarburant, que és una important característica diferencial dels biocombustibles que millora el funcionament i preserva la vida dels motors.

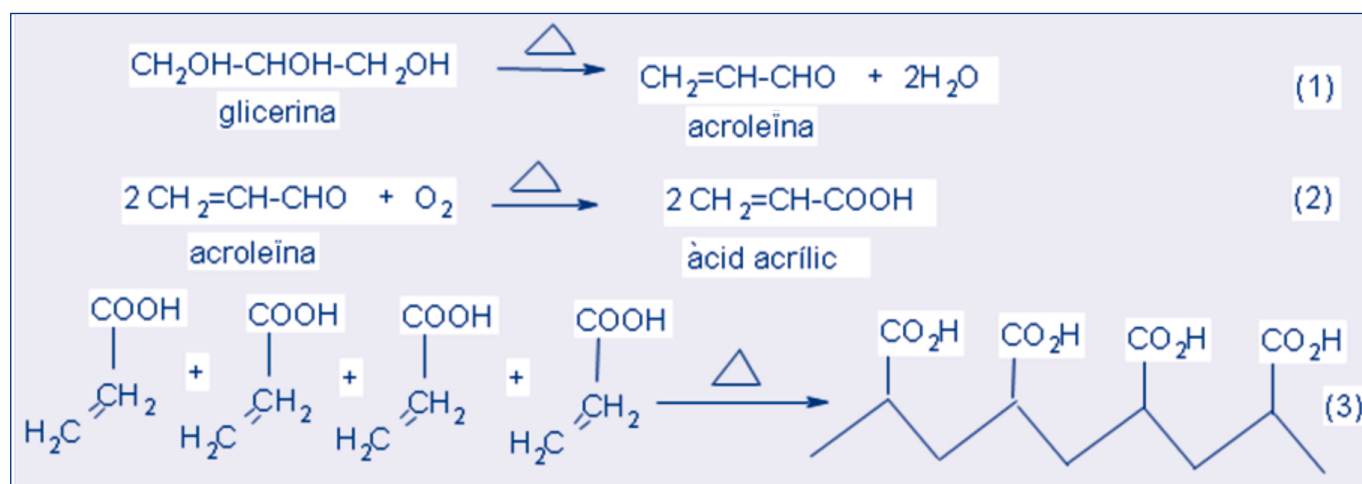


FIGURA 5. Reaccions de deshidratació, d'oxidació i de polimerització que experimenta la glicerina residual present en el biodièsel als motors dièsel.

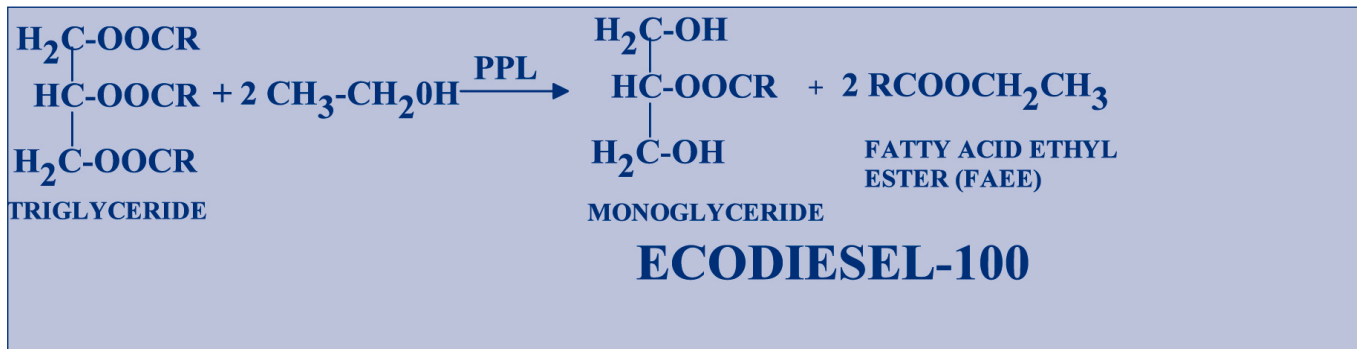


FIGURA 6. L'Ecodiesel® és un biocombustible obtingut mitjançant tecnologia enzimàtica i patentat per la Universitat de Còrdova (UCO) que incorpora la glicerina, ja que està format per dos mols dels èsters etílics dels àcids grassos (FAEE) i un mol de monoglicèrid (MG).

