



Alina Tito, Carlo Mazzocchia
Dipartimento di Chimica, Materiali
e Ingegneria Chimica
Politecnico di Milano
carlo.mazzocchia@polimi.it

VERSO UN BIODIESEL DI SECONDA GENERAZIONE?

Il biodiesel è un carburante derivante da grassi vegetali o animali ed è costituito da esteri di acidi grassi (C_{14} - C_{22}) e alcoli a catena corta (CH_3OH or C_2H_5OH). La validità economica del processo è incentrata sulla valorizzazione dei co-prodotti (glicerina) e dei pannelli residui dell'estrazione. In prospettiva si dovrebbero usare oli non edibili.

La produzione di esteri metilici di acidi grassi (FAMEs, Fatty Acid Methyl Esters) o, più comunemente, biodiesel ha acquistato importanza a seguito della crescente richiesta di fonti energetiche rinnovabili e pulite. I biolipidi, che vengono impiegati per produrre biodiesel sono:

- oli vegetali edibili (olio di colza, soia, palma, girasole, mais);
- oli vegetali di scarto (oli di frittura);
- grassi animali;
- oli vegetali non edibili (olio di *Jatropha curcas*, *Pongamia pinnata*, ricino).

Proprio a seguito dell'incremento in tutto il 2008 del prezzo delle materie prime destinate al settore alimentare, si è reso necessario considerare e studiare colture energetiche *no-food*, a basso costo energetico di coltivazione e raccolta, destinate a terreni poveri non dedicati all'agricoltura. La produzione di FAMEs può essere realizzata mediante processi catalitici omogenei, eterogenei o processi non catalitici. I primi sono diffusamente impiegati in ambito industriale; tuttavia pre-

sentano degli svantaggi, che vengono superati dai processi di transesterificazione eterogenea (separazione e purificazione del prodotto) [1-4]. Nel caso omogeneo, i reagenti, il catalizzatore e i FAMEs sono in fase liquida, pertanto l'operazione di separazione *liquido-liquido* è complessa. Il recupero, senza perdite, del catalizzatore omogeneo è difficile. Nel caso eterogeneo, in cui si impiega un catalizzatore solido, invece, il recupero dello stesso è più facile. Inoltre non ha luogo la formazione di saponi: si evita, da un lato, il lavaggio con acqua e dall'altro la formazione di emulsioni. In conclusione, le operazioni di separazione e purificazioni risultano più semplici ed in particolare il recupero della glicerina è decisamente vantaggioso.

Esteri metilici

L'uso di esteri metilici di oli vegetali fu proposto nel 1983 da Guibe *et al.* [5] e uno dei primi stabilimenti, con una capacità produttiva di 20.000 t/a, fu avviato in Francia, vicino Compiègne, sulla base di un progetto dell'IFP del 1992. Essi vengono prodotti da oli vegetali attra-

Articolo presentato al seminario "Verso la bioraffineria, carburanti e materie prime da fonti rinnovabili", dedicato al prof. Ferruccio Trifirò in onore del suo 70° compleanno e del suo grande contributo nello sviluppo della catalisi eterogenea e della chimica industriale - Milano, 19 novembre 2008.

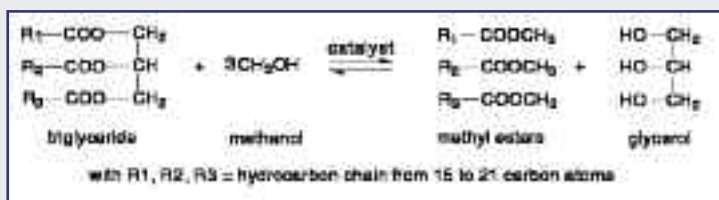


Fig. 1 - Schema della reazione di transesterificazione di un olio vegetale

verso una reazione di transesterificazione. La transesterificazione di trigliceridi a FAMES in presenza di metanolo è una reazione catalitica reversibile (Fig. 1). È richiesto un eccesso di metanolo per ottenere alte conversioni. L'olio alimentare, come detto, può essere di varia natura. Un tipico bilancio di massa dello stadio di transesterificazione nel caso dell'olio di colza è riportato in Fig. 2. I residui della triturazione sono destinati all'alimentazione animale o a trattamenti termochimici per produrre energia. La possibilità di mettere a punto un processo per il recupero di proteine dai pannelli di estrazione renderebbe più competitiva la produzione di biodiesel.

