

Biodiesel



Relatore: Giuliano Gallo
Classe 5[^]Ch
I.T.I.S. Giulio Natta – Padova
A.S. 2006/2007

Progetto: "Ambiente, Chimica e Sviluppo Sostenibile"
Borsa di studio "Giuliana Dato"

Indice

	pag.
1. Introduzione	4
2. Biodiesel	5
2.1 <i>Caratteristiche del Biodiesel</i>	5
2.1.1 Acidità totale	5
2.1.2 Analisi di carbonio, idrogeno e ossigeno	5
2.1.3 Contenuto di fosforo	6
2.1.4 Distillazione	6
2.1.5 Massa volumica	6
2.1.6 Numero di Cetano	6
2.1.7 Numero di iodio	7
2.1.8 Potere calorifico inferiore	8
2.1.9 Punto di infiammabilità - Flash point	9
2.1.10 Punto di intasamento a freddo dei filtri - CFPP	9
2.1.11 Punto di intorbidimento e scorrimento	9
2.1.12 Stabilità all'ossidazione	10
2.1.13 Viscosità	10
2.2 <i>Normativa tecnica</i>	12
2.3 <i>La reazione</i>	13
2.4 <i>Impianti a livello industriale</i>	14
2.4.1 Processo a medio-alta temperatura	14
2.4.2 Processo a temperatura ambiente	15
2.4.3 Processo continuo ad alta temperatura e pressione	15
3. Glicerina	17
3.1 <i>Brucciare la glicerina</i>	17
3.2 <i>Glicerina e biogas</i>	17
4. Metanolo e biometanolo	19
4.1 <i>Produzione industriale di metanolo</i>	19
4.2 <i>Produzione di biometanolo</i>	20
5. Produzione del biodiesel nel laboratorio Chelab Ambientale di Resana (TV)	22
5.1 <i>Scopo</i>	22
5.2 <i>Note teoriche</i>	22
5.3 <i>La reazione di transesterificazione</i>	22
5.3.1 <i>Materiale</i>	22
5.3.2 <i>Procedimento</i>	22
5.4 <i>Purificazione del Biodiesel</i>	24
5.4.1 <i>Materiale</i>	24
5.4.2 <i>Procedimento</i>	24
5.5 <i>Riciclo del metanolo</i>	25
5.5.1 <i>Materiale</i>	25

5.5.2	Procedimento	25
5.6	<i>Condizioni operative delle due transesterificazioni: da olio di colza e di palma usato</i>	26
5.7	<i>Alcune metodiche di analisi dei prodotti</i>	26
5.7.1	Acidità totale	26
5.7.1.1	Modo di operare	26
5.7.1.2	Risultati ottenuti	27
5.7.2	Punto di infiammabilità a vaso chiuso	30
5.7.3	Potere calorifico	31
5.7.4	Viscosità cinematica a 40°C e 100°C	31
5.7.4.1	Conoscenze sul metodo	32
5.7.4.2	Materiale	32
5.7.4.3	Procedimento	32
5.7.4.4	Risultati	33
5.7.5	Densità	33
5.7.6	Residuo carbonioso	34
5.7.7	Determinazione dell'acqua col metodo dello xilolo	34
5.7.8	Numero di Iodio	34
5.7.8.1	Principio	34
5.7.8.2	Reagenti	35
5.7.8.3	Apparecchiatura	35
5.7.8.4	Preparazione del campione di sostanza da analizzare	35
5.7.8.5	Procedimento	35
5.7.8.6	Espressione dei risultati	35
5.7.9	Analisi quantitativa con spettroscopia XRF	36
5.7.10	Resa di reazione	37
5.7.11	Analisi qualitativa con spettrofotometria IR	37
5.7.11.1	Frequenze di assorbimento infrarosso caratteristiche di gruppi funzionali	41
6.	<i>Conclusioni</i>	42
7.	<i>Ringraziamenti</i>	45
8.	<i>Fonti</i>	46

1. Introduzione

Polveri sottili, piogge acide, surriscaldamento globale: questi sono solo alcuni degli effetti negativi che l'utilizzo spropositato del petrolio sta portando sul nostro pianeta; automobili e camion ad ogni partenza creano un incredibile e maleodorante fumo nero. Aria pessima si respira ogni giorno nelle nostre città.

Sono state studiate svariate modalità biocompatibili di produzione energetica tra cui le macchine ibride, ad idrogeno e altre decine di sistemi. Ma sappiamo bene che le macchine ibride costituiscono solo una minima parte dei mezzi circolanti attualmente e che l'idrogeno, nonostante il modo migliore per ricavarlo sia dal petrolio, è ancora una via troppo lontana e costosa. Ma esistono anche altre strade, più facili ed immediate, che già costituiscono una realtà in molti paesi dell'Unione Europea e del mondo: i biocombustibili. Biocombustibile si definisce come un carburante gassoso o liquido prodotto da materiale vegetale e quindi da fonte rinnovabile.

Rinnovabile anche dal punto di vista delle emissioni di gas serra come la CO₂: l'anidride carbonica liberata infatti è stata precedentemente fissata dalle piante e il ciclo dura non più di qualche mese o qualche anno che, messo a confronto con gli anni per la formazione del petrolio, sono una nullità.

Tra i biocombustibili i più usati sono il biometanolo e il bioetanolo che, aggiunti alla benzina, possono "diluirla" con basse perdite di resa. Questi però hanno degli inconvenienti: il metanolo è tossico e quindi eventuali perdite potrebbero causare un grave inquinamento mentre l'etanolo è un azeotropo¹ e questa operazione dal punto di vista energetico risulta molto difficile dovendo depurare quest'ultimo dall'acqua.

In sostituzione al diesel, si possono utilizzare anche oli vegetali in certa percentuale con il gasolio, ma questi presentano elevata viscosità e numerose controindicazioni per i motori quindi vengono effettuate delle reazioni di transesterificazione per evitare questi inconvenienti. Prodotto di queste reazioni è un altro tipo di biocombustibile, che è anche il fulcro di questa relazione, è il *Biodiesel* che può essere diluito anche a livelli dell'80% con il gasolio, senza apportare modifiche sostanziali alle automobili e con piccoli accorgimenti, può essere utilizzato anche puro in alcuni motori. La produzione di Biodiesel non comporta particolari difficoltà di preparazione al punto che può essere tranquillamente realizzato anche in casa con semplici strumenti e con relativamente contenute conoscenze chimiche.

In questa relazione si cercherà innanzitutto di capire che cos'è il Biodiesel, i vari metodi per prepararlo con varie informazioni ricavate da vari siti internet e l'applicazione di una serie di prove eseguite in laboratorio con relative analisi chimiche e fisiche.

¹ Un **azeotropo** è una miscela di due o più liquidi che presenta un punto di ebollizione più basso o più alto di ognuno dei componenti della miscela.

2. Biodiesel

Il Biodiesel (FAME: Fatty Acid Methyl esters) è per definizione un estere² metilico derivante dalla transesterificazione con metanolo di oli vegetali o grassi animali in catalisi alcalina ma può essere anche fatto reagire con etanolo; ciò fornisce minori rese ma anche minore inquinamento derivante dalla tossicità del metanolo. È possibile anche lavorare in catalisi acida: si previene così la formazione di saponi e non si rende obbligatorio l'ambiente anidro.

Alla fine della reazione si ottiene una miscela di esteri metilici che non contengono zolfo e composti aromatici; è presente invece ossigeno in quantità elevata e la miscela può essere utilizzata per autotrazione o riscaldamento. Sottoprodotto è la glicerina che, depurata, può essere utilizzata per fini cosmetici o farmaceutici.

2.1 Caratteristiche del biodiesel

Attualmente le caratteristiche tecniche del metilestere (Biodiesel) sono definite dalla normativa UNI, ma un notevole impegno è stato profuso a livello europeo (CEN) al fine di individuare quali siano effettivamente le caratteristiche del Biodiesel tenendo anche conto che il prodotto utilizzato in centrali termiche (riscaldamento) può avere caratteristiche leggermente differenti da quello utilizzato nei motori diesel (autotrazione).

Le caratteristiche del metilestere di olio vegetale sono sensibilmente differenti da quelle dell'olio grezzo di partenza in quanto il processo di transesterificazione modifica profondamente le proprietà del prodotto.

I parametri che si vanno ad analizzare per la caratterizzazione del Biodiesel sono parecchi e possono essere descritti come segue.

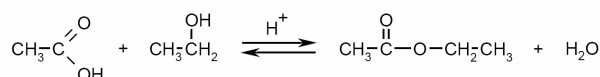
2.1.1 Acidità totale

È un parametro che esprime la quantità in milligrammi di idrossido di potassio (KOH) necessari per neutralizzare gli acidi grassi liberi in un grammo d'olio. Alti valori possono essere dannosi per il motore in quanto possono corrodere le parti metalliche di quest'ultimo e dei serbatoi dove viene stoccato. Il valore deve essere inferiore ai 0,5 mg KOH/g

2.1.2 Analisi di carbonio, idrogeno e ossigeno

Analisi delle concentrazioni di carbonio, idrogeno e ossigeno, danno i valori in tabella 1 nella quale sono anche riportati i valori del gasolio:

² **Estere:** gli esteri sono composti organici prodotti dalla reazione di condensazione tra un alcool con un acido carbossilico



Esterificazione di Fischer

Tabella 1 - Analisi di Carbonio, Idrogeno ed Ossigeno per metilestere di olio di soia e gasolio

Combustibile	Carbonio	Idrogeno	Ossigeno
Metilestere di olio di soia	77	12	11
Gasolio 2D	87	13	0
Fonte US DOE-NREL 1998			

Come si può osservare il metilestere ha un elevato contenuto di ossigeno, anche se questo sfavorisce la combustione diminuendo il potere calorifico.

2.1.3 Contenuto di fosforo

Il biodiesel deve contenere meno di 10 mg/l di fosforo, altrimenti potrebbero presentarsi problemi soprattutto nel caso di impieghi in turbine a gas.

2.1.4 Distillazione

Descrive la volatilità del combustibile cioè la sua tendenza a passare in fase vapore, quindi elevati valori di temperatura di distillazione corrispondono a bassa volatilità e alla possibilità di inadeguata vaporizzazione nella camera di scoppio e quindi si possono avere combustioni incomplete, processi di cracking³, formazione di composti di condensazione e, molto pericolosi, IPA⁴.

Il punto iniziale vaporizzazione è sempre più alto in confronto con il gasolio (280-320 °C), mentre il punto finale non supera i 400 °C, perciò i problemi di craking sono sensibilmente ridotti.

2.1.5 Massa volumica

La massa volumica esprime la massa dell'unità di volume (simile alla densità) e serve a fini fiscali per quanto riguarda la conversione da massa a volume. Questo valore per qualsiasi metilestere dipende dalla massa volumica dell'olio grezzo di origine. Il valore medio si aggira attorno a 0,88 kg/dm³.

2.1.6 Numero di cetano

Indica il comportamento del combustibile all'accensione e quindi influenza l'avviamento a freddo, la rumorosità del motore oltre alla qualità della combustione.

Il numero di cetano è indice del tempo che intercorre tra iniezione e combustione. Più alto è questo valore, maggiore è la prontezza del combustibile all'accensione.

Il valore di questo parametro per un estere metilico varia da 46 a 51 in funzione dell'olio di partenza. Il tipico valore del numero di cetano per un gasolio normale va da 40 a 55 (N°2 D), mediamente 49 nei climi temperati (secondo le specifiche EN 590) e leggermente più basso, 45-47, per i climi artici. In tabella 2 sono riportati i numeri di cetano per alcuni metilesteri.

³ Il **cracking** è un processo di raffinazione nel quale si spezzano molecole di grosse dimensioni.

⁴ **IPA**: Idrocarburi Policiclici Aromatici

Tabella 2 - Numero di cetano per alcuni metilesteri e gasolio

Combustibile	Numero di cetano
Metilestere di olio di soia (valori medi)	46-51
Metilestere di olio di colza	54
Metilestere di olio di girasole	49
Metilestere di olio di palma	62
Metilestere di olio di cotone	51
Etilestere di olio di soia	48-50
Gasolio 2D (valore medio)	48
Fonte US DOE-NREL 1998	

Il numero di cetano del biocombustibile dipende, oltre che dalla specie oleaginosa di partenza, anche dalle condizioni climatiche della zona in cui cresce la coltura, in quanto climi diversi determinano una diversa composizione chimica dei semi. Il numero di cetano dipende anche dalla miscela di acidi grassi presenti nel metilestere, ogni acido grasso infatti ha un proprio numero di cetano

Tabella 3 - Numero di cetano rapportato alla purezza di alcuni metilesteri

Metil Estere	Nome comune	Purezza [%]	Numero di Cetano
Me 8:0	Metil-ottano	98.6	33.6
Me 10:0	Metil-decano	98.1	47.2
Me 12:0	Metil-laurato	99.1	61.4
Me 14:0	Metil-miristato	96.5	66.2
Me 16:0	Metil-palmitato	93.6	74.5
Me 18:0	Metil-stearato	92.1	86.9

2.1.7 Numero di iodio

Indica il grado di insaturazione dell'olio e del metilestere e quindi il numero di doppi legami. I doppi legami possono subire reazioni di addizione anche con l'ossigeno. Ciò può precludere la qualità del combustibile. Al fine di valutare l'insaturazione delle catene idrocarburiche si misurano i grammi di iodio (I_2) che possono reagire con 100g di prodotto (si realizza la stessa reazione dell'ossigeno). Più alto è il valore, maggiore è il grado di insaturazione quindi viene compromessa la stabilità mentre valori troppo bassi, indicativi di un alto contenuto di acidi saturi, influenzano il comportamento a basse temperature.