Fins al moment s'han obtingut interessants resultats, recollits en una patent [9], emprant la capacitat de les lipases i, en particular, de la lipasa pancreàtica del porc (PPL), tant en forma lliure com immobilitzada, per tal d'obtenir la transesterificació 1,3-selectiva dels TG als corresponents 2-monoacilderivats de la glicerina (MG) i la generació de dos mols de FAEE, els èsters etílics dels àcids grassos, un alcohol emprat per realitzar l'alcoholisi. En aquest sentit, és interessant el fet de destacar que els processos de transesterificació enzimàtics es poden realitzar amb diferents alcohols de cadena curta (etanol, 1-propanol i 2-propanol, 1-butanol i 2-butanol, etc.) i amb les seves barreges; no estan en principi limitats a la utilització de metanol, tal com succeeix en els processos químics àcids o bàsics convencionals. El procés està resumit a la figura 6.

Així mateix, en l'actualitat s'estan investigant altres alternatives per preparar èsters dels àcids grassos a partir dels lípids, que generen directament en el procés diversos coproductes derivats de la glicerina. La reacció de transesterificació dels triglicèrids amb carbonat de dimetil (DMC) (figura 7) [10, 11]

produeix una barreja de tres molècules de FAME o de FAEE i una de carbonat de glicerol (GC). Aquesta barreja (FAME + GC) presenta propietats físiques adequades per ser emprades com a combustible, per la qual cosa ha estat presentat com un nou biocombustible anomenat DMC-BIOD [12].

D'una manera similar, el Glicerol és una altre nou biocarburant [13] recentment patentat. Aquest està constituït per una barreja de tres molècules de FAME i una molècula de triacetat de glicerol (triacetina). Es pot obtenir després de la transesterificació d'un mol de TG amb tres mols d'acetat de metil, que empen una lipasa com a catalitzador [14]. De la mateixa manera que en el cas de l'acetat d'etil [15], s'obtenen els corresponents FAEE amb triacetina, segons el procés enzimàtic expressat a la figura 8.

Així, doncs, tenim que el DMC-BioD, el Glicerol i l'Ecodiesel tenen en comú que incorporen la glicerina com a derivat (carbonat, triacetat o monoglicèrid) capaç de formar barreges monofàsiques homogènies, la qual cosa evita la generació de residus o de subproductes en els seus processos de preparació.

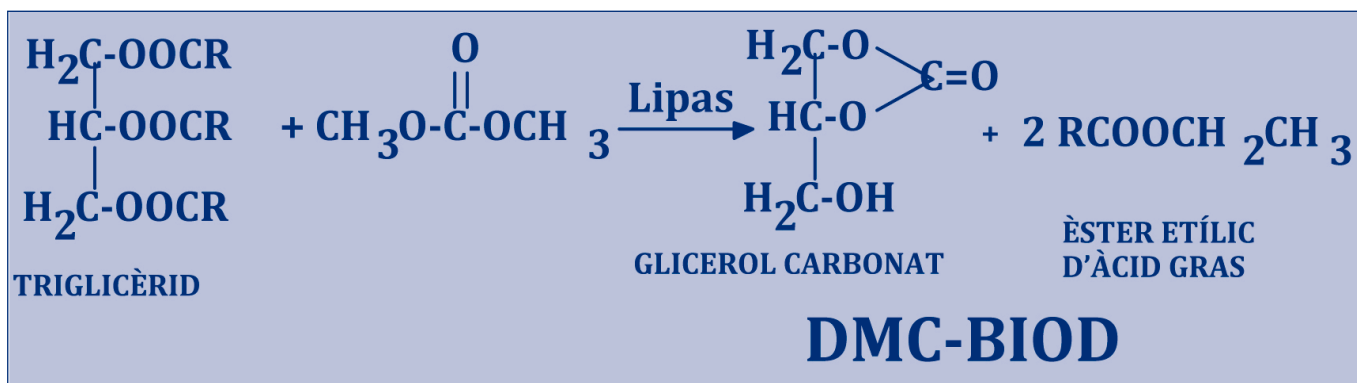


FIGURA 7. El DMC-BIOD® és un biocombustible patentat [12] que integra la glicerina com a glicerol carbonat, en un procés que pot ser desenvolupat per tecnologia enzimàtica [11].

