



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali**

**OTTIMIZZAZIONE DELLA PRODUZIONE DI BIODIESEL DI
SECONDA GENERAZIONE A PARTIRE DA OLIO DI JATROPHA**

Relatore: Prof. Alberto Bertucco

Correlatore: Dott.ssa Mercedes Martinez

Laureando: FEDERICO BERGAMIN

ANNO ACCADEMICO 2012 – 2013

Riassunto

L'obiettivo che è stato fissato durante lo svolgimento del lavoro di tesi magistrale (*trabajo de fin carrera*) presso l'*Universidad Complutense de Madrid* (Spagna) è l'ottimizzazione della produzione di biodiesel a partire da un olio vegetale non per uso alimentare, l'olio di *jatropha*.

In particolare è stata progettata la campagna sperimentale secondo un *design of experiment* fattoriale, per la determinazione dell'influenza delle variabili di processo studiate sul rendimento della reazione di transesterificazione.

In seguito, con differenti alcol sono stati prodotti diversi campioni di biodiesel che sono stati analizzati per determinare la qualità degli stessi come carburante, con l'obiettivo di ottenere una caratterizzazione completa dei prodotti ottenibili da questa materia prima.

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 – Il biodiesel	3
1.1 BIOMASSE E BIOCARBURANTI.....	3
1.2 STANDARD DI RIFERIMENTO.....	4
1.3 ASPETTI AMBIENTALI ED ECONOMICI.....	7
1.3.1 Combustibili per aviazione.....	8
1.4 REAZIONI CHIMICHE.....	9
1.5 OBIETTIVO DELLA TESI.....	12
1.5.1 Olio di jatropha.....	13
1.5.1 Metanolo.....	15
1.5.1 Etanolo.....	15
1.5.1 Butanolo.....	16
1.5.1 Isopropanolo.....	16
1.5.1 Metossido di potassio.....	17
CAPITOLO 2 – Processi produttivi	19
2.1 PRODUZIONE A LIVELLO INDUSTRIALE.....	19
2.1.1 Processo catalitico omogeneo.....	19
2.1.2 Processo catalitico eterogeneo.....	22
2.1.3 Tecnologie alternative.....	24
2.1.3.1 Cracking termico e catalitico.....	24
2.1.3.2 Catalisi enzimatica.....	24
2.1.3.3 Fischer-Tropsch.....	25
2.1.3.4 Metanolo supercritico.....	25
2.2 FATTORI CHE INFLUENZANO IL PROCESSO.....	26
2.2.1 Grado di miscelazione.....	26
2.2.2 Temperatura.....	27
2.2.3 Catalizzatore.....	29
2.2.4 Composizione dell'alimentazione.....	29
2.2.5 Tempo.....	30
2.2.2 Altri parametri.....	30
CAPITOLO 3 – Analisi e procedure operative	31
3.1 DENSITÀ.....	31
3.2 VISCOSITÀ.....	32
3.3 STABILITÀ ALL'OSSIDAZIONE.....	33
3.4 NUMERO DI IODIO.....	34
3.5 ACIDITÀ.....	35

3.6 UMIDITÀ.....	36
3.7 PEROSSIDI.....	37
3.8 CFPP, CLOUD POINT E POUR POINT.....	38
3.9 FLASH POINT.....	39
3.10 CROMATOGRAFIA.....	40
3.11 REATTORI.....	41
CAPITOLO 4 – Campagna sperimentale e analisi dei risultati.....	43
4.1 CONTROLLO DI QUALITA' DELLA MATERIA PRIMA.....	43
4.2 SREENING PRELIMINARE.....	44
4.2.1 Preesterificazione.....	44
4.2.2 Transesterificazione.....	44
4.3 OTTIMIZZAZIONE DEL PROCESSO PRODUTTIVO.....	46
4.3.1 Design fattoriale e RSM.....	46
4.3.2 Campagna sperimentale e modellazione del processo.....	47
4.4 QUALITA' DEL BIODIESEL.....	56
4.4.1 Biodiesel ottenuto con metanolo.....	56
4.4.2 Biodiesel ottenuto con etanolo.....	61
4.4.3 Biodiesel ottenuto con butanolo.....	63
4.4.4 Biodiesel ottenuto con isopropanolo.....	65
CONCLUSIONI.....	67
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	69

INTRODUZIONE

La società moderna sta attualmente affrontando una delle peggiori crisi energetiche della storia. Molti paesi su scala mondiale sono ancora fortemente dipendenti dal petrolio per quanto riguarda la produzione di energia e di carburanti per il trasporto, mentre il prezzo del barile sta salendo costantemente e raggiungendo in breve tempo dei valori record.

Così, l'unica possibile soluzione alla crisi è trovare nuove fonti ecosostenibili (rinnovabili) ed economicamente vantaggiose per la produzione di energia alternativa; ci sono molte possibilità che soddisfano il criterio di sostenibilità, per esempio il solare, l'eolico, il geotermico e le biomasse.

Tuttavia, le fonti che soddisfano anche il criterio economico, sono poche. La migliore soluzione, che soddisfa entrambe i criteri, sembra essere il biodiesel.

Il lavoro presentato in questa tesi è stato svolto presso il gruppo di ricerca della prof.ssa Mercedes Marinez al *Departamento de Ingeniería Química de Diseño, Optimización y Escalado de Procesos Integrados* presso l'*Universidad Complutense de Madrid* (Spagna).

Lo scopo dello studio è l'ottimizzazione della produzione di biodiesel di seconda generazione a partire da un olio vegetale grezzo e non utilizzabile come alimento. In particolare si è utilizzato l'olio derivato dai semi dalla *Jatropha curcas*. Per ottimizzazione si intende lo studio dell'influenza delle variabili di processo (temperatura, tempo, tipo e quantità di catalizzatore) sul rendimento della reazione che porta alla produzione di biodiesel.

A tale scopo è stata condotta una campagna sperimentale delineata attraverso un *design of experiment* fattoriale. Si tratta di un metodo statistico che permetterà al termine dello studio di ottenere un modello matematico del rendimento della reazione in funzione delle variabili di processo.

Sono state inoltre effettuate delle analisi sulla qualità, rispetto alla normativa, relative ai differenti prodotti ottenibili da questa materia prima utilizzando differenti alcol.

La Tesi è composta da quattro capitoli. Il primo delinea la storia e le connotazioni legislativo-economiche del biodiesel; il secondo descrive le implicazioni industriali; il terzo l'apparecchiatura e le modalità analitiche del lavoro svolto; il quarto riporta la campagna sperimentale e la discussione dei risultati ottenuti.

Si desidera ringraziare infine coloro che hanno permesso lo svolgimento di questo progetto di ricerca. In particolare, per la collaborazione nella realizzazione della parte sperimentale e per la ricerca bibliografica si ringraziano Marcos Sanchez ed Elisa Martin; per la direzione dei lavori di ricerca si ringraziano la Prof.ssa Mercedes Martinez e il Prof. José Aracil.

Capitolo 1

Il biodiesel

Il capitolo riporta alcune note storiche sulla produzione del biodiesel, inoltre riassume gli standard di riferimento e le reazioni chimiche coinvolte. Infine sono presentati gli obiettivi dello studio e le materie prime utilizzate.

1.1 Biomasse e biocarburanti

Viene considerata biomassa tutta la materia vegetale che può essere ottenuta per fotosintesi. Il vantaggio del suo uso come alimentazione al processo produttivo è evidentemente la disponibilità di materia prima anche molto differente, la quale può essere convertita in un'ampia gamma di combustibili solidi, liquidi e gassosi. A tal scopo sono utilizzati processi di conversione sia termochimici che biologici.

L'energia derivante da biomassa rappresenta un'ampia percentuale dell'energia globale prodotta, in particolare il 10.4% di quella primaria prodotta a livello mondiale e circa il 77.4% del fabbisogno mondiale di energia derivante da fonti rinnovabili.

Il biodiesel è facilmente ottenibile da biomassa, rispettando così il criterio di sostenibilità ed economicità. L'idea di utilizzarlo nei motori a combustibile diesel deriva da una dimostrazione del suo stesso inventore Rudolph Diesel, il quale durante l'esposizione mondiale di Parigi del 1900 utilizzò olio di semi di arachidi come carburante. Successivamente scrisse: "l'utilizzo di oli vegetali come carburante per motori oggi può apparire di scarsa importanza, però nel futuro potrà avere la stessa importanza del petrolio e del carbone" (Diesel, 1902).

Tuttavia, a causa dell'abbondante disponibilità di petrolio, la ricerca legata allo sviluppo di fonti rinnovabili derivate da biomassa non è mai stata seriamente perseguita. Solamente negli ultimi decenni questa nuova tipologia di combustibili sta ricevendo un'adeguata attenzione, soprattutto da quando ci si è accorti della costante e rapida diminuzione della disponibilità ed economicità del petrolio.

I biocombustibili impiegati nel settore dei trasporti (detti biocarburanti) derivano, appunto, per la maggior parte da biomasse e possono essere sia liquidi che gassosi. Potendo essere prodotti da diverse varietà di materie prime biologiche, i biocarburanti sono rinnovabili, sostenibili, biodegradabili, non emettono CO₂ di tipo fossile, incoraggiano la *green industry* e l'agricoltura, e possono essere impiegati nei motori normali senza bisogno di modificazione di tipo meccanico (a seconda del tipo di biocombustibile, solitamente vengono utilizzati in miscela con combustibili fossili classici).

Molti biocarburanti, come ad esempio, bioetanolo, biometanolo, biodiesel e bio-idrogeno sembrano essere interessanti alternative per il futuro nel settore dei trasporti e perciò è prevedibile un incremento notevole della loro produzione dei prossimi decenni.

Attualmente, molti paesi sia europei che extraeuropei, come per esempio Brasile, Stati Uniti, Germania, Australia e Italia stanno già utilizzando bioetanolo e biodiesel, e il cui consumo è in continuo aumento; nel prossimo futuro ci si aspetta che molti altri paesi inizieranno ad utilizzare biocarburanti.

1.2 Standard di riferimento

Il biodiesel è un biocarburante liquido prodotto a partire da oli vegetali e grassi animali.

Le materie prime maggiormente utilizzate: la colza, il girasole e la soia, considerate materie di prima generazione, la *Brassica Carniata*, l'olio di *Babassu* e scarti di friggitoria come materie di seconda generazione. Possono venire impiegati anche oli e grassi di natura animale. Per quanto riguarda il biodiesel di seconda generazione, attualmente oggetto di ricerca, lo si considera tale se la materia prima utilizzata non può essere impiegata per uso alimentare. In tal modo si garantisce che la produzione di biocarburanti non vada ad intaccare quella di alimenti per uso umano.

Caratteristiche importanti di questo combustibile sono la biodegradabilità, la non tossicità e il basso contenuto di inquinanti nelle emissioni, per questo motivo esso può essere considerato una forma di energia rinnovabile.

La ASTM (*American Society for Testing and Material Standard*) definisce il biodiesel come un estere monoalchilico di un acido grasso a lunga catena, derivato da liquidi rinnovabili come grassi animali od oli vegetali, che vengono impiegati in motori ad iniezione e compressione.

Gli inconvenienti derivanti dall'utilizzo di oli vegetali o grassi animali puri, come combustibili riguardano l'alta viscosità degli stessi e la tendenza a polimerizzare. L'uso prolungato di questi oli nei motori causa la formazione di depositi di carbonio, ad esempio negli iniettori, e l'addensamento e la gelificazione dell'olio lubrificante. Infatti, gli acidi grassi polinsaturi possono essere soggetti a polimerizzazione e formazione di gomme a causa dell'ossidazione durante la fase di stoccaggio oppure a causa di elevate temperature e pressioni di combustione; la gomma prodotta, che non è bruciata completamente durante il processo, provoca la formazione dei depositi di carbonio e la gelificazione sopra citati.

Questi problemi vengono risolti attraverso l'impiego di una reazione chiamata *transesterificazione*, in cui la molecola di trigliceride reagisce con un alcol a catena corta in presenza di un catalizzatore (Muniyappa *et al.*, 1996). Tale reazione è la principale per la produzione di biodiesel a livello industriale.

Dato che il biodiesel può essere prodotto impiegando differenti tipi di oli vegetali e utilizzando vari tipi di alcol diversi, le caratteristiche del prodotto finale possono variare significativamente. In generale però, gli alcol che vengono utilizzati maggiormente sono metanolo ed etanolo, ed in maniera ridotta anche di altri alcoli a catena corta. Essi vanno a reagire con gli acidi grassi presenti

nell'olio vegetale, i quali solitamente sono acido oleico, stearico, palmitico, laurico etc. (Demirbas, 2008), per dare origine agli esteri corrispondenti.

Alcune delle proprietà dell'estere ottenuto dipendono dalla lunghezza della catena e dal grado di saturazione della stessa, quindi in larga misura dal tipo di acidi grassi presenti nell'olio usato come materia prima. L'alcol influenza più la fase reattiva che le proprietà finali.

Il biodiesel può essere impiegato in forma pura (B100) oppure può essere miscelato in diverse proporzioni diverse con il combustibile di raffineria. Le miscele solitamente prodotte sono composte dal 20%, 5% e 2% di biodiesel, e vengono quindi denominate rispettivamente B20, B5 e B2.

Al contrario del B100, tali miscele possono essere impiegate in un motore diesel senza modificazione di tipo meccanico rendendo il prodotto molto più attraente dal punto di vista commerciale.

Esistono diverse norme che specificano i requisiti minimi di qualità che devono essere soddisfatti affinché un biocarburante possa essere definito biodiesel. In particolare si trovano la norma statunitense ASTM D6751 e la norma europea EN 14214:2001, le quali specificano i diversi parametri che devono essere verificati per il riconoscimento a biodiesel e le procedure da effettuare per determinare i loro valori.

Nella tabella 1.1 si riassumono le proprietà più significative del biodiesel come combustibile secondo la ASTM D6751.

Tabella 1.1: Norme per l'utilizzo di biodiesel come combustibile (ASTM D6751).

Proprietà	ASTM D975-97 Diesel	ASTM D6751 Biodiesel	ISO Biodiesel
Punto d'infiammabilità (°C)	38	>130	>101
Viscosità cinematica (mm/s)	Da 1.3 a 2.4	Da 1.9 a 6.0	Da 3.5 a 6.0
Acqua e sedimento (%vol)	0.05	0.05	500 mg/kg
Quantità di zolfo massima (%p/p)	0.5	0.05	500 mg/kg
Indice di cetano minimo	40	-	51
Numero di cetano minimo	40	47	-
Punto finale di distillazione °C (90%)	282-338	360 (sotto vuoto)	-

Nella tabella 1.2 si presentano le proprietà più significative del biodiesel come combustibile e come estere secondo la EN 14214:2001.

Tabella 1.2: Norme per l'utilizzo di biodiesel come combustibile (EN 14214:2001).

Proprietà	Unità di misura	Limite		Metodo Test
		Minimo	Massimo	
Contenuto di esteri	% (m/m)	96.5	-	EN 14103
Densità a 15 °C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosità a 40 °C	mm ² /s	3.5	5	EN ISO 3104
Flash point	°C	Oltre 101	-	ISO/CD 3679
Contenuto di zolfo	mg/kg	-	10	
Residuo carbonioso (su 10% distillato residuo)	% (m/m)	-	0.3	EN ISO 10370
Numero di cetani		51.0		EN ISO 5165
Contenuto di ceneri solfuree	% (m/m)	-	0.02	ISO 3987
Contenuto di acqua	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Contaminazioni totali	mg/kg	-	24	EN 12662
Corrosione test rame (h a 50 °C)	Frazione	Classe 1		EN ISO 2106
Stabilità termica				
Stabilità ossidativa (a 110 °C)	ore	6	-	EN 14112
Valore di acidità	mg KOH/g	-	0.5	EN14104
Valore di iodio		-	120	EN 14111
Metil-estere dell'acido linoleico	% (m/m)	-	12	EN 14103
Metil-esteri poli-insaturi (≥ 4 doppi legami)	% (m/m)	-	1	-
Contenuto di metanolo	% (m/m)	-	0.2	EN14110
Contenuto monogliceridi	% (m/m)	-	0.8	EN 14105
Contenuto digliceridi	% (m/m)	-	0.2	EN 14105
Contenuto trigliceridi	% (m/m)	-	0.2	EN 14105
Glicerolo libero	% (m/m)	-	0.02	EN 14105 EN 14106
Totale glicerolo	% (m/m)	-	0.25	EN 14105
Metalli alcalini (Na + K)	mg/kg	-	5	EN 14108 EN 14109
Contenuto di fosforo	mg/kg	-	10	EN 14107

1.3 Aspetti ambientali ed economici

Da un punto di vista chimico e biochimico, il biodiesel, essendo una miscela di esteri alchilici di acidi grassi (FAAE, *Fatty acids alchyl esters*), ha una configurazione molecolare più vantaggiosa rispetto al gasolio fossile per quanto concerne la biodegradabilità; infatti, la catena lineare di carbonio, con atomi di ossigeno alle estremità, è più facilmente attaccabile dai batteri, che in natura degradano oli e grassi, rispetto a quella del gasolio, che è povero di ossigeno ed è costituito da una miscela complessa di alcani a lunga catena (fino a C20 con catene ramificate), e di idrocarburi ciclici alifatici e policiclici aromatici, tra cui il benzene.

L'utilizzo di biocombustibili produce effetti molto positivi riguardo la riduzione delle emissioni di diossido di carbonio. Per esempio, le emissioni prodotte durante la combustione di biodiesel sono assorbite dalla vegetazione entro un anno; tali emissioni sono meno inquinanti rispetto a quelle prodotte da combustibili convenzionali in quanto:

- il biodiesel non contiene zolfo: le emissioni di solfati e ossidi di zolfo, che rappresentano la maggior parte della composizione della pioggia acida, sono praticamente nulle rispetto a quelle derivanti dal diesel ottenuto in raffineria (Ruthkopf, 2007);
- il contenuto di ossigeno è del 10- 11% (rispetto al 2-3% in peso del gasolio) e non è presente nessun composto aromatico;
- la combustione di biodiesel riduce le emissioni di particolato e di monossido di carbonio in atmosfera (Demirbas, 2008).

Tuttavia, l'utilizzo di biodiesel provoca un aumento delle emissioni di derivati dell'azoto, NO_x, che sono leggermente superiori rispetto a quelle prodotte nella combustione di carburante convenzionale. Questo problema è dovuto al fatto che i nitrati sono presenti nei fertilizzanti utilizzati per le coltivazioni.

Sono stati realizzati diversi studi per valutare la biodegradabilità del biodiesel. È stata dimostrata una rapida degradabilità del gasolio biologico nel suolo e nei sistemi acquosi, la quale è comparabile a quella del glucosio e molto superiore ai diesel convenzionali. Inoltre molti ricercatori hanno riconosciuto che la tossicità del biodiesel è notevolmente inferiore al diesel di raffineria.

D'altra parte, la produzione di biodiesel dipende direttamente dalle coltivazioni di piante di natura oleaginosa che possono crescere con una quantità relativamente ridotta di acqua. Questo significa che possono essere coltivate in terreni semidesertici, evitando così una futura desertificazione, al tempo stesso forniscono una materia prima molto economica per la produzione di biodiesel.

Inoltre bisogna tenere in considerazione che il biodiesel può essere prodotto a partire da materiali residui riciclati, per esempio da grasso o olio di frittura proveniente da ristoranti o da industrie.

Tutto ciò comporta un notevole beneficio per l'ambiente dovuto al fatto che non devono essere trattati rifiuti, potendo così ridurre significativamente l'impatto ambientale ad essi associato.

Il consumo di biocombustibili potrebbe significare una importante riduzione nell'importazione di petrolio di molti paesi in via di sviluppo e una fonte di esportazione nel mercato internazionale.

1.3.1 Combustibili per aviazione

Il carburante è uno dei maggiori costi operativi per l'industria dell'aviazione. Il prezzo del petrolio greggio, essendo molto variabile nel tempo, rende anche difficile la pianificazione e il bilancio delle spese di funzionamento a lungo termine. I biocarburanti sostenibili possono offrire una soluzione a questo problema, dato che la loro produzione può essere dislocata in tutto il mondo e in un certo numero di colture diverse. In tal modo si riduce la dipendenza dei costi delle compagnie aeree dalla variabilità dei costi del carburante e la disponibilità di una fonte di energia stabile.

I biocarburanti possono anche fornire benefici economici per i paesi del mondo che dispongono di grandi quantità di terreno marginale o impraticabile per le colture alimentari, ma adatto per la coltivazione di colture per biocarburanti seconda generazione. Molti di questi paesi sono in via di sviluppo e potrebbero beneficiare enormemente di una nuova industria come quella dei biocarburanti sostenibili per aviazione.

La produzione di biocarburanti di prima generazione (derivati da colture alimentari come colza, canna da zucchero e mais, le quali sono utilizzate anche come cibo per esseri umani e animali) ha sollevato una serie di questioni importanti. Queste includono le domande sui cambiamenti nell'uso dei terreni agricoli, l'effetto sui prezzi dei prodotti alimentari e l'impatto di irrigazione, pesticidi e fertilizzanti in ambienti locali. Inoltre, alcuni dei biocarburanti di prima generazione, come il biodiesel e l'etanolo (prodotto dal mais) non sono combustibili adatti ad alimentare gli aerei commerciali. Molti di questi carburanti non soddisfano le elevate prestazioni o le specifiche di sicurezza per il carburante degli aerei (Jet A-1).

Considerando le esperienze in altri settori, l'industria del trasporto aereo ha quindi volto la sua attenzione verso i biocarburanti sostenibili di seconda, o di nuova, generazione, i quali derivano da colture non per uso alimentare e coltivabili in terreni altrimenti non adatti all'agricoltura.

Ognuna delle materie prime di seconda generazione ha il potenziale per fornire grandi quantità di combustibile più "verde" e potenzialmente meno costoso.

È improbabile, tuttavia, che l'industria aeronautica si baserà su un solo tipo di materia prima. Infatti alcune materie prime sono più adatte a certi climi e luoghi rispetto ad altre e così la coltura più appropriata sarà coltivata nella posizione più consona. È probabile perciò che i velivoli saranno alimentati con miscele di biocarburanti provenienti da diversi tipi di materie prime insieme ai classici *jet fuel*.

La fornitura di combustibile per l'industria dell'aviazione commerciale è su scala relativamente piccola e meno complessa rispetto ad altre forme di trasporto. Per questo motivo, si prevede che sarà più facile da attuare pienamente l'uso dei biocarburanti sostenibili in aviazione che in altri sistemi di trasporto. Per esempio, ci sono 161.768 distributori di benzina al dettaglio solamente negli Stati Uniti. Ciò a fronte di un numero relativamente ridotto di depositi di carburante aeroportuali: 1.679 aeroporti gestiscono oltre il 95% del del traffico di passeggeri del mondo.

Allo stesso modo, ci sono circa 580 milioni di veicoli sulla strada, rispetto a circa 23.000 aeromobili. E mentre molti dei veicoli stradali sono di proprietà di individui o famiglie, ci sono solo circa 2.000 compagnie aeree del mondo (Beginner's Guide to Aviation Biofuels, 2009).

Alla luce delle precedenti considerazioni, si può concludere che la produzione di biocarburanti di seconda generazione non solo è *eco-friendly* e sostenibile, ma dispone di un mercato già pronto e della possibilità immediata di essere implementata in un efficiente sistema di distribuzione.

1.4 Reazioni chimiche

Il processo che porta alla formazione di biodiesel è quello della transesterificazione (chiamato anche alcolisi): reazione tra un trigliceride e un alcol che porta alla formazione di una miscela di acidi grassi e glicerina.

Per spostare la reazione verso il massimo rendimento possibile e quindi avere solamente la formazione di prodotti trigliceridi si può lavorare in condizioni di eccesso di alcol nel mezzo di reazione.

Il metanolo è l'alcol che viene maggiormente impiegato per la produzione di biodiesel, grazie al suo basso costo e alla sua alta reattività. Inoltre è polare, si scioglie rapidamente in soluzioni basiche e grazie al fatto di essere una molecola di dimensioni ridotte reagisce rapidamente con i trigliceridi.

L'etanolo viene impiegato, invece, per la produzione di biocarburanti, in zone particolari, come per esempio il sud America, dove risulta essere più redditizio del metanolo. Quando si usa, si ottengono etil-esteri e non metil-esteri come nel caso del precedente.

Oltre ai precedenti è stato studiato l'impegno di alcoli a catena lunga o con ramificazioni fino a 8 atomi di carbonio, come propanolo, isopropanolo, butanolo, isobutanolo o pentanolo (Figura 1.1).

Il loro utilizzo però, è ridotto a causa dei bassi rendimenti nella produzione di trigliceridi e del loro elevato prezzo di mercato (Knothe *et al.*, 2005).

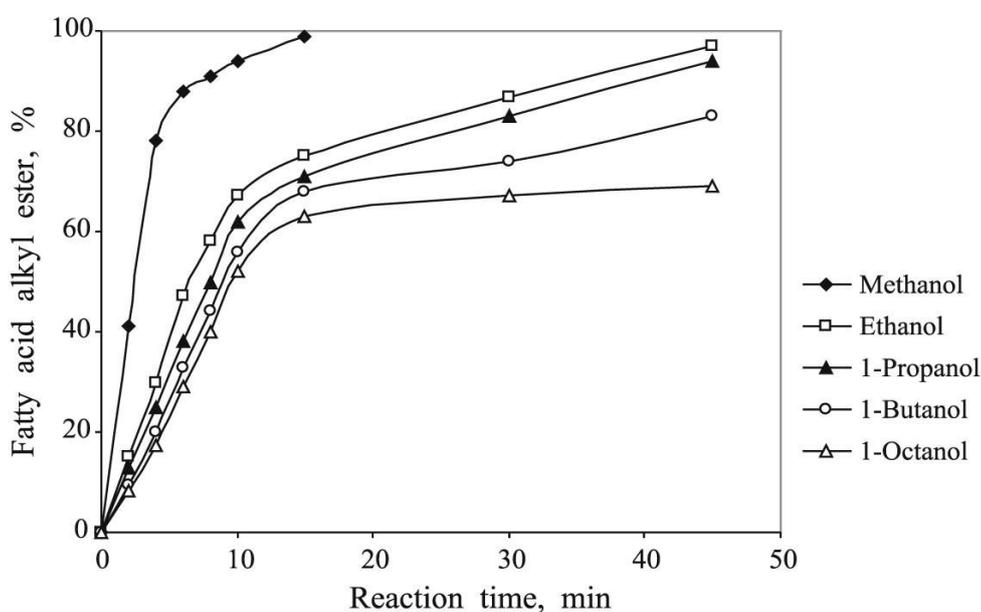


Figura 1.1 Conversione da trigliceridi a esteri in funzione del tipo di alcol utilizzato.