Tabella 4 - Numero di Iodio di alcuni metilesteri e gasolio

Combustibile	Numero di iodio
Metilestere di olio di soia (Valore medio)	133
Metilestere di olio di colza	91,9
Metilestere di olio di girasole	125,5
Metilestere di olio di cotone	105,7
Etilestere di olio di colza	96,7
Etilestere di olio di soia	123,0
Gasolio 2D	8,6
Fonte US DOE-NREL 1998, Thompson, 1996	

Poiché il numero di iodio non varia con la raffinazione e la esterificazione dell'olio grezzo, gli oli e i relativi metilesteri possono essere classificati anche in base al grado di saturazione e alla lunghezza della catena degli acidi grassi che maggiormente li contraddistinguono come illustrato in tabella 5:

Tabella 5 - Numero di Iodio degli acidi grassi che principalmente costituiscono i metilesteri

Classe di oli	Esempi di oli	Numero di iodio
Laurici	Copra, abbasso	5-30
Palmitici	palma africana	45-58
Stearici	Cacao	50-60
Oleici	oliva, arachide, colza	80-100
Linoleici	girasole, soia, mais, cotone	>110
Altamente insaturi	tabacco, lino	
Fonte US DOE-NREL 1998, Thompson, 1996		

2.1.8 Potere calorifico inferiore

Viene definito come l'energia che un combustibile libera durante il processo di combustione. Si parla di potere calorifico superiore se si considera tutta l'energia prodotta dal combustibile, mentre inferiore se non si considera la frazione di energia utilizzata, per esempio, dall'acqua per evaporare. Gli esteri hanno un PCI attorno a 33 MJ/dm³, mentre il gasolio ha un potere calorifico medio di 35,4 MJ/dm³. I valori in peso sono indicati nella tabella 6:

Tabella 6 - Potere calorifico del Biodiesel e del gasolio

	Unità	Biodiesel puro	Gasolio
Potere calorifico inferiore	MJ/kg	37-38	42,0
Densità	kg/dm ³	0,874	0,852

2.1.9 Punto di infiammabilità - Flash point

È la temperatura minima alla quale i vapori di un composto si accendono in presenza di fiamma in condizione di pressione atmosferica. Se il valore è troppo basso vi possono essere composti volatili come il metanolo nel biodiesel. Più alto è il valore di flash point, più sicuro è lo stoccaggio del combustibile.

Vari valori si possono ricavare dalla tabella 7:

Tabella 7 - Punto di infiammabilità per alcuni metilesteri e gasolio

Combustibile	Punto di infiammabilità
Metilestere di olio di soia (valore medio)	155°C
Metilestere di olio di girasole	182°C
Metilestere di olio di cotone	110°C
Metilestere di olio di colza	160°C
Etilestere di olio di soia	160°C
Gasolio 2D (valore medio)	72°C
Fonte US DOE-NREL 1998	

La normativa tecnica europea fissa a 120°C il valore minimo per il biodiesel.

2.1.10 Punto di intasamento a freddo dei filtri – CFPP

Il CFPP si definisce come la temperatura più alta prima del quale un liquido non passa attraverso un filtro o ci mette troppo tempo per attraversarlo: è quindi un metodo per verificare il comportamento di un olio alle basse temperature.

Esistono in commercio additivi che migliorano le caratteristiche a freddo del Biodiesel. Il Biodiesel da colza prodotto in Austria ha un CFPP compreso tra 10°C e -15°C, mentre il Biodiesel da soia ha un CFPP di circa -4°C.

2.1.11 Punto di intorbidimento e di scorrimento

Il punto di intorbidimento rappresenta la temperatura più bassa oltre la quale iniziano a formarsi delle particelle solide (cere) e quindi liquido non può più essere pompato se non causando problemi; il punto di scorrimento indica la temperatura alla quale cessa il flusso di combustibile.

Le caratteristiche a freddo del Biodiesel migliorano considerevolmente rispetto all'olio grezzo, anche se qualche cautela è d'obbligo quando si utilizza il Biodiesel in condizioni invernali. Anche in questo caso l'utilizzo di miscele risolve parzialmente il problema. In tabella 8 sono indicati parametri di intorbidimento e scorrimento di vari metilesteri e gasolio.

Tabella 8 - Punto di intorbidimento e scorrimento di alcuni metilesteri e gasolio

Combustibile	Punto di Intorbidimento	Punto di Scorrimento
Metilestere di olio di soia (valore medio)	-1°C	-3°C
Metilestere di olio di colza	-2°C	-9°C
Metilestere di olio di girasole	-	-7°C
Metilestere di olio di cotone	-	2°C
Etilestere di olio di soia	-1°C	-4°C
Gasolio 2D (valore medio)	-17°C	-26°C
Fonte US DOE-NREL 1998		

2.1.12 Stabilità all'ossidazione

In presenza di ossigeno, il Biodiesel può ossidarsi e quindi depositare gomme e cere nei serbatoio e negli elementi stazionari del motore. Questo valore si esprime in quantità di gomma formata in condizioni standard.

Il metilestere è più stabile del corrispondente etilestere. Comunque la semplice aggiunta (0,1% - 0,3%) di antiossidanti sintetici può aumentare considerevolmente (6,5-12 volte) la stabilità.

Uno studio americano (Thompson J.C. 1996) ha evidenziato i cambiamenti del metilestere e dell'etilestere nell'olio di colza dopo due anni di stoccaggio e i risultati sono riportati in tabella 9:

Tabella 9 - Variazione dei parametri caratteristici dell'olio di colza in seguito allo stoccaggio

Olio di colza		
Parametro	Metil estere	Etil estere
Densità	+1,22 %	0,88%
Viscosità	+23,1%	+16,9%
Potere calorifico	-1,5%	-1,3%
Numero di cetano	+12%	+12%
Fonte Thompson, 1996		

Lo stesso studio ha evidenziato che non esistono sostanziali variazioni nelle prestazioni di un motore alimentato con biodiesel stoccato per due anni, rispetto all'utilizzo dello stesso combustibile appena prodotto.

2.1.13 Viscosità

È la resistenza che le particelle di un corpo incontrano nello scorrere le une rispetto alle altre. L'unità di misura è il centiStokes (mm^2/s).

Maggiore è la saturazione del composto, più lunghe sono le catene idrocarburiche, maggiore è la viscosità cinematica. La misura si effettua ad una ben precisa temperatura (40°C). Una viscosità troppo elevata crea problemi agli iniettori e quindi si rende necessario l'aumento di portata o di pressione.

Il processo di esterificazione modifica molto la viscosità dell'olio di partenza tanto da renderla più simile a quella del gasolio come si nota in tabella 10; durante la reazione la molecola di trigliceride si "rompe" e forma tre molecole di metilesteri, più piccole e quindi meno viscosi.

Tabella 10 - Viscosità cinematica di alcuni metilesteri e gasolio

Combustibile	Viscosità Cinematica
Metilestere di olio di soia (valore medio)	4,01 cSt
Metilestere di olio di girasole	4,6 cSt
Metilestere di olio di palma	5,7 cSt
Metilestere di olio di colza	6 cSt
Etilestere di olio di soia	4,41 cSt
Gasolio 2D (valore medio)	2,6 cSt
Fonte US DOE-NREL 1998	

Il valore massimo accettato per un biodiesel è di 5cSt.

2.2 Normativa tecnica

UNI EN 14214 - Automotive fuels. Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines. Requirements and test methods

Caratteristica	Unità di misura	Valori		Metodo di misura
		Min	Max	
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	3.50	5.00	EN ISO 3104
Flash point	°C	120		prEN ISO 3679
Zolfo	mg/kg		10.0	prEN ISO 20846 prEN ISO 20884
Residuo carbonioso	% (m/m)		0.30	EN ISO 10370
Numero di cetano		51.0		EN ISO 5165
Ceneri solforate	% (m/m)		0.02	ISO 3987
Contenuto di acqua	mg/kg		500	EN ISO 12937
Contaminazione totale	mg/kg		24	EN 12662
Corrosione su rame		Classe 1		EN ISO 2160
Stabilità all'ossidazione, 110 °C	h (ore)	6.0		EN 14112
Acidità	mg KOH/g		0.5	EN 14104
Numero di Iodio	gr I ₂ /100 gr		120	EN 14111
Metil estere dell'acido linolenico	% (m/m)		12.0	EN 14103
Metilesteri polinsaturi ≥ 4 doppi legami	% (m/m)		1	
Metanolo	% (m/m)		0.20	EN 14110
Monogliceridi	% (m/m)		0.80	EN 14105
Digliceridi	% (m/m)		0.20	EN 14105
Trigliceridi	% (m/m)		0.20	EN 14105
Glicerolo libero	% (m/m)		0.02	EN 14105 EN 14106
Glicerolo totale	% (m/m)		0.25	EN 14105
Metalli gruppo I (Na+K)	mg/kg		5.0	EN 14108 EN 14109
Metalli gruppo II (Ca+Mg)	mg/kg		5.0	EN 14538
Fosforo	mg/kg		10.0	EN 14107

2.3 La reazione

L'obiettivo della reazione di *transesterificazione* è di "rompere" la molecola di trigliceride iniziale (70 – 80cSt) per diminuirne drasticamente la viscosità (4-7cSt).

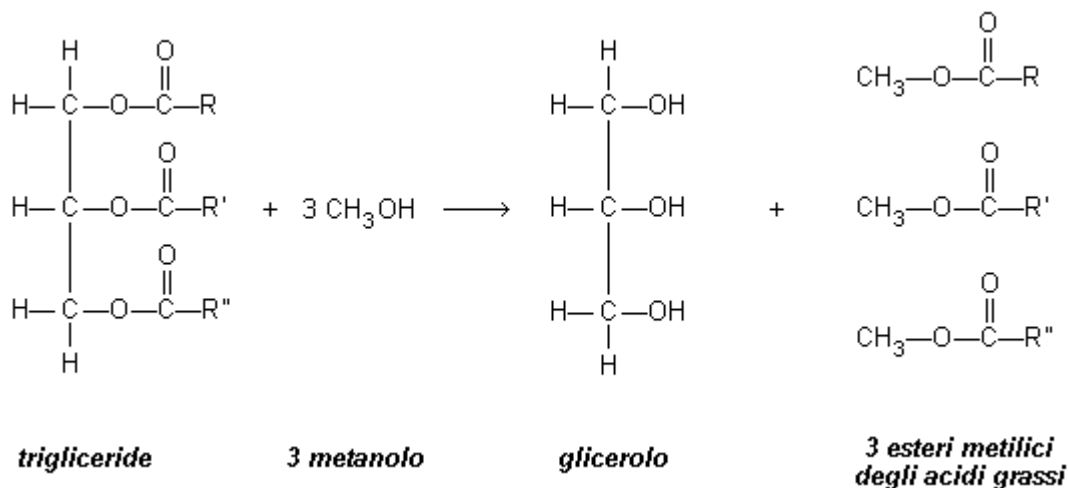
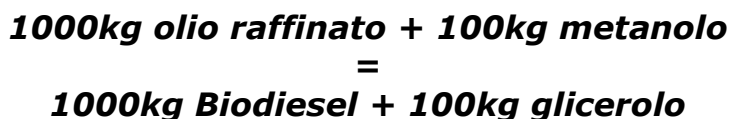


Figura 1 - Schema di reazione della transesterificazione

Non sempre si opera con trigliceridi e quindi qui si hanno le prime difficoltà di reazione. Come reagente si utilizza un alcool, generalmente metanolo: si possono ottenere dei buoni risultati anche con l'etanolo. In entrambi i casi si deve essere in presenza di catalizzatore, in genere basico (KOH o NaOH), che rende l'alcool più aggressivo e la reazione può essere condotta a pressione atmosferica ed a temperature non troppo elevate. Se l'acidità di un olio grezzo è molto elevata, con una reazione in ambiente alcalino si può andare incontro alla formazione di saponi che devono essere eliminati. Normalmente però gli oli raffinati hanno una bassa acidità e quindi si possono usare catalisi alcaline senza particolari accorgimenti.

La viscosità diminuisce drasticamente ed il numero di cetano (cfr. 2.1.2.5) aumenta anche di 12-15 unità. Altro prodotto della reazione è la glicerina che può essere utilizzata per fini farmaceutici e cosmetici ma anche per fini attinenti alla produzione di Biodiesel.

Indicativamente il bilancio di massa che si ottiene è il seguente:

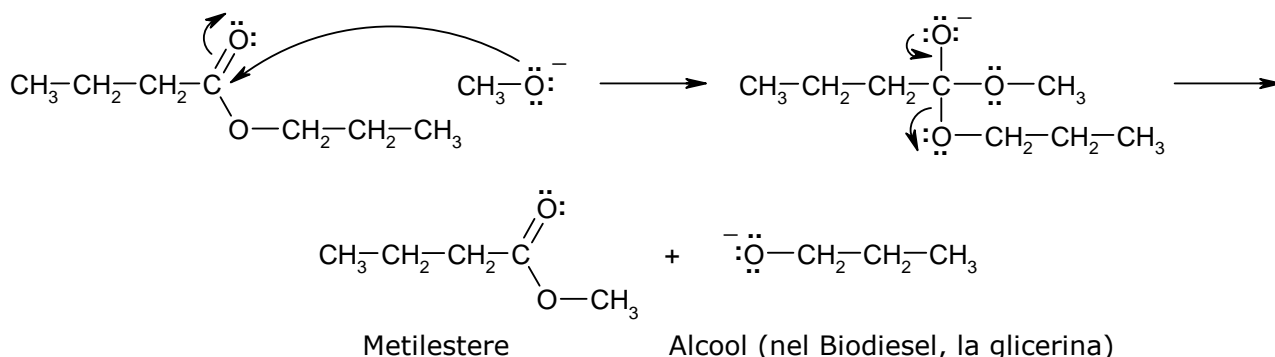


Questa è però una reazione che instaura un equilibrio fra reagenti e prodotti; quindi per aumentare la resa si lavora in netto eccesso di alcool o si può separare la glicerina via via che essa si forma.