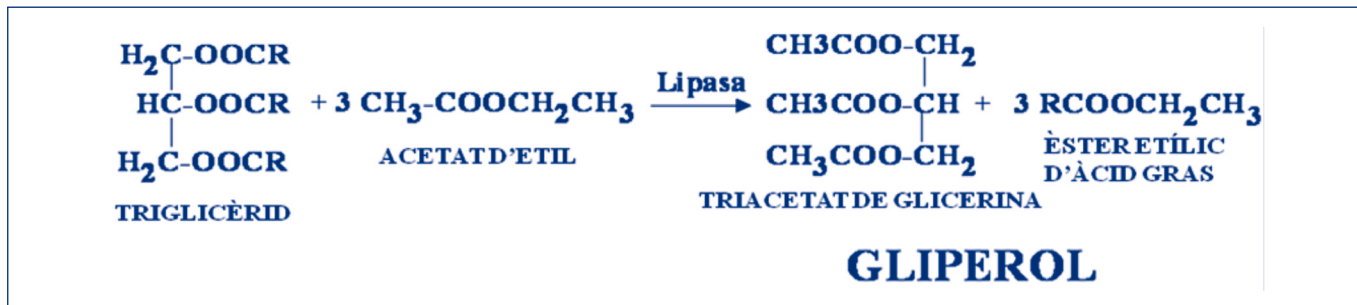


FIGURA 8. El Gliperol® és un biocombustible patentat [13] per l'Industrial Chemistry Research Institute of Varso (Polònia) format per una barreja constituïda per tres mols de FAME o FAEE i un mol de triacetina, obtinguts enzimàticament per la transesterificació creuada d'acetat d'etil [15] o metil [14] i els corresponents triglicèrids.

La principal diferència respecte al biodièsel convencional (FAME) és que en la seva producció no es requereixen processos addicionals de separació. El MG, el DMC o la triacetina poden ser perfectament incorporats (i cremats) amb la barreja de FAME o FAEE als motors dièsel. En termes de química verda, la incorporació de la glicerina en el biocombustible incrementa l'eficiència del procés (nominalment des de l'actual 90 % fins al 100 %) sense produir modificacions substancials en les propietats fisicoquímiques dels biocombustibles. L'eficiència atòmica també experimenta la corresponent millora, ja que el nombre total d'àtoms que participen en la reacció és part de la barreja final que forma el biocombustible.

D'aquesta manera, l'aplicació de lipases, d'una banda aprofitant la seva capacitat per obtenir d'alcòhols 1,3-regiospecífics de TG amb alcòhols de cadena curta, o d'altra banda emprant altres reactius diferents als alcòhols, com ara el carbonat de dimetil o els acetats de metil o etil, pot constituir a mig termini procediments competitiu respecte al procediment convencional basat en la catàlisi homogènia bàsica, ja que permet obtenir nous biocombustibles aplicables a motors dièsel que, com que incorporen la glicerina, redueixen la complexitat del procés (eviten els rentats per eliminar la glicerina residual), augmenten el rendiment i redueixen al mínim la generació de residus. A més, els processos enzimàtics es realitzen en condicions comparativament més suaus que les habitualment emprades per a la producció de biodièsel (pH, temperatura, pressió, etc.).

Les limitacions existents per a la utilització industrial de les lipases han estat principalment associades als seus elevats costos de producció, que poden ser superats gràcies a l'aplicació de tecnologies moleculars per tal d'aconseguir la producció dels enzims purificats en quantitats suficientment elevades.

A més de l'inconvenient de l'alt cost de les lipases per a la seva aplicació a la producció de biodièsel, la vertadera limitació del mètode enzimàtic en comparació amb els catalitzadors bàsics convencionals s'associa a l'obtenció específica dels 2-èsters d'àcids grassos del glicerol. Això és degut al caràcter 1,3-regioselectiu de moltes lipases, la qual cosa significa que hidrolitzen selectivament les posicions 1 i 3 dels triglicèrids [16]. Per aquest motiu, la producció de biodièsel convencional amb lipases ha de tenir en consideració aquest caràcter 1,3-regioespecífic [17]. Per això la majoria dels processos enzimàtics de producció de biodièsel convencional (barreges exclusives de FAME) descrits implica temps de reacció llargs i conversions inferiors al 70 % en massa dels èsters metàl·lics dels àcids grassos [18].