La reazione di transesterificazione si avvia una volta che sono mescolati tra di loro i reattivi (trigliceridi e alcol) e solitamente è necessario l'utilizzo di un catalizzatore acido o basico per rendere accettabile la velocità di reazione.

In Figura 1.2 è riassunta la reazione, in Figura 1.3 è riportato il meccanismo completo.

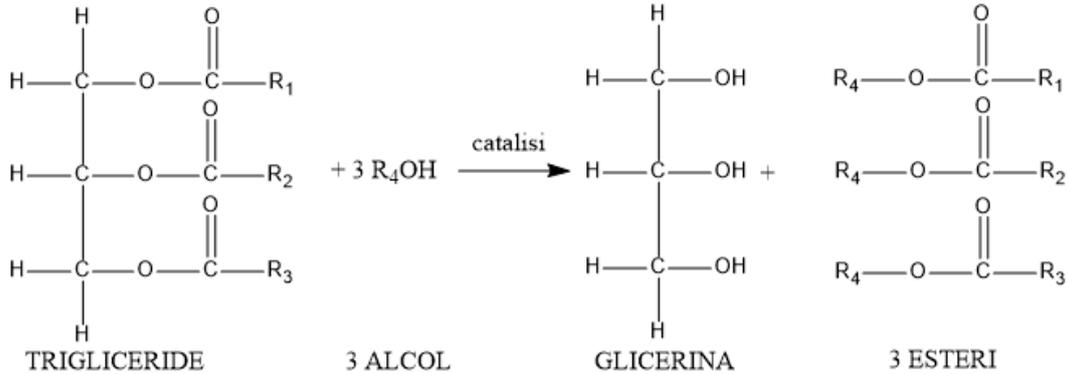


Figura 1.2 Reazione di transesterificazione (globale).

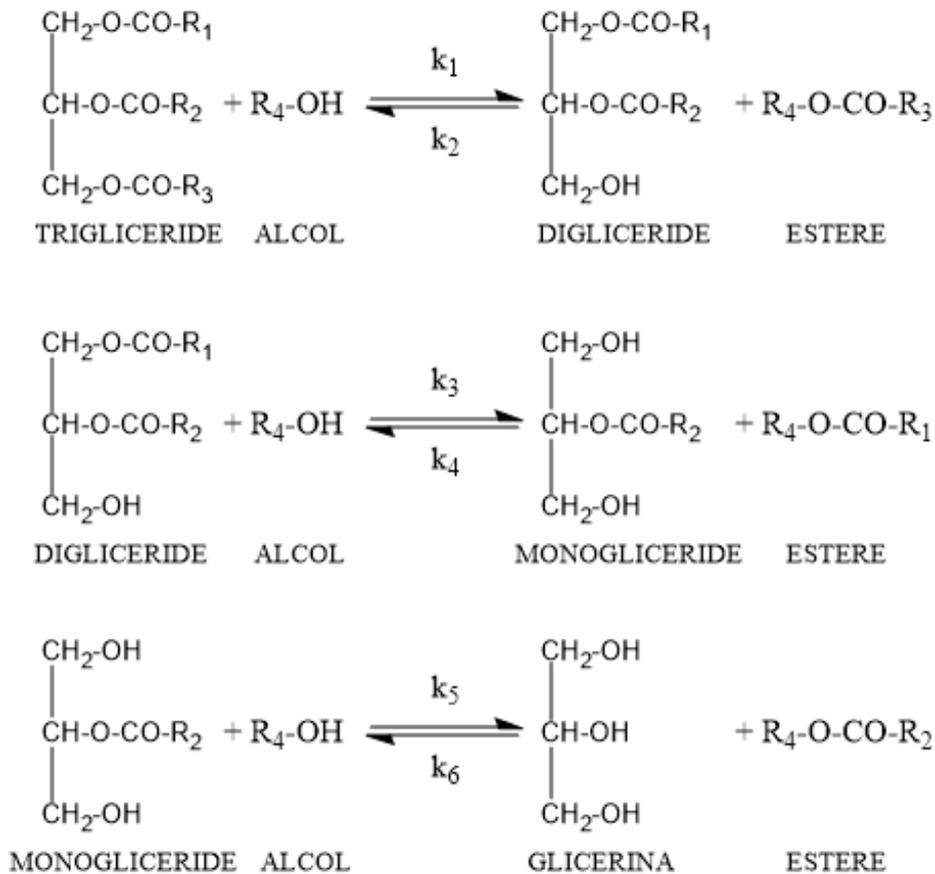


Figura 1.3 Reazione di transesterificazione (dettagliata).

I prodotti di reazione ottenuti presentano una viscosità molto inferiore rispetto a quella dell'olio vegetale di partenza, e del sottoprodotto, la glicerina, che contiene gran parte degli alcali necessari per eseguire la reazione.

La reazione avviene in tre diverse fasi, ognuna delle quali è reversibile, formando prima digliceridi e successivamente monogliceridi come prodotti intermedi (Figura 1.3).

La reazione di transesterificazione normalmente viene realizzata utilizzando catalizzatori basici, poiché permettono di ottenere una velocità di reazione molto più elevata rispetto a quello acidi, mantenendo l'ambiente di reazione a 50-60°C. I catalizzatori basici inorganici che possono essere utilizzati per la produzione di biodiesel sono gli idrossidi di metalli alcalini e carbonati di potassio (Schuchardt *et al.*, 1998).

Gli alcossidi dei metalli alcalini (come il metossido e l'etossido di sodio) sono invece i catalizzatori più attivi. Questo è evidenziato dall'elevata conversione che si può ottenere con un basso tempo di reazione (30 minuti) e una bassa concentrazione di catalizzatore.

Senza dubbio, il principale inconveniente che si riscontra nell'utilizzo di questo tipo di sostanze è la difficoltà nel mantenere l'ambiente di reazione completamente anidro. Per tale motivo l'impiego di questo tipo di catalizzatori, derivati degli alcossidi, nel processo di transesterificazione richiede un controllo più accurato e completo dell'intero processo industriale.

Pur essendo gli idrossidi molto meno reattivi rispetto agli alcossidi, dalla loro parte presentano però un costo molto più basso. L'interesse nel loro impiego in questo tipo di applicazioni è dovuto al fatto che, aumentandone la concentrazione di utilizzo, si possono ottenere conversione abbastanza elevate con gli analoghi tempi. Per contro gli idrossidi presentano una forte affinità con gli alcoli a catena corta generando come sottoprodotti molecole di acqua.

La presenza di acqua nel mezzo di reazione è un fattore estremamente negativo per l'intero processo di produzione di biodiesel, in quanto essa causa l'idrolisi dell'estere, che può provocare la formazione di intermedi indesiderati abbassando generalmente velocità e rendimento della reazione globale.

Tutto ciò porta quindi ad una diminuzione della produzione di biodiesel e rende più difficoltose le successive fasi del processo: quella della purificazione e quella del lavaggio.

Infine l'utilizzo dei carbonati come catalizzatori, in concentrazione sufficiente, si traduce nella formazione di bi-carbonati e successivamente, di acqua, facendo in modo che il processo di purificazione si semplifichi notevolmente rispetto al caso precedente.

Oltre alla catalisi basica la reazione di transesterificazione può essere effettuata anche mediante l'utilizzo di catalizzatori di tipo acido (per esempio: acido solfidrico). Il problema fondamentale in questo caso è la bassa velocità di reazione, che comporta un aumento dei tempi necessari al completamento della reazione. Inoltre va aggiunto anche che la reazione deve avvenire a temperatura di circa 100°C, sensibilmente maggiore rispetto a quelle in condizioni di catalisi basica. Analogamente al processo condotto con basi, la formazione di acqua è una reazione indesiderata poiché comporta la produzione di acidi carbossilici che riducono la formazione di biodiesel nel processo globale.

Nei processi con catalisi eterogenea, invece, questi problemi verrebbero completamente eliminati.

Alcuni esempi di catalizzatori eterogenei sono qui elencati:

- Na/NaOH/ γ - Al₂O₃;
- Sn(3-idrossi-2-metil-4-pirone)₂(H₂O)₂;
- Pb(3-idrossi-2- metil-4-pirone)₂(H₂O)₂;
- Hg(3-idrossi-2-metil-4-pirone)₂(H₂O)₂;
- Zn(3-idrossi-2-metil-4-pirone)₂(H₂O)₂;
- zeoliti modificate attraverso scambio di ioni con metalli alcalini K o Cs.

In opportune condizioni di reazione, questi catalizzatori solidi hanno dato, in prove su scala di laboratorio, dei buoni risultati e conversioni paragonabili a quelle dei processi con catalisi omogenea studiati finora.

1.5 Obiettivo della tesi

Il lavoro di tesi è stato svolto in collaborazione con l'*Universidad Complutense de Madrid* (Spagna) e l'Università degli Studi di Padova, con lo scopo di valutare l'impiego di nuove materie prime utilizzabili nel processo di produzione del biodiesel. Lo studio si inserisce nel panorama internazionale della ricerca di biocombustibili che possano far fronte alla crescente domanda di carburanti, in particolare nell'industria dell'aviazione, trovando alternative vantaggiose sia dal punto di vista ambientale che economico.

L'innovazione che si vuole perseguire consiste nello studio di nuove materie prime per la produzione di biocombustibile, chiamate di seconda generazione, in quanto non adatte ad uso alimentare. Si vuole inoltre mettere a punto di un processo produttivo ottimale in grado di ottenere la massima quantità di biocombustibile possibile, a parità di olio alimentato.

Il lavoro effettuato è diviso in tre parti, tutte svolte presso il dipartimento del *Departamento de Ingeniería Química de Diseño, Optimización y Escalado de Procesos Integrados*, della facoltà di *Ciencias Químicas, dell'Universidad Complutense de Madrid* (Spagna).

La prima parte riguardava lo studio e il controllo di qualità della materia prima, cioè olio ricavato dai semi di una specie di arbusto, originario del sud America, di nome *Jatropha curcas*, comunemente chiamata solamente *Jatropha*. Si è deciso di impiegare un olio grezzo ed esso è stato caratterizzato misurando le sue proprietà intrinseche. Questa fase ha permesso inoltre di valutare se questo olio fosse adatto allo scopo o fosse necessario l'utilizzo di un olio raffinato (più costoso ma più puro).

Nella seconda parte è stata effettuata una campagna sperimentale con lo scopo di studiare l'influenza delle variabili di processo sul rendimento globale della reazione di transesterificazione, utilizzando olio di *jatropha* e butanolo. In particolare è stato condotto un *design of experiment* fattoriale, metodo statistico applicabile nella progettazione della campagna sperimentale. Tale metodo fornisce come *output* un modello matematico del rendimento di reazione in funzione delle variabili di processo, permettendo di determinarne le condizioni di ottimo.

La terza parte consiste nella produzione di biodiesel utilizzando diversi alcol come materia prima, utilizzando sempre olio di *Jatropha*, con lo scopo di effettuare un controllo di qualità mirato a valutare le proprietà degli esteri ottenuti. In particolare sono utilizzati metanolo, etanolo, butanolo e isopropanolo. Si ricorda infatti che gli esteri derivati da oli vegetali possono essere chiamati biodiesel solo se soddisfano gli standard imposti dalle norme ASTM o EN.

Di seguito sono fornite alcune informazioni sulle materie prime utilizzate e sulla loro produzione.

1.5.1 Olio di *Jatropha*

La *Jatropha* è un genere di piante fiorite della famiglia delle *Euphorbiaceae* (Figura 1.4). Esso contiene circa 170 specie di piante grasse, arbusti e alberi (alcuni sono decidue, come appunto la *Jatropha curcas*). La maggior parte di queste sono originarie delle Americhe. Come molti membri della famiglia *Euphorbiaceae*, la *Jatropha* contiene composti che sono altamente tossici, il che la rende inadatta ad usi alimentari.



Figura 1.4 Coltivazione, frutti e semi di *Jatropha curcas*.

In particolare la *Jatropha curcas* è un piccolo albero o arbusto di grandi dimensioni, può arrivare fino a 5-7 m di altezza. La *Jatropha curcas* è considerata una delle più promettenti fonti di olio per la produzione di biodiesel in Asia, Europa e Africa (Figura 1.5). Si tratta di una coltura resistente alla siccità che ha una aspettativa di vita fino a 50 anni (Ong *et al.*, 2013), può sopravvivere in terre abbandonate e zone climatiche aride con piovosità media annua di 250-1200 mm. Con la giusta implementazione nel luogo, i semi di *Jatropha* possono resistere alle malattie e alle condizioni di suolo povero. Dato che l'albero di *Jatropha* può crescere sul suolo inferiore, può contribuire a migliorare e riabilitare l'uso di terre sterili. Le piantagioni di *Jatropha* possono pertanto svolgere un ruolo importante per la riforestazione e la bonifica di tratti di terreno abbandonati in paesi in via di sviluppo, fornendo reddito a regioni con una popolazione povera.

Anche se, come detto in precedenza, la *Jatropha curcas* è una coltura tossica che non è in concorrenza con la produzione alimentare, essa può in realtà aumentare la catena alimentare perché prodotti alimentari possono essere coltivati tra gli alberi nelle piantagioni. Uno schema di

associazione equilibrato può creare un rapporto simbiotico benefico tra piante da cibo e colture energetiche. Oltre a ciò, la *Jatropha curcas* genera concimi organici molto efficaci come un sottoprodotto.

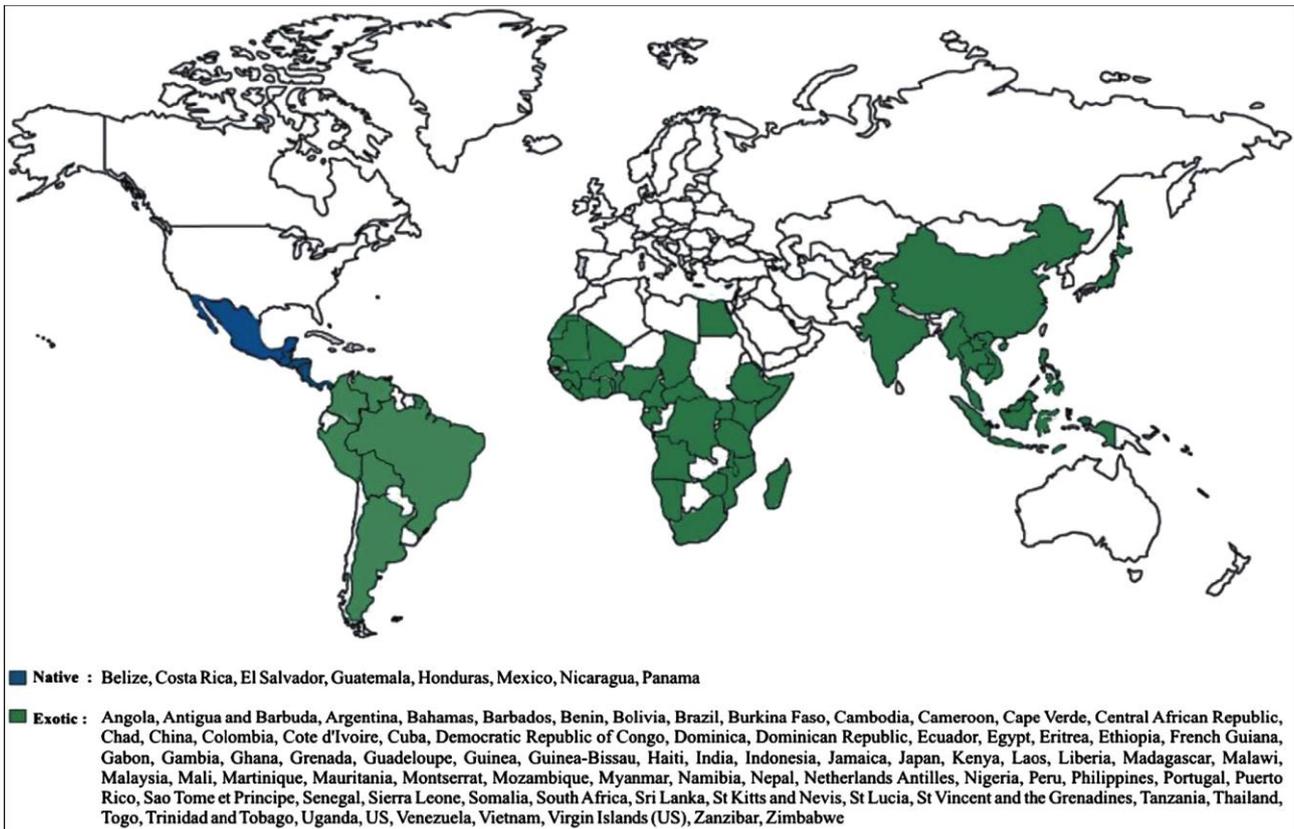


Figura 1.5 Aree di origine e potenzialmente coltivabili per la produzione di *Jatropha curcas*.

L'ideale densità di coltivazione per questa pianta è di 2500 unità per ettaro. Normalmente, la *Jatropha curcas* produce i semi dopo 12 mesi e raggiunge la sua massima produttività a 5 anni di vita. La rendimento in olio è stato identificato pari 1590 kg per ettaro e il contenuto di olio suoi semi è del 55-60% (Mofijur *et al.*, 2012).

I trigliceridi contenuti nell'olio sono formati da differenti acidi grassi. La loro quantità relativa è riportata in Tabella 1.3 (Bouaid *et al.*, 2010).

Tabella 1.3: *Composizione in acidi grassi dell'olio di Jatropha curcas (Bouaid et al., 2010).*

Acido grasso	Struttura	Composizione (%w)
Palmitico	C-16	13.72
Palmitoleico	C-16:1	0.64
Stearico	C-18	18.52
Oleico	C-18:1	45.61
Linoleico	C-18:2	21.18
Linolenico	C-18:3	0.2
Arachidico	C-21	0.1
Beenico	C-22	3.6

1.5.2 Metanolo

Il metanolo, noto anche come alcol metilico, è il più semplice degli alcoli. La sua formula chimica è CH_3OH (o, abbreviata, MeOH), il suo numero CAS è 67-56-1.

A temperatura ambiente si presenta come un liquido incolore dall'odore caratteristico. È molto volatile ed estremamente infiammabile. La fiamma di metanolo è invisibile. È completamente solubile in molti solventi organici, quali il cloroformio, ed in acqua. È tossico e induce depressione del sistema nervoso centrale mentre i suoi metaboliti (formaldeide e acido formico) sono responsabili di danni al nervo ottico e alla retina.

La produzione più economica del metanolo è quella a partire da gas di sintesi (*syngas*), il quale a sua volta è prodotto a partire dal metano. A moderate pressioni di 10-20 atm e temperature elevate (circa 850 °C), il metano reagisce con il vapore d'acqua con un catalizzatore di nichel producendo *syngas* in base alla formula:



Il monossido di carbonio e l'idrogeno, quindi reagiscono in un secondo reattore catalitico, producendo il metanolo. Oggi il catalizzatore più largamente utilizzato è una miscela di rame, ossido di zinco e allumina, impiegata per la prima volta nel 1966 dalle Imperial Chemical Industries. A pressioni di 50-100 atm e temperature di 250 °C, la reazione catalitica produce metanolo con elevata selettività:



Anche se il gas naturale è la materia prima più economica e largamente usata per la produzione di metanolo, altre materie prime possono essere usate, quali ad esempio il, in particolare in Cina. Esistono anche processi legati alle biomasse, i quali tuttavia non sono ancora economicamente convenienti.

1.5.3 Etanolo

L'etanolo (o alcol etilico) è un alcol a catena libera, la cui formula di struttura è $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (o, abbreviata, EtOH), il suo numero CAS è 64-17-5.

A temperatura ambiente si presenta come un liquido incolore dall'odore caratteristico e pungente, dal gusto leggermente dolce. È tendenzialmente volatile ed estremamente infiammabile. La fiamma che produce durante la combustione si presenta di colore blu tenue, ed è molto difficile da vedere in presenza di luce. L'etanolo è completamente solubile in molti solventi organici - ad esempio il cloroformio - e in acqua, con cui forma in proporzione 95:5 un azeotropo di minimo. L'etanolo è un composto stupefacente; ha molteplici effetti sull'organismo umano, di natura energetica, nutrizionale, farmacologica, tossica e psichica.

Per via sintetica l'etanolo viene prodotto a partire da etilene, da acetilene e da miscele di ossido di carbonio e idrogeno. La sintesi da etilene è particolarmente impiegata e consiste essenzialmente di due fasi, l'assorbimento dell'etilene in acido solforico al 97-98% con formazione di acido etilsolfonico e di dietilsolfato, e la successiva idrolisi ad alcol etilico e acido solforico. La

trasformazione di etilene in alcol può anche avvenire direttamente in presenza di catalizzatori, secondo la reazione:



Il processo di produzione di alcol etilico a partire da acetilene, anche in grandi quantitativi, consiste nell'aggiungere una molecola di acqua all'acetilene in presenza di sali di mercurio; si ottiene così aldeide acetica, che per riduzione catalitica con idrogeno si trasforma in alcol. La preparazione di alcol da miscele di CO e H₂ può essere considerata come una variante del processo *Fischer-Tropsch*. La miscela CO e H₂, secondo le condizioni di temperatura e di pressione e il tipo di catalizzatore, può dare origine a una grande varietà di composti: benzine, alcoli, chetoni, acidi carbossilici.

L'etanolo può essere prodotto per via biochimica da biomasse tramite fermentazione alcolica. Essa è una forma di metabolismo energetico che avviene in alcuni microrganismi, i *Saccharomyces*, in assenza di ossigeno. La formula generale che sintetizza la formazione di etanolo e anidride carbonica a partire dal glucosio è quella del chimico-fisico francese Joseph Louis Gay-Lussac:



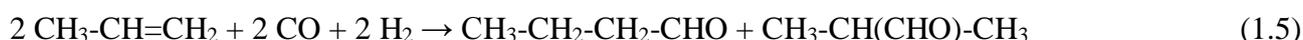
1.5.4 Butanolo

In questo studio per butanolo si intenderà sempre l'1-butano (o alcol n-butilico). La sua formula di struttura è CH₃CH₂CH₂CH₂OH (o, abbreviata, BuOH), il suo numero CAS è 71-36-3.

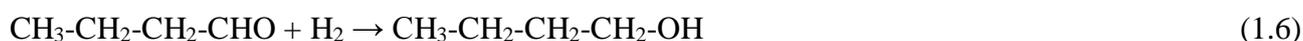
A temperatura ambiente si presenta come un liquido incolore dall'odore alcolico. È un composto infiammabile, nocivo, irritante, miscibile ai più comuni solventi organici e quasi completamente miscibile con l'acqua.

Due sono le principali sintesi dell'1-butano, una chimica ed una biochimica.

La sintesi chimica prevede l'idroformilazione del propene a dare 1-butanale:



Esse viene successivamente purificata e idrogenata a 1-butano:



La sintesi biochimica prevede invece la fermentazione di zucchero o amido derivato da biomasse ad opera del batterio *Clostridium acetobutylicum*.

1.5.5 Isopropanolo

L'isopropanolo, detto anche alcool isopropilico, propan-2-olo (IUPAC) o 2-propanolo, è un alcool incolore e moderatamente volatile, con un forte odore caratteristico non sgradevole se puro. La sua formula di struttura è CH₃CH₂(OH)CH₃, il suo numero CAS è 67-63-0.

È altamente infiammabile, quindi va conservato e maneggiato lontano da scintille, fiamme o fonti di calore. Può determinare effetti tossici se inalato o ingerito; gli effetti sull'uomo sono simili a quelli dell'acetone.

L'alcool isopropilico viene prodotto dall'idratazione del propilene, attraverso due vie principali:

1. Metodo indiretto, doppio stadio in fase liquida attraverso l'estere solforico. L'addizione dell'acido solforico avviene a 20 °C e 10-12 bar (H₂SO₄ 94%) oppure a 60-65 °C e 25 bar con concentrazione acido al 70%. Successivamente diluendo con acqua si idrolizza l'estere solforico. Questo processo viene utilizzato da BP, Shell e Texaco.



2. Metodo diretto, singolo stadio, idratazione in fase gas del propilene. Le tipiche condizioni operative sono 270 °C e 250 bar su catalizzatori che possono essere WO₃/SiO₂ con promotori di ZnO (processo ICI) oppure 175-190 °C 25-40 bar catalizzato da H₃PO₄ su supporti di silice. Su questo schema esistono numerose variazioni di condizioni operative tra i diversi produttori.

Non esistono tecnologie per ottenere l'isopropanolo da biomasse.

1.5.6 Metossido di potassio

Il metossido o metilato è un sale organico, nel quale l'idrogeno del gruppo funzionale -OH del metanolo è sostituito da un metallo, in questo caso potassio (K). Il suo numero CAS è 865-33-8.

In chimica organica lo ione metossido ha la formula CH₃O⁻ ed è la base coniugata del metanolo (CH₃OH).

In questo studio viene utilizzato come catalizzatore per transesterificazione ed è disponibile come soluzione di metanolo al 32 % in peso. Questo prodotto va maneggiato con estrema cautela, in quanto può causare ustioni alla pelle e agli occhi, è tossico per contatto, inalazione e ingestione. Inoltre è estremamente infiammabile e potenzialmente corrosivo per i metalli.

Capitolo 2

Processi produttivi

In questo capitolo viene innanzitutto illustrato il processo produttivo industriale del biodiesel, successivamente vengono discusse le variabili di processo più importanti, e infine si riporta la descrizione dei test utilizzati a livello sperimentale per la caratterizzazione delle materie prime e dei prodotti.

2.1 Produzione a livello industriale

Sono di seguito riportati tutti i differenti processi industriali effettivamente sviluppati e applicati (Bloch *et al.*, 2008).

2.1.1 Processo catalitico omogeneo

I processi industriali convenzionali per la produzione di esteri di acidi grassi (FAE) sono basati su catalizzatori alcalini omogenei (Figura 2.1).