Solitamente per semplici impianti la reazione standard dura un'ora sotto forte agitazione alla temperatura di 45°C – 60°C; oppure a 32°C con 4 ore di agitazione.

L'alcol in eccesso può essere recuperato per distillazione e quindi riutilizzato.

Per entrare più in dettaglio e rappresentare meglio il meccanismo di questa reazione si può esemplificare il tutto con la transesterificazione tra propilbutanoato e metanolo in ambiente basico che rappresenta al meglio l'attacco del metossido sull'estere.



2.4 Impianti a livello industriale

Esistono differenti tecnologie di processo:

2.4.1 *Processo a medio-alta temperatura*: utilizzato per grandi impianti. Prevede:

1. un pre-trattamento di raffinazione dell'olio: per migliorare le rese e aumentare l'efficienza del processo è opportuno eliminare le lecitine ed eventuali acidi grassi liberi ed ottenere una materia prima con caratteristiche costanti;
2. la miscelazione dell'alcool con il catalizzatore (quasi sempre KOH) in ambiente controllato e sicuro in quanto la reazione libera una notevole quantità di energia;
3. la miscelazione dell'olio con il mix alcool/catalizzatore. Normalmente si opera con il doppio (1:6) del rapporto stechiometrico che vuole, per ogni mole di olio, tre moli di alcol (1:3). L'utilizzazione di metanolo richiede di adottare, come previsto dalla legislazione, opportuni accorgimenti di sicurezza che incidono sensibilmente sui costi. Tale operazione può avvenire in continuo (richiede alti costi, grossi impianti - >20-25.000 t/anno, tecnologie di punta) oppure in batch (discontinuo) utilizzando agitatori. La miscela viene fatta reagire a 70 °C per un'ora. L'ambiente di reazione è corrosivo, per cui tutta l'impiantistica deve essere realizzata in acciaio inossidabile e in materiale plastico;
4. la purificazione del metilestere per eliminare le tracce della fase idrofila (glicerolo, eccesso di metanolo, catalizzatore). Normalmente si eseguono semplici lavaggi con acqua del prodotto che successivamente viene fatto decantare o viene centrifugato.
5. il recupero dell'alcool in eccesso per mezzo di un procedimento di evaporazione sottovuoto (stripping) e la sua reimmissione nel ciclo. Tale operazione si esegue sia sul prodotto (metilestere) che sulla fase acquosa contenente glicerolo.
6. la raffinazione della glicerina ottenuta in funzione dei differenti utilizzi.

2.4.2 *Processo a temperatura ambiente*: utilizzato per piccoli impianti (1000-3000 t/anno).

Richiede poca energia e, quindi, è relativamente economico; può essere utilizzato per esterificare oli grezzi o oli esausti di frittura, ma in tal caso si devono dosare i reagenti (soprattutto il catalizzatore) in funzione della composizione, molto variabile, della materia prima e si deve usare l'accortezza di non miscelare stock differenti. Il processo prevede:

1. l'analisi dello stock da trattare per poter individuare le giuste quantità di reagenti;
2. la miscelazione dell'alcool con il catalizzatore (normalmente idrossido di potassio) in ambiente controllato. Poiché il catalizzatore alcalino reagisce con gli acidi della miscela e crea dei saponi si osserva un certo consumo di tale reagente.
3. la miscelazione dell'olio con il mix alcool/catalizzatore in un primo tank (Batch 1). Normalmente si opera con il doppio (1:6) del rapporto stechiometrico che vuole, per ogni mole di olio, tre moli di alcol (1:3). Tale miscela viene reagire e fatta decantare e successivamente la frazione idrofila viene allontanata dal fondo del tank. L'intero processo dura 8 ore circa a 20 °C;
4. il travaso della fase idrofobica contenente il metilestere in un altro tank (Batch 2) nel quale si ripete il processo di miscelazione con l'alcool e il catalizzatore al fine di raggiungere un buon livello qualitativo del prodotto finale. I processi più semplici riducono al minimo, sino a quasi annullarlo, l'impiego di acqua (che implica sempre problemi di smaltimento) per il lavaggio del prodotto.
5. la neutralizzazione del catalizzatore con acido fosforico con conseguente produzione di fosfato di potassio (utilizzabile come fertilizzante)
6. il recupero dell'alcool in eccesso per mezzo di un procedimento di evaporazione sottovuoto (stripping) e la sua reimmissione nel ciclo.

2.4.3 *Processo continuo ad alta temperatura e pressione*.

Come accennato il processo di esterificazione è normalmente discontinuo, ma per impianti con elevata capacità si può utilizzare un processo in continuo caratterizzato da elevate pressioni e temperature di reazione, dall'uso di catalizzatore acido e quindi dalla possibilità di utilizzare oli con acidità fino al 4%; altro vantaggio è la produzione di glicerina che non richiede successiva raffinazione. Il processo continuo prevede:

1. la riduzione del contenuto di fosforo fino a 25-50 mg/kg;
2. la miscelazione dell'olio con metanolo (purezza del 99,5 %) in quantità pari al 13,5% dell'olio trattato e con il catalizzatore in quantità pari allo 0,15%;
3. il riscaldamento a 200°C e la pressurizzazione a 5MPa della miscela in un reattore;
4. il recupero del metanolo in eccesso per evaporazione e stripping;
5. la decantazione della miscela per separare l'estere dalla fase acquosa;
6. il lavaggio della miscela con acqua;

7. l'asciugatura dell'estere;
8. la distillazione del composto per ottenere una purezza del 99 % in metilestere. I mono-, di- e tri-gliceridi residui vengono reimmessi nel processo
9. la distillazione di tutte le frazioni per recuperare il metanolo che viene reimpresso nel processo (purezza del 98,5%)
10. la concentrazione della glicerina per usi industriali (82-88%) o per usi farmaceutici (99%)

Comune a tutti i processi è il controllo della qualità ed l'eventuale aggiunta di additivi (gli stessi utilizzati per il gasolio). In genere, vengono verificati: contenuto in esteri e glicerina; flash-point (affetto dal metanolo residuo); contenuto di catalizzatore o di acido utilizzato per l'arresto della reazione. Se la qualità non è soddisfacente, il prodotto viene rinviato a monte dell'impianto.

3. Glicerina

La glicerina è il principale sottoprodotto della produzione di biodiesel. Se pura, è inodore, incolore, viscosa, atossica e ha la possibilità di essere utilizzata in centinaia di modi dopo preventivo trattamento. Vengono elencati di seguito due modalità di utilizzo della glicerina. Altre informazioni a riguardo sono disponibili in lingua inglese al sito: http://journeytoforever.org/biodiesel_glycerin.html

3.1 Bruciare la glicerina

La glicerina ha un buon potere calorifico ma bisogna stare attenti ai vapori di acroleina⁵ che si formano ad una temperatura compresa tra i 200 e i 300°C. Quindi un ottimo utilizzo della glicerina può essere quello di riscaldare il reattore per la produzione di Biodiesel.



Figura 3 - Preparazione dei brik di segatura - glicerina

Un buon metodo per la combustione della glicerina è quello di creare dei "panetti" con della segatura o dei trucioli di legno (450g di legna con 750g di glicerina) impacchettati in brik del latte. Si possono riscaldare in 45 minuti fino a 80 litri di acqua a 60°C utilizzando questi panetti.

Per avere una buona combustione bisogna che la glicerina sia preriscaldata e quindi si utilizza una stufa a kerosene, gas oppure della legna.

Non tutta la soluzione brucia; una parte, specialmente saponi, rimane sul fondo. Per avere una buona combustione bisogna che la glicerina sia precedentemente depurata.



Figura 2 - Brik di glicerina che bruciano

3.2 Glicerina e biogas

Un altro utilizzo della glicerina può essere la produzione di biogas in reattore anaerobico. Un buon impianto di produzione a livello "casalingo" può essere riassunto con il seguente impianto illustrato in Figura 4:

⁵ **Acroleina** detta anche Aldeide acrilica è un liquido incolore irritante di formula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$. Si forma per combustione degli oli e per disidratazione della glicerina.

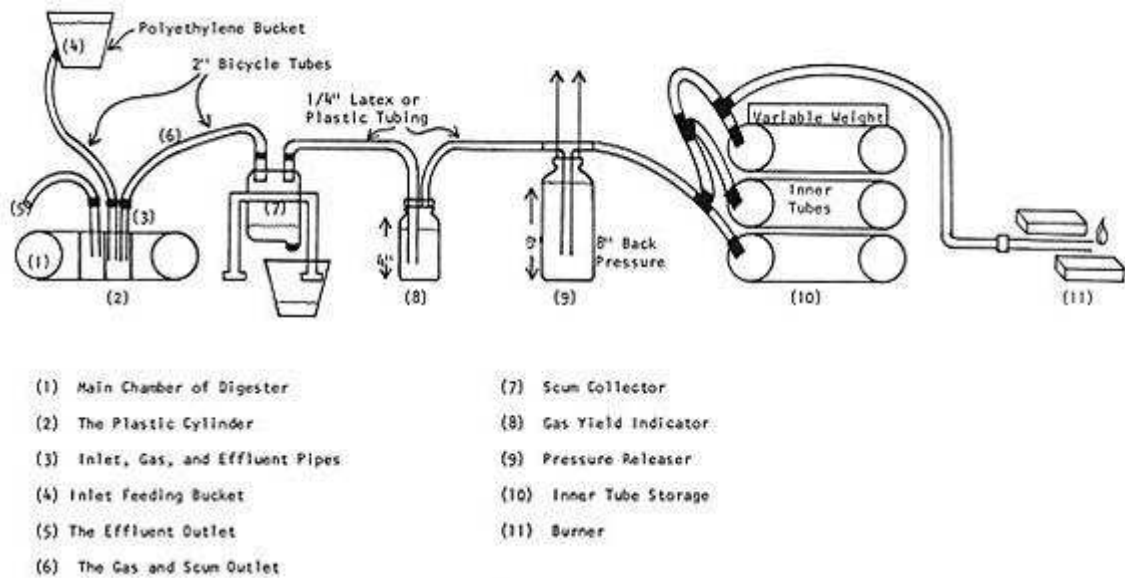


Figura 4 - Impianto per la produzione di metano da glicerina

Altre informazioni su questa tipologia di impianto sono disponibili sul sito:
http://journeytoforever.org/biofuel_library/MethaneDigesters/MD6.html in
 lingua inglese.

4. Metanolo e Biometanolo

La reazione di transesterificazione avviene per reazione con alcool; più corta è la catena di questo reagente, minore sarà la densità del prodotto finale. Il più facile da utilizzarsi è il metanolo che fornisce anche una maggiore purezza dell'estere.

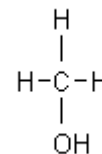
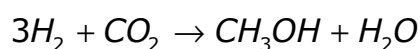
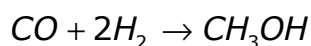


Figura 5 -
Formula del
metanolo

4.1 Produzione industriale di metanolo

Il metanolo viene preparato industrialmente per sintesi da ossidi di carbonio e idrogeno secondo le reazioni:



a temperature comprese tra i 350°C e i 425°C, a pressioni di 200-300 atm (processo Natta) o a 400-500atm (processo Casale) e su catalizzatori costituiti da ossido di zinco e ossido di cromo. Si arrivano a concentrazioni finali di CH₃OH anche del 99%.

Il metanolo è liquido a temperatura ambiente con punto di ebollizione a 64,7°C, miscibile con l'acqua e numerosi solventi. Industrialmente viene impiegato come solvente per la produzione di esteri metilici degli acidi organici ed inorganici. Per ossidazione con aria in presenza di rame o argento dà formaldeide.

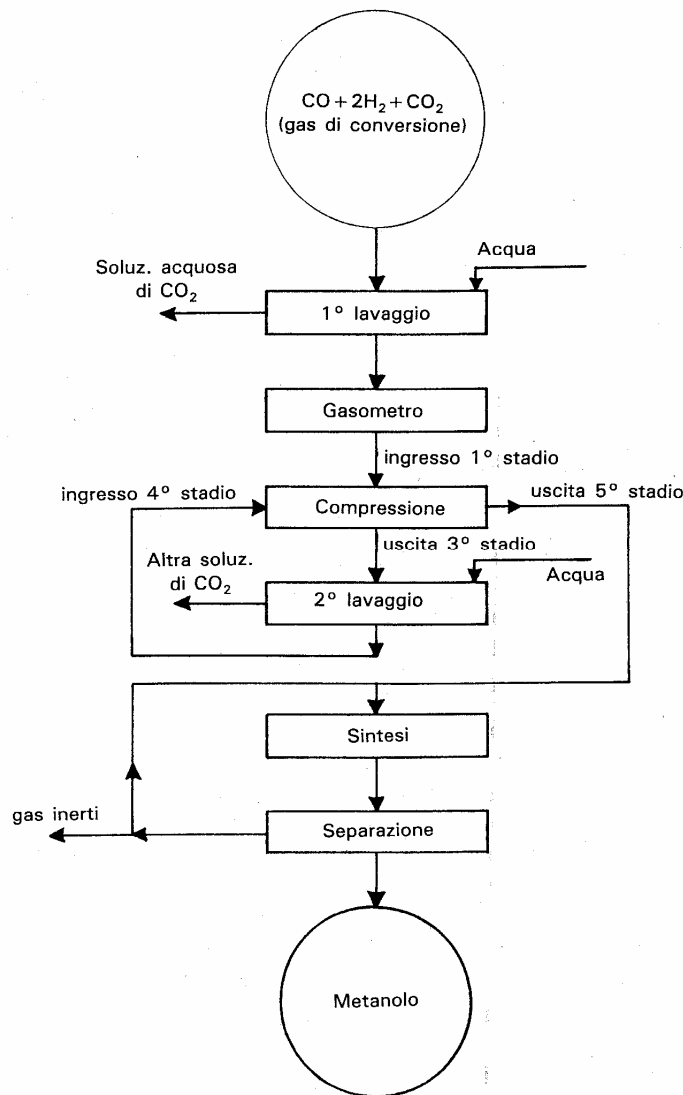


Figura 6 - Diagramma a blocchi per la produzione del metanolo

4.2 Produzione di biometanolo

Fino agli anni Settanta tutto il metanolo commercializzato nel mondo veniva ricavato da sintesi ($\text{CO} + \text{H}_2$) o da gas naturale. Dopo la crisi energetica, vi è stata una notevole ripresa d'interesse per la produzione di metanolo a partire dalla biomassa.