Hidrobiodièsel o H-biodièsel. Processament dels olis i greixos en refineries de petroli convencionals

Una alternativa directament accessible des d'un punt de vista tecnològic aplicable als triglicèrids d'origen renovable consisteix a realitzar el seu processament a les refineries de petroli convencionals, conjuntament amb les corresponents fraccions petrolíferes de pesos moleculars equivalents. Així, per exemple, ja s'ha descrit [19] la producció de combustible dièsel d'alta qualitat a partir d'olis vegetals per tractament per hidrocracueig conjuntament amb hidrocarburs petrolífers d'elevat pes molecular en refineries de petroli convencionals.

D'aquesta manera, es poden produir alcans líquids renovables gràcies a un tractament amb hidrogen de barreges d'olis vegetals i fraccions de petroli, en condicions estàndards de tempe-

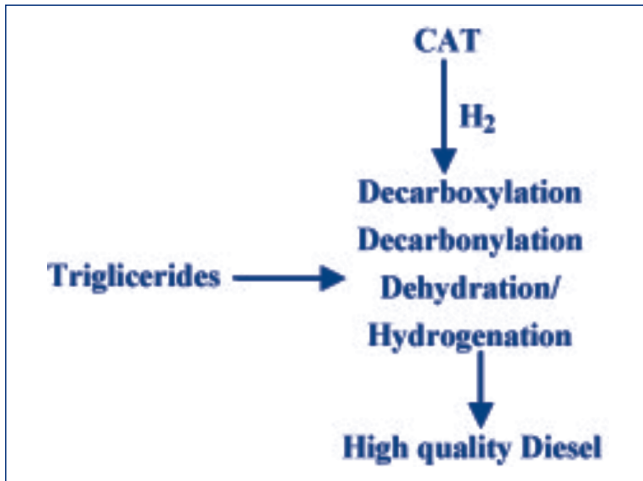


FIGURA 9. Producció de biodièsel d'alta qualitat a partir d'olis vegetals per hidrotractament conjuntament amb hidrocarburs petrolífers en refineries convencionals.

ratura (300° C-450 °C), emprant catalitzadors convencionals sota corrents d'hidrogen (NiMo/Al₂O₃ sulfurats). La reacció produïda implica la hidrogenòlisi d'enllaços C-C dels olis vegetals, que condueixen a barreges d'alcans d'un menor pes molecular per tres vies diferents: decarbonilació, descarboxilació i hidrodeoxigenació. La figura 9 resumeix el procés indicat.

Biodièsel de segona generació. Tecnologies per a la seva producció

Es consideren de segona generació aquells biocombustibles que tenen per origen biomassa no susceptible de ser emprada directament en l'alimentació humana. La utilització de qual-sevol tipus de residu entraria en aquesta categoria. Encara que estiguin en una fase primerenca d'investigació [20], existeixen diferents tecnologies que permetrien convertir residus cel·lulòsics en biocombustibles. A la figura 10 es presenta l'esquema d'algunes d'aquestes tecnologies.

Conclusió

L'obtenció de biocombustibles aplicables a motors dièsel que no generin la glicerina com a residu de difícil gestió i que a la vegada requereixi de la seva total eliminació del biodièsel, atès el seu caràcter letal per als motors dièsel moderns (el límit actualment establert és de < 0,02 %), és un objectiu tec-