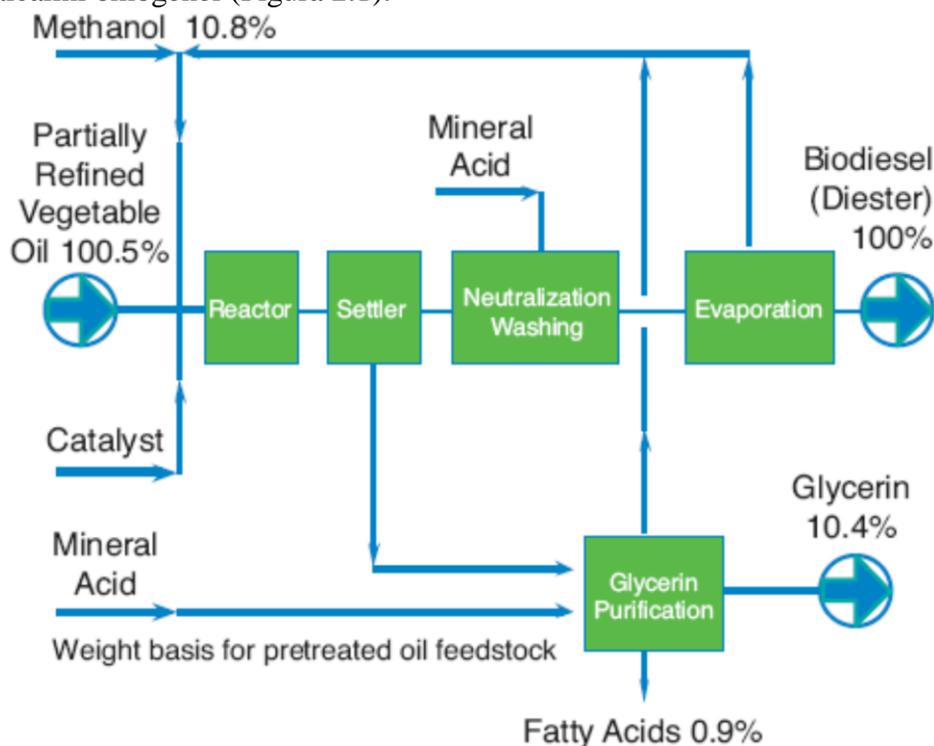


Figura 2.1 Schema semplificato di un processo di transesterificazione omogenea.

Idrossido di sodio o metossido sodio sono i catalizzatori più utilizzati in campo industriale (sono alternative equivalenti gli analoghi di potassio). Questi catalizzatori vengono disciolti

nell'alimentazione del metanolo o iniettati direttamente se disponibili in forma liquida (per esempio il metossido di sodio). L'alimentazione del catalizzatore può essere regolata per adattarsi alla conversione richiesta del prodotto, ma generalmente si lavora in eccesso. L'ottimo di catalizzatore corrisponde intervalli di concentrazione da 0.5 a 1.0% in peso, sulla base di alimentazione dell'olio vegetale. La presenza di acidi grassi liberi nella miscela di reazione può essere in parte essere compensata dall'aggiunta di un ulteriore eccesso di catalizzatore. Tuttavia una maggiore concentrazione di catalizzatore porta ad una maggiore solubilità di estere metilico nella fase del glicerolo, producendo un aumento del tempo di assestamento e richiedendo una modifica della fase di purificazione della glicerina.

La rimozione del catalizzatore omogeneo dagli effluenti del reattore richiede ulteriori operazioni a valle, illustrate in Figura 2.1.

Le condizioni della reazione omogenea consentono una continua naturale decantazione di glicerina, dalla miscela reagente, che permette un spostamento dell'equilibrio reazione. L'acqua invece agisce come un inibitore della reazione di transesterificazione, facendo perdere attività al catalizzatore. Essa deve essere rimossa dal sistema per evitarne l'accumulo, e ciò avviene tramite un'operazione dedicata o direttamente nella glicerina finale, abbassandone però la sua purezza.

Il prodotto grezzo (esteri) viene purificato mediante una fase di lavaggio per rimuovere le ultime tracce di catalizzatore (il contenuto di Na e K finale deve essere inferiore a 5 ppm per rispettare la EN14214). In alcuni casi, un terzo reattore ad acqua acidificata può essere utilizzato per rifinire il prodotto (FAE, *fatty acids esters*) eliminando le ultime tracce di basi e glicerina. Tutti gli effluenti di decantazione e neutralizzazione sono inviati alla sezione di purificazione glicerina per ulteriori trattamenti.

Il contenuto residuo di metanolo e acqua nel prodotto viene rimosso per evaporazione e riciclato all'alimentazione.

Quando si usa idrossido di sodio come catalizzatore, in genere si verificano reazioni collaterali che formano saponi di sodio. Queste reazioni si osservano anche quando si utilizza metossido di sodio e sono presenti tracce di acqua. I saponi di sodio sono solubili nella fase di glicerolo e vengono recuperati come acidi grassi dopo neutralizzazione acida e decantazione. In questo caso, la glicerina è ottenuta come soluzione acquosa contenente cloruro di sodio. A seconda del processo, la purezza finale della glicerina è circa 80%.

La perdita di esteri convertiti in acidi grassi può essere circa l'1% della produzione di FAE.

Le rese in FAE ottenuti possono variare da 98.5 fino a 99.5 (% in peso), a seconda della qualità di alimentazione e tipo di catalizzatore utilizzato.

I processi industriali commerciali utilizzano sia configurazioni *batch* che in continuo. Nel processo *batch* ESTERFIP (Licenza di IFP / Axens) (Figura 2.2), la reazione di transesterificazione avviene in un unico reattore agitato.

La reazione viene effettuata in discontinuo, minimizzando l'apparecchiatura necessaria e garantendo un controllo costante della conversione dell'olio in FAME. Il Trattamento finale dei prodotti

(FAME e glicerina) è svolta in modo continuo. 6 impianti di questo tipo sono stati costruiti a partire dal 1992 per un totale di 1,2 milioni di tonnellate / anno di capacità.

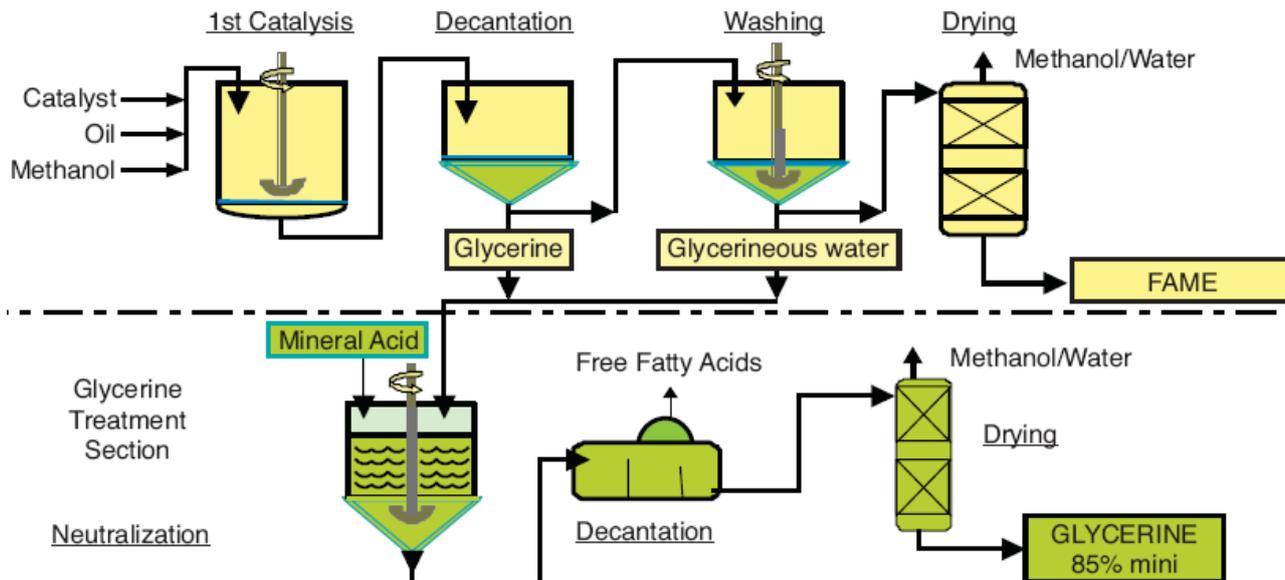


Figura 2.2 Processo omogeneo ESTERFIP per la produzione di FAME.

Processi di transesterificazione in continuo comprendono il Ballestra, il Connemann CD e i processi Lurgi PSI. Questi processi continui richiedono l'utilizzo di due o tre reattori in serie. Dopo ogni fase di reazione catalitica, il glicerolo viene rimosso per gravità o centrifugazione. Il punto chiave di questi processi è il lavaggio degli esteri metilici finali, con lo scopo di eliminare glicerina, acqua, metanolo e catalizzatori. Questo lavaggio viene fatto in alcuni casi utilizzando una colonna di lavaggio in controcorrente con acqua. I sali basici provenienti sia dal trattamento della glicerina che dalle acque di lavaggio sono neutralizzati utilizzando un forte composto acido.

Per entrambi i processi di transesterificazione (continuo e batch), circa 4 kg di sottoprodotto salino sono presenti nella fase di glicerina per ogni tonnellata di olio lavorato. Il trattamento di questa quantità di sale viene lasciata agli utenti finali della glicerina.

La glicerina (contenente i sali) e gli acidi grassi liberi sono considerati come rifiuti in uscita dai processi omogenei per la produzione di FAE.

I processi omogenei sono soddisfacenti per diversi aspetti:

- catalizzatore molto attivo;
- buona efficienza termica, basso consumo di energia;
- capacità (10 000-250 000 t / anno);
- il prodotto viene stato miscelato fino al 30% in peso con il gasolio per utilizzi come negli autobus urbani, l'introduzione nel diesel normale è stato fatto su base regolare del 5%.

Le difficoltà principali sono invece la manipolazione di acidi forti e prodotti chimici di base e la produzione di glicerolo impuro (contenente i sali risultanti dalla neutralizzazione del catalizzatore solubile con un acido minerale), in grandi quantità rispetto alle necessità di mercato.

Le principali impurezze del sottoprodotto glicerina sono acqua, sali (NaCl, Na₂SO₄, KCl... a seconda del catalizzatore e dell'acido utilizzato per la neutralizzazione) e composti organici quali

esteri e saponi. I possibili utilizzi di questa glicerina grezza sono limitati. Se viene impiegata come combustibile nei forni può indurre difficoltà tecniche legate al suo alto punto di infiammabilità e alla presenza di sali. Può inoltre essere incorporata in mangimi animali

Il glicerolo grezzo può essere raffinato per ottenere il grado USP, permettendone l'utilizzo in prodotti farmaceutici, cosmetici e alimentari. La glicerina grezza presenta spesso un colore marrone scuro e deve essere trattata tramite distillazioni multiple e tecniche di decolorazione per raggiungere la conformità USP.

I sistemi di purificazione sono piuttosto complessi e costosi, sia in termini di costi di investimento che di esercizio, in particolare per l'energia necessaria per questa purificazione, soprattutto se è necessaria la distillazione. Inoltre, vengono prodotti rifiuti (principalmente sali di sodio inquinati da composti organici) che devono essere smaltiti.

La massiccia costruzione di impianti di FAE omogenei produrrà un forte aumento di questo tipo di rifiuti, che necessita di una specifica soluzione. Il raggiungimento di un'ampia diffusione di carburanti verdi utilizzando questo processo ad alto impatto ambientale non sembra essere perciò la soluzione più praticabile.

2.1.2 Processo catalitico eterogeneo

Il percorso classico, descritto nella sezione precedente, comporta l'uso di una notevole quantità di catalizzatori solubili attivi, con il grave inconveniente di una difficile purificazione del glicerolo prodotta. Un modo semplice per evitare il problema è quello di sfruttare una catalisi eterogenea. Tale processo è stato sviluppato da IFP e viene commercializzato da Axens sotto il nome commerciale Esterfip-H™. La prima unità industriale è stata avviata nel 2006, a Sète, nel sud della Francia.

In questo nuovo processo continuo, la reazione di transesterificazione è promossa completamente da un catalizzatore eterogeneo. Questo catalizzatore è costituito da un ossido misto e, nel tempo, non si consuma nè perde significativamente di attività.

L'uso di un catalizzatore solido rimuove completamente la necessità di un catalizzatore esterno, inoltre permette l'eliminazione della fase di neutralizzazione del catalizzatore e di lavaggio con acqua. Così, il contenuto di acqua globale di tutti i prodotti realizzati con questo processo è notevolmente inferiore.

Gli acidi grassi residui che entrano nel processo sono esterificati a FAME, aumentando così la resa complessiva del processo. Tuttavia l'esterificazione di acidi grassi produce acqua come prodotto, perciò il contenuto di acidi grassi entrante nel processo deve essere adeguatamente monitorato per limitare la formazione di acqua.

La conversione desiderata, richiesta per produrre FAE a specifica, si raggiunge con due fasi successive di reazione e separazione glicerina (Figura 2.3). La sezione catalitica comprende due reattori a letto fisso. Il primo è alimentato con olio vegetale e metanolo in un dato rapporto. L'eccesso di metanolo viene rimosso dopo ogni reattore mediante evaporazione parziale. Esteri e glicerina vengono poi separati in un semplice decantatore a gravità.

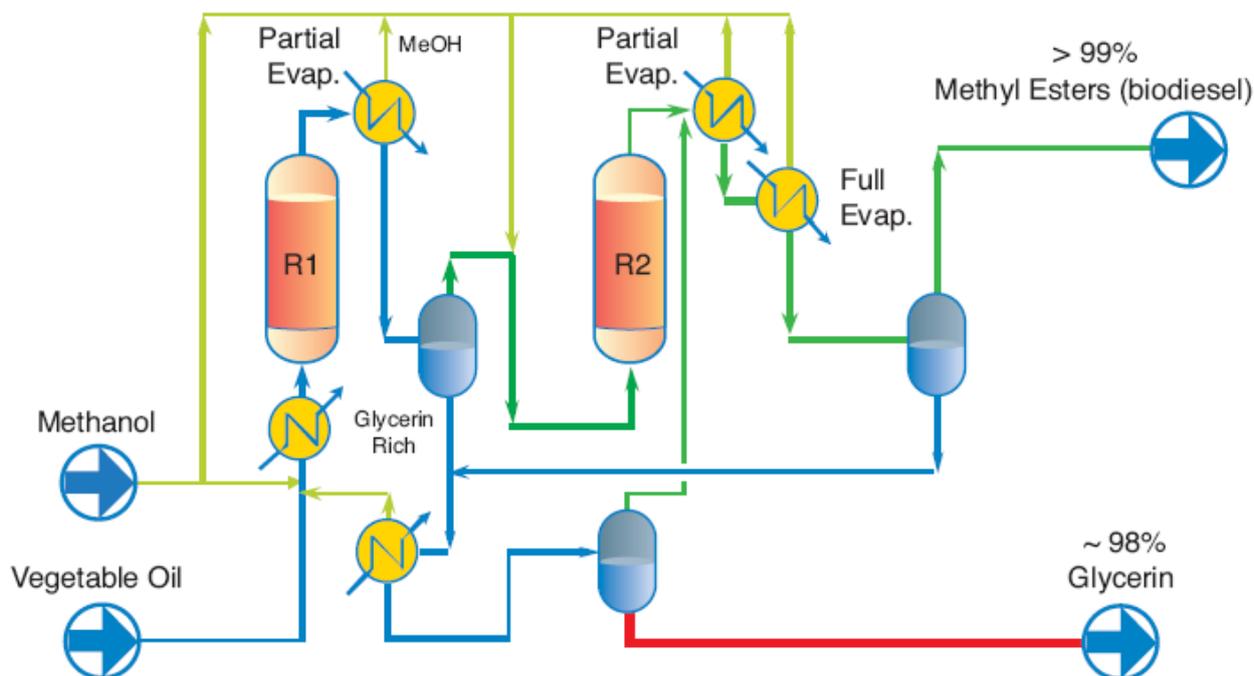


Figura 2.3 Schema semplificato del nuovo processo catalitico eterogeneo, EsterFip-H.

Dato che la transesterificazione è una reazione di equilibrio, la rimozione interstadio della glicerina permette di raggiungere conversioni molto alte, vicino ai limiti termodinamici. Le uscite di glicerina vengono raccolte e il metanolo residuo viene rimosso per evaporazione. Allo scopo di ottenere FAE conforme alle specifiche europee, anche le ultime tracce di metanolo e glicerina devono essere rimossi. La sezione di purificazione prevede l'eliminazione del metanolo tramite vaporizzazione sotto vuoto, seguita da un adsorbitore per rimuovere la glicerina solubile. Questo adsorbimento utilizza resine a scambio ionico neutre che agiscono come trappole per la glicerina, consentendo l'eliminazione della fase di lavaggio con acqua utilizzata invece nei processi omogenei. La purezza della glicerina è ordinariamente superiore al 98%, con tenore medio di acqua del 0.5% in peso, invece del 13.5% tipico della glicerina grezza standard.

I reattori sono *plug flow* a letto fisso, scelti per la loro capacità di raggiungere un migliore livello di conversione rispetto ai reattori agitati. La progettazione del reattore garantisce un'adeguata bagnatura del catalizzatore in tutta l'altezza del letto. Le condizioni operative del reattore sono state scelte per mantenere reagenti e prodotti in una singola fase ed evitare la separazione della glicerina, il che limiterebbe la reazione a causa di una limitazione di diffusione esterna. Due letti sono usati per assicurare una distribuzione corretta di liquido nel reattore dal basso verso l'alto.

Non è stato utilizzato nessun sistema di agitazione meccanica prima o nel reattore, in quanto la turbolenza del fluido mantiene una miscelazione continua.

Questo nuovo processo a catalisi eterogenea offre i seguenti principali vantaggi:

- rendimento elevato in FAE, poiché non c'è perdita di estere dovuta alla formazione di saponi (resa= 100%);
- glicerina grezza priva di sali, ad altissima purezza (> 98%), perciò ne è consentito l'uso diretto per applicazioni chimiche;

- sono consumati solo l'olio alimentato e il metanolo;
- non ci sono rifiuti come sottoprodotti.

La reazione tuttavia viene effettuata a temperatura e pressione molto maggiori che nel processo catalitico omogeneo, a causa della minore attività del catalizzatore solido rispetto a quello liquido.

2.1.3 Tecnologie alternative

Attualmente esistono diverse tecniche e tecnologie per la produzione di biodiesel che si differenziano dalla transesterificazione catalitica di oli vegetali, che comunque rimane il metodo più frequentemente utilizzato data la sua elevata versatilità ed applicabilità.

Nei seguenti paragrafi verranno illustrate brevemente le diverse possibili alternative di produzione di biodiesel attualmente applicate.

2.1.3.1 Cracking termico e catalitico

Il cracking termico si può definire anche come la trasformazione di una sostanza in un'altra per mezzo di calore in assenza di ossigeno o aria. Questa trasformazione prevede la rottura dei legami chimici per la produzione di molecole più piccole (Fangrui e Milford, 1999). Questo processo può essere eseguito in presenza di un catalizzatore, denominandosi così cracking catalitico.

Le sostanze che possono essere sottoposte a questo tipo di processo sono oli vegetali, grassi animali, acidi grassi naturali e metil esteri (Demirbas, 2008). Per esempio, si può realizzare un cracking termico dell'olio di soia e realizzare una distillazione standard ASTM. Circa il 60% in peso del prodotto ottenuto sono alcani o alchini, mentre circa il 10-15% risultano essere acidi carbossilici (Fangrui e Milford, 1999).

Per quanto riguarda il cracking catalitico si possono utilizzare tutti i catalizzatori tipici del cracking del petrolio. Un esempio di questo tipo di catalizzatori sono il $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ i quali a 450 °C producono un miscela di composti a basso peso molecolare che possono subire un trattamento di purificazione per ottenere un biocombustibile (Fangrui e Milford, 1999). Tuttavia il prodotto ottenuto presenta un'elevata quantità di composti aromatici, assomigliando così più ad una benzina che ad un combustibile diesel (Shay *et al.*, 1993).

Il cracking termico e catalitico per la produzione di biodiesel non è molto utilizzato a causa della complessità d'impianto, degli elevati costi ad esso associato.

2.1.3.2 Catalisi enzimatica

Come precedentemente illustrato, esistono una serie di problematiche associate al processo produttivo del biodiesel come la purificazione della glicerina (molto contaminata dal catalizzatore acido o basico) e la necessità di avere oli vegetali o grassi animali purificati (Knothe *et al.*, 2005).

L'utilizzo di catalizzatori enzimatici al posto dei classici tenta di risolvere questa tipologia di problemi legati ai normali processi di produzione.

Il processo enzimatico utilizza la lipasi come catalizzatore biologico, potendo consumare anche olii residuali come materia prima, senza produrre sottoprodotti contaminati. Tale processo presenta,

tuttavia diversi limiti, per cui la transesterificazione con catalizzatore biologico non è al momento una via economicamente perseguibile. Senza dubbio però, si stanno realizzando molte sperimentazioni per cercare di trovare le condizioni ottimali per far avvenire la reazione (temperatura, pH, ceppo di microorganismo per generare l'enzima, solvente, etc.) con l'obiettivo di rendere il processo competitivo per l'industria chimica (Demirbas, 2008).

Inoltre la lipasi è un enzima molto più efficiente per la transesterificazione quando viene utilizzato con alcoli a catena lunga, piuttosto che con metanolo o etanolo, e perciò il processo enzimatico necessita l'ausilio di un solvente organico.

Il principale inconveniente di tale tecnologia è l'alto costo del catalizzatore biologico o della lipasi. Tuttavia, si stanno svolgendo studi con l'obiettivo di aumentare la stabilità operativa dell'enzima (il riciclo nel processo discontinuo o aumentare l'uso nel processo continuo) diminuendo così l'incidenza del catalizzatore nel costo globale del processo.

Nonostante ciò i tempi di reazione sono comunque maggiori con catalizzatori biologici rispetto a quelli basici, il che riduce il rendimento globale del processo.

2.1.3.3 Fischer-Tropsch

Un'altra tecnologia per la produzione di biodiesel è quella che sfrutta l'utilizzo di gas di sintesi derivati da biomassa. Questo processo è molto flessibile e può essere realizzato utilizzando differenti materie prime, includendo perciò anche olii vegetali e grassi animali.

Il processo si articola in due fasi. La prima consta nella produzione di gas di sintesi da biomassa, mediante gasificazione in letto fluidizzato o in un reattore a flusso laminare. I prodotti della combustione della biomassa sono gas (come idrogeno, diossido di carbonio e metano), catrame e un residuo solido carbonioso. I gas vengono poi separati per ottenerli con alta concentrazione in H_2+CO .

Nella seconda fase (il vero processo Fischer-Tropsch) si converte il gas di sintesi in idrocarburi liquidi a lunga catena utilizzando un catalizzatore di ferro di cobalto. Così facendo si trasforma un residuo in un prodotto con alto valore aggiunto non derivato dalla raffinazione del petrolio. Questa via di produzione del biodiesel sta iniziando ad essere competitiva grazie alle migliorie che sono state effettuate di recente ai catalizzatori e al processo (Demirbas, 2008).

2.1.3.4 Metanolo supercritico

Questo metodo alternativo venne proposto per la prima volta da Saka e Kusdiana (2001) e Demirbas (2002) date le difficoltà che sorgono nel processo di transesterificazione quando le materie prime sono di bassa qualità. I problemi che si verificano maggiormente riguardano la formazione di intermedi indesiderati, la difficoltà di separazione, la purificazione di biodiesel e glicerina.

L'impiego di alcol supercritico (normalmente metanolo) risolve in parte questi problemi grazie alla formazione di una sola fase quando si porta a termine la reazione. Questo metodo evita l'utilizzo di catalizzatori di qualsiasi tipo e presuppone un risparmio di energia, tempo di reazione ridotto e

separazione diretta dei prodotti di reazione. Infatti sono necessari solamente 240 secondi affinché si possa produrre la stessa quantità di metilestere prodotta con il processo di transesterificazione convenzionale la quale richiede 1-8 ore (Saka e Kusdiana, 2001).

La reazione con metanolo supercritico viene eseguita in un reattore cilindrico in acciaio inossidabile (autoclave) alla temperatura di 520 K ed alla pressione di 45 MPa.

Gli inconvenienti del processo sono l'alta temperatura e pressione necessarie per eseguire la reazione (250 °C e 45 MPa) e la gran quantità di metanolo necessaria (rapporto molare pari a 42:1) (Saka e Kusdiana, 2001).

Nella Tabella 2.1 sono riportate le differenze operative tra il processo convenzionale e il processo supercritico.

Tabella 2.1: *Confronto tra processo convenzionale di transesterificazione catalitica e processo a metanolo supercritico.*

	Processo convenzionale	Processo supercritico
Alcol utilizzato	Metanolo	Metanolo
Catalizzatore	Alcali (NaOH o KOH)	No
Temperatura di reazione (K)	303-338	523-573
Pressione di reazione (MPa)	0.1	10-25
Tempo di reazione (min)	60-360	7-15
Rendimento in metilesteri (%)	96	98
Necessità di purificazione	Metanolo, glicerina, catalizzatore	Metanolo

A scoraggiare l'impiego di questo processo innovativo sono soprattutto i costi globali di reazione, al momento notevolmente superiori rispetto a quelli del processo convenzionale, per questo motivo l'utilizzo di alcol super critico è relegato in una posizione di secondo piano.

2.2 Fattori che influenzano il processo

In qualunque processo chimico è necessario conoscere i fattori e le variabili più importanti che possono influenzare il processo, per poter così realizzare condizioni ottimali sia dal punto di vista del rendimento sia da quello economico.

2.2.1 Grado di miscelazione

Normalmente, in campo industriale, la transesterificazione è condotta in un processo continuo in reattori agitati nei quali il **grado di miscelazione** è un fattore fondamentale. L'agitazione meccanica è utilizzata con lo scopo di accrescere la superficie interfacciale di scambio di materia e fare aumentare, di conseguenza, la velocità di trasporto; infatti, è stato dimostrato che la variazione dell'intensità di miscelazione ha influenza sulla cinetica della reazione (Noureddini e Zhu, 1997); in

particolare, a parità di tempo di reazione (sistema batch) e a velocità di agitazione crescenti corrispondono conversioni man mano più alte, come mostrato in Figura 2.4.

Questo grafico evidenzia la presenza di tre regioni con diverse velocità di reazione.

La regione a bassa velocità dipende dalla intensità di miscelazione; si nota, difatti, che l'intervallo di tempo in cui la velocità è bassa diminuisce all'aumentare dell'agitazione sino a raggiungere valori di pochi minuti per velocità elevate.

Tutto questo supporta la tesi che, durante lo stadio iniziale della reazione, il processo controllante sia il trasporto di materia, che è legato alla bontà della dispersione liquido-liquido, ossia, alla dimensione delle goccioline di alcol disperse nell'olio: al diminuire delle dimensioni di queste goccioline aumenta la velocità dello scambio di materia.