Processo omogeneo

I processi industriali tradizionali impiegano catalizzatori omogenei alcalini (idrossido di sodio o sodio metilato), che vengono premiscelati con l'alcol o iniettati direttamente nel reattore di transesterificazione, in eccesso per compensare l'acidità libera nella miscela di reazione e garantire una buona conversione (a seconda del tipo di olio, il valore ottimale di concentrazione del catalizzatore è compreso tra 0,5 e 1,0%). Tuttavia alte concentrazioni di catalizzatore portano a un'alta solubilità dell'estere metilico nella fase glicerina, con un conseguente aumento dei tempi di sedimentazione ed una purificazione difficile [6].

Le condizioni operative della reazione di transesterificazione sono tali da permettere la continua sedimentazione della glicerina dalla miscela di reazione, allontanando il sistema reattivo dall'equilibrio. La presenza dell'acqua, tuttavia, inibisce la transesterificazione. Occorre, pertanto, rimuoverla dal sistema, evitando il suo accumulo e la perdita di attività da parte del catalizzatore. L'estere prodotto viene lavato (spesso esiste un terzo reattore in cui si usa acqua acidificata) per rimuovere le tracce di catalizzatore (la norma EN14214 prevede un contenuto finale di Na e K nell'estere inferiore ai 5 ppm). L'effluente sedimentato e

neutralizzato viene inviato alla sezione di purificazione delle glicerine. Il metanolo e l'acqua residui FAMES sono evaporati ed il metanolo riciclato all'alimentazione.

La maggior parte del catalizzatore è recuperata a valle della transesterificazione come glicerato sodico, metilato sodico e saponi di sodio nelle fase glicerina, attraverso una neutralizzazione acida (HCl_{acq} o H_2SO_4 o H_3PO_4): i saponi sodici vengono così convertiti in acidi grassi liberi e possono essere rimossi dalla glicerina per semplice sedimentazione. In questo caso, la glicerina è ottenuta come soluzione acquosa contenente NaCl e la sua purezza è tipicamente dell'ordine dell'80%. Quando si impiega NaOH come catalizzatore, hanno luogo reazioni *parassite* (osservate anche in presenza di metilato sodico e di tracce d'acqua nel sistema), che portano alla formazione di saponi sodici, solubili nella glicerina e recuperati sotto forma di acidi grassi dopo l'acidificazione e la sedimentazione. La produzione di FAMES varia tra il 98,5 e il 99,5% in peso, a seconda della qualità dell'olio alimentare e del catalizzatore usato.

Il processo industriale dell'IFP opera *in batch* o *in continuo*. Nel processo ESTERFIP *in batch* (Fig. 3) il reattore di transesterificazione è un CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor) e i trattamenti finali del prodotto (FAMES e glicerina) avvengono *in continuo*.

Esempi *in continuo* sono i processi Ballestra, Connemann CD, Lurgi PSI e Merloni (che analizzeremo più dettagliatamente in seguito). Essi richiedono 2 o 3 reattori in serie, e, a valle di ogni stadio reattivo, la glicerina è separata per gravità o centrifugazione [7]. Il punto critico di tali processi è il lavaggio finale dell'estere per rimuovere glicerina, acqua, metanolo e catalizzatore. I sali basici provenienti dai trattamenti della glicerina e dai lavaggi sono neutralizzati mediante l'uso di un acido forte.

I vantaggi del processo in continuo sono:

- catalizzatore molto attivo;
- buona efficienza termica e basso consumo energetico;
- ampia capacità produttiva (10.000-250.000 t/a).