La gassificazione delle biomasse, specialmente legnose, è un metodo intelligente per produrre metanolo a partire da materia vegetale.

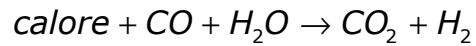
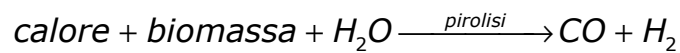
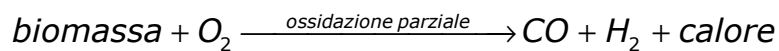
Nella gassificazione si introduce nel combustibile una quantità sottostechiometrica di ossidante

(p.e. può trattarsi di aria, vapore o ossigeno). In questo caso brucia unicamente una parte della legna.

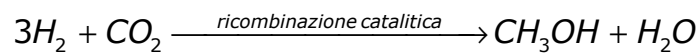
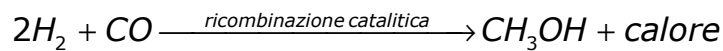
Il calore prodotto serve a scomporre termicamente la rimanente massa di legno. Il risultato del

processo è un gas di sintesi composto da idrogeno, monossido di carbonio, vapore acqueo, metano, carbonio e azoto. Poiché la gassificazione non è mai totale, nascono anche dei derivati indesiderati come catrame e fenoli.

Vengono illustrate di seguito le reazioni che interessano la gassificazione:



Il prodotto risultante è infine immesso in un convertitore dove, in presenza di catalizzatori, avviene la reazione esotermica principale:



e quindi il procedimento è lo stesso di quello illustrato precedentemente.

La coltivazione di colture adeguate, con alto valore lignocellulosico, permetterebbe di far fronte ad una domanda notevole di metanolo e, da notare, alcune specie vegetali non abbisognano di terreni particolarmente fertili, non richiedono diserbanti e hanno bisogno di modeste quantità d'acqua, praticamente solo quella delle precipitazioni atmosferiche.

5. Produzione del biodiesel nel laboratorio CHELAB® Ambientale di Resana (TV)

5.1 Scopo

Lo scopo di questo esperimento era quello di mettere in pratica, seppur in dimensioni ridotte, le conoscenze acquisite durante lo studio sul Biodiesel per cercare di fabbricarne una certa quantità a partire da oli vegetali puri e utilizzati da un agriturismo.

5.2 Note teoriche

Il metodo utilizzato in questo esperimento cerca di imitare il processo a temperatura ambiente (cfr. 2.4.2).

Si utilizzano come reagenti oli vegetali nuovi ed usati e come catalizzatore KOH. La reazione viene condotta ad una temperatura di 45-50°C a forte agitazione per 60 minuti.

5.3 La reazione di transesterificazione

5.3.1 Materiale

Vetreteria: 2 beute da 250ml con tappo, beuta da 1000ml con tappo, cilindro da 100ml, cilindro da 1000ml, imbuto separatore da 1000ml, becker da 2000ml.

Strumentazione: bilancia analitica, piastra riscaldante con agitatore, ancoretta magnetica di medie dimensioni, termometro lungo.

Reagenti: olio vegetale, metanolo, KOH o NaOH in scaglie o gocce.

5.3.2 Procedimento

La reazione viene condotta in beuta dove l'olio che fungerà da reagente viene preriscaldato, quindi verrà aggiunto il metanolo.

Il metossido⁶ viene preparato a parte avendo cura di rispettare le opportune proporzioni che variano a seconda dell'olio utilizzato.

Si lavora con il doppio di metanolo per spostare l'equilibrio della reazione verso i prodotti. Il catalizzatore viene dosato a seconda dell'olio utilizzato. Per un olio nuovo si utilizzano 2,45g di KOH (1,75 se usato NaOH) ogni 100ml di metanolo puro mentre per oli usati la dose va aumentata fino a raddoppiarla.

In una beuta da 250ml si versano 160ml di alcol metilico puro misurati con il cilindro da 200ml (per l'esperimento è stato utilizzato metanolo per purge puro

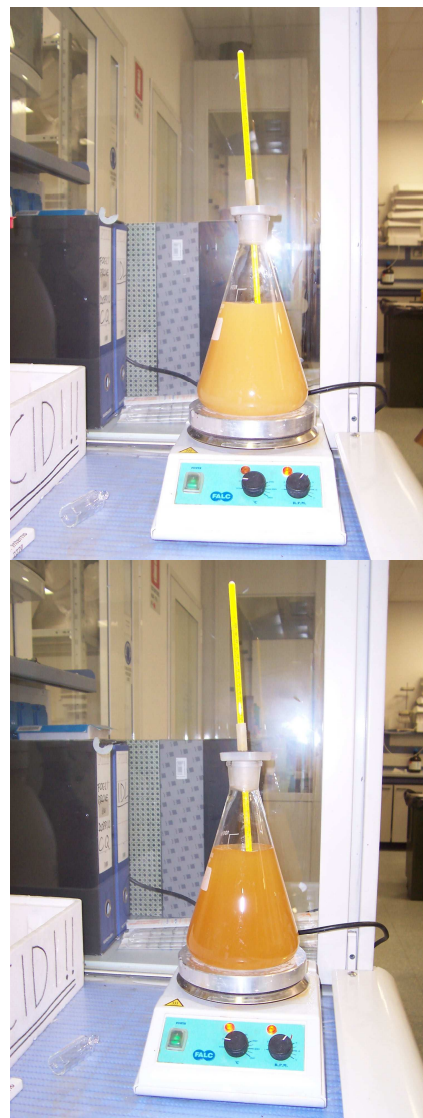


Figura 7 - Olio di colza subito dopo l'aggiunta del metossido e dopo un certo periodo di tempo. Si nota la diversa colorazione ma anche come è stato montato il termometro all'interno.

⁶ **Metossido** – Anione dell'alcol metilico esistente in ambiente basico

al 99,95%) ed il KOH (poco meno di 4,0g od il doppio nel caso di olio fritto). Si chiude il tappo per evitare l'evaporazione e si agita fino a completa dissoluzione dell'idrossido.

Si costruisce un apparecchio per la misura della temperatura. Si prende un tappo adatto alla beuta da 1000ml e lo si buca per tutta la lunghezza per un diametro poco superiore alla larghezza del termometro. Il termometro viene a questo punto fissato in modo tale che il bulbo sia costantemente immerso nel liquido, evitando però che tocchi le pareti della beuta o che venga danneggiato dalla rotazione dell'ancoretta magnetica.



Figura 8 - Separazione delle due fasi: sopra il biodiesel e sotto la glicerina

Si versa un volume di 800ml di olio (misurato con il cilindro da 1000ml), nella beuta da 1000ml avendo cura di asciugarla completamente.

Si preriscalda in agitazione fino alla temperatura di 45-50°C. A questo punto, a forte agitazione, si versa il metossido. Si noter  un aumento notevole della viscosit  che andr  a bloccare il movimento vorticoso della soluzione con un intorbidamento ed ingiallimento della soluzione. Si aspetta qualche minuto che la reazione inizi cosicch  la viscosit  diminuisca e si possa regolare il valore dello stirrer al massimo consentito.

Dopo qualche minuto la soluzione inizier  ad assumere una colorazione sempre pi  scura e limpida.

Si deve mantenere l'ambiente anidro al fine di evitare una semplice esterificazione che andrebbe a produrre una quantit  considerevole di saponi.

Si lascia reagire per un'ora alla temperatura di preriscaldamento controllando che essa rimanga pressoch  costante. Con questa strumentazione si necessita di un monitoraggio costante.

La fase successiva   quella della separazione delle due fasi in un imbuto separatore da 1000ml che deve essere anch'esso ben lavato ed asciugato.

La fase di separazione consente un notevole recupero di Biodiesel. Maggiore   il tempo di separazione, maggiori saranno le rese. Si possono arrivare anche alle 24-48 ore.

A questo punto il biodiesel   pronto e potrebbe essere utilizzato; per evitare gravi danni al motore deve essere "lavato" per togliere eventuali saponi formati dalla presenza di acidi grassi liberi all'interno dell'olio di partenza, glicerina ed altri inquinanti pericolosi per il motore.

Si separano le due fasi, la glicerina nella beuta da 250ml mentre il biodiesel nel becker da 2000ml per essere avviati alle successive lavorazioni.



Figura 9 - 10 - Impianto per purificazione del Biodiesel all'inizio e durante

5.4 Purificazione del Biodiesel

5.4.1 Materiale

Vetreteria: becker da 2000ml (con il Biodiesel), pipetta di piccola misura (anche monouso), becker da 1000ml.

Strumentazione: agitatore, ancoretta magnetica, pHmetro, pompetta da acquario o compressore con regolatore di flusso.

Reagenti: Acido acetico (anche aceto di vino commerciale).

5.4.2 Procedimento

Si misura il pH del Biodiesel: la misura sarà molto oscillante comunque si cerca di trovare un valore intermedio accettabile. Si deve creare una soluzione di acido acetico tale da contrastare il pH dell'estere e quindi neutralizzarlo. Per esempio, se l'olio ha un pH di circa 9,5, si andrà a creare una situazione acida al 4,5 gradi di pH ($9,5 + 4,5 = 14 \rightarrow 14/2 = 7$) dello stesso volume del Biodiesel.

Per ottenere questa situazione si può procedere con il calcolo seguente nel caso di acido acetico glaciale:

$$ml_{CH_3COOH} = \frac{\left[\frac{(10^{-pH})^2 + 10^{-pKa} \cdot 10^{-pH}}{10^{-pKa}} \right] \cdot V[\text{litri}] \cdot MM_{CH_3COOH}}{d_{CH_3COOH}} \cdot 1000$$

Se invece si utilizza aceto commerciale, bisogna apportare delle modifiche alla formula:

$$ml_{CH_3COOH} = \frac{\left[\frac{(10^{-pH})^2 + 10^{-pKa} \cdot 10^{-pH}}{10^{-pKa}} \right] \cdot V[\text{litri}] \cdot MM_{CH_3COOH}}{d_{CH_3COOH} \cdot conc_{CH_3COOH}} \cdot 1000 \cdot 100$$

Solitamente la concentrazione è del 6% e la pKa = 4,76.

La soluzione acida viene aggiunta nel becker con il Biodiesel senza agitare facendo scorrere il liquido sul lato del becker fino al suo arrivo sul fondo. Si inserisce la pipetta attaccata alla pompa e si lascia gorgogliare aria al ritmo di una decina di bolle al secondo se non meno per 6 ore. Si noterà la formazione di una fase semisolida biancastra; trattasi di sapone derivante dagli acidi grassi liberi che si sono saponificati con il KOH. Nella fase acquosa andranno a disciogliersi anche tutte le sostanze polari presenti nell'estere metilico. Si lascia quindi riposare per 18 ore fino a che la fase sopra non divenga limpida. Il surnatante sarà il Biodiesel pronto per l'uso.

5.5 Riciclo del metanolo

La fase più pesante successiva alla preparazione del Biodiesel è composta principalmente da glicerina e da metanolo che è stato utilizzato in eccesso. La separazione è molto semplice avendo la glicerina ed il metanolo punti di ebollizione molto differenti:

Metanolo: 64,7°C

Glicerina: 290°C

Si può quindi procedere con una distillazione semplice senza bisogno di ricadere e raccogliere il tutto in un pallone.

5.5.1 Materiale

Vetreteria: beuta da 250ml con sottوناتante, camicia di raffreddamento, pallone di raccolta, raccordi per distillazione

Strumentazione: piastra riscaldante

5.5.2 Procedimento

Si esegue la separazione montando l'apparecchiatura. Si può caratterizzare il metanolo estratto verificandone il punto di ebollizione con un termometro inserito nell'impianto il che consentirà anche di conoscere la fine della separazione segnalata da un calo della temperatura.