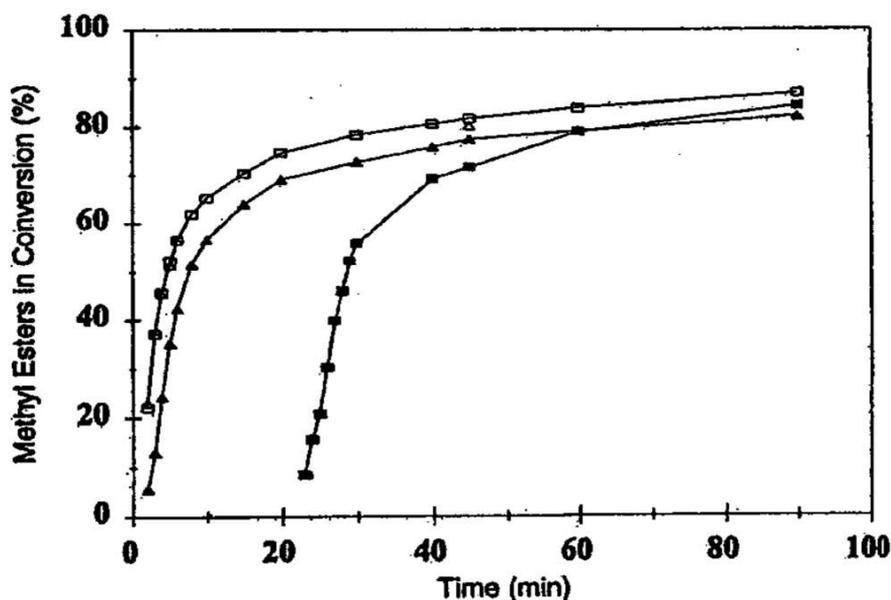


Figura 2.4 Effetto dell'intensità di miscelazione e del tempo di reazione sulla conversione totale in metilesteri (150 rpm, 300 rpm, 600 rpm in ordine crescente delle curve).

Una volta creata la dispersione però, la miscelazione non ha più importanza e la velocità di reazione dipende solo dalla temperatura alla quale avviene la reazione.

Infine vi è una regione veloce controllata dalla cinetica e una regione finale lenta in cui si raggiunge l'equilibrio. Questa analisi cinetica spiega l'importanza della miscelazione.

2.2.2 Temperatura

Un secondo parametro fondamentale nelle reazioni di transesterificazione è la **temperatura**.

La temperatura alla quale viene condotta normalmente la reazione è di circa 60 °C nel caso si utilizzi metanolo e di 75 °C con etanolo. Questi due valori sono prossimi alle temperature di ebollizione dei due alcol e questo appunto rappresenta il limite fisico superiore oltre il quale non è conveniente condurre la reazione.

Seguendo l'equazione di Arrhenius, un incremento della temperatura produce un aumento esponenziale della costante di reazione. Secondo alcuni autori (Vicente *et al.*, 1998) invece un

incremento della temperatura unito ad una concentrazione elevata di catalizzatore favorirebbero il verificarsi di reazioni secondarie di saponificazione dell'olio e neutralizzazione degli acidi grassi liberi. Entrambe queste reazioni secondarie sono da evitare in quanto consumano catalizzatore e provocano una diminuzione della quantità di metilesteri prodotta.

Nelle Figure 2.5 e 2.6 si può notare l'influenza della temperatura a differenti tempi di reazione e a due differenti velocità di agitazione.

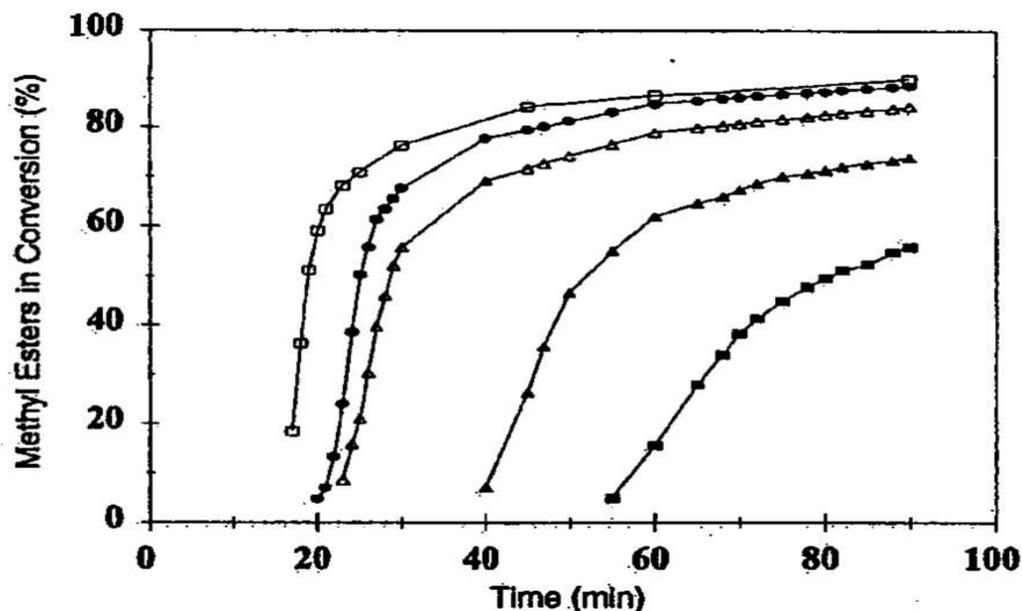


Figura 2.5 Effetto della temperatura e del tempo sulla conversione totale in metilesteri (150 rpm fissato). (■)30°C; (▲)40°C; (△)50°C; (●)60°C; (□)70°C.

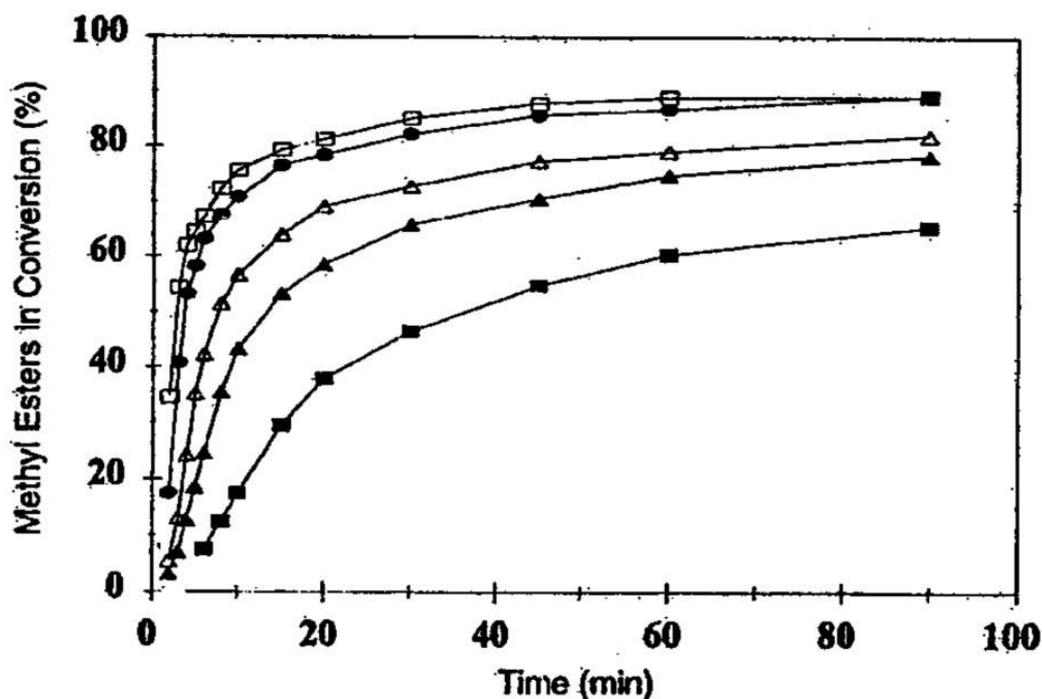


Figura 2.6 Effetto della temperatura e del tempo sulla conversione totale in metilesteri (300 rpm fissato). (■)30°C; (▲)40°C; (△)50°C; (●)60°C; (□)70°C

2.2.3 Catalizzatore

L'effetto del **catalizzatore** è molto rilevante in quanto senza di esso la reazione non avviene (per precisione, in totale assenza di catalizzatore, con temperature comprese tra 120 °C e 150 °C e con tempi di reazione di circa 30 h la conversione raggiunge valori compresi tra il 15% e il 20%).

Come detto in precedenza, il processo di transesterificazione avviene sia con catalisi basica sia con catalisi acida; quest'ultima è più lenta, dal punto di vista cinetico, rispetto alla prima, ma dà dei buoni risultati se il contenuto di acidi grassi liberi e di acqua nell'olio è elevato. Vicente et al. (1998) hanno dimostrato che, con l'aumento della quantità di catalizzatore, aumenta la conversione globale, fino ad un massimo di 1.5 % w/w come si vede chiaramente dalla Figura 2.7.

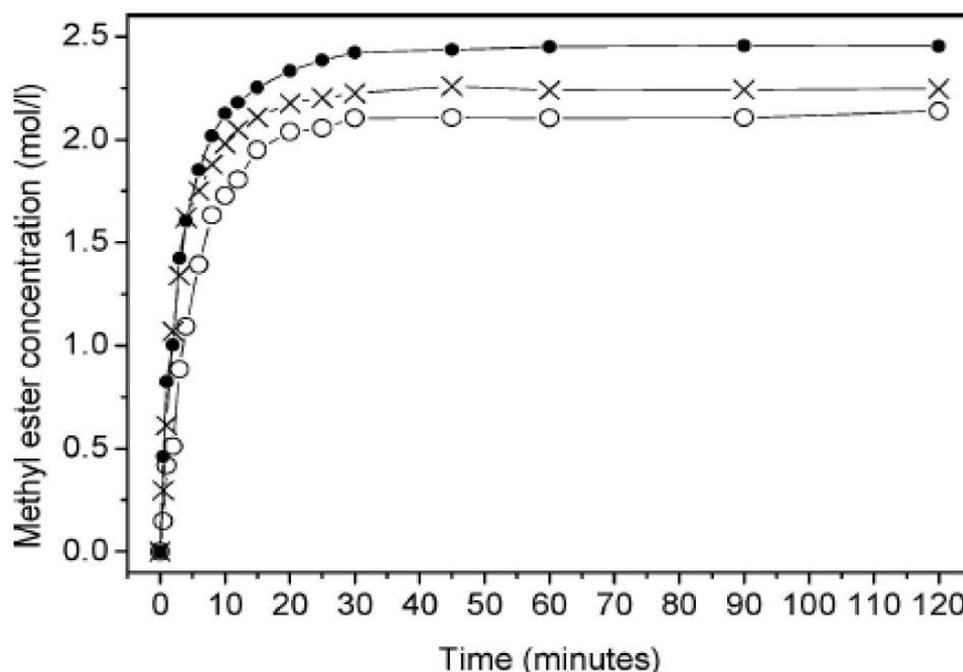


Figura 2.7 Effetto della concentrazione di catalizzatore (dall'alto verso il basso: 1,5%w, 1%w, 0,5%w) a $T=25^{\circ}\text{C}$ e numero di giri fissato pari a 600 rpm.

Industrialmente, la reazione è condotta in catalisi omogenea (1% in peso rispetto all'olio per NaOH o KOH, 1-5% in peso rispetto all'olio per H_2SO_4 o HCl), ossia la base o l'acido vengono disciolti nel metanolo e poi aggiunti all'olio nel reattore agitato.

2.2.4 Composizione dell'alimentazione

Di particolare importanza è la composizione dell'alimentazione al reattore espressa come **rapporto molare alcol/olio vegetale**; in particolare è stato dimostrato che il rapporto ottimale di alcol/olio vegetale per la produzione di biodiesel è di 6:1 circa (Knothe *et al.*, 2005).

L'eccesso di alcol può spostare l'equilibrio verso la formazione di prodotti, provocando pertanto, un aumento della produzione di biodiesel. Un esempio di tale effetto si può notare in Figura 2.8.

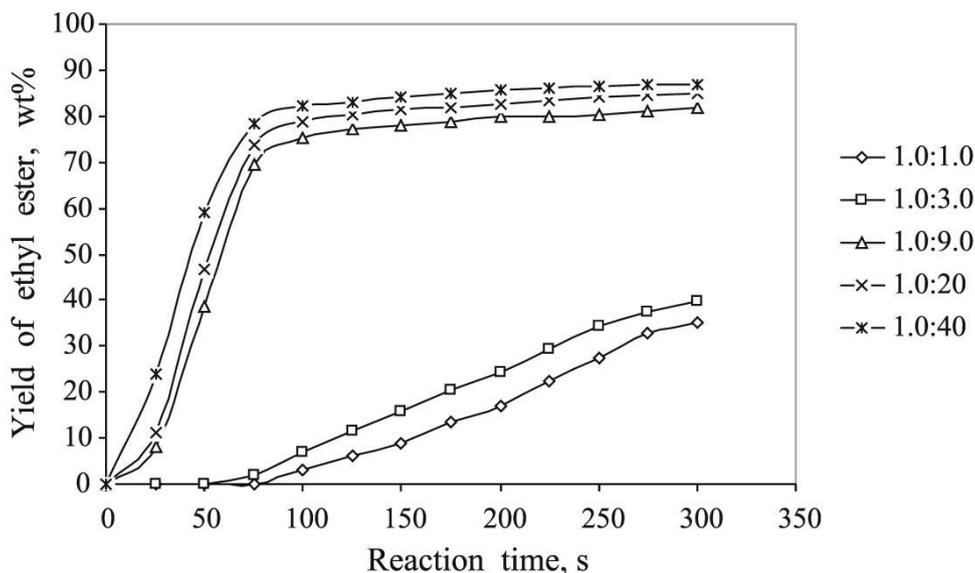


Figura 2.8 Effetto dell'eccesso di metanolo e del tempo di reazione sulla conversione totale in metilesteri.

2.2.5 Tempo

Un altro parametro che deve essere considerato è il tempo di reazione. Come intuibile i dati sperimentali evidenziano un incremento della produzione di biodiesel legato all'aumento del tempo di reazione.

Come precedentemente descritto e illustrato dalle figure, al variare delle condizioni sperimentali (temperatura, temperatura, catalizzatore, etc.) è possibile completare il processo di transesterificazione con diversi tempi di reazione.

Senza dubbio, il maggior rendimento si ottiene all'avvio della reazione, poi in generale la velocità cala gradualmente all'avvicinarsi del completamento della reazione.

2.2.6 Altri parametri

In ultimo dobbiamo considerare il **contenuto iniziale di acqua** e quello di **acidi grassi liberi**.

Per ottenere migliori risultati, l'assenza di acqua nel mezzo di reazione è una condizione indispensabile perché, come è stato detto precedentemente, la presenza di acqua comporta un'idrolisi degli alchilesteri formati. Questo fatto porta alla formazione di intermedi di reazione indesiderati rendendo difficoltoso il processo di separazione tra biodiesel e glicerolo. Il tutto riduce il rendimento del processo globale.

Il contenuto di acidi grassi liberi (FFA, *free fatty acids*) nell'olio deve essere inferiore allo 0.5%, poiché essi possono essere facilmente neutralizzati con un catalizzatore basico formando saponi. Questo però va a diminuire la quantità di catalizzatore disponibile e inoltre i saponi formati fungono da tensioattivi, i quali sfavoriscono la separazione delle fasi dopo la reazione, rallentando il processo globale.

Capitolo 3

Analisi e procedure operative

In questo capitolo sono elencate tutte le proprietà chiave dei prodotti che devono essere misurate, ed è fornita una breve descrizione di come esse influiscono sulla qualità finale del combustibile. Sono inoltre descritti i metodi analitici e le apparecchiature utilizzate per l'analisi di tali proprietà delle materie prime e dei prodotti di reazione ottenuti.

3.1 Densità

La densità è una proprietà importante del biodiesel. Influenza l'efficienza di atomizzazione del combustibile iniettato nel cilindro. Inoltre, all'aumentare della densità, una massa maggiore di carburante viene iniettata all'interno del cilindro ad ogni ciclo. Tutti i carburanti chiamati biodiesel, indipendentemente dalla produzione a partire da oli vegetali o da grassi, sono più densi e meno comprimibili rispetto al diesel petrolifero (Silitonga *et al.*, 2013).

La misurazione della densità del biodiesel è stata effettuata attraverso l'impiego di un picnometro automatico (Figura 3.1). Lo strumento fornisce la densità del campione a 15°C, 25°C o 40°C e va prima di tutto tarato con aria e acqua. Dopo questa fase è sufficiente inserire il campione e si ottiene il valore della densità alla temperatura desiderata con una sensibilità di 0.0001 g/cm³.



Figura 3.1 Picnometro automatico per la misura della densità di liquidi a diverse temperature.

3.2 Viscosità

La viscosità cinematica è definita come la resistenza del liquido allo scorrimento ed è una delle più importanti caratteristiche del combustibile. Influenza i processi di iniezione, miscelazione e combustione. L'elevata viscosità interferisce con l'iniezione e porta a insufficiente atomizzazione del carburante. Caratteristiche strutturali di composizione degli acidi grassi come lunghezza della catena, grado di insaturazione, orientamento del doppio legame e il tipo di gruppo estere possono influenzare la viscosità cinematica del biodiesel. La viscosità aumenta con l'aumento della lunghezza di catena e diminuisce con l'aumento del numero di doppi legami, cioè con il livello di insaturazione di catena (Silitonga et al., 2013).

Per la misurazione della viscosità cinematica sono stati utilizzati due viscosimetri a capillare Cannon-Fenske (Figura 3.2). Il viscosimetro viene riempito con il campione e posto nel bagno termostatico a 40°C, lasciandolo stabilizzare per circa un'ora. Sono sempre state effettuate tre misurazioni ed il risultato finale è ottenuto dalla media di queste.



Figura 3.2 Viscosimetri capillari immersi in un bagno termostatico

La misurazione si basa sull'equazione di Poiseuille (3.1),

$$Q = \frac{V}{t} = \frac{\pi \times \Delta P \times R^4}{8 \times L \times \mu} \quad (3.1)$$

$$\Delta P = \rho \times g \times h$$

da cui si ottiene la viscosità cinematica (in cSt) e la sua dipendenza dal tempo (3.2).

$$v = \frac{\mu}{\rho} = \frac{g \times h \times 4 \times t}{8 \times L \times V} \quad (3.2)$$

$$v = K \times t$$

In Tabella 3.1 sono riportate le costanti dei viscosimetri utilizzati e in Figura 3.2 una loro foto.

Tabella 3.1: Costanti strumentali dei viscosimetri tipo Cannon-Fenske disponibili in laboratorio.

Viscosimetro	Costante (K)
1298	0.0086848
1299	0.0081437

3.3 Stabilità all'ossidazione

Il biodiesel è un combustibile derivato da olii e grassi animali e vegetali, per cui è soggetto a fenomeni di ossidazione. Tempi di conservazione lunghi, esposizione al calore e all'aria e soprattutto la presenza di metalli in tracce e perossidi possono favorire processi ossidativi e incidere sulla qualità.

La stabilità ossidativa del biodiesel dipende principalmente dalle differenti proporzioni di acidi grassi saturi e insaturi presenti negli oli utilizzati per la transesterificazione. Gli acidi grassi saturi sono più stabili rispetto agli insaturi in quanto le insaturazioni favoriscono i processi ossidativi.

Per valutarne quindi la stabilità sono usati test di ossidazione accelerata, in particolare è utilizzato il test del Rancimato, impiegando lo strumento *Rancimat 743* di *Metrohm*. Come previsto dalla normativa europea EN 14112 il test consiste nel far passare il flusso d'aria attraverso il campione di biodiesel tenuto sotto costante riscaldamento di 110°C per un minimo di 6 ore ottenendo come risultato il tempo necessario in queste condizioni per iniziare a ossidare il campione.

Lo schema di base del funzionamento del Rancimat è illustrato in Figura 3.3.

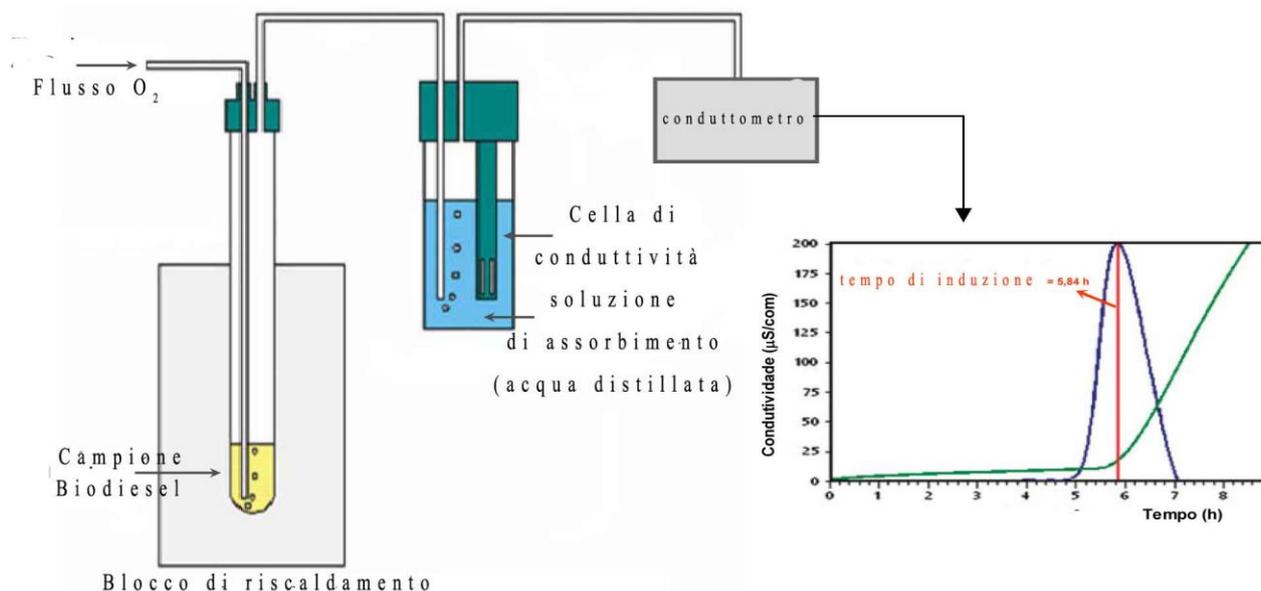


Figura 3.3 Principio di funzionamento dello strumento Rancimat 743 per la misurazione della stabilità all'ossidazione del biodiesel

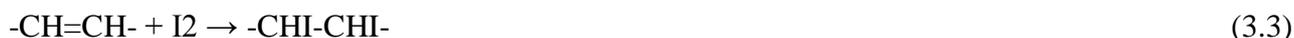
L'entrata di O_2 permette di attivare meccanismi di ossidazione, con formazione principalmente di formaldeide, la quale evaporando passa alla cella di conduttività che, contenendo acqua, riesce ad intrappolare questa molecola. Essa permette di effettuare una misura in continuo della conduttività della soluzione assorbente in funzione del tempo.

L'intorbidimento della cella contenente acqua indica l'avvenuta ossidazione del campione, e la conducibilità costante della soluzione subisce un brusco innalzamento.

3.4 Numero di Iodio

Il numero di iodio influenza notevolmente l'ossidazione e depositi di carburante nei motori diesel a iniezione. Un numero elevato implica bassa stabilità. Tuttavia, il valore di iodio è un fattore che influenza l'aumento o la diminuzione delle emissioni di NO_x (Silitonga et al., 2013).

Il numero di iodio rappresenta la quantità di iodio espressa in grammi che può essere fissata in 100g di sostanza grassa. Tale indice esprime il grado di insaturazione degli acidi che costituiscono il grasso, sia in forma libera che combinati. La determinazione si fonda sulle caratteristiche degli acidi grassi non saturi, di fissare in opportuni condizioni, gli alogeni:



Lo iodio in forma molecolare non avrebbe la reattività sufficiente a far avvenire questa reazione, per cui si ricorre ad un suo composto particolarmente instabile e capace di liberarlo continuamente in forma attiva. Viene perciò utilizzato il tricloruro di iodio che, in soluzione acetica, si scinde in monoclورو e cloro:



La reattività è dovuta al monoclورو che è molto instabile e si addiziona al doppio legame:



L'aggiunta di un atomo di cloro e di un atomo di iodio equivale alla reazione (3.3) e in pratica all'assorbimento di una molecola di iodio su un'insaturazione.

La determinazione del numero di Iodio, si basa sulla titolazione dello iodio liberato attraverso la soluzione di KI dall' eccesso di monoclورو non reagito, con una soluzione di tiosolfato 0.1N (titolazione iodometrica).



Al momento dell'esaurimento dello iodio il potenziale della soluzione (misurato con un elettrodo specifico) subirà una brusca variazione, costituendo il punto di equivalenza (Figura 3.4).

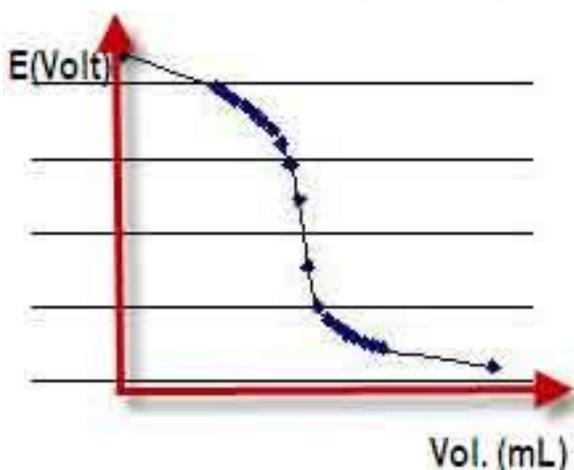


Figura 3.4 *Variazione del potenziale della soluzione in una titolazione iodometrica.*

Strumentazione utilizzata:

- beute avente capacità di 500ml, provviste di tappi in vetro smerigliato e completamente asciutte;
- buretta da 50ml graduata in 0.05ml;
- pipette graduate da 20 ml;
- cilindro graduato da 100ml;
- bilancia analitica (precisione 0.0001g);
- apparato per misurazioni titoli (702 SM Tritino).

Reattivi impiegati nella misurazione:

- ioduro di potassio (KI), soluzione di 100g/l, non contenente iodato o iodio libero;
- tiosolfato di sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), soluzione volumetrica standard 0.1N, standardizzato non oltre 7 giorni prima dell'uso;
- cloroformio anidro (CHCl_3);
- reattivo di Wijs 0,1 mol/l, 2 N, miscela formata da tricloruro di iodio (ICl_3), acido acetico (CH_3COOH), tetracloruro di carbonio (CCl_4).

Procedura: si versano la 0.3 g di campione di biodiesel da analizzare nella beuta da 500ml. Si aggiungono 15ml di cloroformio anidro in modo da sciogliere l'olio. Si aggiungono esattamente 25 ml del reattivo di Wijs, si inserisce il tappo, si agita il contenuto e si ripone la beuta al buio per un tempo di 2 ore. Analogamente si preparano un bianco col solvente e il reattivo di Wijs, ma tralasciando la sostanza da analizzare. Trascorso il periodo necessario, si termina la reazione aggiungendo 20 ml della soluzione di ioduro di potassio e 100 ml di acqua in ciascuna delle beute. Si tara lo strumento con la soluzione di bianco. Si titola con la soluzione standard di tiosolfato di sodio fino a colorazione giallo paglierino della soluzione. Si effettuano due determinazioni sullo stesso campione di olio.

3.5 Acidità

La determinazione dell'acidità consiste nella misurazione dei FFA presenti nella miscela di biocarburante. L'indice di acidità indica la stabilità del biodiesel durante il suo periodo di conservazione. È definita come la quantità di idrossido di sodio (NaOH) necessaria a neutralizzare gli acidi liberi presenti in un grammo di campione.