Gli svantaggi sono legati all'impiego di acidi e basi forti e all'ottenimento di glicerina impura, che richiede, per la commercializzazione, una raffinazione costosa, in termini di investimenti e di costi operativi.

Nel caso del processo realizzato dalla Merloni Impianti, è previsto un primo stadio di estrazione dell'acidità dall'olio, a monte delle operazioni per la produzione dei FAMES con catalisi omogenea. Si tratta di una tec-

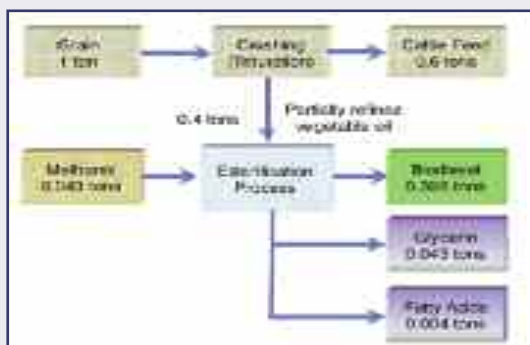


Fig. 2 - Bilancio di massa semplificato dell'operazione di transesterificazione (olio di colza)

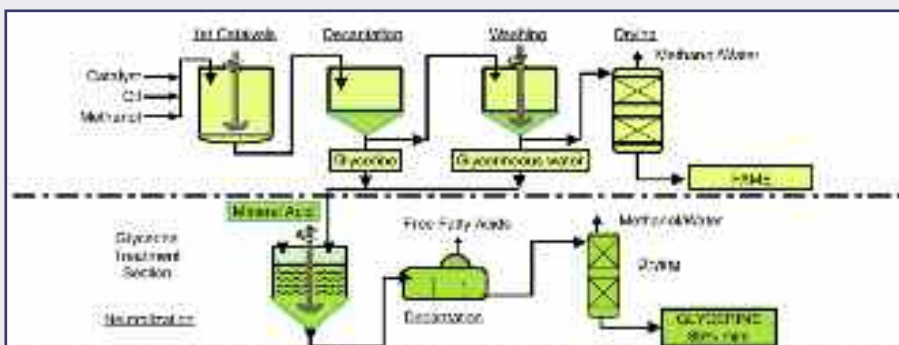


Fig. 3 - Processo ESTERFIP (IFP)

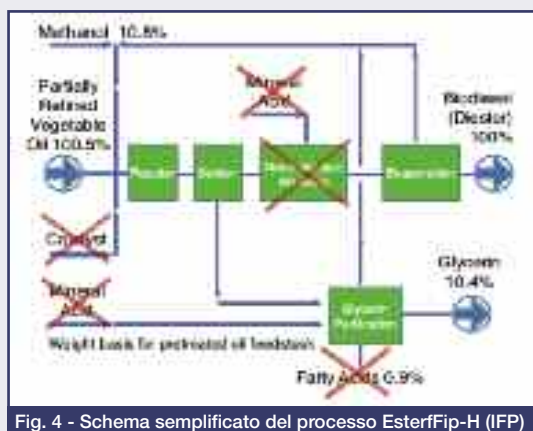


Fig. 4 - Schema semplificato del processo EsterFip-H (IFP)