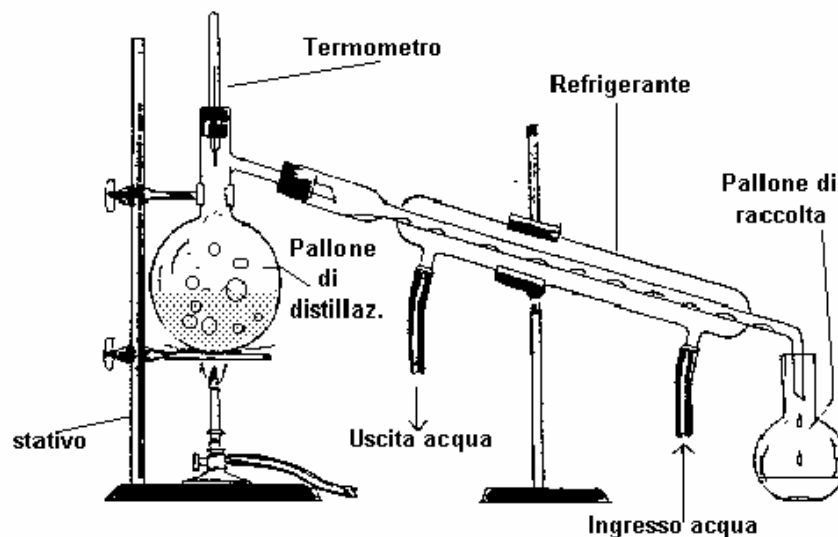


Figura 11 - Schema di distillazione

5.6 Condizioni operative delle due transesterificazioni: da olio di colza ed olio di palma usato

Tabella 11 - Parametri utilizzati durante la reazione

	Olio di colza	olio di palma
Colore iniziale	Giallo paglierino	marrone scuro
Aspetto	Limpido	torbido
Peso specifico	0,9157g/cm ³	0,9583 g/cm ³
Volume olio	800 ml	800ml
Volume alcol metilico	160 ml	160 ml
Massa KOH	3,9 g	8,5g
Temperatura di reazione	52°C	53°C
Tempo di reazione	1h	1h
Tempo di decantazione	18h	22h
Tempo di lavaggio	8h	8h
Tempo di decantazione postlavaggio	17h	18h
pH finale	9,3	10,0

5.7 Alcune metodiche di analisi dei prodotti

Molte analisi per la determinazione degli esteri metilici vengono effettuati con strumenti quasi completamente automatici che seguono le varie normative imposte dalla legislazione Italiana ed Europea. Non è stato possibile realizzare molte di queste analisi per problemi di tempo. Vengono riportate le metodiche, alcune delle quali riproducibili anche in semplici laboratori scolastici. Sono state effettuate una serie di analisi per il quattro campioni:

- *Olio di colza*
- *Olio di palma usato*
- *Metilestere dell'olio di colza*
- *Metilestere dell'olio di palma*

5.7.1 Acidità totale (cfr. 2.1.1)

L'acidità di un olio è dovuta alla presenza di acidi grassi non esterificati ed acidi inorganici liberi.

Per numero di acidità s'intende l'acidità totale (organica ed inorganica), espressa come mg di KOH necessari per neutralizzare 1,00g di olio.

Si può utilizzare convenzionalmente anche la percentuale di acido oleico equivalente.

5.7.1.1 Modo di operare

Si pesa esattamente circa 1g di olio e lo si pone in un becker da 250ml con 100ml di miscela per la titolazione (49,5% isopropanolo + 50% toluene + 0,5% acqua).

Per la titolazione si utilizza KOH fino a viraggio rilevato per via elettrochimica. Si utilizza la formula:

$$mg_{KOH} / g = \frac{(A - B) \cdot N \cdot 56,1}{P}$$

Dove:

A → Volume di soluzione di KOH consumato per la titolazione del campione in millilitri

B → Volume utilizzato nella prova in bianco

N → Normalità della soluzione di KOH

P → Peso del campione

56,1 → Peso molecolare del KOH

Per esprimere la concentrazione in percentuale di acido oleico si utilizza la seguente espressione:

$$\% = \frac{(A - B) \cdot 282 \cdot 100}{P \cdot 1000} = \frac{(A - B) \cdot 28,2}{P}$$

Dove 282 è il peso molecolare dell'acido oleico.

5.7.1.2 Risultati ottenuti

Gli esperimenti sono stati ottenuti con "716 DMS Titrino" Seguono grafici alle pagine seguenti che esprimono l'andamento del potenziale di elettrodo per ogni titolazione.

Olio di colza

Peso: 1,0000g

V_{KOH}: 0,140ml (0,05N)

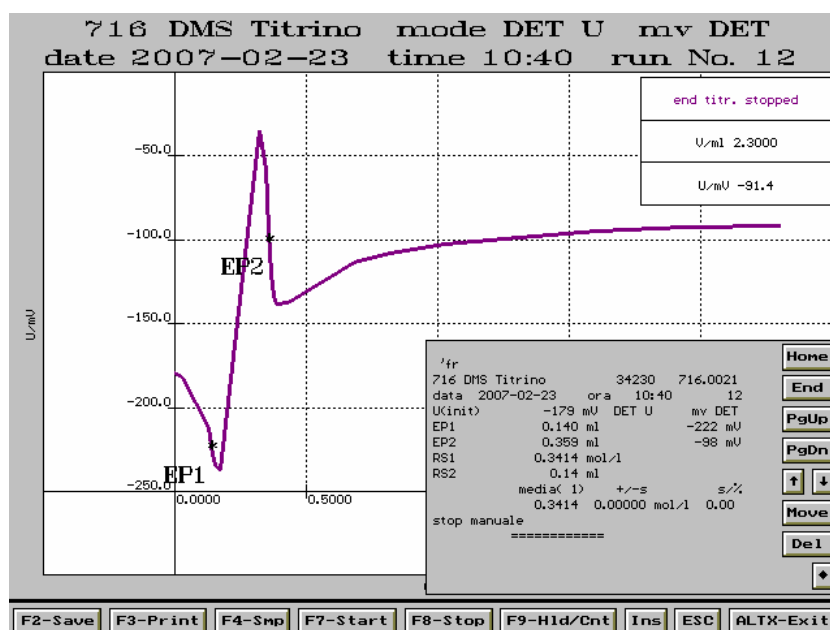


Figura 12 - Andamento del potenziale per titolazione acidità olio di colza

Valore acidità: **0,393mg_{KOH}/g**

Olio di palma usato

Peso: 0,8871g

V_{KOH}: 0,780ml (0,05N)

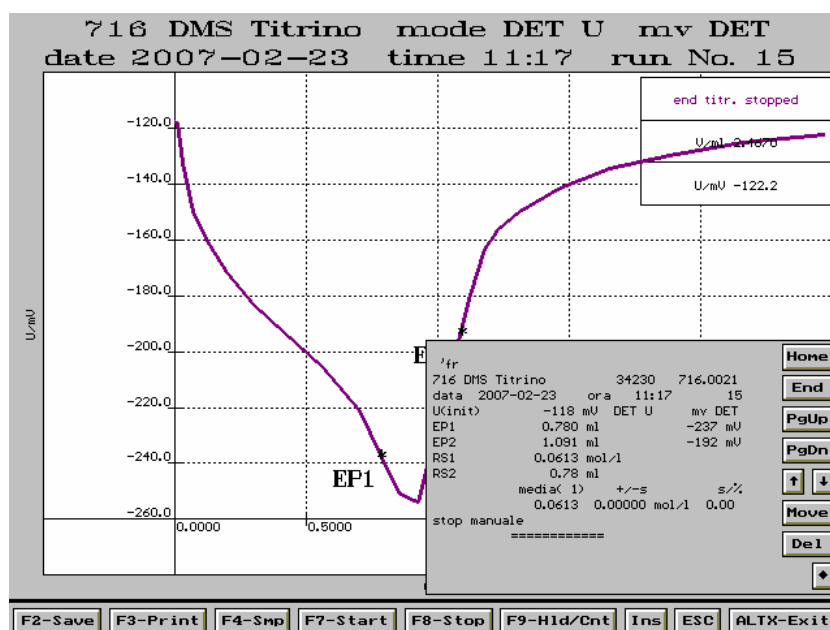


Figura 13 - Andamento del potenziale per titolazione acidità olio di palma usato

Valore acidità: **2,466mg_{KOH}/g**

Metilestere dell'olio di colza

Peso: 0,9784g

V_{KOH}: 0,046ml (0,05N)

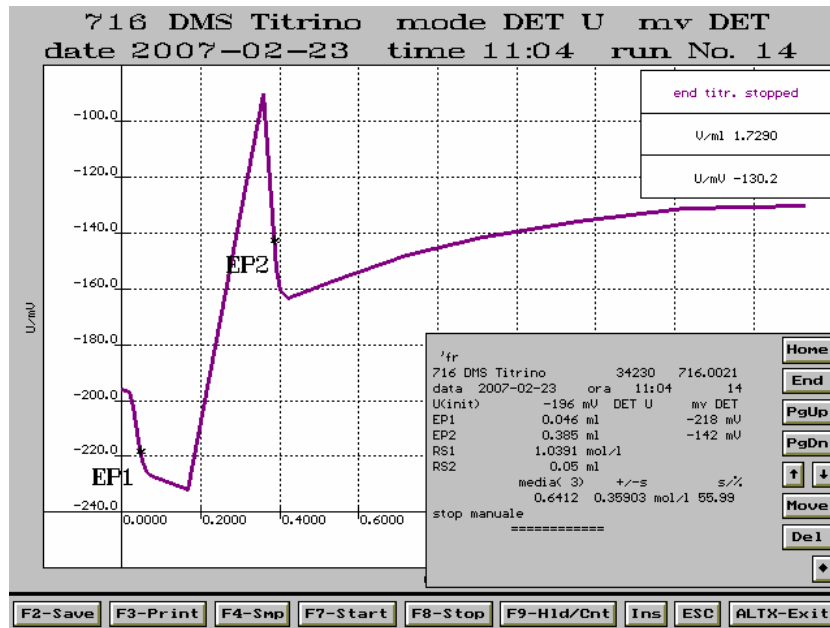


Figura 14 - Andamento del potenziale per titolazione acidità metilestere olio di colza

Valore acidità: 0,132mg_{KOH}/g

Metilestere dell'olio di palma

Peso: 10,8108g

V_{KOH}: 0,592ml (0,05N)

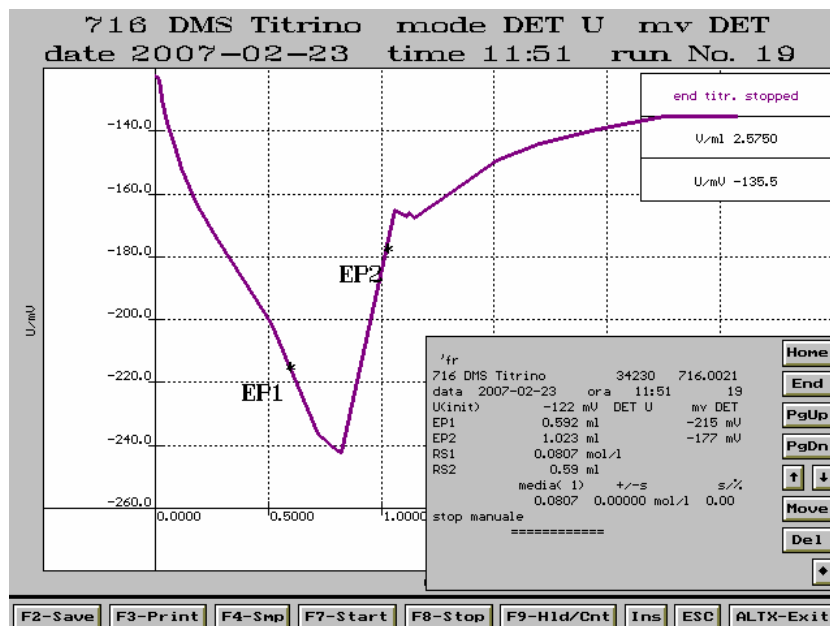


Figura 15 - Andamento del potenziale per titolazione acidità metilestere olio di palma

Valore acidità: 0,154mg_{KOH}/g

5.7.2 Punto di infiammabilità a vaso chiuso

Questo tipo di analisi si svolge in un apparecchio specifico con metodo PENSKY MARTENS in cui per una certa quantità di campione riscaldato, registrando la sua temperatura, in una vaso chiuso, fino ad accensione dei vapori in presenza di una fiamma.



Figura 16 - Pensky Martens per la determinazione del punto di infiammabilità a vaso chiuso

Valori riscontrati:

*Metilestere dell'olio di colza: **175°C***
*Metilestere dell'olio di palma: **167°C***

5.7.3 Potere calorifico

Il potere calorifico viene misurato in una Bomba di Mahler bruciando una determinata quantità di campione e misurando la differenza di temperatura dell'acqua che viene riscaldata dalla combustione.

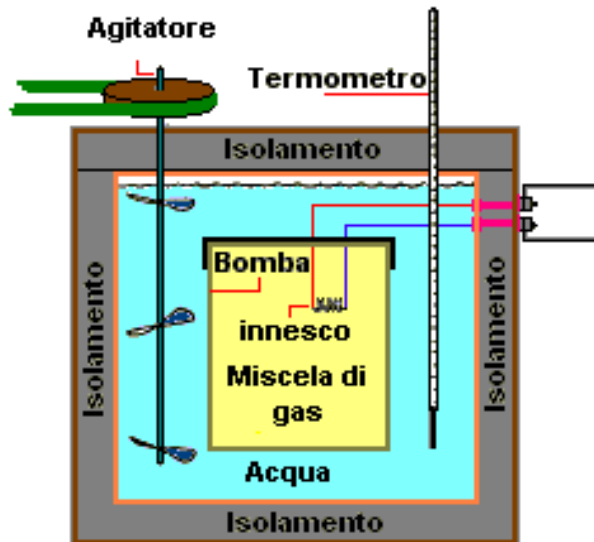


Figura 17 - Schema di una Bomba di Mahler

Valori riscontrati:

*Metilestere dell'olio di colza: **43322kJ/kg***

*Metilestere dell'olio di palma: **42552kJ/kg***

5.7.4 Viscosità cinematica a 40°C e 100°C

La viscosità viene analizzata oggi con metodi completamente strumentali dove si ha una maggiore precisione e riproducibilità.