Questo metodo consiste nel solubilizzare una quantità nota di biodiesel con etanolo neutralizzato, seguita poi da una titolazione acido-base degli acidi grassi liberi con una soluzione di NaOH.

Reattivi impiegati nella misurazione:

- 50 ml di etanolo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) al 97 %;
- indicatore acido-base fenoftaleina ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$);
- soluzione di idrossido di sodio (NaOH) 0.1N.

Strumentazione utilizzata:

- beker da 250 ml;
- beker da 150 ml ;
- matraccio tarato 1000 ml;
- pipetta volumetrica 50 ml;
- agitatore magnetico;
- piastra riscaldante;
- bilancia di precisione;
- apparato per misurazioni titoli (702 SM Tritino).

Procedura: si aggiungono un paio di gocce di fenolftaleina all'etanolo e lo si neutralizza con la soluzione di idrossido di sodio 0.1 N (la soluzione deve possedere dei leggeri riflessi rosei). Si dissolvono 10 g di biodiesel in 50 ml di etanolo neutralizzato. Si aggiungono tre-quattro gocce di indicatore fenolftaleina. Si titola la soluzione di idrossido di sodio nel titolatore automatico.

Durante la titolazione si osserva il passaggio da una soluzione trasparente ad una colorazione rosea, che indica il raggiungimento del punto di equivalenza.

La reazione che avviene durante la titolazione è la seguente:



Nella maggior parte dei grassi e olii, la percentuale di acidi grassi liberi si considera come percentuale di acido oleico presente (PM=282). I FFA vengono espressi in acidità, anziché in percentuale di acidi grassi.

$$\% FFA = \frac{V \times N \times 28.2}{m} \quad (3.9)$$

$$Acidità = \% FFA \times 1.99$$

dove V = volume [ml] di NaOH consumato; N = normalità di NaOH; m = massa campione [g].

Se in un campione sono presenti differenti tipi di acidi grassi liberi, come per esempio acido oleico, laurico, palmitico i cui pesi molecolari sono, rispettivamente: 202, 200 e 256 Da, è normale osservare diversi punti di equivalenza per ogni acido grasso.

3.6 Umidità

Il contenuto di acqua presente nel biodiesel e nelle sue miscele viene determinato utilizzando il metodo Karl-Fisher. Secondo la normativa europea, la percentuale di acqua non deve superare lo 0.05%.

Il metodo di Karl Fischer consiste in una titolazione volumetrica il cui punto d'equivalenza è rilevato per via amperometrica: il metodo è molto sensibile ed è possibile rilevare concentrazioni di acqua fino a poche parti per milione (ppm). Il principio della tecnica si basa sull'ossidazione dell'anidride solforosa ad opera dello iodio, reazione che richiede la presenza di acqua:



La titolazione si svolge in un solvente anidro, in presenza di una base in grado di neutralizzare l'acido solforico prodotto dalla reazione, così da creare una soluzione tampone ad un pH nell'intervallo di 5÷7, ottimale per lo svolgersi della reazione.

Il processo si compone essenzialmente di due passaggi, la reazione del metanolo con l'anidride solforosa a dare un monometil-solfito che viene successivamente ossidato dallo iodio:



La procedura di calibrazione prevede l'iniezione di 1 ml di acqua distillata. Poi si attende la stabilizzazione dello strumento. Si ripete la procedura 3 volte.

Per la procedura di misurazione si pesa una siringa sterile vuota, la si riempire con il campione di biodiesel, si inietta nel campionatore e si attende il risultato.

3.7 Perossidi

La determinazione dell'indice di perossido (IP), è una misura del contenuto di ossigeno relativo, in termini di equivalenti di O₂ per kg di acido grasso. Esso esprime la quantità di doppi legami ossidati presenti nell'olio o nel biodiesel e quindi il grado di ossidazione presente.

L'IP è determinato dissolvendo il campione di biodiesel in una soluzione in una soluzione di acido acetico-cloroformio, aggiungendo iodato di potassio e titolando lo iodio liberato con una soluzione di tiosolfato di sodio, usando come indicatore Almidon.

Il risultato sarà quindi espresso come equivalenti di perossido per 100 g di campione, secondo la seguente equazione:

$$IP = \frac{(V_2 - V_1) \times N \times f}{m} \quad (3.13)$$

dove: IP è indice di perossido; V₁ è il volume [ml] della soluzione di Na₂S₂O₃ usata nel campione di bianco, V₂ è il volume [ml] della soluzione di Na₂S₂O₃ usata nel campione di biodiesel; N è la normalità della soluzione di Na₂S₂O₃ impiegata; f è un fattore di correzione ed m è la massa [g] di campione.

La determinazione dell'IP, si basa su di una titolazione redox secondo le seguente reazione:



Gli idroperossidi in presenza di KI si riducono. La quantità di I₂ che si libera da questa reazione è direttamente proporzionale alla quantità di idroperossidi presenti nel campione, per cui si può risalire alla loro quantità mediante titolazione con tiosolfato di sodio a concentrazione nota.

Durante la titolazione con tiosolfato di sodio 0.01 N avviene la reazione redox:



La titolazione termina quando scompare il colore azzurro della soluzione: ciò indica che tutto lo I₂ liberato è stato consumato.

Reagenti impiegati:

- miscela acido acetico (CH_3COOH) e cloroformio (CHCl_3) 3:2 in volume;
- soluzione satura di KI;
- soluzione di tiosolfato di sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0.01 N;
- indicatore visuale Almidon 10%;
- acqua distillata.

Procedura: si pesano 5 g di campione di biodiesel e li si sciolgono in 30 ml di miscela acido acetico e cloroformio. Si aggiunge 0.5 ml di KI. Si agitare la soluzione e la si ripone all'oscurità per 5 minuti. Dopo di che si ferma la reazione aggiungendo 20 ml di acqua distillata. Si titola il campione col titolatore automatico.

3.8 CFPP, Cloud Point e Pour Point

La determinazione di questi tre parametri permette di studiare il comportamento del biodiesel, in funzione della temperatura. In particolare essi sono indici del comportamento del biocombustibile e degli oli in climi freddi.

Il punto d'intasamento del filtro a freddo (*CFPP*, *Cold Filter Plugging Point*; *POFF*, *Punto de Obstruccion Filtro Frio*) è definito come la temperatura più bassa alla quale il combustibile non passa più attraverso il filtro del carburante di un'automobile.

Il punto d'intorbidimento, *Cloud Point*, è temperatura alla quale si formano le prime particelle solide di olio.

Il punto di scorrimento, *Pour Point*, invece, indica la temperatura più bassa alla quale non si ha più lo scorrimento del combustibile, il che è quindi quasi totalmente solidificato.

Tutte e tre le prove sono state effettuate utilizzando lo stesso strumento (Figura 3.5). Esse si dividono in una prima fase comune durante la quale il campione viene raffreddato, seguita da una seconda che si differenzia a seconda dell'analisi.

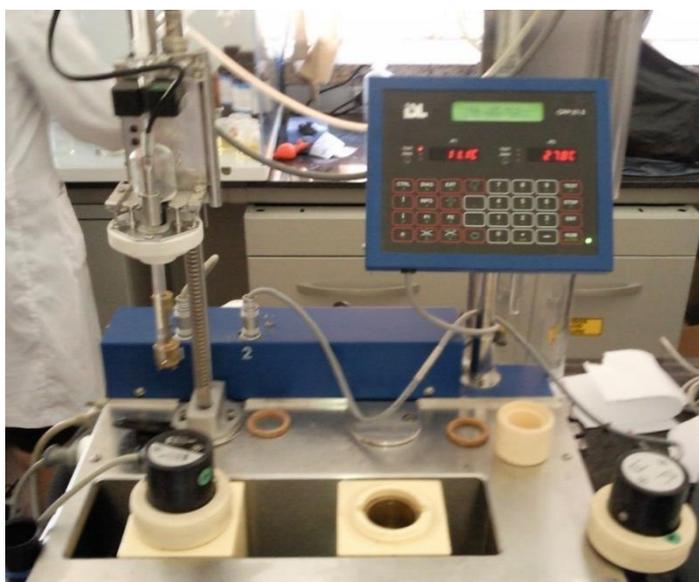


Figura 3.5 Strumento per la misurazione di CFPP, CP e PP.

Nel caso del CFPP il fluido raffreddato alla temperatura fissata viene aspirato da un'apposita pompa calcolando il tempo necessario a percorrere un il capillare nel quale in campione è fatto passare.

Per la determinazione del Cloud Point, punto di formazione di solidi, il fluido in congelamento viene analizzato mediante IR.

Per il Pour Point il biodiesel riposto in un particolare porta campione viene fatto ruotare di circa 15° consentendo così la determinazione della temperatura alla quale non si ha più movimento.

3.9 Flash point

Il *flash point* (FP) è la temperatura minima a cui una sostanza liquida libera vapori o altre sostanze volatili infiammabili. Esso rappresenta un indice della stabilità della sostanza in esame viene misurato con lo strumento riportato in Figura 3.6.

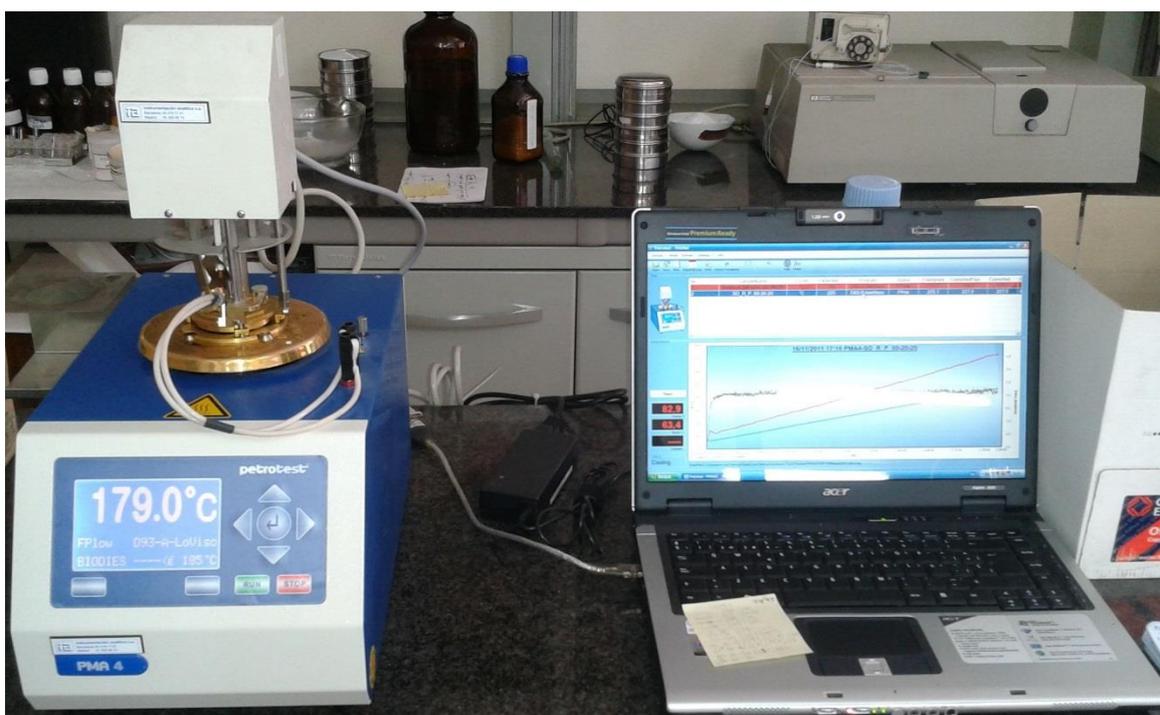


Figura 3.6 Strumento per la misurazione del flash point.

L'analisi consiste nel caricare il cilindro con olio fino a raggiungere la tacca segnata all'interno ed avviare lo strumento assegnando una temperatura possibilmente prossima al FP. Per tale motivo è necessario ricercare in letteratura misure analoghe per avere un'idea della temperatura attesa. Il test dà risultato positivo se il FP è nell'intervallo $\pm 5^{\circ}\text{C}$ rispetto alla temperatura assegnata, in caso contrario è necessario ripeterlo. Il massimo scostamento che è in grado di rilevare lo strumento è di $\pm 20^{\circ}\text{C}$, perciò se l'esito è negativo e lo strumento fornisce un valore all'estremo di questo intervallo è possibile che il FP reale sia anche molto al di fuori di esso.

3.10 Cromatografia

La cromatografia permette di identificare la composizione di un campione, conoscendo a priori il tempo di residenza delle sostanze interessate. In questo caso si tratta di mono, di e trigliceridi, acidi grassi e loro esteri.

Per questa analisi si è utilizzato un gascromatografo Hewlett-Packard serie 5890 II con rivelatore Hewlett-Packard 3396SA, capillare in silice fusa e rivelatore a ionizzazione di fiamma, FID, (*Flame Ionization Detector*). Come gas di trasporto è stato utilizzato elio.

La rampa finale di temperatura scelta è rappresentata in Tabella 3.2.

Tabella 2.2: Rampa di temperatura impostata sul gascromatografo.

Temperatura Iniziale	Tempo	ΔT	Temperatura Finale
60 °C	2 minuti	5 °C/minuto	320 °C

Procedura: la colonna cromatografica viene pulita mediante iniezione di CS₂, per un tempo di eluizione di 20 minuti. La rampa di temperatura viene impostata secondo i valori riportati nella tabella precedente. Si attende la stabilizzazione dello strumento. Si pesa una quantità di sostanza di riferimento, nel nostro caso ottanoato di n-ottile (un estere formato tra l'acido ottanoico e l'alcol n-ottilico), variabile tra gli 0.0008 – 0.0012 g, appuntandone il peso preciso. Si pesa una quantità di campione variabile tra 0.0045 – 0.0055 g. Si inietta la soluzione campione-sostanza di riferimento. Al termine dell'analisi si inietta 1 ml di CS₂ per la pulizia della colonna.



Figura 3.7 Gascromatografo Hewlett-Packard serie 5890 II.

3.11 Reattori

Per lo svolgimento della campagna sperimentale sono stati utilizzati due differenti reattori *batch* in vetro. Il primo tipo (reattore A) presenta un volume di 250ml ed utilizza un bagno termostatico di acqua o silicone liquido a seconda della temperatura di esercizio. Il secondo tipo (reattore B) presenta un volume di 2000ml e possiede una camicia di riscaldamento ad acqua. Entrambi inoltre sono dotati di agitatore meccanico a velocità regolabile, termometro e condensatore ad acqua fredda di testa per recuperare gli eventuali vapori e mantenere la pressione interna pari a quella atmosferica. I due reattori sono riportati in Figura 3.8.



Figura 3.8 Reattore tipo A da 250ml (sinistra) e reattore tipo B da 2000ml (destra).

Capitolo 4

Campagna sperimentale e analisi dei risultati

In questo capitolo viene descritta la campagna sperimentale e vengono discussi i risultati ottenuti. Vengono inoltre forniti la descrizione e i risultati del metodo statistico utilizzato per l'ottimizzazione del processo produttivo.

4.1 Controllo di qualità della materia prima

Come precedentemente indicato, la materia prima utilizzata è olio grezzo derivato da semi di *Jatropha curcas*, prodotta da IBERINCO (Spagna). Si ricorda che la sua qualità può diminuire notevolmente in seguito a movimentazione e stoccaggio in condizioni non appropriate. Questo non solo può portare ad un aumento del contenuto di acqua ma, quando l'olio è esposto all'aria per lungo tempo, aumenta significativamente la percentuale di acidi grassi liberi. Il tempo di immagazzinamento dell'olio utilizzato è stato di circa un anno, e prima del suo utilizzo è stata svolta un'operazione di filtrazione per eliminare i solidi sospesi. Le sue proprietà misurate dai test preliminari sono riassunte in Tabella 4.1.

Tabella 4.1: Proprietà dell'olio di semi di *Jatropha curcas*.

Analisi	Esito	Unità di misura
Viscosità a 40°C	34.7	mm ² /s (cSt)
Numero di iodio	103.91	g I ₂ / g Campione
Acidità; % FFA	24.8; 12.5%	mg Ac. Oleico / g Campione; %w
Flash point	> 300	°C
Densità a 15°C	0.9187	g/cm ³
Stabilità all'ossidazione	8.36	ore
Umidità	0.05	%w
Perossidi	3.49	mEq O ₂ / g Campione

Si noti che, come previsto, l'acidità dell'olio è molto elevata e il contenuto di acqua non trascurabile. Considerato che per svolgere una reazione di transesterificazione la quantità di FFA deve essere inferiore allo 0.5%, questo olio non è direttamente impiegabile ma necessita di un trattamento preliminare, il quale consiste in una preesterificazione.

4.2 Screening preliminare

Questa fase viene effettuata con lo scopo di valutare in via del tutto generale la conversione e il rendimento della reazione di transesterificazione dell'olio di *Jatropha* in diverse condizioni di reazione e con differenti tipi di alcol.

4.2.1 Preesterificazione

Come precedentemente accennato, è stato necessario effettuare un pretrattamento (preesterificazione) sull'olio grezzo filtrato, con lo scopo di ridurre la quantità di FFA al disotto del 0.5%. Si tratta di una reazione di esterificazione diretta, con metanolo (CH_3OH), degli acidi grassi in presenza di catalisi acida. Le condizioni di reazione ottimali (Deng *et al.*, 2009) sono: 60°C , 1% w di catalizzatore (H_2SO_4), metanolo 20:1mol rispetto all'olio, 30 min di reazione a 600rpm. Il tutto è stato effettuato in un reattore di tipo B utilizzando 1000 ml di olio grezzo filtrato. Al termine della reazione è stata rimossa la fase ricca in metanolo. L'altra fase è stata lavata con acqua e poi distillata sotto vuoto per ridurre il contenuto di acqua al disotto del 0.05%.

Le caratteristiche del prodotto così ottenuto sono riassunte in Tabella 4.2.

Tabella 4.2: Riassunto dei risultati della analisi sull'olio di *Jatropha* in seguito alla preesterificazione.

Analisi	Esito	Unità di misura
Viscosità a 40°C	23.4	mm^2/s (cSt)
Numero di iodio	101.78	$\text{g I}_2 / \text{g Campione}$
Acidità; % FFA	0.257; 0.03%	$\text{mg Ac. Oleico} / \text{g Campione}$; % w
Flash point	188	$^\circ\text{C}$
Densità a 40°C	0.8958	g/cm^3
Stabilità all'ossidazione	1.32	ore
Umidità	0.02	% w
Perossidi	6.22	$\text{mEq O}_2 / \text{g Campione}$
CFPP	3.0	$^\circ\text{C}$
PP	0.0	$^\circ\text{C}$
CP	-1.0	$^\circ\text{C}$

4.2.1 Transesterificazione

In questa fase sono state eseguite 12 reazioni a differenti condizioni e utilizzando alcol differenti. In particolare sono stati utilizzati:

- metanolo (CH_3OH);
- etanolo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$);
- n-butanolo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$);
- isopropanolo ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$).

Tutte le reazioni sono state svolte in un reattore tipo A, utilizzando 100 ml di presterificato, catalizzatore Metossido di potassio (CH_3OK 23% in CH_3OH), velocità di agitazione 450 rpm, per un tempo totale di 30 min.

Per ogni tipo di alcol alcol è stata effettuata una reazione nelle condizioni riportate in Tabella 4.3, per un totale di 12 reazioni.

Tabella 4.3: Riassunto delle condizioni di reazione differenti nella fase di transesterificazione.

Reazione	Temperatura [°C]	Catalizzatore [%w]
1	60	1.0
2	60	0.5
3	45	0.5

In Figura 4.1 è riportata la conversione dei trigliceridi presenti nel presterificato e il rendimento in esteri al variare del tempo di reazione (nelle condizioni di reazione 1).

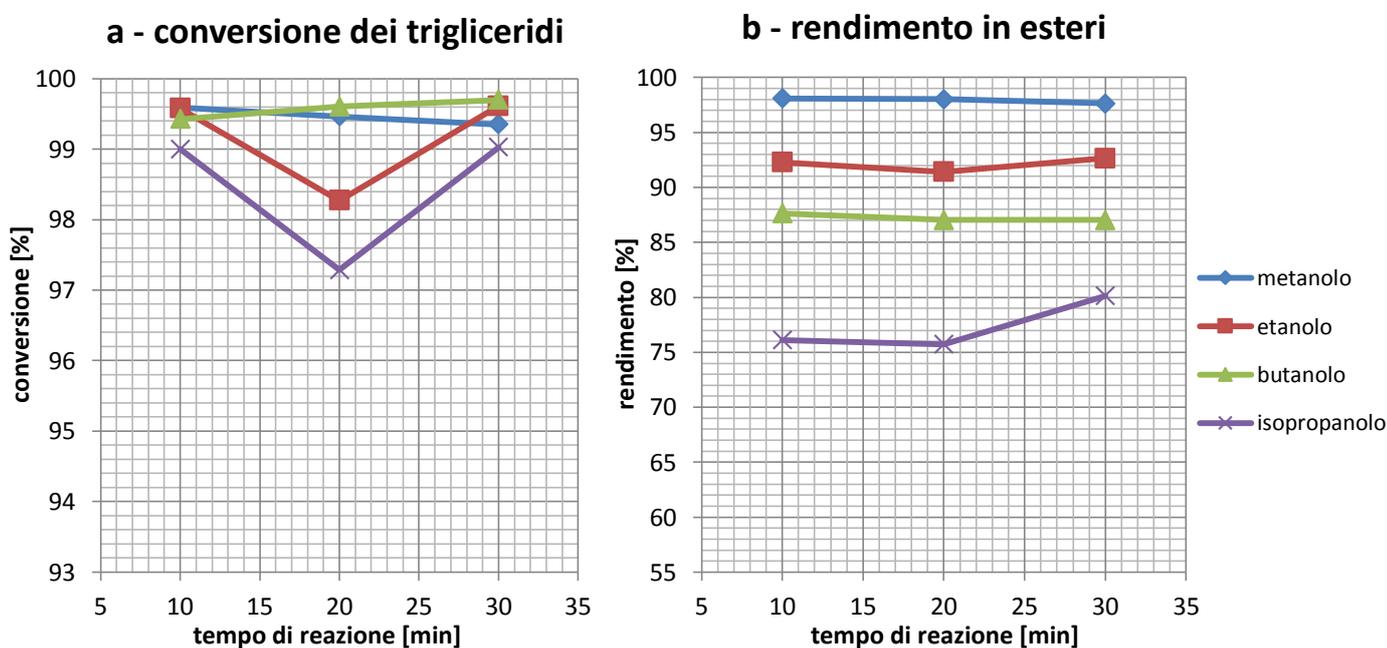


Figura 4.1 Conversione dei trigliceridi (a) e rendimento in esteri (b) in seguito a transesterificazione a 60°C e con 1% di catalizzatore con differenti tipi di alcol.

Si può notare che in tutte le reazioni (nei limiti degli errori sperimentali e di misura) conversione e rendimento non dipendono dal tempo. Ciò permette di eliminare una variabile nelle successive fasi e di concludere che il rendimento dipende solamente dalla termodinamica della reazione e non dalla sua cinetica.

In Figura 4.2 è riportato un riassunto dei valori di rendimento nelle varie condizioni di reazione. Sempre nei limiti di errori sperimentali e di misura, si nota che utilizzando come alcol metanolo o

etanolo il rendimento di reazione non subisce variazioni notevoli né cambiando la temperatura né la quantità di catalizzatore.

Per quanto riguarda invece le reazioni con butanolo e isopropanolo le variazioni non sono indifferenti, quindi si può giustificare e consigliare un'analisi più approfondita. Tale analisi verrà condotta per il butanolo nella fase di *design of experiment*.

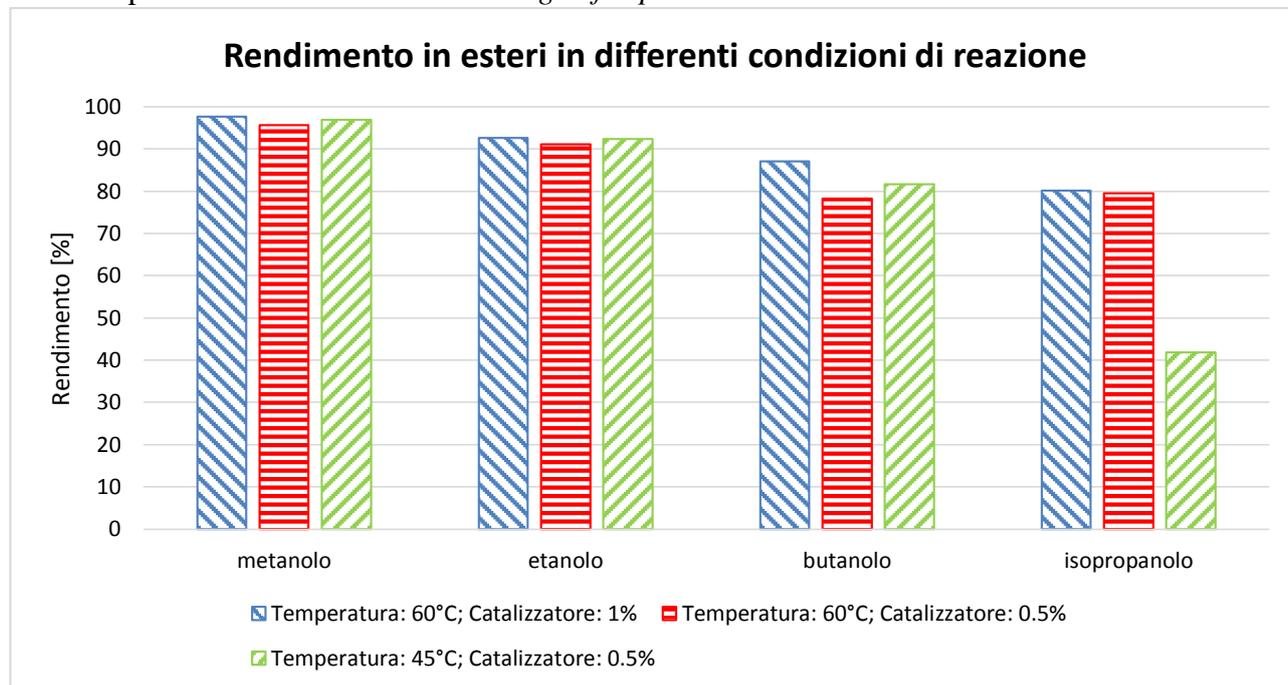


Figura 4.2 Rendimento in esteri in seguito a transesterificazione in differenti condizioni di reazione e con differenti alcol.