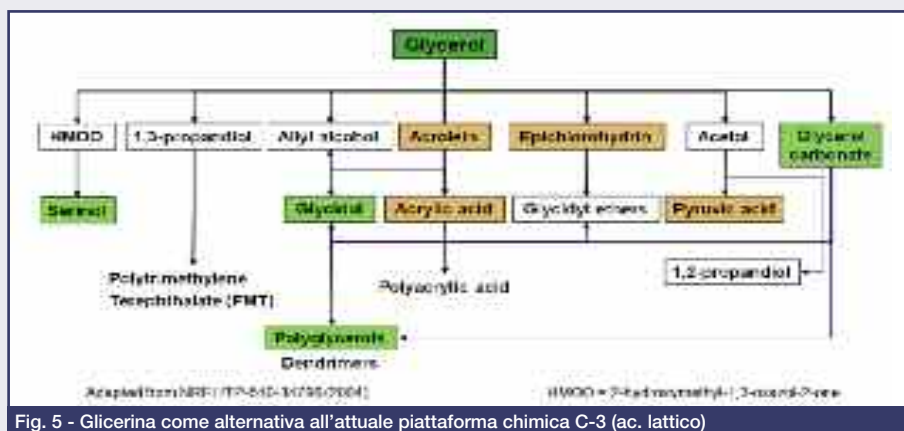


Fig. 5 - Glicerina come alternativa all'attuale piattaforma chimica C-3 (ac. lattico)

nologia *multi-feedstock* (è possibile alimentare miscele di oli vegetali, oleine e scarti di frittura), che accetta oli con alta acidità libera (>70% di FFA). La glicerina prodotta ha un ordine minimo di purezza dell'85% e viene sottoposta ad un processo di purificazione che prevede uno stadio di filtrazione, uno di evaporazione e di distillazione ed uno sbiancamento finale.

Processo eterogeneo

Con il processo eterogeneo si ovvia alla difficile purificazione della glicerina. Esso è stato sviluppato dall'IFP, realizzato nel 2006 a Sète e commercializzato con il nome di *EsterFip-H™*. Il catalizzatore è costituito da una miscela di ossidi [8]. L'uso di un catalizzatore solido evita che si lavori con un suo eccesso, che ci sia lo stadio di neutralizzazione e di lavaggio con acqua (Fig. 4). Gli acidi grassi residui vengono esterificati a FAMES. La conversione necessaria per produrre i FAMES secondo le specifiche del processo, è raggiunta mediante due stadi reattivi successivi e lo stadio di separazione della glicerina, per spostare l'equilibrio della reazione di transesterificazione. La sezione catalitica comprende 2 reattori a letto fisso: il primo viene alimentato con olio vegetale e metanolo, secondo un rapporto dato (l'eccesso di metanolo viene rimosso da ogni reattore mediante una parziale evaporazione). Esteri e glicerina sono separati in un sedimentatore. Essendo la transesterificazione una reazione d'equilibrio, lo stadio di rimozione della glicerina permette di avere una più alta conversione, prossima ai limiti termodinamici. La glicerina prodotta in ogni sezione reattiva viene riunificata ed il metanolo rimosso per evaporazione. Lo stadio di purificazione dei FAMES provenienti dal secondo reattore e dal secondo decantatore consiste in una vaporizzazione del metanolo sotto vuoto, seguita da una purificazione finale all'interno di un'unità di assorbimento (con resine a scambio ionico) per la rimozione della glicerina solubilizzata. La purezza della glicerina prodotta è pari al 98%. Il suo contenuto medio di acqua residua è dello 0,5%, rispetto al 13,5% della glicerina standard. Il reattore è un *Plug Flow Reactor a letto fisso*, che consente di avere conversioni più alte rispetto ad un reattore *CSTR*. Le condizioni operative sono scelte in modo da avere una singola fase tra reagenti e prodotti ed evitare la separazione di fase della glicerina, che limita il completamento della reazione intervenendo sulla diffusione esterna.

I vantaggi del processo eterogeneo sono:

- alta produzione di FAMES (non c'è perdita di prodotto per la formazione di saponi);
- la glicerina prodotta è priva di sali ed è ad alta purezza (>98%) (può essere direttamente impiegata in alcune applicazioni chimiche);
- vengono consumati solo l'olio ed il metanolo alimentari;
- non ci sono *waste streams*.

Tuttavia, la reazione avviene a temperatura e pressione più alte rispetto al processo omogeneo, a causa dell'attività meno spiccata del catalizzatore solido.

Glicerina

La glicerina è il co-prodotto dei FAMES. Il suo mercato spazia dal composto grezzo (85% di purezza) a quello di grado farmaceutico. In previsione dell'incremento della produzione di FAMES, occorre trovare nuovi mercati e applicazioni, che seguano la sua versatilità [9] (Fig. 5).