La viscosità cinematica è il rapporto tra la viscosità dinamica di un fluido e la sua densità. Da essa dipende la velocità con cui un fluido riesce, grazie alla forza di gravità, a percolare lungo un capillare.

La viscosità cinematica è una misura della resistenza a scorrere di una corrente fluida sotto l'influenza della gravità. Questa tendenza dipende sia dalla viscosità assoluta o dinamica che dal peso specifico del fluido. Quando due fluidi di uguale volume sono messi in viscosimetri capillari identici e lasciati scorrere per gravità, il fluido avente maggior viscosità cinematica ci mette più tempo a scorrere rispetto a quello meno viscoso.

Si può calcolare la viscosità anche in semplici laboratori sprovvisti di attrezzature computerizzate con il viscosimetro di Ostwald⁷.

⁷ Ostwald Wilhelm (1853-1932), chimico tedesco.

5.7.4.1 conoscenze sul metodo

Il metodo del viscosimetro di Ostwald confronta la viscosità del liquido in esame (η_1) con quella (η_2) di un liquido di riferimento del quale è nota la viscosità.

Legge di Poiseuille:
$$\eta = \frac{\pi \Delta P r^4 t}{8 v h}$$

Dal rapporto con un altro liquido si ottiene:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\Delta P_1 t_1}{\Delta P_2 t_2}$$

E applicando la legge di *Stevin* risulta che:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2}$$

Che è la formula che si andrà ad applicare alla fine.

Da quest'ultima relazione risulta che per calcolare la viscosità relativa di un liquido, è sufficiente misurare i tempi di efflusso, nel medesimo capillare e alla medesima temperatura, di volumi uguali del liquido in esame e di quello di riferimento, note le rispettive densità. Naturalmente se è nota la viscosità assoluta del liquido di riferimento, si può calcolare anche la viscosità assoluta del liquido in esame.

Il *viscosimetro di Ostwald* è formato da un semplice tubo di vetro piegato ad U con due bolle di rigonfiamento che sono in comunicazione attraverso un capillare. Le misure di viscosità con questo strumento, vengono effettuate immergendo il viscosimetro con il liquido in esame in un recipiente termostato. Si lascia poi fluire liberamente il liquido per gravità fra i traguardi h_1 e h_2 , segnalati sul viscosimetro e cronometrando il tempo t_1 impiegato dal menisco superiore del liquido in esame, a percorrere il tratto compreso fra h_1 e h_2 . Si ripete la misura con il liquido di riferimento alla medesima temperatura e si cronometra il tempo t_2 . Si applica quindi la formula precedentemente descritta.

5.7.4.2 Materiale

(utilizzando l'apparecchio a temperatura ambiente): supporto, viscosimetro di Ostwald, termometro, propipetta, pipetta graduata da 10ml, acqua deionizzata, acetone, alcol etilico puri e a densità nota.

5.7.4.3 Procedimento

Si pulisce e si avina il viscosimetro, si versano 10 ml di sostanza dalla parte larga dello strumento e con la propipetta si aspira dall'altra parte fino a che il liquido supera il liquido h_1 , si toglie la propipetta e quando il liquido scende di

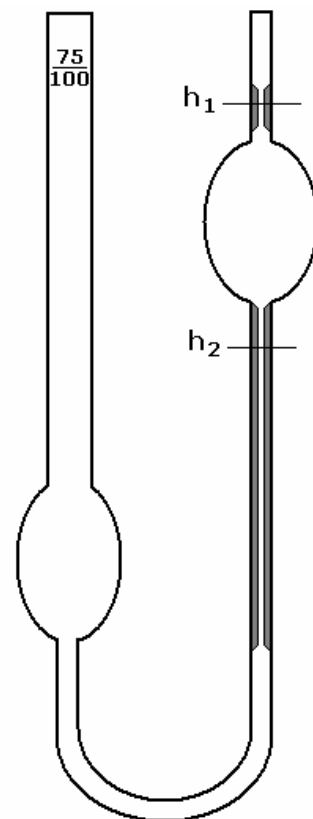


Figura 18 - Viscosimetro di Ostwald

nuovo in h_1 si fa partire il cronometro. Ci si ferma quando il liquido raggiunge il limite h_2 .

5.7.4.4 Risultati

A 40°C:

*Metilestere dell'olio di colza: **5,2117mm²/s***
*Metilestere dell'olio di palma: **6,3498mm²/s***

A 100°C:

*Metilestere dell'olio di colza: **1,9836mm²/s***
*Metilestere dell'olio di palma: **2,2328mm²/s***

5.7.5 Densità

La densità può essere effettuata per via strumentale o attraverso uno strumento apposito chiamato densimetro.

Il densimetro o areometro è uno strumento che permette di misurare la densità di un liquido.

Il suo funzionamento è basato sulla spinta di Archimede, ovvero sulla spinta verso l'alto che un corpo riceve quando è immerso in un liquido.

Esistono due tipi di densimetri: a peso e a volume costante. Il primo è più immediato nell'uso, mentre il secondo consente una maggiore precisione.

A peso costante

Consiste di un bulbo rigonfio appesantito nel fondo con una quantità opportuna di piombo su cui superiormente è innestata un'asta graduata sulla quale viene letto il valore della densità. La densità è infatti indicata dal valore in corrispondenza del quale il menisco del liquido interseca l'asta del densimetro, una volta che questi si è stabilizzato.

A volume costante

È un ampolla di vetro con una zavorra sul fondo ed un piatto sulla sommità che rimane emersa. Sul gambo che collega il piatto al corpo immerso è presente una tacca di riferimento. Una volta immerso il densimetro nel liquido in esame, si pongono dei pesi campione sul piatto fino a che la tacca non arriva a corrispondere con il livello del liquido. La densità è data dal rapporto tra i pesi (più il peso fisso del piatto) che corrisponde al peso del liquido spostato, diviso il volume noto e costante della parte immersa.

Valori riscontrati:

*Metilestere dell'olio di colza: **0,8817g/cm³***
*Metilestere dell'olio di palma: **0,8837g/cm³***



Figura 19 -
Densimetro

5.7.6 Residuo carbonioso

Il residuo carbonioso descrive la quantità di residuo rimanente dopo la combustione di una certa quantità di olio portato preventivamente ad alta temperatura e bruciato in un opportuno strumento.

Valori riscontrati:

Tabella 12 - Residuo carbonioso

	<i>Olio di colza</i>	<i>Olio di palma</i>
<i>Tara [g]</i>	32,3141	33,7231
<i>Netto [g]</i>	9,6212	10,0944
<i>Lordo finale [g]</i>	32,3221	33,7526
<i>% m/m</i>	0,08	0,29

5.7.7 Determinazione dell'acqua col metodo dello xilolo

Per acqua e sostanze volatili s'intendono tutte le sostanze che vengono eliminate per riscaldamento a 105°C.

Con questo metodo si determina l'acqua distillata azeotropicamente con xilolo.

La determinazione si esegue con l'apparecchio di Marcusson.

Si pesano esattamente da 20 a 100g di olio e si introducono nel pallone dell'apparecchio di Marcusson.

Si aggiungono 100ml di xilolo saturo d'acqua e alcune palline d'acqua per regolare la combustione.

Si congiunge al pallone il refrigerante con tubo graduato di raccolta del Marcusson e si scalda all'ebollizione.

La distillazione deve avvenire in modo regolare (2 o 3 gocce di distillato al secondo nel tubo di riflusso) e deve essere condotta per circa un'ora (il solvente distillato deve apparire limpido).

L'acqua distillata azeotropicamente con xilolo e condensata nel tubicino graduato si stratificherà sul fondo e il volume potrà essere letto direttamente.

Esperimento con *a* il volume in ml di acqua e con *P* il peso del campione il risultato potrà essere espresso:

$$\%_{H_2O} = \frac{a}{P} \cdot 100$$

5.7.8 Numero di Iodio

Numero di iodio indica la massa di iodio assorbita dal campione nelle condizioni specificate nella presente norma internazionale. Il numero di iodio viene espresso in grammi di iodio per 100 g di campione.

5.7.8.1 Principio

Scioglimento della sostanza da analizzare nel solvente ed aggiunta di reagente di Wijs. Trascorso un certo lasso di tempo, aggiunta di soluzione di ioduro di potassio e di acqua e titolazione dello iodio liberato con soluzione di tiosolfato di sodio.

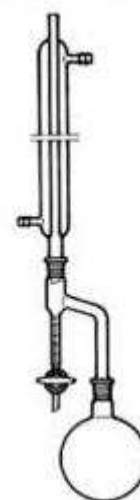


Figura 20 - Apparecchio di Marcusson

5.7.8.2 Reagenti

Ioduro di potassio, soluzione di 100 g/l, non contenente iodato o iodio libero.

Amido, soluzione (versare 5 g di amido solubile in 30 ml d'acqua, aggiungere questa miscela a 1000 ml di acqua bollente, fare bollire per 3 minuti e lasciar raffreddare).

Tiosolfato di sodio, soluzione volumetrica standard $M_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} = 0,1 mol / l$, standardizzato non oltre 7 giorni prima dell'uso.

Solvente, preparato miscelando volumi eguali di cicloesano e di acido acetico.

Reagente di Wijs, contenente monoclورو di iodio in acido acetico. È opportuno usare il reagente di Wijs disponibile in commercio. Nota: Il reagente contiene 9 g di ICl_3 + 9 g di I in acido acetico.

5.7.8.3 Apparecchiatura

La consueta apparecchiatura di laboratorio e in particolare quanto segue.

Ditali da pesata, in vetro, idonei per la sostanza da analizzare e per l'inserimento nelle beute.

Beute, aventi una capacità di 500 ml, provviste di tappi in vetro smerigliato e completamente asciutte.

5.7.8.4 Preparazione del campione di sostanza da analizzare.

Il campione omogeneizzato è seccato su solfato sodico e filtrato.

5.7.8.5 Procedimento

Pesare la sostanza da analizzare con l'approssimazione di 0,1 mg in un ditale da pesata in vetro

Versare la sostanza da analizzare in una beuta da 500 ml. Aggiungere 20 ml del solvente in modo da sciogliere l'olio. Aggiungere esattamente 25 ml del reagente di Wijs, inserire il tappo, agitare il contenuto e riporre la beuta al buio. Per il reagente di Wijs non usare una pipetta a bocca. Analogamente preparare un bianco col solvente ed il reagente, ma tralasciando la sostanza da analizzare. Per le sostanze aventi un numero di iodio inferiore a 150, mantenere le beute al buio per un'ora; per quelle aventi un numero di iodio superiore a 150 nonché per i prodotti polimerizzati oppure per i prodotti notevolmente ossidati, lasciar riposare per due ore. Trascorso il periodo necessario, aggiungere 20 ml della soluzione di ioduro di potassio e 150 ml di acqua a ciascuna delle beute. Titolare con la soluzione volumetrica standard di tiosolfato di sodio finché la colorazione gialla dovuta allo iodio non sia quasi scomparsa. Aggiungere alcune gocce della soluzione di amido e continuare la titolazione finché la colorazione blu sia appena scomparsa a seguito di agitazione molto vigorosa.

5.7.8.6 Espressione dei risultati

Il numero di iodio viene dato dalla seguente espressione:

$$n_{\text{iodio}} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot M}{P} \cdot 12,69$$

Dove:

M = è il numerico della concentrazione esatta, in moli per litro, della soluzione di Tiosolfato di sodio;

V₁ = è il valore numerico del volume, in ml, della soluzione di Tiosolfato di sodio;

V₂ = è il valore numerico del volume, in ml, delle soluzioni di Tiosolfato di sodio;

P = è il valore numerico del peso, in grammi, della sostanza da analizzare.

5.7.9 Analisi quantitativa con spettrofotometria XRF

La spettrofotometria XRF è una tecnica analitica basata sull'emissione di luce di fluorescenza da un campione esposto ai raggi X (la sigla è l'acronimo dell'espressione inglese X-Ray Fluorescence).

Quando una sorgente di eccitazione di raggi X primari proveniente da un tubo X o da un radioisotopo⁸ colpisce un bersaglio campione, i raggi X possono essere o assorbiti dall'atomo o diffusi attraverso la materia. Il processo nel quale un raggio X è assorbito dall'atomo con trasferimento di tutta la sua energia ad un elettrone dello strato più interno è detto effetto fotoelettrico.

Durante questo processo, se la radiazione X ha sufficiente energia, gli elettroni sono strappati dagli strati più interni, creando delle lacune. Queste lacune rappresentano una condizione instabile per l'atomo. Affinché l'atomo ritorni stabile, è necessario che gli elettroni degli strati più esterni saltino su quelli più interni in modo da colmare la lacuna creata per effetto della radiazione X. Nel processo di riarrangiamento degli elettroni viene emessa una radiazione X caratteristica la cui energia è la differenza tra le due energie di legame dei rispettivi strati. La radiazione X emessa prodotta da tale processo è detta Radiazione di fluorescenza X o XRF.

La rivelazione e l'analisi della radiazione X emessa consentono di determinare la presenza e la concentrazione di diversi elementi in un campione. Uno spettro X tipico di un campione irradiato mostrerà diversi picchi di diverse intensità.

Strumento analisi per queste analisi è lo Spectro X-LAB[®] mostrato in Figura 21:

⁸ I **radioisotopi** sono isotopi radioattivi di nuclei stabili. Questi isotopi particolari possono emettere a seconda dei casi: *particelle α*, corrispondenti ad una coppia di neutroni e protoni (un atomo di elio due volte ionizzato), o *particelle β*, corrispondenti a elettroni. Possono inoltre emettere energia sotto forma di radiazioni dette *γ*. Attraverso l'emissione di particelle e di radiazioni essi decadono, ovvero si trasformano in atomi più stabili.