4.3 Ottimizzazione del processo produttivo

Si vuole ottimizzare la produzione di esteri butilici a partire da olio di *Jatropha* (preesterificato) utilizzando come catalizzatore metossido di potassio (CH_3OK). Il processo produttivo è stato ottimizzato a partire da un *design* fattoriale di esperimenti. In questo caso, il *design* sperimentale è realizzato su due livelli totali 2^2 (due fattori studiati e analizzati, ciascuno su due livelli) e analizzato col metodo della superficie di risposta (*response surface method*, RSM). L'applicazione di questo metodo richiede la corretta selezione dei fattori di risposta e dei livelli.

4.3.1 Design fattoriale e RSM

In statistica, il metodo della superficie di risposta (RSM) esplora le relazioni tra diverse variabili esplicative o fattori e uno o più variabili di risposta. Il metodo è stato introdotto da G. E. P. Box e K. B. Wilson nel 1951. L'idea principale di RSM è quello di utilizzare una sequenza di esperimenti progettati per ottenere una risposta ottimale. Box e Wilson suggerirono di usare un modello polinomiale di secondo grado. Pur riconoscendo che questo metodo è solo un'approssimazione, esso

è molto utilizzato perché un tale modello è facile da stimare e applicare, anche quando poco è noto circa il processo stesso.

Un modo semplice per stimare un modello polinomiale è di usare un esperimento fattoriale o un *design* fattoriale parziale. Questo è sufficiente per determinare quali variabili esplicative hanno un impatto sulla/e variabile/i di risposta di interesse.

Sempre in statistica, un esperimento fattoriale completo è un esperimento il cui *design* consiste di due o più fattori, ciascuno con valori discreti o "livelli", le cui unità di prova assumono tutti le possibili combinazioni di questi livelli. Un *design* fattoriale completo può anche essere chiamato "*fully crossed design*". Tale esperimento permette di studiare l'effetto di ciascun fattore sulla risposta delle variabili interessate, come pure gli effetti delle interazioni tra fattori sempre sulla risposta di tali variabili.

Per la stragrande maggioranza degli esperimenti fattoriali, ogni fattore ha solo due livelli. Ad esempio, con due fattori ognuno dei quali preso su due livelli, l'esperimento fattoriale avrebbe quattro combinazioni in totale e di solito è chiamato un *design* fattoriale 2×2 o 2^2 .

Se il numero di combinazioni in un *design* fattoriale completo è troppo alta per essere logisticamente fattibile, può essere effettuato un *design* fattoriale parziale, in cui alcune delle possibili combinazioni (di solito almeno metà) sono omesse.

4.3.2 Campagna sperimentale e modellazione del processo

L'ottimizzazione del processo produttivo coinvolge la corretta scelta di fattori e livelli per poter ottenere un maggiore valore della risposta. Il *design* fattoriale permette di ottimizzare questo studio in quanto riduce il numero di prove necessarie per determinare una risposta sufficiente.

Se si trattasse di un processo totalmente sconosciuto, sarebbe necessario prima di tutto uno studio che individui le variabili che hanno un impatto significativo su di esso. La produzione di biodiesel da olio di *Jatropha* è un processo già studiato, le cui variabili più importanti sono la temperatura e la concentrazione di catalizzatore. Le altre variabili sono considerate costanti nello sviluppo degli esperimenti.

Il *design* da realizzare è 2^2 , ovvero a due livelli. Sono fissati un livello superiore e uno inferiore per le variabili con interessate. Questi livelli sono stati selezionati in base a considerazioni differenti.

- **Temperatura:** Il livello più basso è di 61°C ed il più alto 89°C. Il valore superiore è ben lontano dal punto di ebollizione del butanolo (118°C), il che evita una sua significativa evaporazione.

- **Catalizzatore:** I livelli di concentrazione di catalizzatore sono stati scelti sulla base della letteratura esistente (Vincente *et al.*, 2004). Dato che una quantità maggiore porterebbe alla formazione di sottoprodotti indesiderati, i livelli scelti sono 0.6% e 1.2%, come livello inferiore e superiore, rispettivamente, relativi alla frazione massiva catalizzatore/totale.

L'esperimento è progettato secondo le caratteristiche di un *design* fattoriale composito centrale. Gli esperimenti, pertanto, possono essere raggruppati secondo le seguenti tre fasi progettuali:

- *design* fattoriale, 2^2 esperimenti;

- test sui punti centrali, 4 esperimenti;
- identificazione e analisi dei punti estremi, α , 2^2 esperimenti.

I quattro estremi, chiamati " α ", rappresentano la distanza dei punti estremi dall'origine. In particolare $\alpha = 2^{n/4}$ e in questo caso $n = 2^2 = 4$, perciò $\alpha = 1.4142$. Essi servono per determinare se il modello risulta essere lineare o no, come verrà esposto successivamente.

Tabella 4.4: Fattori e livelli assunti per il design fattoriale.

Fattori	Livelli				
	(+ α)	(+1)	0	(-1)	(- α)
Temperatura (°C)	89	85	75	65	61
Concentrazione catalizzatore (%)	1.2	1.1	0.9	0.7	0.6

Il volume di olio (preesterificato) impiegato per la reazione è 100 ml, pari a 89.58 g ($\rho_{\text{olio}} = 0.8958$ g/ml). Per calcolare la quantità di butanolo necessaria si considera che la reazione viene svolta con un rapporto molare alcol/olio di 6:1. Tenendo conto di massa molare dell'olio ($MM_{\text{olio}} = 835$ g/mol), massa molare del butanolo ($MM_{\text{butanolo}} = 74$ g/mol) e della sua densità ($\rho_{\text{butanolo}} = 0.81$ g/mol), si ottiene il volume di alcol impiegato:

$$V_{\text{butanolo}} = \frac{m_{\text{olio}} \times MM_{\text{butanolo}} \times 6}{MM_{\text{olio}} \times \rho_{\text{butanolo}}} = 59 \text{ ml} \quad (4.1)$$

Tale volume corrisponde a 47.66 g di butanolo.

Per quanto riguarda il catalizzatore occorre tener presente che il metossido di potassio (CH_3OK) è commercialmente disponibile al 32% in massa in una soluzione con metanolo (CH_3OH). La quantità di catalizzatore utilizzata sarà perciò:

$$m_{\text{catalizzatore}} = (m_{\text{olio}} + m_{\text{butanolo}}) \times \%_{\text{catalizzatore}} \div 32 \quad (4.2)$$

Tutti gli esperimenti, riassunti in Tabella 3.5, sono stati condotti in reattori di tipo A, utilizzando un agitatore meccanico con velocità di rotazione pari a 400 rpm.

Tabella 4.5: Condizioni assunte per ognuno degli esperimenti previsti.

Esperimento	Temperatura (°C)	Catalizzatore (%)	Catalizzatore (g)
1	65	0.7	3.00
2	85	0.7	3.00
3	65	1.1	4.72
4	85	1.1	4.72
5	75	0.9	3.86
6	75	0.9	3.86
7	75	0.9	3.86
8	75	0.9	3.86
9	89	0.9	3.86
10	61	0.9	3.86
11	75	1.2	5.15
12	75	0.6	2.57

Nonostante l'ordine riportato, la successione degli esperimenti è stata effettuata in modo *random* per tutelarsi maggiormente dall'errore sperimentale.

Definiti i fattori e i loro livelli, rimane da identificare la variabile di risposta. Essa è il rendimento in esteri (*Yield*) della reazione di transesterificazione, così definita:

$$Yield (\%) = \frac{mol_{esteri,sperimentali}}{mol_{esteri,teoriche}} \times 100 \quad (4.3)$$

Le moli di esteri teoriche sono così definite:

$$mol_{esteri,teoriche} = 3 \times mol_{trigliceridi,iniziali} \quad (4.4)$$

Sia le moli di esteri che quelle di trigliceridi sono state misurate dai campioni di olio e prodotto tramite analisi cromatografica. Il rendimento sarà calcolato dai campioni raccolti durante le reazioni precedentemente indicate, a 10 e a 20 minuti dall'inizio delle reazioni stesse. In seguito al campionamento a 10 minuti è stata eliminata tramite decantazione la glicerina formatasi, dopodichè si è lasciata proseguire la reazione fino a 20 minuti per effettuare il secondo campionamento.

Per quanto riguarda lo step a 10 minuti in Tabella 3.6 sono riportati il riassunto delle condizioni, i risultati delle analisi e le codificazioni delle variabili per lo svolgimento dello studio statistico.

Tabella 3.6: Matrice del design fattoriale a due variabili al tempo di reazione pari a 10 minuti.

Tipo esperimento	Numero esperimento	T (°C)	C (%)	X _T	X _C	Yield (%)
Lineare	1	65	0.7	-1	-1	95.7
	2	85	0.7	1	-1	96.4
	3	65	1.1	-1	1	97.6
	4	85	1.1	1	1	97.6
Punti centrali	5	75	0.9	0	0	96.7
	6	75	0.9	0	0	96.8
	7	75	0.9	0	0	96.9
	8	75	0.9	0	0	96.5
Punti estremi	9	89	0.9	-α	0	97.0
	10	61	0.9	α	0	96.4
	11	75	1.2	0	-α	97.8
	12	75	0.6	0	α	95.6

A 10 minuti di reazione si nota che il rendimento (Y) si mantiene elevato in tutti i casi, ma che è tanto maggiore quanto più elevate sono la quantità di catalizzatore e la temperatura.

Passando alla realizzazione del modello statistico lineare si deve innanzitutto calcolare l'influenza dei fattori, presi singolarmente e combinati, sulla variabile di risposta, con la seguente espressione:

$$I = \frac{\sum Y_{A^+} - \sum Y_{A^-}}{N \div 2} \quad (4.4)$$

Dove con Y si intende il fattore interessato, Y_{A+} gli esperimenti a livello superiore, Y_{A-} quelli a livello inferiore e N il numero totale di esperimenti (senza contare punti estremi e centrali).

Tali influenze risultano significative se in valore assoluto sono maggiori del valore assoluto dell'intervallo di confidenza, così calcolato:

$$I.C = \frac{\pm s \times t_{n-1}}{\sqrt{N}} \quad (4.5)$$

Utilizzando la distribuzione probabilistica di *Student*, si è posto di lavorare con un livello di confidenza del 95% e si hanno tre gradi di libertà (4 esperimenti – 1 variabile dipendente), perciò t_{n-1} è pari a 3.182. La deviazione standard “s” presente nell’equazione 4.5 si calcola rispetto ai punti centrali con la seguente espressione:

$$s = \sqrt{\frac{\sum(Y_i - Y_C)^2}{N - 1}} \quad (4.6)$$

Dove Y_i è il valore puntuale mentre Y_C è la media.

Ora rimane da valutare se un modello lineare è sufficiente per descrivere il processo. Questo si fa calcolando la curvatura (C) e l’intervallo di curvatura (IC) con le seguenti formule:

$$C = Y - Y_C$$

$$IC = \frac{\pm s \times t_{n-1}}{\sqrt{\frac{1}{N_{lineari}} + \frac{1}{N_{centrali}}}} \quad (4.7)$$

In particolare se il valore assoluto della curvatura è maggiore del valore assoluto dell’effetto di curvatura allora è necessario passare ad un modello di secondo ordine.

Tabella 4.7: *Influenze, risultati statistici e linearità per il rendimento della reazione a 10 minuti.*

Influenze e interazioni			$I_T = 0.35$
			$I_C = 1.55$
			$I_{TC} = -0.35$
Valutazione dei punti centrali: livello di confidenza 95%			
Deviazione standard	$t = 3.182$		$s = 0.120$
Intervallo di confidenza			± 0.190
Variabili significative			T, C, TC
Linearità della risposta			
Curvatura			0
Intervallo di curvatura			± 0.27
Significativo			No

Da quanto riportato in Tabella 4.7, si nota che tutti i valori delle influenze sono al di sopra dell’intervallo di confidenza, perciò tutte le variabili influenzano la risposta. Di esse la più influente è la quantità di catalizzatore, poiché il suo valore è ben al di sopra sia di quello della temperatura che di quello dell’influenza combinata.

Considerando ora l’espressione del modello matematico lineare, dato che tutte le influenze sono significative, tutte le variabili avranno un coefficiente diverso da zero nell’equazione.

Per quanto riguarda la non linearità si osserva che il valore della curvatura è inferiore all’intervallo di curvatura, perciò si conclude che il modello lineare è sufficiente a descrivere il processo e non è necessario il calcolo di un ulteriore modello quadratico.

Viste le considerazioni appena fatte il modello lineare statistico ha la seguente forma:

$$Y = a_0 + a_1 \times X_1 + a_2 \times X_2 + a_3 \times X_3 \quad (4.8)$$

Dove gli a_i sono i coefficienti determinati dalla regressione e gli X_i sono i valori codificati delle variabili studiate. In particolare $a_0=Y_C$; $a_1=I_T/2$; $a_2=I_C/2$; $a_3=I_{TC}/2$; $X_1=X_T$; $X_2=X_C$; $X_3=X_{TC}$.

Pertanto a un tempo di reazione pari a 10 minuti, l'equazione del modello lineare statistico è:

$$Y = 96.8 + 0.17 \times X_T + 0.78 \times X_C - 0.18 \times X_{TC} \quad (4.9)$$

$$R^2 = 0.98$$

Si nota che il coefficiente di correlazione lineare è molto prossimo a uno, il che è indice di una buona qualità del *fitting* rispetto ai dati sperimentali, come riportato in Figura 4.3.

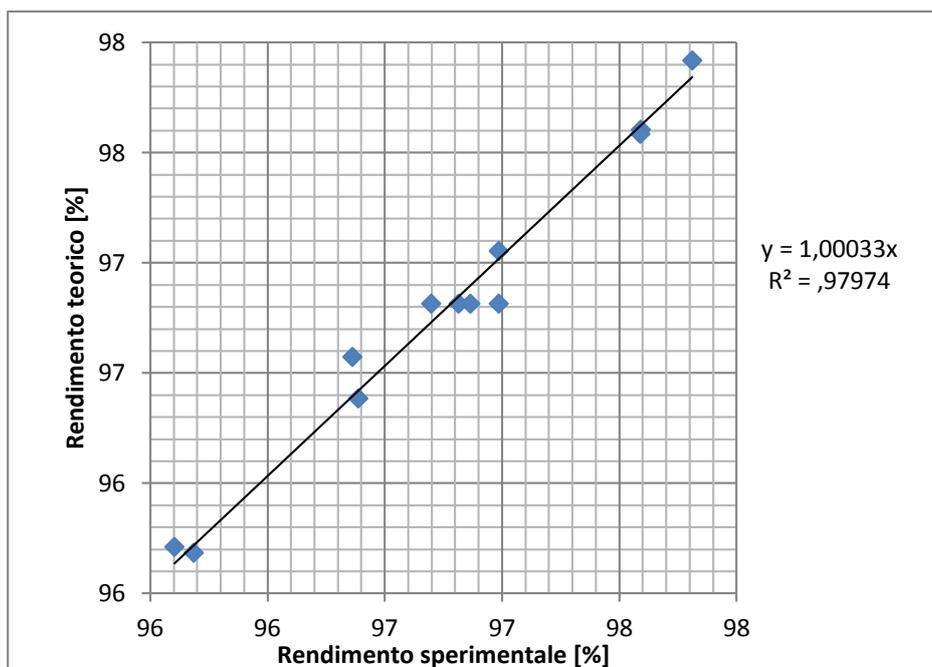


Figura 4.3 Confronto tra valori sperimentali e calcolati dal modello lineare relativo al rendimento di reazione a 10 minuti.

L'equazione appena determinata, tuttavia, non è molto semplice da applicare visto che è espressa in funzione di variabili statistiche codificate. Perciò, con lo stesso procedimento, si calcola il modello industriale, la cui equazione risulta essere:

$$Y = 86.0 + 0.0982 \times T + 10.3 \times C - 0.0875 \times T \times C \quad (4.10)$$

$$R^2 = 0.98$$

Con temperatura espressa in °C e catalizzatore espresso in % massiva.

Dopo aver identificato i due modelli lineari viene eseguita l'analisi dei residui, che mira ad identificare se essi presentano qualche tipo di tendenza, o se semplicemente sono distribuiti in modo casuale. Se si verifica il primo caso, potrebbe essere un indice del fatto che la forma matematica del modello non è la più corretta a descrivere il fenomeno in analisi. Perciò è necessario confrontare i risultati sperimentali con i valori calcolati utilizzando il modello statistico ed industriale lineari precedentemente determinati. L'errore che si verifica nella sperimentazione viene così calcolato:

$$\text{Residuo (\%)} = \frac{(Y_{\text{sperimentale}} - Y_{\text{teorico}})}{Y_{\text{sperimentale}}} \times 100 \quad (4.11)$$

In Figura 4.4 sono riportati i residui relativi ad ogni esperimento condotto.

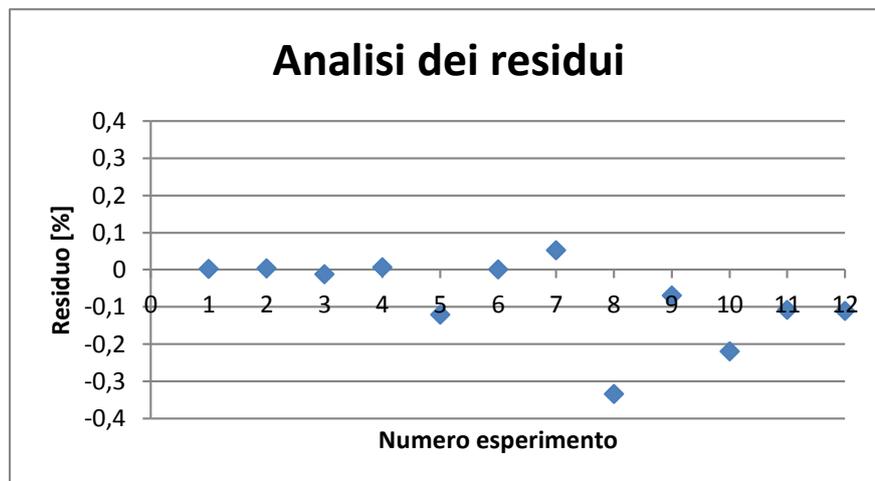


Figura 4.4 Analisi dei residui del modello lineare relativo al rendimento di reazione a 10 minuti.

Dal grafico si può notare che i residui presentano una leggera tendenza negativa e in particolare la somma è pari a -0.91% . Questo valore è di molto inferiore al complemento a cento dell'indice di correlazione lineare ($100 - 98 = 2$), perciò il modello si può considerare sufficiente per descrivere il processo. Per determinare le condizioni operative ottimali si utilizza la superficie di risposta. Infatti graficamente è più facile identificare quali condizioni forniscano i valori di ottimo della risposta.

In Figura 4.5 è rappresentata la superficie di risposta calcolata con l'equazione (4.10) del modello lineare di valenza industriale considerando i livelli superiori e inferiori decisi al principio.

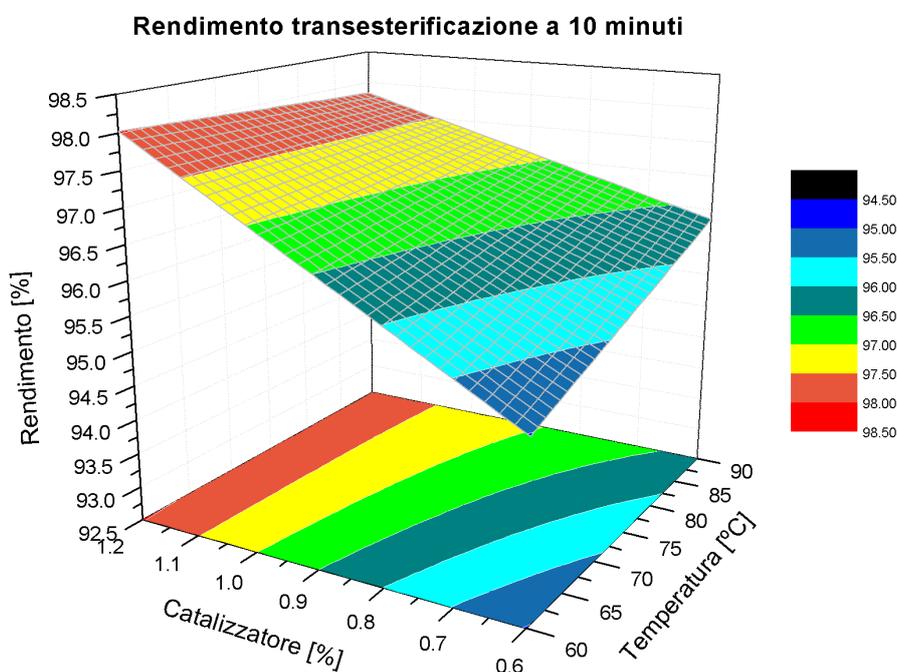


Figura 4.5 Superficie di risposta del rendimento della reazione di transesterificazione a 10 minuti.

Completato il modello a 10 minuti rimane da analizzare quello a 20 minuti. In Tabella 4.8 sono riportate le stesse informazioni sperimentali precedentemente presentate assieme al rendimento sia a 10 che a 20 min, con lo scopo di confrontarli.

Tabella 4.8: Matrice del design fattoriale a due variabili al tempo di reazione pari a 10 e 20 minuti.

Tipo esperimento	Numero esperimento	T (°C)	C (%)	X _T	X _C	Yield (%) a 10min	Yield (%) a 20min
Lineal	1	65	0.7	-1	-1	95.7	95.6
	2	85	0.7	1	-1	96.4	96.8
	3	65	1.1	-1	1	97.6	97.3
	4	85	1.1	1	1	97.6	97.4
Puntos centrales	5	75	0.9	0	0	96.7	97.1
	6	75	0.9	0	0	96.8	97.0
	7	75	0.9	0	0	96.9	96.3
	8	75	0.9	0	0	96.5	96.8
Puntos estrella	9	89	0.9	- α	0	97.0	97.0
	10	61	0.9	α	0	96.4	96.4
	11	75	1.2	0	- α	97.8	97.5
	12	75	0.6	0	α	95.6	95.7

Si può innanzitutto notare che il rendimento si mantiene analogo per entrambi i tempi di reazione, talvolta addirittura risulta un rendimento inferiore per il tempo maggiore. Questo ovviamente non ha significato fisico, ma è indice che la serie a 20 minuti è molto più influenzata dall'errore sperimentale, soprattutto a causa dello *step* di decantazione a metà reazione. Inoltre la similarità dei valori induce a pensare che la reazione si trovi all'equilibrio, o molto prossima, già dopo i primi 10 minuti. Questa considerazione potrà essere confermata o meno dal confronto tra le equazioni dei modelli a 10 e a 20 minuti.

In relazione a ciò, è riportata in Tabella 4.9 tutta la trattazione statistica effettuata con la stessa metodologia del precedente.

Tabella 4.9: Influenze, risultati statistici e linearità per il rendimento della reazione a 20 minuti.

Influenze e interazioni	$I_T = 0.58$
	$I_C = 1.14$
	$I_{TC} = -0.55$
Valutazione dei punti centrali: livello di confidenza 95%	
Deviazione standard	$t = 3.182$ $s = 0.283$
Intervallo di confidenza	± 0.450
Variabili significative	T, C, TC
Linearità della risposta	
Curvatura	0
Intervallo di curvatura	± 0.64
Significativo	No

Le influenze sono leggermente differenti rispetto alle precedenti e si può notare quanto siano molto maggiori l'intervallo di confidenza e la deviazione standard, indice di non trascurabili errori sperimentali. La linearità invece si mantiene uguale.

L'equazione del modello lineare statistico del rendimento di reazione a 20 min è:

$$Y = 96.8 + 0.29 \times X_T + 0.57 \times X_C - 0.27 \times X_{TC} \quad (4.12)$$

$$R^2 = 0.88$$

mentre l'equazione del modello industriale a 20 min è:

$$Y = 82.8 + 0.151 \times T + 13.3 \times C - 0.138 \times T \times C \quad (4.13)$$

$$R^2 = 0.88$$

Con temperatura espressa in °C e catalizzatore espresso in % massiva.

Si noti che l'indice di correlazione lineare è molto inferiore al quello del modello a 10 minuti, che conferma la presenza di errori sperimentali non trascurabili. Ciò si può notare anche dalla Figura 4.6, in cui la dispersione è relativamente elevata.

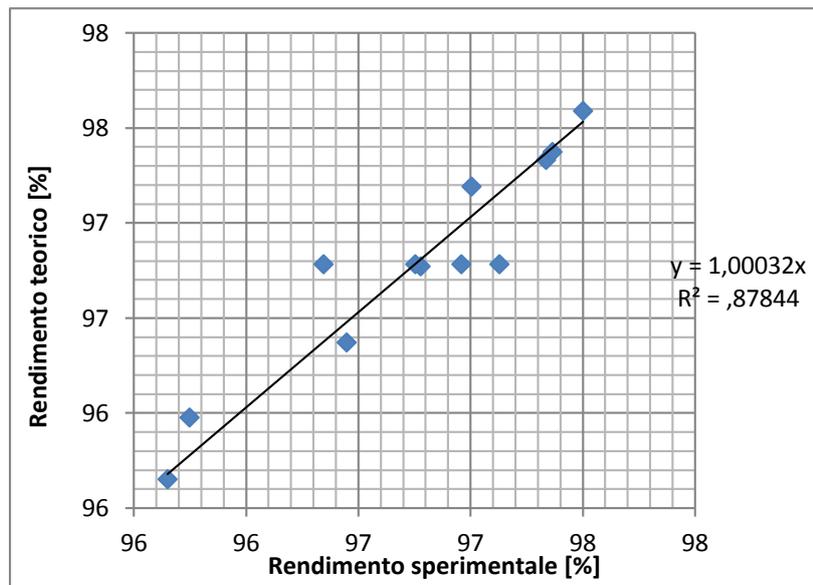


Figura 4.6 Confronto tra valori sperimentali e calcolati dal modello lineare relativo al rendimento di reazione a 20 minuti.

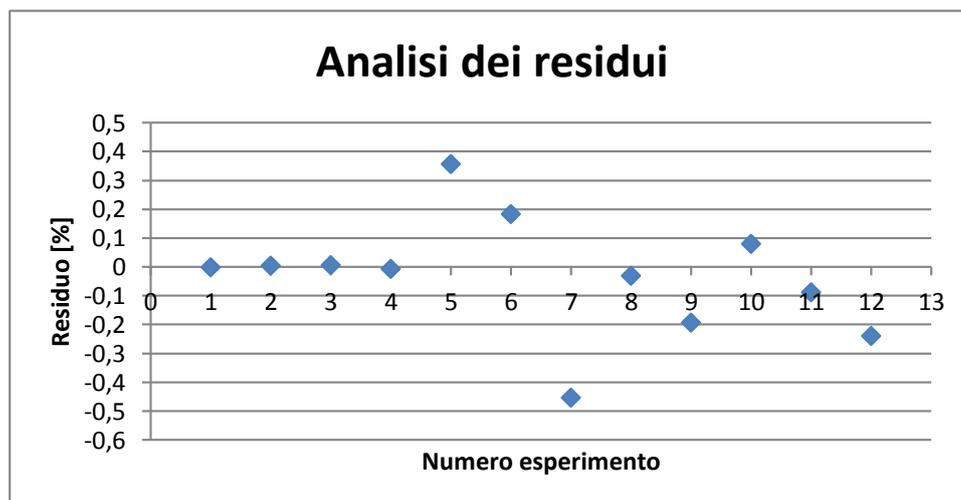


Figura 4.7 Analisi dei residui del modello lineare relativo al rendimento di reazione a 20 minuti.