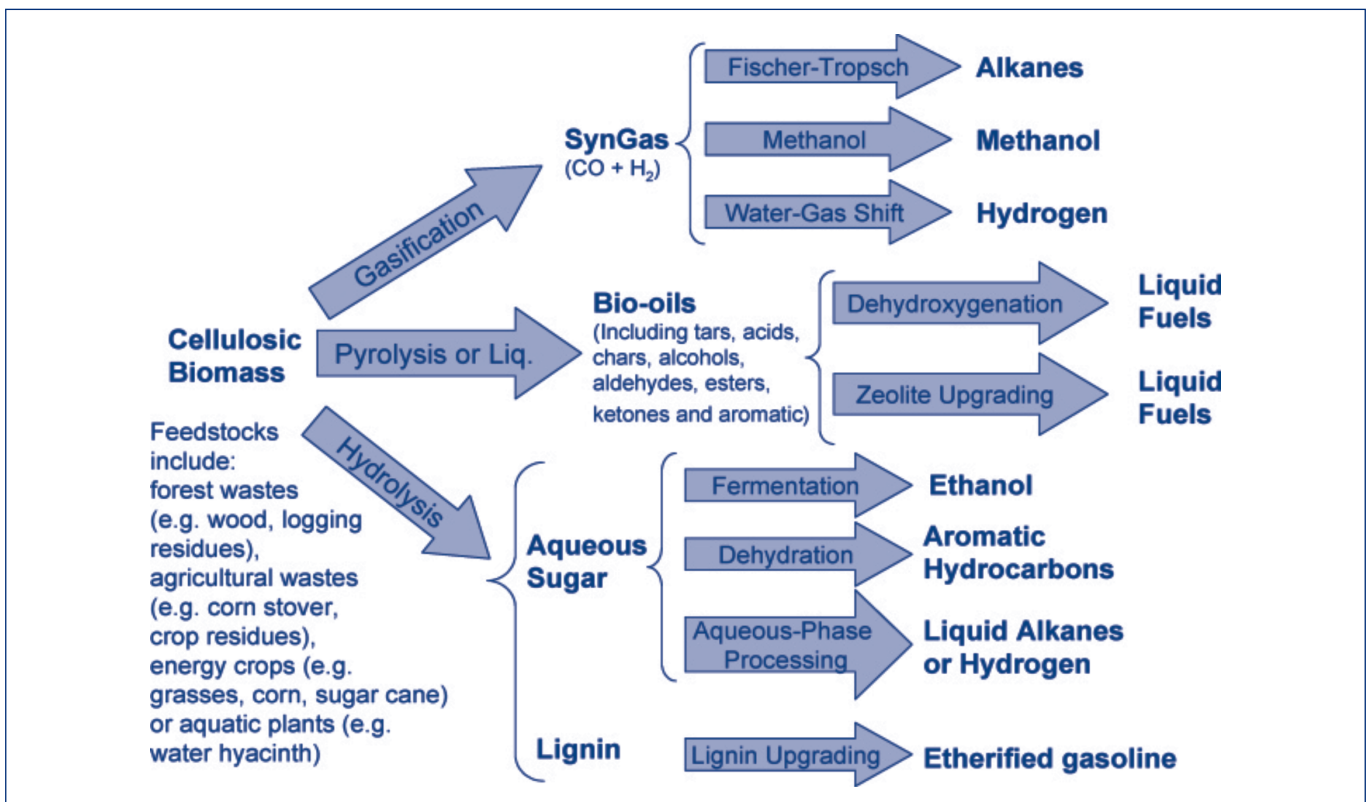


FIGURA 10. Estratègies per produir combustibles a partir de lignocel·luloses [20].

nològic de primera magnitud que actualment s'ha solucionat mitjançant diferents tècniques, entre les quals podem considerar l'aplicació de tecnologies enzimàtiques, concretament mitjançant l'ús de diverses lipases.

De fet, s'assumeix que el retard experimentat en la introducció dels biocombustibles està associat a la dificultat d'obtenir el biodièsel seguint la EN 14214, en la qual es consiera exclusivament *biodièsel* la barreja de FAME amb uns límits estrictes de glicerina. La recent modificació del marc legal a Espanya, un procés que encara està en curs en altres països europeus, en la qual es dona cabuda a nous biocombustibles que integren la glicerina, s'ha realitzat amb l'objectiu confessat d'impulsar la utilització dels biocombustibles, i és d'esperar que això generi un escenari d'oportunitats per a la creació d'empreses de base tecnològica en les quals es madurin aquestes tecnologies que permetran a curt o mig termini anar substituint quotes creixents dels combustibles d'origen fòssil. Així, doncs, l'agricultura també haurà d'assumir un rol cada cop més important, mitjançant nous cultius capaços d'abastir sectors energètics fins ara completament dependents del petroli.