Figura 21 - Strumento per spettrofotometria XRF: Spectro X-LAB 2000

Valori riscontrati:

Tabella 13 - Risultati analisi spettrofotometria XRF

	Zolfo [ppm]	Cloro [ppm]	Potassio [ppm]	Piombo [ppm]
Olio di colza	< 1,0	11,6	16,1	< 0,3
Olio di palma usato	249,1	246,4	806,4	< 0,3
Metilestere dell'olio di colza	< 1,0	2,6	20,9	< 0,3
Metilestere dell'olio di palma	< 1,0	7,1	45,2	< 0,3

5.7.10 Resa di reazione

Un parametro molto importante è la resa cioè la quantità di Biodiesel che si riesce a ricavare da un certo volume di olio originale. Essa rappresenta il profilo economico in quanto, maggiore è la resa, minori saranno le spese rapportate alla produzione del prodotto.

Tabella 14 - Resa di reazione

	Volume di olio iniziale [ml]	Volume di biodiesel dopo la reazione [ml]	Volume dopo la purificazione [ml]
Biodiesel da olio di colza	800	850	780
Biodiesel da olio di palma	800	745	700

Nota bene: la resa in volume tiene conto anche delle eventuali sostanze indesiderate come per esempio la glicerina.

5.7.11 Analisi qualitativa con spettrofotometria IR

La spettroscopia IR è una tecnica analitica che si basa sull'interazione fra una radiazione elettromagnetica e la materia.

Più precisamente è una spettroscopia di vibrazione; infatti quando una molecola organica viene investita da una radiazione infrarossa la cui frequenza (espressa in termini di numeri d'onda, inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda) sia compresa fra 10.000 e 100 cm^{-1} , l'energia ceduta dalla radiazione stessa viene convertita in energia vibrazionale, e sono due i modi fondamentali in cui la molecola può vibrare:

VIBRAZIONE DI STRETCHING (stiramento): dovuto a stiramento ritmico lungo l'asse di legame

VIBRAZIONE DI BENDING (piegamento) dovuto a variazione dell'angolo di legame

Una *vibrazione di stretching*, quindi, è un movimento ritmico lungo l'asse di legame con conseguente aumento e diminuzione della distanza interatomica. Una *vibrazione di bending* invece può essere dovuta ad una variazione dell'angolo nei legami con un atomo in comune, oppure ad un movimento di un gruppo di atomi rispetto al resto della molecola senza che si muovano gli atomi nel gruppo, uno rispetto all'altro.

Quando queste vibrazioni determinano una variazione del momento dipolare della molecola, allora si ha una vibrazione IR attiva.

Quando si ha una tale variazione, infatti, la molecola, vibrando, produce un campo elettrico oscillante: ciò rende possibile lo scambio di energia con le onde elettromagnetiche.

Maggiore è la variazione del momento dipolare, maggiore è l'assorbimento.

Ricordiamo ora che lo spettro IR, ottenuto diagrammando l'intensità dell'assorbimento in funzione della lunghezza d'onda, sebbene sia riferito alla molecola nella sua interezza, è caratterizzato da dei picchi riferibili a gruppi funzionali specifici, facenti parte della sua struttura.

È proprio grazie alla riproducibilità di questi picchi, e soprattutto dei valori caratteristici di assorbimento, che noi siamo in grado di risalire alla struttura della molecola in esame.

Alle pagine seguenti sono riportate alcuni spettri IR dei composti ottenuti alcuni confrontati con standard:

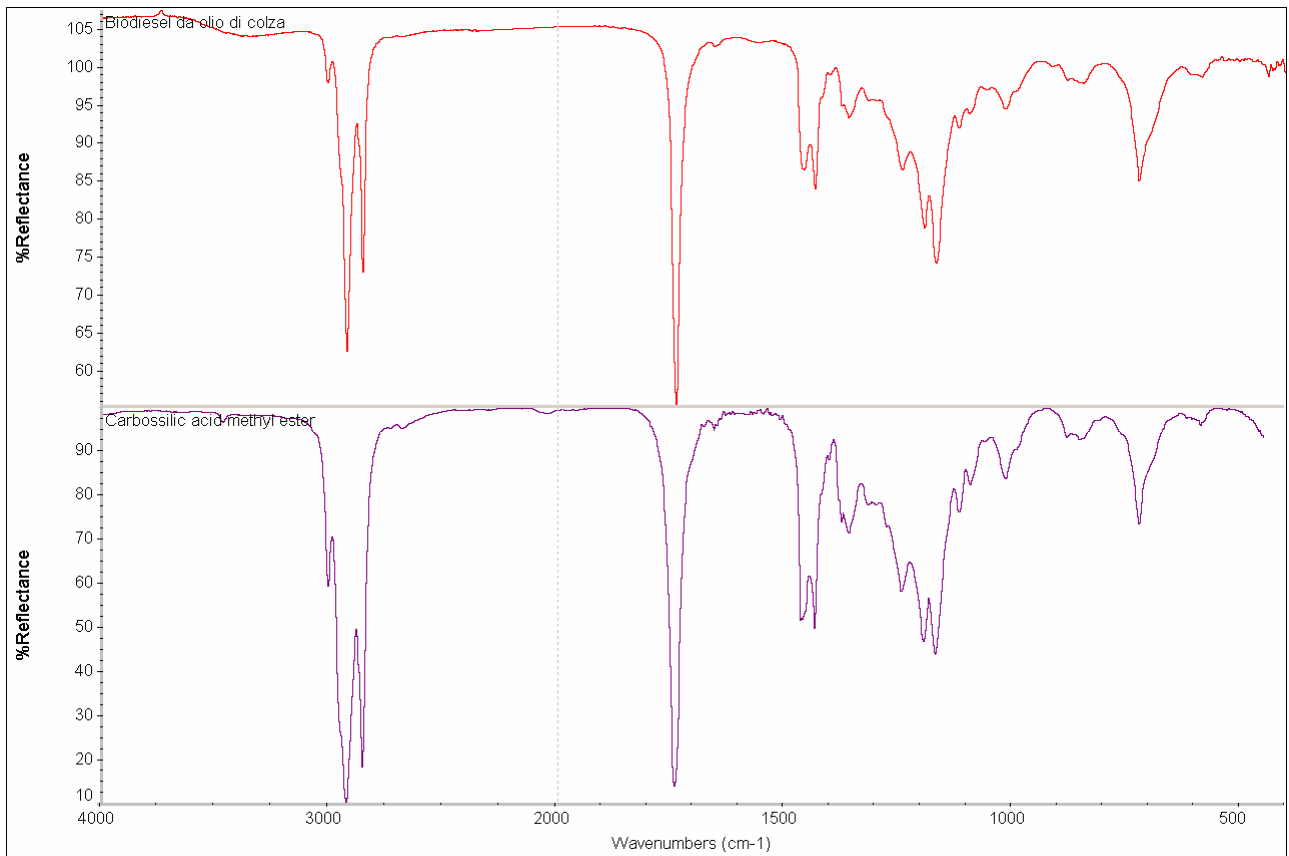


Figura 22 - Spettro IR del metilestere dell'olio di colza

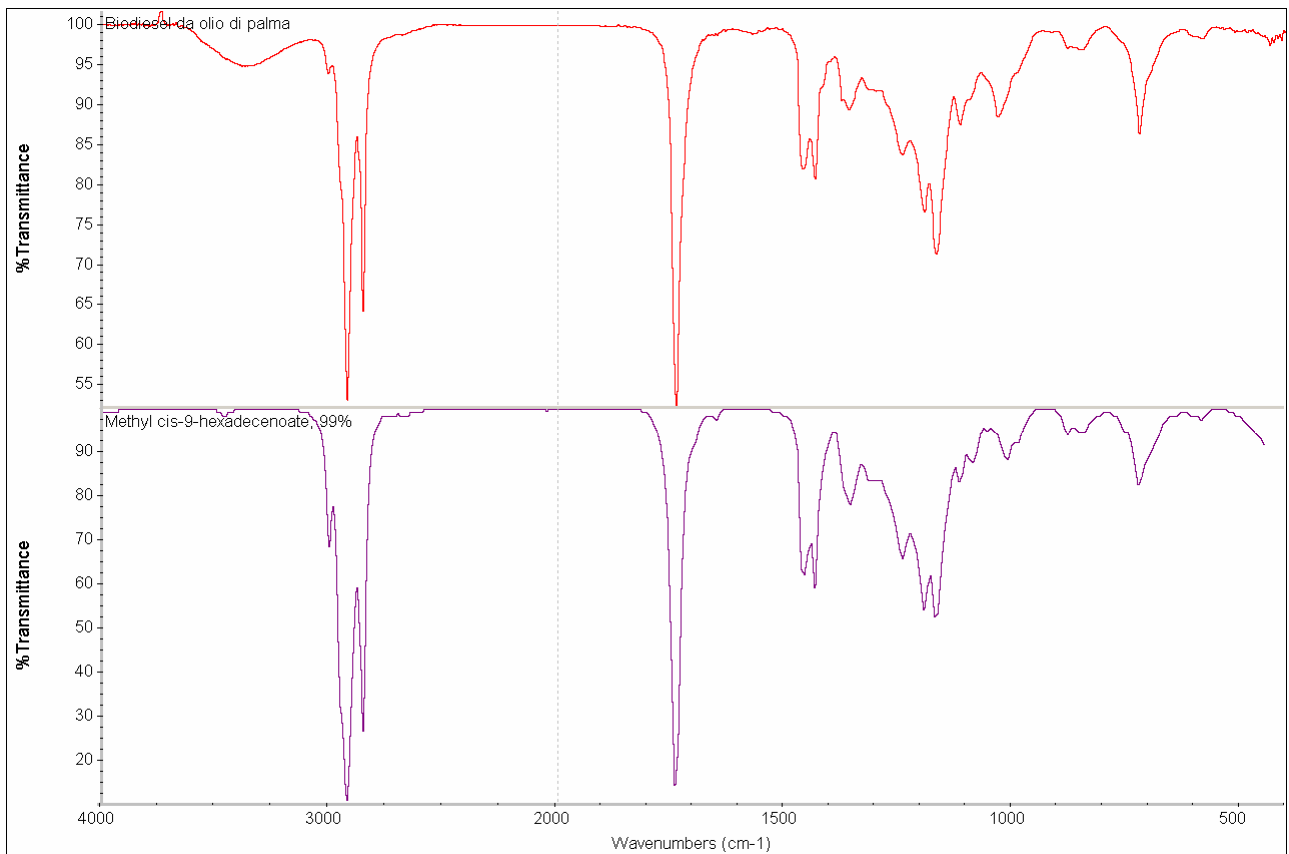


Figura 23 - Spettro IR del metilestere dell'olio di palma

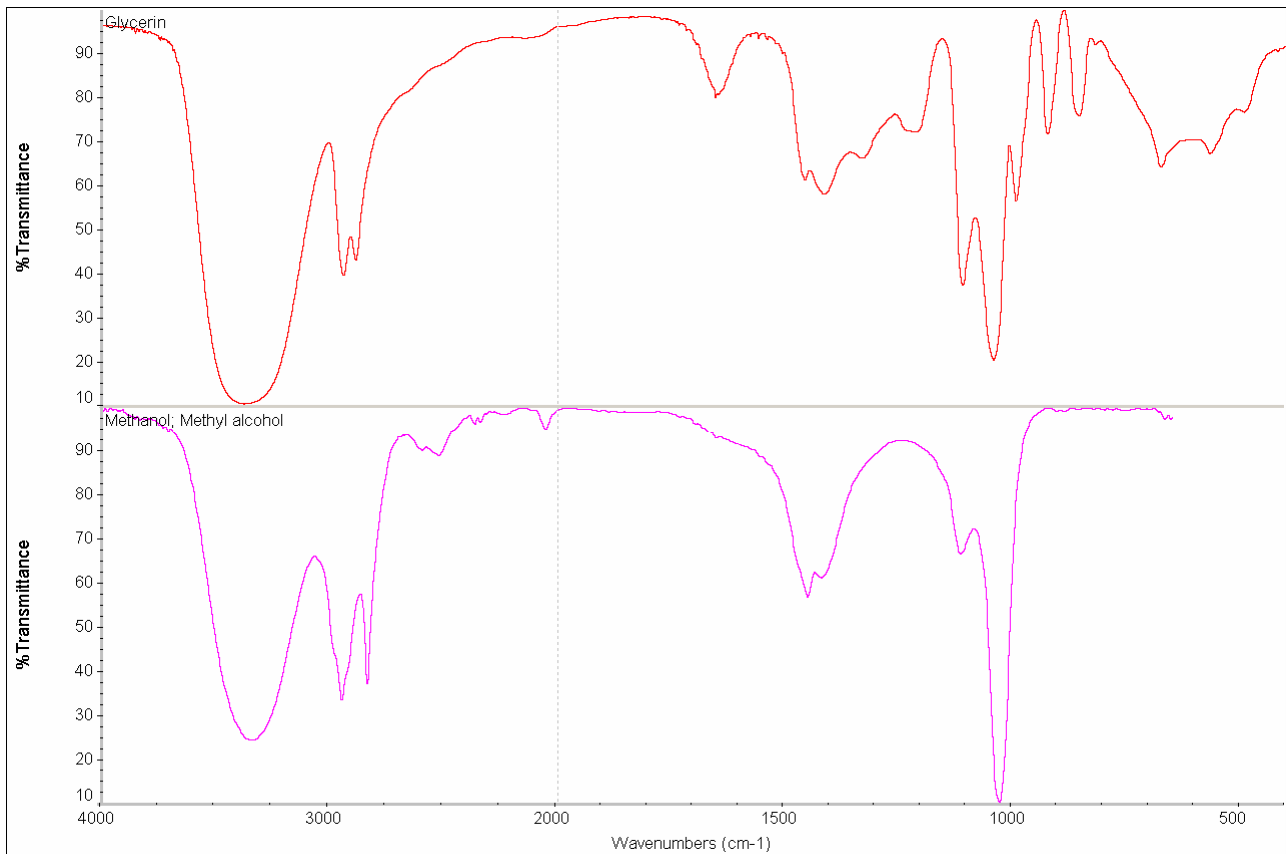


Figura 24 - Spettri IR caratteristici di glicerina e metanolo

Il riconoscimento dei vari composti è stato ottenuto per via computerizzata grazie ad una banca dati. Viene comunque allegata una tabella dei vari assorbimenti all'InfraRosso di alcuni gruppi funzionali di molecole organiche per la determinazione delle molecole con spettroscopia IR.