Per quanto riguarda i residui si nota dalla Tabella 4.7 che essi sono generalmente più elevati del modello precedente.

La loro somma è pari a -0.39, il che conferma il modello seppur con un indice di correlazione non elevato. Infine, la superficie di risposta del rendimento a 20 (Figura 4.8) presenta forma del tutto analoga della precedente.

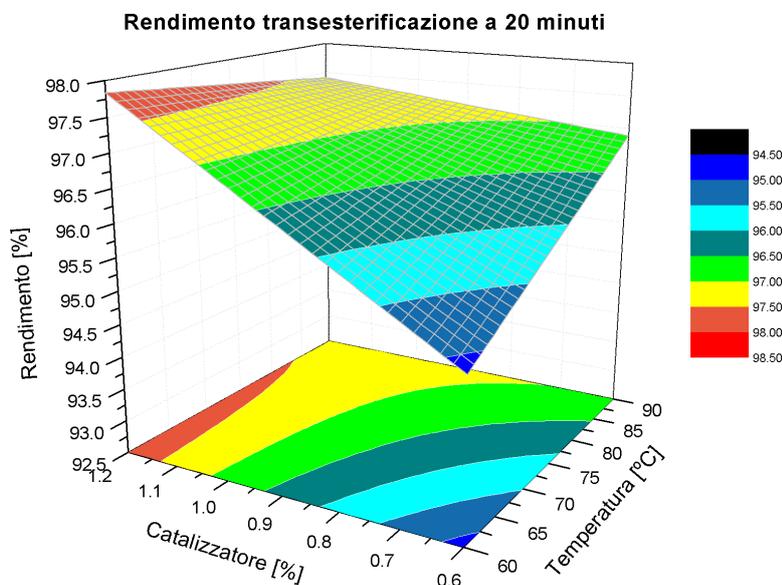


Figura 4.8 Superficie di risposta del rendimento della reazione di transesterificazione a 20 minuti.

Per aver conferma che la reazione si trovi effettivamente all'equilibri già a 10 minuti, è stato calcolato il rendimento alle condizioni sperimentali precedentemente assegnate con i due modelli. La differenza normalizzata percentuale (equazione 4.14) è riportata in Figura 4.9.

$$\text{Differenza (\%)} = \frac{(Y_{\text{calcolato}}^{10\text{min}} - Y_{\text{calcolato}}^{20\text{min}})}{Y_{\text{calcolato}}^{10\text{min}}} \times 100 \quad (4.14)$$

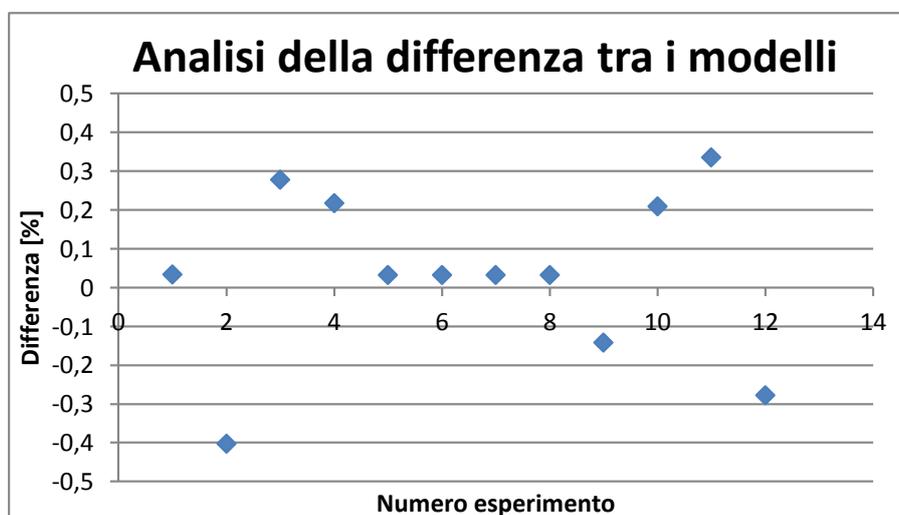


Figura 4.9 Analisi della differenza tra i modelli lineari relativi al rendimento di reazione calcolati a 10 e a 20 minuti.

Come si può notare i valori delle differenze sono molto bassi e altrettanto lo è la loro somma, pari a 0.39. Perciò si può concludere che i modelli siano del tutto equivalenti e ciò implica anche che la reazione di transesterificazione con butanolo si trova già all'equilibrio dopo 10 minuti.

4.4 Qualità del biodiesel

Utilizzando le informazioni ricavate dalla fase di screening si è proceduto alla produzione di biodiesel impostando condizioni sperimentali tali da spingere la conversione dei trigliceridi al massimo possibile. Si ricorda a tal proposito che un biodiesel si può ritenere tale solo se il suo contenuto in esteri è superiore al 96%. Le condizioni di reazione specifiche ovviamente differiscono a seconda dell'alcol utilizzato, tuttavia ogni transesterificazione è sempre stata preceduta da presterificazione per le motivazioni precedentemente illustrate (Xin Deng *et al.*, 2009). Le reazioni sono state condotte in reattori di tipo B, partendo sempre da 1000ml di olio di *jatropha curcas* filtrato ma non raffinato. In seguito al completamento della transesterificazione, il prodotto è stato lavato con acqua per eliminare l'eccesso di reattivi e il catalizzatore. A ciò è seguita una distillazione sotto vuoto per mantenere il contenuto di acqua inferiore allo 0.05% in peso.

Per ogni prodotto ottenuto sono state effettuate le analisi complete per verificare se le corrispondenti rispettassero effettivamente lo standard previsto dalla normativa o se ve ne fosse qualcuna di problematica.

Tale fase ha anche lo scopo di verificare se tra i prodotti ottenibili da questa materia prima ve ne siano di realmente impiegabili come combustibile puro. In caso negativo si potrà valutare eventualmente se le caratteristiche del prodotto siano tali da poterlo utilizzare in miscela con altri combustibili di differente produzione.

Di seguito si riportano prima le informazioni disponibili in letteratura e successivamente le condizioni sperimentali e i risultati della analisi. Di tali risultati saranno commentati quelli che presentano aspetti critici per il raggiungimento del limite dello standard previsto.

4.4.1 Biodiesel ottenuto con metanolo

Per quanto riguarda la produzione di biodiesel da olio di *jatropha curcas* con metanolo, sono disponibili molti dati in letteratura rispetto alle produzioni con altri alcol. È di seguito riportata una panoramica dei più importanti studi relativi a questo prodotto.

Foidl *et al.* (1996) hanno prodotto metil ed etil esteri dall'olio di semi di *jatropha curcas*. Gli esteri metilici sono stati preparati facendo reagire 2000g di olio (2.3mol) con 30g di una soluzione di KOH (0.53mol) e 331g di metanolo (10.34mol). Tale operazione è stata effettuata in due *step* a 30°C. Inizialmente l'olio è stato miscelato con soluzione di KOH in metanolo e la miscela di reazione è stata agitata per 30 min prima trasferirla in un imbuto di separazione. Dopo 5 ore, lo strato di glicerolo si è separato. Lo strato organico è stato miscelato con una parte della soluzione di KOH in metanolo e agitata per ulteriori 30 min. Dopo altre 5 ore, lo strato di glicerolo è stato separato e gli esteri sono stati lavati tre volte con 500 ml di acqua tiepida ciascuna (50°C), per

rimuovere tracce di saponi e glicerolo. Si è essiccato su Na_2SO_4 per ottenere 1850g di esteri metilici puri (92% di rendimento teorico). Gli esteri etilici sono stati preparati facendo reagire 1000g di olio (1.14mol) con 30g di soluzione di KOH (0.53mol) in 317.7g di etanolo (6.9mol). La miscela di reazione è stata agitata a 75°C per 90 minuti prima di essere trasferita ad un imbuto di separazione. Lo strato superiore (671g) conteneva principalmente etilesteri, mentre lo strato inferiore (907g) conteneva glicerolo, etilesteri e sali di potassio. L'esterificazione degli acidi grassi liberi è stata effettuata miscelando lo strato organico (290g) con 5,8 g di H_2SO_4 e 69.0g di etanolo. Quindi la miscela di reazione è stata agitata a 80°C per 6 ore e in questo processo e il rendimento in esteri etilici è stato 88.4%.

Corro et al. (2010) hanno prodotto un biodiesel di alta qualità da olio grezzo di *jatropha curcas* Messicana con un processo catalitico in due *step*. Nel primo, hanno studiato l'attività del catalizzatore solido $\text{SiO}_2\cdot\text{HF}$ per l'esterificazione degli acidi grassi liberi presenti nell'olio con metanolo. Durante il secondo passaggio i trigliceridi presenti nell'olio *jatropha curcas* sono stati transesterificati con metanolo, utilizzando come catalizzatore idrossido di sodio (NaOH). L'analisi cromatografica del biodiesel ha rivelato un'alta qualità del prodotto, che soddisfa i requisiti internazionali per il suo utilizzo come combustibile.

Zhu et al. (2006) hanno eseguito l'ottimizzazione della produzione di esteri metilici da *jatropha curcas* utilizzando come catalizzatore eterogeneo solido ossido di calcio (CaOH). Le condizioni ottimali per il processo di transesterificazione sono: rapporto molare metanolo/olio di 9:1; 1,5 % in peso di catalizzatore; temperatura di 70°C ; 2.5 ore di reazione. La conversione raggiunge il 93% in queste condizioni. È stato dimostrato che l'ossido di calcio presenta alta attività come catalizzatore. Questo processo di produzione è semplice e ripetibile e sembra promettente per potenziali applicazioni.

Qian et al. (2010) hanno studiato la preparazione di biodiesel da olio di *jatropha curcas* prodotto mediante estrazione a due fasi (*two step extraction*, TSE). I risultati sperimentali hanno mostrato che le condizioni ottimali sono: 30 g di campione con 240 ml di miscela solvente; miscela solvente metanolo/n-esano al 60:40 v/v; temperatura 35°C ; 30 minuti di estrazione. La ricerca è proseguita con la transesterificazione con metanolo, olio e la soluzione di n-esano proveniente dal processo TSE in presenza di idrossido di sodio come catalizzatore. La conversione ottimale ottenuta è stata del 98% in esteri metilici utilizzando le seguenti condizioni: rapporto molare metanolo/olio 7:1; temperatura 60°C ; 120 minuti di reazione. Il prodotto soddisfa le specifiche ASTM per il biodiesel.

Tiwari et al. (2007) hanno prodotto con successo biodiesel dalla *jatropha curcas* contenente elevata quantità di acidi grassi liberi, utilizzando un processo catalitico a due *step*. La combinazione ottimale per la riduzione degli acidi grassi liberi dal 14% a meno del 1% è risultata essere: 1.43% v di catalizzatore acido (H_2SO_4); rapporto volumetrico metanolo/olio 0.28; temperatura 60°C ; 88 minuti di reazione. Per produrre biodiesel hanno usato: rapporto volumetrico metanolo/olio pretrattato 0.16; rapporto massivo di KOH/totale (3,5 + equivalente di acido); temperatura di 60°C ; 24 minuti di reazione. Questo processo ha dato un rendimento medio di biodiesel di oltre il 99%. Le

proprietà come carburante sono paragonabili a quelle del diesel da petrolio e il prodotto rispetta i limiti previsti dagli standard americani ed europei.

Lu et al. (2009) hanno proposto un processo a due fasi composto da preesterificazione e transesterificazione per produrre biodiesel da olio di *jatropha curcas* non raffinato. Gli acidi grassi liberi nell'olio sono stati convertiti a esteri metilici nella fase di preesterificazione mediante H_2SO_4 e catalizzatore acido solido $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$. Il contenuto di acido è stato ridotto da 14 mg KOH / g di olio al di sotto di 1.0 mg KOH / g di olio in 2 ore nelle seguenti condizioni: 12% in peso di metanolo; 1% in peso di H_2SO_4 ; temperatura 70°C. Il rendimento di biodiesel in seguito a transesterificazione è superiore al 98% in 20 minuti usando 1.3% in peso di KOH come catalizzatore; rapporto molare metanolo/olio pari a 6:1, temperatura 64°C.

Berchmans e Hirata (2008) hanno prodotto biodiesel da olio di semi di *jatropha curcas* non raffinato avente alto contenuto di acidi grassi liberi (15%). Nel primo esperimento il biodiesel è stato ottenuto attraverso un processo di transesterificazione catalizzato con NaOH, il rapporto ottimale catalizzatore/olio e metanolo/olio è rispettivamente di 3.3% e 70% in massa. La presenza di un'alta concentrazione di acidi grassi liberi ha disattivato parte del catalizzatore, richiedendo l'aggiunta di un eccesso di NaOH. In questo processo, il rendimento in esteri metilici di acidi grassi è stato solo del 55%. Pertanto, per migliorare il rendimento, sono passati a un processo a due stadi. Nella prima fase, il livello di acidi grassi liberi è stato ridotto a meno dell'1%. Questo pretrattamento è svolto ad un rapporto metanolo/olio 60% in peso, in presenza di 1% in peso di H_2SO_4 come catalizzatore acido in 1 ora di reazione a 50°C. Dopo la reazione, la miscela è stata lasciata depositare per 2 ore e la fase metanolo-acqua si è separata in uno strato superiore. Il secondo passo è costituito da un processo di transesterificazione usando un rapporto metanolo/olio del 24% in peso e un rapporto NaOH/olio di 1,4% per la produzione di biodiesel a 65°C. Il rendimento finale in esteri metilici conseguito è pari al 90% in 2 ore.

Jain and Sharma (2010) hanno studiato la cinetica di un processo di transesterificazione catalitica in due fasi acido-base per *jatropha curcas*. Il processo è stato condotto a temperatura di 65°C per l'esterificazione e 50°C per la transesterificazione. Le condizioni ottimali proposte sono: rapporto volumetrico metanolo/olio di 3:07; concentrazione di catalizzatore 1% in peso per H_2SO_4 e NaOH; agitazione a 400 rpm; 6 ore di reazione. Il rendimento in esteri metilici per l'esterificazione e la transesterificazione sono 21.2% e 90.1%, rispettivamente. Questo risultato offre opportunità per produrre energia in aree remote (biodiesel "in farm").

Deng et al. (2010) hanno studiato la transesterificazione di olio di *jatropha curcas* ad alto contenuto di acidi grassi liberi con metanolo, per la produzione di biodiesel catalizzata direttamente da NaOH e H_2SO_4 concentrato o con un processo a due step in un reattore ad ultrasuoni a 60°C. La reazione di transesterificazione diretta con catalizzatore idrossido di sodio è stata ottimizzata alle seguenti condizioni: rapporto volumetrico metanolo/olio del 24% (rapporto molare 6:1); concentrazione di catalizzatore di 1% in peso (idrossido di sodio solido/olio); agitazione a 600rpm; tempo di reazione di 1 ora. In questo processo, il rendimento in biodiesel è soltanto del 47.2% con problemi di saponificazione. Quando invece si utilizza acido solforico concentrato come catalizzatore il

rendimento biodiesel aumenta al 92.8%, nelle condizioni di 4ml di acido solforico e 40ml di metanolo anidro aggiunto a 100ml di olio di *jatropha*, ad una velocità di agitazione di 600rpm. Combinando i due processi, si è constatato che dopo il pre-trattamento con H₂SO₄ per 1h, il valore di acidità dell'olio di *jatropha curcas* è stato ridotto da 10.45 a 1.2mg KOH / g, ed esso è stato utilizzato successivamente per la transesterificazione con NaOH. È stato così ottenuto biodiesel giallastro chiaro con il 96.4% di rendimento e acidità di 0.32mg KOH / g dopo 30 minuti di reazione. Il tempo di produzione totale è di 1,5 ore che è solo la metà della precedente. Si può concludere che il processo in due fasi ad ultrasuoni è un metodo efficiente per la produzione di biodiesel da olio grezzo con alto contenuto di acidi grassi liberi e potrebbe essere di pratica applicazione.

Deng et al. (2011) hanno sintetizzato particelle derivate da idrotalcite aventi rapporto molare di Mg/Al pari a 3/1, mediante un metodo di precipitazione utilizzando urea come agente precipitante, seguito da un trattamento idrotermico a microonde (MHT) e calcinazione a 773K per 6 ore. Queste sono state utilizzate come catalizzatore per la produzione di biodiesel da olio di *jatropha curcas*. Gli esperimenti hanno dimostrato che la transesterificazione diretta con catalizzatore solido ha avuto un basso tasso di conversione. Anche usando lunghi tempi di reazione, si ottiene solo l'80.4% di rendimento in biodiesel. Quindi, è stato utilizzato per risolvere il problema un processo a due *step*. Prima, è stato eseguito un pre-trattamento di esterificazione con acido solforico concentrato come catalizzatore. In questa reazione, il 2% volumetrico di acido solforico e il 20% volumetrico di metanolo anidro sono stati aggiunti all'olio. La miscela è stata vigorosamente agitata a 318K in un reattore a riflusso ad ultrasuoni per 1.5 ore. Nel secondo *step*, è stata condotta una reazione di transesterificazione nello stesso reattore ad ultrasuoni con catalizzatore idrotalcite calcinata. In questa reazione si è posto: ultrasuoni a 210W; rapporto metanolo/olio 4:1; 1.0% in peso di catalizzatore; tempera 318K; tempo 1.5 ore. Il rendimento in biodiesel ottenuto è stato del 95.2%. Le proprietà sono vicine a quelle dello standard tedesco (DINV51606). Si è notato che dopo la rimozione del glicerolo in superficie, il catalizzatore può essere riutilizzato per altre 8 volte. Gli autori hanno concluso che l'uso di idrotalcite calcinata come nano catalizzatore combinato con radiazioni ultrasoniche è metodo efficace per la produzione di biodiesel da olio di *jatropha curcas*.

Hawash et al. (2009) hanno studiato la transesterificazione di olio di *jatropha curcas* usando come catalizzatore basico CaO solido. I risultati sperimentali rivelano che un rapporto molare di 12:1 metanolo/olio in aggiunta al 1.5% (massa/volume) di CaO e temperatura di reazione 70°C ha prodotto un rendimento ottimale di biodiesel maggiore del 95% dopo 3 ore di reazione. Inoltre, gli autori hanno studiato transesterificazione di olio di *jatropha curcas* usando lo stesso catalizzatore ma in condizioni supercritiche (200°C e 24bar), con rapporto molare 12:1. Hanno scoperto che questa reazione necessita soltanto un'ora per raggiungere il 96% di conversione dell'olio. Gli autori hanno anche studiato la transesterificazione di olio di *jatropha curcas* con metanolo utilizzando come catalizzatore solfato di zirconio, a 120°C e per 1 ora, con rapporto molare metanolo/olio 12:01 con due diverse dosi del catalizzatore: 2% e 5% (massa/volume). I risultati hanno rivelato che si ottiene solamente il 10% e il 30% di conversione.

Nakpong e Wootthikanokkhan (2010) hanno prodotto biodiesel da olio di *jatropha curcas* grezzo tramite metanolisi in catalisi basica. Le condizioni ottimali di reazione sono: rapporto molare metanolo/olio di 6:1; concentrazione di NaOH 1.0% in peso rispetto all'olio; temperatura di 60°C; tempo 40 minuti. Il contenuto di esteri metilici in queste condizioni ottimali è del 98.6% in peso.

Vista e considerata tutta la bibliografia disponibile e tenendo conto che si dispone di un olio non raffinato con contenuto di acidi grassi liberi del 12.5%, si è deciso innanzitutto di effettuare un pretrattamento di esterificazione su 1000ml di olio. Le condizioni di reazione ottimali (la fase di *screening* lo conferma) sono: 60°C, 1% w di catalizzatore (H₂SO₄), metanolo 20:1mol rispetto all'olio, 30 min di reazione a 600rpm. Al termine della reazione è stata rimossa la fase ricca in metanolo. L'altra fase è stata lavata con acqua e poi distillata sotto vuoto per ridurre il contenuto di acqua al di sotto del 0.05%. Il contenuto finale di acidi grassi liberi è stato ridotto allo 0.03%.

La reazione di transesterificazione è stata condotta a 60°C, utilizzando come catalizzatore l'1% in peso di metossido di potassio (CH₃OK) rispetto alla massa totale di reazione, rapporto molare metanolo/olio pari a 6:1, 30 minuti di reazione, agitazione a 600rpm. Il prodotto è stato lavato cautamente con acqua e successivamente distillato sotto vuoto. Le sue proprietà sono riportate in Tabella 4.10.

Tabella 4.10: Riassunto delle specifiche previste dalle normative ASTM 6751 e EN 14214 e le proprietà misurate per il biodiesel prodotto a partire da olio di *jatropha* e metanolo.

Proprietà	ASTM 6751	EN 14214	Valore misurato
Densità a 15°C (g/cm ³)	0.80 (riferimento)	0.86-0.90	0.8637
Viscosità a 40°C (mm ² /s)	1.9-6	3.5-5.0	4.703
Temperatura di ignizione (°C)	≥ 100	≥ 120	175
Punto di ostruzione del filtro freddo CFPP (zona europea 3) (°C)	≤ 19	Estate ≤ 0 Inverno ≤ -10	-3
Contenuto d'acqua (%w)	≤ 0.05	≤ 0.05	0.02
Stabilità all'ossidazione a 110°C (h.)	-	≥ 6	2.91
Numero di cetano	≥ 47	≥ 51	47.1 ± 2.9
Acidità (%w)	≤ 0.40	≤ 0.25	0.04
Contenuto di esteri (%w)	-	≥ 96.5	98.5
Contenuto di monogliceridi (%w)	-	≤ 0.80	0.56
Contenuto di digliceridi (%w)	-	≤ 0.20	0.28
Contenuto di trigliceridi (%w)	-	≤ 0.20	0.32
Indice di iodio (g I ₂ /100g di campione)	-	≤ 120	104.0
Indice di perossido (meq di O ₂ /g)	-	-	3.65

Si può notare che il biodiesel prodotto soddisfa tutti i requisiti della norma ASTM, il che non richiede successivi commenti.

Per quanto riguarda invece la normativa EN 14214, alcuni parametri non rientrano nei limiti previsti. In particolare: stabilità all'ossidazione, numero di cetano e composizione.

Per risolvere il primo problema si è prodotto un campione nelle medesime condizioni di reazione, ma realizzando la fase di lavaggio con acido citrico 0.1M al posto di acqua (Cerrano et al., 2013). L'analisi successiva ha dimostrato che, operando in questo modo, la stabilità all'ossidazione aumenta fino a 9 ore, rientrando ampiamente nei limiti previsti.

Per quanto riguarda il numero di cetano, esso è solamente di poco inferiore rispetto al valore previsto. È stato valutato di aggiungere questo biodiesel con uno dei successivi prodotti con alcoli a catena più lunga i quali, come vi vedrà più avanti, presentano un valore di tale proprietà molto più alto. Ciò permette di rientrare nella norma senza modificare le condizioni di produzione.

Il problema della composizione, invece, non è di semplice soluzione. Innanzitutto occorre specificare che il contenuto in esteri metilici è considerato l'indice più importante ed esso è ampiamente all'interno dei limiti. Infatti quasi la totalità della letteratura riporta nei risultati solamente questo valore e non la composizione completa, il che significa che non si dispone di dati diretti per il confronto.

Oltre a ciò si sottolinea che la composizione viene calcolata a partire da analisi cromatografiche, le quali permettono di ottenere il contenuto di esteri, acidi grassi liberi e mono di e trigliceridi, ma senza rilevare altre sostanze come il metanolo o la glicerina residua. Inoltre si ricorda che minore è la concentrazione di sostanza e maggiore è l'errore sulla misura (vi sono situazioni in cui, a parità di campione, in alcune analisi vengono rilevate un certo numero di sostanze e in altre ne viene rilevato un numero inferiore). Non è da escludere nemmeno il verificarsi di risposte non lineari negli intervalli a bassa concentrazione. Tutto ciò permette di affermare che la concentrazione così determinata di mono, di e trigliceridi è probabilmente leggermente sovrastimata.

Si ricorda che comunque questo parametro è fuori di poco dal limite previsto dalla normativa EN 14214. Perciò tale problema potrebbe essere per esempio risolto lavorando in condizioni di reazione a temperatura più alta e con più catalizzatore.

Si può concludere che il biodiesel prodotto in questo studio, per transesterificazione di olio di *Jatropha* con metanolo, è del tutto analogo ai migliori prodotti disponibili in letteratura.

4.4.2 Biodiesel ottenuto con etanolo

Rispetto alla precedente, la bibliografia relativa alla produzione di biodiesel da olio di *Jatropha curcas* con etanolo è scarsa. Di seguito sono riportati gli studi più significativi disponibili.

Abduh et al. (2013) hanno studiato la sintesi di esteri etilici di acidi grassi (FAEE) da olio di *Jatropha curcas* sia in un reattore discontinuo che in un separatore/contattore centrifugo continuo (CCCS) utilizzando etossido di sodio ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$) come catalizzatore. Sono stati studiati gli effetti delle variabili di processo rilevanti quali velocità di rotazione, temperatura, concentrazione di catalizzatore, e rapporto molare etanolo/olio. Il rendimento massimo di FAEE è stato del 98% in

moli sia per il *batch* (708°C, 600rpm, 0.8% in peso di sodio etossido) che per il CCCS (608°C, 2100 rpm, 1% in peso di etossido di sodio, alimentazione dell'olio 28 ml/min). La produzione su base volumetrica di FAEE nel CCCS a condizioni ottimali era di 112 kg_{FAEE}/(m³_{liquido}*min).

Zhao (2011) ha eseguito la preparazione tecnica di biodiesel con olio di semi di *jatropha curcas*, effettuando un *test* ortogonale e una sperimentazione a singolo fattore. Il risultato ha indicato che le condizioni ottimali per la transesterificazione sono: 1.5% in peso di sodio etossido rispetto all'olio; rapporto molare etanolo/olio di 15:1; temperatura 78°C; il tempo di reazione 120 minuti. Il rendimento di transesterificazione ottenuto nelle condizioni ottimali è stato del 89.28%.

Rathore e Madras (2007) hanno studiato la sintesi di biodiesel da olio di *jatropha curcas* non raffinato tramite reazione con etanolo supercritico in assenza di catalisi. Le condizioni ottimali per la reazione sono: rapporto molare etanolo/olio di 50:1; pressione 200bar; temperatura 400°C; tempo di reazione 40 minuti. Si è raggiunta così una conversione superiore al 97%. È stata studiata inoltre la reazione in ambiente di CO₂ supercritica e catalisi enzimatica. Le condizioni di ottimo sono: 8 ore, 45°C, 73 bar, rapporto molare etanolo/olio di 5:1 un carico enzima del 30% in peso rispetto all'olio. Si è così ottenuta una conversione dell'olio di circa il 95%.