Referències bibliogràfiques

- [1] LUQUE, R.; HERRERO, L.; CAMPELO, J. M.; CLARK, J. A.; HIDALGO, J. M.; LUNA, D.; MARINAS, J. M.; ROMERO, A. A. (2008). «Biofuels: A technological perspective». *Energy & Environmental Science*, 1: 513-596
- [2] GERPEN, J. van (2005). «Biodiesel processing and production». *Fuel Proc. Technol.*, 86: 1097-1107.
- [3] KNÖTHER, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J. (2005). *The biodiesel handbook*. Champaign: AOCS Press.
- [4] LOTERO, E.; LIU, Y.; LÓPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN JR., G. J. (2005). «Synthesis of biodiesel via acid catalysis». *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44: 5353-5363.
- [5] DEMIRBAS, A. (2005). «Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods». *Progress in Energy and Combustion Science*, 31: 466-487.
- [6] CORMA, A.; HUBER, G. W.; SAUVANAUD, L.; O'CONNOR, P. (2007). «Processing biomass-derived oxygenates in the oil refinery: Catalytic cracking (FCC) reaction pathways and role of catalyst». *J. Catal.*, 247: 307-327.
- [7] MITTELBACH, M.; REMSCHMIDT, C. (2005). *Biodiesel: The comprehensive handbook*. 2a ed. Viena: Boersdruck Ges. M. B. H.
- [8] KNÖTHER, K. R. (2007). «Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures». *Fuel*, 86: 2560-2567.
- [9] LUNA, D.; BAUTISTA, F. M.; CABALLERO, V.; CAMPELO, J. M.; MARINAS, J. M.; ROMERO, A. A. (2007). «Method for the biodiesel production by using pig pancreatic lipase as enzymatic catalyst». Patent núm. PCT/ES 2007/000450.
- [10] FABBRI, D.; BEVONI, V.; NOTARI, M.; RIVETTI, F. (2007). «Properties of a potential biofuel obtained from soybean oil by transesterification with dimethyl carbonate». *Fuel*, 86: 690-697.
- [11] SU, E. Z.; ZHANG, M. J.; ZHANG, J. G.; GAO, J. F.; WEI, D. Z. (2007). «Lipase-catalyzed irreversible transesterification of vegetable oils for fatty acid methyl esters production with dimethyl carbonate as the acyl acceptor». *Biochem. Eng. J.*, 36: 167-173.
- [12] NOTARI, M.; RIVETTI, F. (2004). «Use of a mixture of esters of fatty acids as fuel or solvent». Patent núm. WO2004/052874 a Polimeri Europa.
- [13] KIJEŃSKI, J.; LIPKOWSKI, A.; WALISIEWICZ-NIEDEBALSKA, W.; GWARDIAK, H.; RÓŻYCKI, K.; PAWLAK, I. (2004). «A biofuel for compression-ignition engines and a method for preparing the biofuel». Patent europea núm. EP1580255.
- [14] XU, Y.; DU, W.; LIU, D. (2005). «Study on the kinetics of enzymatic interesterification of triglycerides for biodiesel production with methyl acetate as the acyl acceptor». *J. Mol. Catal. B. Enzym.*, 32: 241-245.
- [15] MODI, M. K.; REDDY, J. R. C.; RAO, B. V. S. K.; PRASAD, R. B. N. (2007). «Lipase-mediated conversion of vegetable oils into biodiesel using ethyl acetate as acyl acceptor». *Biores. Technol.*, 98: 1260-1264.
- [16] BORNSCHEUER, U. T. (1995). «Lipase-catalyzed syntheses of monoacylglycerols». *Enzyme Microb. Technol.*, 17: 578-586.
- [17] LI, W.; DU, W.; LIU, D. (2008). «*Rhizopus oryzae* whole-cell-catalyzed biodiesel production from oleic acid in *tert*-butanol medium». *Energy Fuels*, 22: 155-158.
- [18] HERNÁNDEZ-MARTÍN, E.; OTERO, C. (2008). «Different enzyme requirements for the synthesis of biodiesel: Novozym 435 and Lipozyme TL IM». *Bioresour. Technol.*, 99: 277-286.
- [19] HUBER, G. W.; O'CONNOR, P.; CORMA, A. (2007). «Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures». *Appl. Catal., A: General*, 329: 120-129.
- [20] HUBER, G. W.; DUMESIC, J. A., (2006). «An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery». *Catal. Today*, 111: 119-132.