5.7.11.1 Frequenze di assorbimento infrarosso caratteristiche di gruppi funzionali

<i>gruppo</i>	<i>classe di composti</i>	<i>intervallo (cm⁻¹)</i>
C-H	alcani	2965-2850 (stretch)
	ch3	1450 (bend) 1380 (bend)
	ch2	1465
	alcheni	3095-3010 (stretch)
	alcheni	700-1000 (bend)
	alchini	3300 (circa)
	aldeidi	2900-2820
	aldeidi	2775-2700
C-C	alcani	700-1200 (generalmente non utilizzabile)
	alcheni*	1680-1620
	alchini*	2260-2100
C=O*	chetoni	1715
	aldeidi	1725
	acidi carbossilici	1710
	esteri	1735
	ammidi	1650
	anidridi	1820-1760
C-O	alcoli, esteri, acidi carbossilici, eteri	1300-1000
O-H	alcoli monomeri	3650-3590
	alcoli legati con legame H	3400-3200
	acidi carbossilici legati con legame H	3300-2500
N-H	ammine primarie e ammidi	3500 ca (stretch**)
	ammine secondarie e ammidi	3500 ca (stretch**)
C≡N	nitrili*	2260-2240
C-X	fluoruri	1400-1000
	cloruri	800-600
	bromuri	600-500
	ioduri	500 ca

*non coniugato. La coniugazione abbassa la frequenza delle stretching di circa 30 cm⁻¹

**più basso se legato con legami a idrogeno

*Fonte:
Le Garzantine "Chimica"
Garzanti*

6. Conclusioni

Come si può notare, i prodotti ottenuti sono stati esattamente quelli che questa esperienza si era prefissata.

L'estere metil-stearico ottenuto da olio di colza nuovo ha presentato una certa difficoltà per quanto riguarda la separazione delle due fasi prima della purificazione del Biodiesel.

L'olio di palma presentava all'inizio una notevole disomogeneità del miscuglio a partire dai solidi derivati dalla frittura in un agriturismo. Questi sono stati in parte separati dall'olio utilizzando un filtro a 200µm per terreni (vedi Figura 25).

Il rimanente residuo si è riversato completamente nella fase apolare del miscuglio di Biodiesel-glicerina. Durante il lavaggio del Biodiesel si è formata una notevole quantità di saponi derivanti da acidi grassi liberi nella miscela iniziale di olio oppure in seguito a reazione con acqua (saponificazione), evidentemente presente nel composto di partenza come illustrato in Figura 26.



Figura 25 - Filtrazione olio fritto

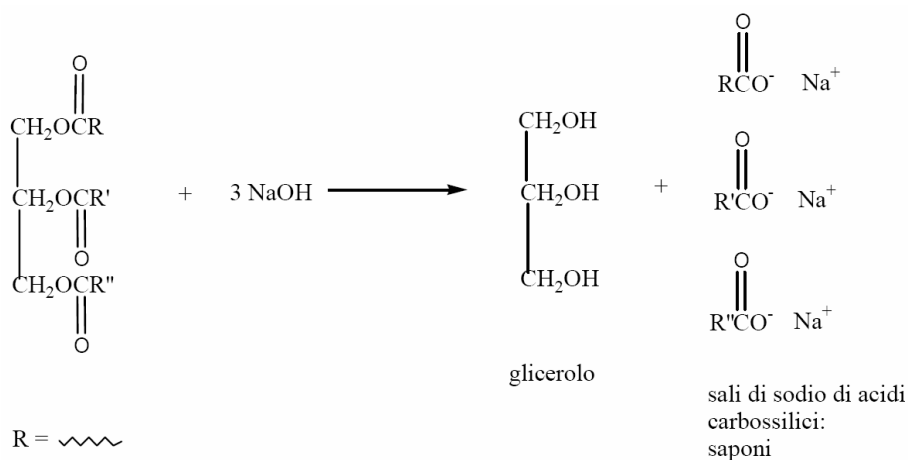


Figura 26 - Reazione collaterale di saponificazione ad opera di OH⁻

Queste reazioni collaterali comportano una notevole diminuzione della resa e quindi costi aggiuntivi nella realizzazione del Biodiesel.

Successivamente alla preparazione e separazione del Biodiesel, specialmente nel caso dell'olio di palma, il metilestere è andato incontro a reazioni di ossidazione con formazione di corpo di fondo. Questo solido è stato fotografato al microscopio ottico riscontrando delle particelle filamentose, come illustrato in Figura 27.

Questo altro inconveniente può essere ovviato aggiungendo degli opportuni antiossidanti come chiarito al paragrafo 2.1.2.11.

Il Biodiesel derivante da olio di palma è stato infine testato in un gruppo elettrogeno monocilindrico a diesel.

È stato utilizzato puro ed il motore riusciva a mantenere il minimo in modo discreto con minori emissioni di articolato (analisi visiva) ed un quasi

impercettibile odore di olio fritto, certamente più gradevole dell'odore di gasolio incombusto.

Nel momento dell'accelerazione il motore iniziava a soffrire fino allo spegnimento dovuto alla mancanza di carburante in camera di scoppio. La viscosità infatti era troppo elevata essendo stato effettuato il test in inverno e quindi con basse temperature. Si parla comunque di un valore a 40°C di 6,35mm²/s contro i 5,00mm²/s imposti dalla legge. Opportuna sarebbe stata una miscelazione del Biodiesel con gasolio che ne avrebbe migliorato le caratteristiche.

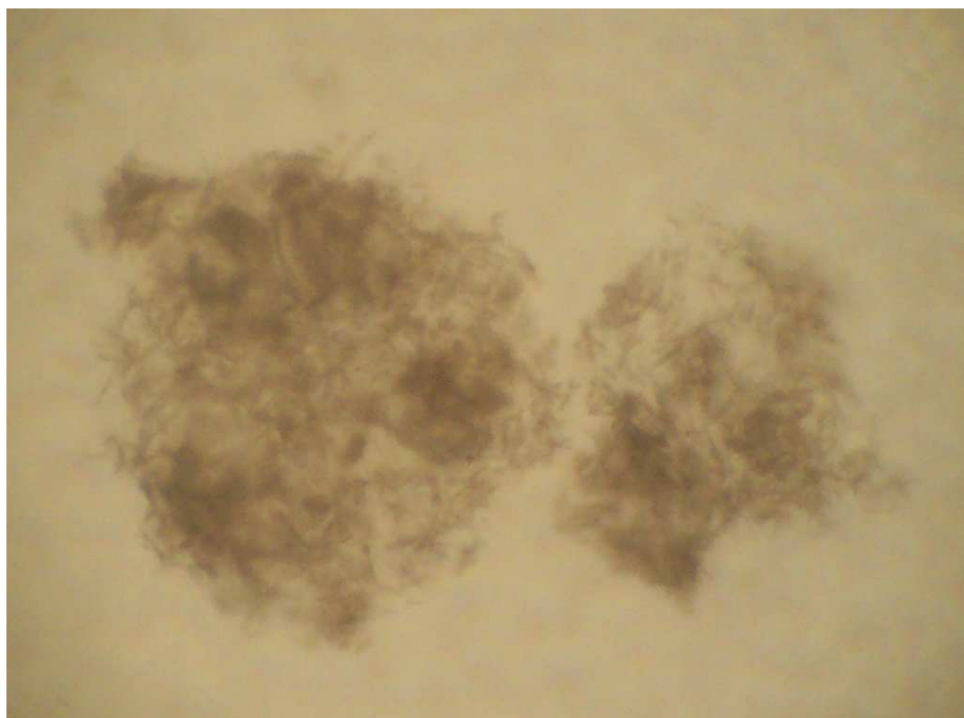


Figura 27 - Immagine ingrandita del corpo di fondo nel biodiesel

Dai dati della spettroscopia XRF si può notare come, attraverso la purificazione con acido acetico ad opportuno grado di pH, la quantità di potassio e cloro sia notevolmente diminuita ed assieme ad essi le sostanze polari, evidenziato specialmente nell'olio di palma.

Una carenza di zolfo, caratteristica considerata una delle più importanti per i motori diesel, comporta una notevole diminuzione degli ossidi di zolfo (SO₂ ed SO₃) che sono causa di inquinamento atmosferico e delle piogge acide. Questa carenza però, d'altra parte, può essere pericolosa perché è parte della autopulizia del motore specialmente a livello degli iniettori.

L'analisi all'IR caratterizza in modo qualitativo il prodotto di reazione evidenziando eventuali problemi inaspettati non rivelabili con le altre tecniche utilizzate. Anche se gli spettri sono molto simili per i metilesteri dell'olio di palma e dell'olio di colza, è evidente l'assenza in quantità elevata di altri composti indesiderati.

Di ottimo utilizzo sarebbe stata l'analisi al gascromatografo per analizzare i vari componenti presenti nella miscela ma, per motivi organizzativi e di tempo, non è stata possibile la pubblicazione.

Esistono al giorno d'oggi altre tecniche per la produzione di Biodiesel che utilizzano la sintesi biochimica.

Le lipasi (vedi Figura 28) sono enzimi in grado di catalizzare la produzione di Biodiesel a partire da trigliceridi. L'utilizzo di lipasi per la produzione del biodiesel permette anche di ottenere agevolmente il glicerolo e gli esteri ad elevato grado di purezza.

I vantaggi della biocatalisi rispetto alla catalisi chimica tradizionale sono dovuti alla possibilità di operare a pressione atmosferica e temperatura ambiente, o comunque non

troppo elevate, garantendo un basso consumo energetico, nonché alla loro elevata selettività

e specificità, ma questo argomento è ancora in elaborazione e in discussione nelle varie Università e non riesce ad entrare in questa relazione.

Concludendo, si può notare la facilità di produzione del Biodiesel, una risorsa rinnovabile e con basso inquinamento atmosferico. Certamente si tratta di una delle risorse del più prossimo futuro se non già del presente perché non necessita di stravolgimenti sociali per quanto riguarda i mezzi di trasporto esistenti al giorno d'oggi, in previsione dell'ormai prossimo esaurimento delle risorse di petrolio.



Figura 28 - Enzima lipasi

7. Ringraziamenti

Molte persone mi hanno aiutato nella produzione di questa relazione, chi con la sua disponibilità nel mettere a disposizione le strumentazioni necessarie, chi ha collaborato attivamente nella produzione del Biodiesel e chi nel ricavare informazioni necessarie per la realizzazione di questa relazione.

Si ringraziano:

*La ditta **CHELAB** s.r.l. settore Ambientale di Resana (TV) che ha messo a disposizione i suoi laboratori;*

Il dott. Raffaele Carraretto e il dott. Lino Da Col per la loro indispensabile disponibilità nel dispensare informazioni per la realizzazione del Biodiesel;

Il dott. Alessio Mattiazzo che ha realizzato alcune analisi strumentali;

I ragazzi del laboratorio di "Preparativa terreni" per avermi dato aiuto diretto nella realizzazione dell'esperimento;

I ragazzi del laboratorio di "Analisi chimiche standard" per la loro disponibilità nell'effettuare le varie analisi;

Mia sorella Michela per aver contribuito alla mia entrata in azienda, per le analisi in fluorescenza e per l'aiuto dato nella realizzazione della relazione;

Mio padre per aver avuto il coraggio di provare il Biodiesel nel suo gruppo elettrogeno;

Il prof. Pietro Egidio Dinon per le informazioni per quanto riguarda la produzione di metanolo a livello industriale;

Il prof. Mauro Tonellato che ha fornito alcuni meccanismi e schemi di reazione anche dal sito www.pianetachimica.it;

La prof.ssa Donatella Furlani che mi ha spinto nella realizzazione di questo esperimento;

La prof.ssa Nicoletta Bertocco che mi ha aiutato nella compilazione dei documenti per entrare in azienda;

L'agriturismo "Ai Peschi" a Fratte di Santa Giustina in Colle per aver fornito l'olio di palma necessario alle reazioni;

La famiglia di Giuliana Dato che ha dato la possibilità di questa borsa di studio e tutti quanti possono aver dato un aiuto...

8. Fonti

Le varie informazioni sono state raccolte da vari siti internet ed alcuni libri:

www.cti2000.it

www.journeytoforever.org

www.ct.infn.it

www.pianetachimica.it

"I Grassi" dispensa dell'I.T.I.S. G. Natta di Padova

"Elementi di analisi chimica strumentale" Crozzi – Protti – Ruaro

US DOE-NREL 1998

Thompson 1996

Normativa UNI EN 14214

"Le Garzantine – Chimica" Garzanti

Finito di stampare il 25 aprile 2007