Foidl et al. (1996): si veda quanto riportato al paragrafo precedente.

Nonostante la letteratura disponibile non sia molto vasta, per i nostri esperimenti si può comunque far riferimento anche ai dati relativi alle reazioni con metanolo perchè i due alcol hanno un comportamento abbastanza simile, anche se l'etanolo è leggermente meno reattivo.

Come nel caso precedente è stato eseguito un pretrattamento sull'olio di *jatropha curcas*, nelle medesime condizioni di reazione. Per questo motivo il prodotto finale non è formato solo da esteri etilici, ma ha un contenuto di esteri metilici di circa il 15% in peso.

La reazione di transesterificazione è stata condotta a 70°C, utilizzando come catalizzatore l'1.2% in peso di metossido di potassio (CH₃OK) rispetto alla massa totale di reazione, con rapporto molare etanolo/olio pari a 6:1, 45 minuti di reazione, agitazione a 600rpm. Il prodotto è stato lavato cautamente con acqua e successivamente distillato sotto vuoto. Le sue proprietà sono riportate in Tabella 4.11.

Tutte le proprietà del biodiesel prodotto con etanolo rispettano i limiti previsti dalla norma ASTM. Per la EN 14214, sorgono gli stessi problemi, a parte il numero di cetano, del caso precedente, cioè bassa stabilità all'ossidazione e composizione leggermente fuori standard.

Per quanto riguarda la stabilità all'ossidazione si è considerato che se per gli esteri metilici essa passa da 3 a 9 ore (triplicata) lavando con acido citrico al posto che con acqua, pure per gli esteri etilici si può assumere lo stesso comportamento. Tale assunzione è giustificata dal fatto che comunque il prodotto contiene il 15% di metil esteri e che gli etil esteri sono strutturalmente simili a quest'ultimi.

Per il fuori standard della composizione, valgono le stesse considerazioni espresse per il biodiesel prodotto con metanolo. Si può perciò concludere che anche il biodiesel prodotto a partire da olio di *jatropha* con etanolo è del tutto analogo ai migliori prodotti disponibili in letteratura.

Tabella 4.11: Riassunto delle specifiche previste dalle normative ASTM 6751 e EN 14214 e le proprietà misurate per il biodiesel prodotto a partire da olio di jatropha e etanolo.

Proprietà	ASTM 6751	EN 14214	Valore misurato
Densità a 15°C (g/cm ³)	0.80 (riferimento)	0.86-0.90	0.8598
Viscosità a 40°C (mm ² /s)	1.9-6	3.5-5.0	4.842
Temperatura di ignizione (°C)	≥ 100	≥ 120	180
Punto di ostruzione del filtro freddo CFPP (zona europea 3) (°C)	≤ 19	Estate ≤ 0 Inverno ≤ -10	-5
Contenuto d'acqua (%w)	≤ 0.05	≤ 0.05	0.03
Stabilità all'ossidazione a 110°C (h.)	-	≥ 6	2.18
Numero di cetano	≥ 47	≥ 51	55.9 ± 2.2
Acidità (%w)	≤ 0.40	≤ 0.25	0.11
Contenuto di esteri (%w)	-	≥ 96.5	98.0
Contenuto di monogliceridi (%w)	-	≤ 0.80	0.56
Contenuto di digliceridi (%w)	-	≤ 0.20	0.28
Contenuto di trigliceridi (%w)	-	≤ 0.20	0.33
Indice di iodio (g I ₂ /100g di campione)	-	≤ 120	100.9
Indice di perossido (meq di O ₂ /g)	-	-	2.88

4.4.3 Biodiesel ottenuto con butanolo

Per la produzione di biodiesel da olio di jatropha curcas con butanolo non sono disponibili dati di letteratura. Sono state tuttavia identificate alcune pubblicazioni relative alla produzione di biodiesel con butanolo utilizzando olii di differente origine.

Bouaid et al. (2012) hanno studiato il processo di sintesi di esteri butilici da olio di colza, la materia prima più comune per la produzione di biodiesel in Europa, e l'olio di frittura esausto, come materia prima più conveniente, utilizzando biobutanolo e metilato di potassio (KOCH₃) come catalizzatore. Il processo è stato sviluppato e ottimizzato tramite l'applicazione del *design* fattoriale e metodologia della superficie di risposta (RSM). È stato identificato che la concentrazione di catalizzatore ha l'effetto più significativo sul rendimento in esteri. Le condizioni di ottimo sono risultate essere una concentrazione di catalizzatore del 1.1% e 0.9%, temperatura di 78 ° C e 80 ° C per olio di colza e olio per friggere rispettivamente, ottenendo rendimenti in esteri del 96.86% e 96.54% con rapporto 6:1 molare butanolo/olio. I risultati mostrano che il biodiesel prodotto con biobutanolo come alcool nel processo di transesterificazione migliora le proprietà di scorrimento a freddo in termini di *cloud point* (CP), *pour point* (PP) and *cold filter plugging point* (CFPP) senza influenzare significativamente le altre proprietà del carburante. I risultanti esteri butilici possono essere usati come sostituti del gasolio, in quanto rispettano la norma europea EN 14214.

Joshi et al. (2011) hanno studiato la transesterificazione di olio di semi di cotone raffinato con metanolo, etanolo, 1-butanolo e varie miscele di questi alcoli per produrre biodiesel.

Nelle transesterificazioni con alcool misti, la formazione di esteri metilici è stata favorita a scapito di etil e butil esteri. Tutti i campioni di esteri risultano essere entro i limiti prescritti nella ASTM D6751 e EN 14214 per il numero di cetano, indice di acidità, glicerolo (libero e totale), zolfo e fosforo. Inoltre è stata esaminata l'influenza degli alchil esteri miscelandoli con gasolio. Tutte le miscele mostrano migliori proprietà di scorrimento a freddo rispetto agli alchil esteri puri.

Sebbene non siano disponibili dati specifici in bibliografia, si dispone dei risultati del *design* sperimentale svolto precedentemente proprio per questo tipo di produzione. Nella nostra sperimentazione si è prima eseguito il trattamento di preesterificazione, quindi le condizioni di ottimo sono state determinate per la transesterificazione: 75°C; catalizzatore metossido di potassio, 1.2% in peso rispetto al totale; rapporto molare etanolo/olio 6:1; agitazione a 600rpm; 1 ora di reazione. Il tempo di reazione non è quello di ottimo determinato dalla campagna sperimentale; esso è stato scelto molto maggiore in via cautelativa a causa della differenza di volume tra il reattore utilizzato nel *design* (tipo A) e quello utilizzato per il controllo qualità (tipo B). In seguito il prodotto è stato lavato cautamente con acqua e successivamente distillato sotto vuoto. Le sue proprietà sono riportate in Tabella 4.12 e si ricorda che anche questo prodotto contiene circa il 15% in peso di esteri metilici.

Tabella 4.12: Riassunto delle specifiche previste dalle normative ASTM 6751 e EN 14214 e le proprietà misurate per il biodiesel prodotto a partire da olio di jatropha e butanolo.

Proprietà	ASTM 6751	EN 14214	Valore misurato
Densità a 15°C (g/cm ³)	0.80 (riferimento)	0.86-0.90	0.8578
Viscosità a 40°C (mm ² /s)	1.9-6	3.5-5.0	5.460
Temperatura di ignizione (°C)	≥ 100	≥ 120	175
Punto di ostruzione del filtro freddo CFPP (zona europea 3) (°C)	≤ 19	Estate ≤ 0 Inverno ≤ -10	-1
Contenuto d'acqua (%w)	≤ 0.05	≤ 0.05	0.02
Stabilità all'ossidazione a 110°C (h.)	-	≥ 6	1.82
Numero di cetano	≥ 47	≥ 51	92.0 ± 1.9
Acidità (%w)	≤ 0.40	≤ 0.25	0.02
Contenuto di esteri (%w)	-	≥ 96.5	98.5
Contenuto di monogliceridi (%w)	-	≤ 0.80	1.25
Contenuto di digliceridi (%w)	-	≤ 0.20	0.23
Contenuto di trigliceridi (%w)	-	≤ 0.20	0
Indice di iodio (g I ₂ /100g di campione)	-	≤ 120	94.5
Indice di perossido (meq di O ₂ /g)	-	-	3.17

A differenza dei precedenti prodotti, oltre allo studio di qualità del biodiesel ottenuto con butanolo è stato svolta anche l'ottimizzazione del processo di transesterificazione. Perciò le proprietà riportate sono quelle di ottimo.

Come sempre la normativa ASTM è rispettata, mentre per la EN 14214 sono sfiorati diversi limiti. In particolare questo biodiesel presenta, rispetto allo standard previsto, bassa densità, alta viscosità, bassa stabilità all'ossidazione, alto contenuto di mono e digliceridi.

Per la stabilità all'ossidazione e per la composizione valgono comunque le considerazioni esposte nei casi precedenti, mentre le altre devono essere considerate dei veri e propri fuori-standard, anche se di poco. Nonostante ciò, risalta un'importante proprietà: il numero di cetano superiore a 90. Si ricorda infatti che il gasolio (fossile) ha normalmente valori del numero di cetano intorno a 50-52 e che maggiore è questo valore migliore sarà la combustione nei motori diesel. Per questo motivo, anche se il prodotto con butanolo non può essere utilizzato da solo (non rispetta la normativa), potrebbe invece essere impiegato come additivo per esempio in miscela con biodiesel prodotti con metanolo o etanolo. In questo modo si potrebbe ottenere un combustibile finale che rispetta la normativa e presenta ottime proprietà di combustione. Ciò permetterebbe l'effettivo uso come carburante per trasporto terrestre o per aviazione, non solamente come *fuel* per produzione di energia.

In conclusione il biodiesel prodotto a partire da olio di *jatropha* con butanolo presenta proprietà di combustione interessanti seppur non perfettamente a norma. Esso può però essere impiegato come additivo in miscele di biodiesel differenti per ottenere un miglior carburante finale. Questi risultati stimolano il proseguimento della ricerca in questa direzione, fino ad ora poco sviluppata.

4.4.4 Biodiesel ottenuto con isopropanolo

La produzione di biodiesel utilizzando alcol secondari è stata pochissimo studiata fino ad oggi. In particolare è disponibile solo una pubblicazione.

Modi et al. (2006) hanno utilizzato propan-2-olo come accettore di acile per la produzione di biodiesel catalizzata da lipasi immobilizzata. Le condizioni ottimali per transesterificazione di olii grezzi di *jatropha* (*Jatropha curcas*), *Karanj* (*Pongamia pinnata*) e girasole (*Helianthus annuus*) sono stati: 10% Novozym-435 (*Candida antarctica* lipasi B immobilizzata) rispetto al peso di olio; rapporto molare alcol/olio di 4:1; 50°C; 8 ore di reazione. Le conversioni massime raggiunte con propan-2-olo sono 9.,8, 91.7 e 93.4% dal *jatropha*, *Karanj* e girasole, rispettivamente. La lipasi si è stato mantenuta riutilizzabile per oltre 12 cicli ripetuti con propan-2-olo, mentre ha raggiunto lo zero dopo 7 cicli usando metanolo in condizioni di reazione standard.

Si può facilmente notare che l'unico articolo disponibile non sia molto significativo per questo studio. Per tanto il processo di produzione del biodiesel da olio di *jatropha curcas* con isopropanolo è stato condotto nelle stesse condizioni del processo con butanolo. Le proprietà del prodotto ottenuto sono riportate in Tabella 4.13.

Tabella 4.13: Riassunto delle specifiche previste dalle normative ASTM 6751 e EN 14214 e le proprietà misurate per il biodiesel prodotto a partire da olio di *jatropha* e isopropanolo.

Proprietà	ASTM 6751	EN 14214	Valore misurato
Densità a 15°C (g/cm ³)	0.80 (riferimento)	0.86-0.90	0.8559
Viscosità a 40°C (mm ² /s)	1.9-6	3.5-5.0	5.028
Temperatura di ignizione (°C)	≥ 100	≥ 120	135
Punto di ostruzione del filtro freddo CFPP (zona europea 3) (°C)	≤ 19	Estate ≤ 0 Inverno ≤ -10	11
Contenuto d'acqua (%w)	≤ 0.05	≤ 0.05	0.02
Stabilità all'ossidazione a 110°C (h.)	-	≥ 6	0.88
Numero di cetano	≥ 47	≥ 51	106.2 ± 4.5
Acidità (%w)	≤ 0.40	≤ 0.25	0.08
Contenuto di esteri (%w)	-	≥ 96.5	97.1
Contenuto di monogliceridi (%w)	-	≤ 0.80	2.2
Contenuto di digliceridi (%w)	-	≤ 0.20	0.6
Contenuto di trigliceridi (%w)	-	≤ 0.20	0
Indice di iodio (g I ₂ /100g di campione)	-	≤ 120	97.9
Indice di perossido (meq di O ₂ /g)	-	-	2.06

Come in precedenza la norma ASTM è soddisfatta, mentre la EN 14214 presenta diversi valori fuori standard. Valgono le stesse considerazioni del biodiesel prodotto con butanolo per quanto riguarda, densità e viscosità leggermente fuori limite e ottimo numero di cetano. Tuttavia in questo caso la stabilità all'ossidazione, il POFF e la composizione non sono problemi trascurabili o direttamente risolvibili utilizzandolo in miscela con altri biodiesel.

Innanzitutto la stabilità all'ossidazione è talmente bassa che non sembra sufficiente il lavaggio con acido citrico per rispettare il limite. Inoltre in questo caso la composizione non è leggermente fuori standard, perchè il contenuto di mono e trigliceridi è circa il triplo del limite previsto. Il vero problema però è il POFF, che è pari a 11°C. Questo significa che già a tale temperatura il prodotto comincia a formare solidi che possono ostruire i filtri del motore o andarsi a depositare in sue parti. Tale fenomeno si verifica comunque anche se in caso di miscelazione con altri biodiesel, in quanto è una proprietà intrinseca degli esteri isopropilici.

In conclusione il biodiesel prodotto a partire da olio di *jatropha* con isopropanolo non presenta proprietà sufficienti ad un suo impiego come combustibile sia solo che in miscela. Tuttavia questo studio ha evidenziato che gli esteri di acidi grassi con alcoli a catena ramificata posseggono un elevato numero di cetano, il che può giustificare ulteriori studi in questo settore della ricerca fino ad ora trascurato.

Conclusioni

Il lavoro svolto presso il gruppo di ricerca del *Departamento de Ingeniería Química de Diseño, Optimización y Escalado de Procesos Integrados* presso l'*Universidad Complutense de Madrid* (Spagna) aveva lo scopo di indagare i tipi di biocarburanti ottenibili da un olio vegetale non per uso alimentare. In particolare è stato utilizzato olio grezzo di semi di *Jatropha curcas* e sono state condotte transesterificazioni di questo olio impiegando differenti alcol: metanolo, etanolo, 1-butanol e 2-propanolo.

Dopo una fase iniziale per determinare la qualità dell'olio come materia prima e i pretrattamenti da effettuare su essa, è stata effettuata un'ottimizzazione della produzione del biodiesel utilizzando per la reazione di transesterificazione l'1-butanol. Infine si è condotto un ampio studio sulla qualità dei biodiesel producibili dall'olio di *Jatropha* e i quattro alcol. Si è posta particolare attenzione nel verificare se le proprietà dei biocarbranti fossero entro i limiti previsti dalle normative vigenti americana (ASTM 6751) ed europea (EN 14214).

Nella fase iniziale è stata individuata la necessità di pretrattare l'olio grezzo utilizzato come materia prima. Infatti esso presentava un contenuto di acidi grassi liberi molto superiore al limite consigliato per prevenire la saponificazione (12.5% contro lo 0.5%). Il pretrattamento consiste in una reazione di esterificazione a catalisi acida e in presenza di metanolo in eccesso. Tale reazione permette di trasformare gli acidi grassi liberi in esteri metilici impedendo la loro saponificazione nel caso di reazione in ambiente basico. Inoltre il pretrattamento, che comprende una fase di decantazione, lavaggio e distillazione, permette di eliminare quasi la totalità delle impurezze presenti, le quali sono per lo più solubili in fase polare, mantenendo i trigliceridi e gli esteri.

La seconda fase prevedeva l'ottimizzazione del processo di produzione di biodiesel da olio di *Jatropha* (pretrattato) e 1-butanol. A tal scopo è stato condotto un *design* sperimentale fattoriale utilizzando il metodo della superficie di risposta. La variabile da ottimizzare è stata appunto il rendimento della reazione di transesterificazione in esteri butilici degli acidi grassi, mentre le variabili di processo sono state la temperatura di reazione e la quantità di catalizzatore.

L'ottimizzazione è stata condotta per due differenti tempi di reazione, 10 e 20 minuti, e ha mostrato che già al tempo minore la reazione di transesterificazione si trova all'equilibrio. Inoltre questo studio ha evidenziato che la variabile a cui il rendimento è più sensibile è il contenuto di catalizzatore, mentre la temperatura ha un'influenza minore e l'influenza combinata è negativa. In conclusione il processo presenta un rendimento sufficientemente elevato (>97%) per una quantità di catalizzatore pari al 1.2%w e in tutto l'intervallo di temperatura indagato.

L'ultima fase consisteva nella produzione di quattro differenti biodiesel utilizzando l'olio di *Jatropha* con i quattro alcol previsti (metanolo, etanolo, 1-butanol, 2-propanolo), con lo scopo di misurarne le proprietà fisiche, di confrontare le qualità di tali combustibili con le normative relative (ASTM 6751 e EN 14214). I risultati di questo esperimento sono stati confrontati con gli altri studi presenti in letteratura.

La produzione di biodiesel con metanolo è la più frequentemente riscontrata in letteratura, e sono disponibili molti studi sulla transesterificazione di olio di *Jatropha* con questo alcol, in condizioni sperimentali differenti. Il carburante prodotto rispetta le norme ASTM, mentre presenta qualche fuori standard per la EN 14214 (stabilità all'ossidazione, numero di cetano e composizione). La prima è stata risolta cambiando la fase di lavaggio durante la produzione: invece di utilizzare acqua distillata si utilizza una soluzione 0.1M di acido citrico. Tale accorgimento riporta ampiamente nei limiti questo parametro. Il numero di cetano basso non è un vero problema, in quanto si può pensare di realizzare una miscela tra questo combustibile e i successivi che, come si vedrà, hanno un numero di cetano molto più alto. Per quanto riguarda la composizione, essa è un problema che si riscontra anche in tutti i prodotti successivi. Tuttavia si nota che il contenuto di esteri (l'indice più importante di composizione) rispetta i limiti, per cui il prodotto si può considerare perfettamente analogo agli altri presenti in letteratura.

Il biodiesel ottenuto con etanolo rispetta perfettamente le norme relative se non per qualche piccolo fuori standard sulla composizione e stabilità all'ossidazione. Per questo prodotto valgono comunque le stesse considerazioni del precedente, il che permette di considerarlo analogo alle produzioni di letteratura.

Per quanto riguarda invece il biodiesel ottenuto con butanolo, rispetto allo standard previsto, esso ha bassa densità, alta viscosità, bassa stabilità all'ossidazione, alto contenuto di mono e digliceridi. Per la stabilità all'ossidazione e per la composizione valgono le considerazioni precedenti, mentre le altre proprietà sono fuori-standard. Nonostante ciò, ne risalta una in particolare: il numero di cetano superiore a 90. Tale valore comunica che il carburante presenta un'ottima qualità di combustione nei motori diesel, perciò potrebbe essere impiegato non come puro ma come additivo per esempio in miscela con biodiesel prodotti con metanolo o etanolo. In questo modo si potrebbe ottenere un combustibile finale che rispetta la normativa e offre ottime proprietà di combustione.

Infine, il biodiesel prodotto con 2-propanolo presenta proprietà scadenti e molto fuori standard. Sebbene anch'esso presenti un'elevato numero di cetano, si è escluso il suo utilizzo in miscela soprattutto per il fatto che tende a formare depositi a basse temperature, il che è estremamente nocivo per i motori.

In conclusione, si sono facilmente ottenuti dall'olio di *Jatropha* due biocombustibili dalle qualità nella media, uno dalle proprietà interessanti se utilizzato in miscela e uno di scarsa qualità. Questi risultati confermano l'interesse di questa materia prima e stimolano il proseguimento della ricerca con lo scopo di identificare il miglior prodotto e processo per la produzione sostenibile ed economica di biocarburanti, derivati da colture non per uso alimentare, da impiegare nell'industria dell'aviazione.

Riferimenti bibliografici

Abduh, M.Y., W. van Ulden, V. Kalpoe1, H.H. van de Bovenkamp, R. Manurung e H.J. Heeres (2013). *Biodiesel synthesis from *Jatropha curcas* L. oil and ethanol in a continuous centrifugal contactor separator*. European Journal of Lipid Science and Technology.

Air Transport Action Group (2009). *Beginner's Guide to Aviation Biofuels*.

Berchmans, H.J. e S. Hirata (2008). *Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids*. Bioresource Technology.

Bloch, M., I. Bournay, D. Casanave, J.A. Chodorge, V. Coupard, G. Hillion e D. Lorne (2008). *Fatty acid esters in Europe: market trends and technological perspectives*. Oil & Gas Science and Technology.

Bouaid, A., M. Martínez e J. Aracil (2010). *Biorefinery approach for coconut oil valorisation: a statistical study*. Bioresource Technology.

Bouaid, A., N. El boulifi, K. Hahati, M. Martinez e J. Aracil (2012). *Biodiesel production from rapeseed and used frying oils using biobutanol as alcohol. Improvement of cold flow properties*. Engineering Journal.

Corro, G., N. Tellez, E. Ayala e A. Marinez-Ayala (2010). *Two-step biodiesel production from *Jatropha curcas* crude oil using SiO₂ HF solid catalyst for FFA esterification step*. Fuel.

Demirbas, A., (2002). *Biodiesel from vegetable oil via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey*. Energy Conversion and Management.

Demirbas, A. (2007). *Progress and recent trends in biofuels*. Progress in Energy and Combustion Science.

Deng, X., Z. Fang e Y. Liu (2010). *Ultrasonic transesterification of *Jatropha curcas* L. Oil to biodiesel by a two-step process*. Energy Conversion and Management.

Deng, X., Z. Fang, Y.H. Liu e C.L. Yu (2011). *Production of biodiesel from *Jatropha* oil catalyzed by nanosized solid basic catalyst*. Energy.

Fangrui, M. e A.H. Milford (1999). *Biodiesel production: a review*. Bioresource Technology.

Foidl, N., G. Foidl, M. Sanchez, M. Mittelbach e S. Hackel (1996). **Jatropha curcas* L. as a source for the production of biofuel in Nicaragua*. Bioresource Technology.

Hawash, S., N. Kamal, F. Zaher, O. Kenawi e G. Eldiwani (2009). *Biodiesel fuel from *jatropha* oil via non-catalytic supercritical methanol transesterification*. Fuel.

Jain, S. and M.P. Sharma (2010). *Prospects of biodiesel from *Jatropha* in India: a review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews.

Joshi, H., B.R. Moser e T. Walker (2012). *Mixed alkyl esters from cottonseed oil: improved biodiesel properties and blends with diesel fuel*. Journal of the American Oil Chemists' Society.

Knothe, G. (2005). *Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty and alkyl esters*. Fuel Processing Technology.

Kusdiana, D. e S. Saka (2001). *Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol*. Fuel.

Lu, H., Y. Liu, H. Zhou, Y. Yang, M. Chen e B. Liang (2009). *Production of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil*. Computers and Chemical Engineering.

Modi, M. K., J.R.C. Reddy, B.V.S.K. Rao e R.B.N. Prasad (2006). *Lipase-mediated transformation of vegetable oils into biodiesel using propan-2-ol as acyl acceptor*. Biotechnology Letters.

Mofijur, M., H. Masjuki, M. Kalam e M. Hazrat (2012). *Prospects of biodiesel from *Jatropha* in Malaysia*. Elsevier. Renewable and Sustainable Energy Reviews.

Muniyappa, P.R., S.C. Brammer e H. Noureddini (1996). *Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product*. Bioresource Technology.

Nakpong, P. e S. Wootthikanokkhan (2010). *Optimization of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil via alkali-catalyzed methanolysis*. Journal of Sustainable Energy & Environment.

Noureddini, H e D. Zhu (1997). *Kinetics of transesterifications of soybean oil*. Department of chemical engineering, University of Nebraska (U.S.A.).

Ong, H.C., A.S. Silitonga, H.H. Masjuki, T.M.I. Mahlia, W.T. Chong e M.H.Boosroh (2013). *Production and comparative fuel properties of biodiesel from non-edible oils: *Jatropha curcas*, *Sterculia foetida* and *Ceiba pentandra**. Energy Conversion and Management.

Qian, J., H. Shi e Z. Yun (2010). *Preparation of biodiesel from *Jatropha curcas* L.oil produced by two-phase solvent extraction*. Bioresource Technology.

Rathore, V. e G. Madras (2007). *Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide*. Science Direct.

Rothkopf, G. (2007). *A Blueprint for Green Energy into Americas-Strategic Analysis of Opportunities for Brazil and the Hemisphere*. The Global Biofuels Outlook.

Schuchardt, U., R. Sercheli e R.M. Vargas (1998). *Transesterification of vegetable oils: a review*. Journal of the Brazilian Chemical Society.

Serrano, M., A. Bouaid, M. Martinez e J. Aracil (2013). *Oxidation stability of biodiesel from different feedstocks: influence of commercial additives and purification step*. Fuel.

Shay, E.G. (1993). *Diesel Fuel from Vegetable Oils: Status and Opportunities*. Biomass and Bioenergy.

Silitonga, A.S., H.H. Masjuki, T.M.I. Mahlia, H.C. Ong, A.E. Atabani e W.T. Chong (2013). *A global comparative review of biodiesel production from *jatropha curcas* using different homogeneous acid and alkaline catalysts: Study of physical and chemical properties*. Renewable and Sustainable Energy Reviews.

Tiwari, K., A. Kumar e A. Raheman Hifjur (2007). *Biodiesel production from *jatropha* oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: an optimized process*. Biomass and Bioenergy.

Vicente, G., M. Martínez e J. Aracil (2004). *Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalyst systems*. Bioresource Technology.

Zhao, S.N. (2011). *Study on preparation technique of biodiesel with Jatropha curcas L. seed oil*. Yunnan Huagong.

Zhu, H., Z. Wu, Y. Chen, P. Zhang, S. Duan e X. Liu (2006). *Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process*. Chinese Journal of Catalysis.

Siti web

<https://scifinder.cas.org/> (ultimo accesso 27/7/2013)