Jatropha curcas

L'olio di semi di *Jatropha* è stato usato in sostituzione dei classici carburanti durante la II guerra mondiale [10-12]. La *Jatropha Curcas* (Fig. 6) è una della 170 varietà di *Jatropha* della famiglia delle *Euforbiacee*. Originaria dei Caraibi è stata diffusa in Africa e in Asia da marinai e commercianti portoghesi. La *Jatropha Curcas* ha una vita media di 40-50 anni ed è in grado di fertilizzare il terreno con endo ed esocar-



Fig. 6 - Pianta di *Jatropha Curcas*

po dei suoi frutti e con il *seed cake* derivante dalla spremitura dei frutti combattendo la desertificazione. Tradizionalmente il suo olio veniva usato come carburante per il riscaldamento e l'illuminazione nelle comunità in via di sviluppo. Ma il valore della *Jatropha Curcas*, oggi, è attestato soprattutto come materia prima prodotta su larga scala per la produzione di biocarburanti. La *Jatropha Curcas* è, infatti, attualmente oggetto di ricerca e di sviluppo per il suo enorme potenziale d'uso nella produzione di biodiesel per i trasporti. Uno dei principali vantaggi della *Jatropha* risiede nella possibilità di essere coltivata in condizioni di scarsa piovosità e siccità e soprattutto dove è pressoché impossibile fare crescere altre colture. I semi della *Jatropha Curcas* contengono olio fino al 40% del loro peso. Un ettaro può accogliere fino a 2.500 piante e produce ca. 1.900 litri di olio, e dopo due anni un ettaro può produrre 8.000 kg di semi. La *Jatropha Curcas* non è una fonte di cibo per animali o esseri umani e nella corsa per la produzione di biocarburanti come sostituzione ai combustibili fossili potrebbe rivelarsi una soluzione ideale. Essa è, infatti, velenosa e quindi libera da alcun impiego come materia prima alimentare. Come gli eventi recenti hanno fatto intuire ancora, la produzione del biocarburante coinvolge il settore alimentare (biocarburanti di 1^a generazione) con grano, mais, canola e olio di palma. L'olio estratto dalla *Jatropha* è una materia prima per il biodiesel che ha un grande potenziale in quanto essa può essere coltivata non nelle aree delle foreste pluviali (come la canna da zucchero), ma anche in prossimità del deserto. La *Jatropha* ha bisogno di pochissima acqua e le sue radici proteggono il terreno. Il costo del biodiesel estratto dalla *Jatropha Curcas* varia a seconda del paese ma mediamente risulta di circa 0,40 \$ per litro e l'olio di palma sembra il suo unico concorrente. Tuttavia si tratta di una pianta che non è in grado di fissare l'azoto, pertanto richiede l'utilizzo di fertilizzanti per mantenere la sua produttività. La fruttificazione avviene una sola volta se la stagione delle piogge è una nell'arco dell'anno. Se la pianta viene sottoposta ad irrigazione artificiale costante, la fruttificazione ha luogo tre volte nell'anno. La migliore soluzione risulta pertanto di piantare la *Jatropha* assieme ad alberi in grado di fissare l'azoto.

Conclusioni

Si prevede che il mercato del biodiesel cresca rapidamente per raggiungere il target fissato dalla Direttiva Europea del 2003 (EC 2003/30) del 5,75% di volume di biodiesel da impiegare nel settore dei trasporti entro il 2010, e del 10% nel 2020 (Fig. 7). È necessario, pertanto, sviluppare la completa filiera "coltivazione energetica (in termini agronomici e ambientali)-processo (in termini di parametri operativi, scelte catalitiche e reattoristiche e costi di gestione)-trattamento dei co-prodotti (valorizzazione chimica ed energetica della glicerina e recupero di proteine)". Quanto all'orientamento verso l'utilizzo nel processo di un olio che non sia edibile, nel caso promettente della *Jatropha*, occorrerà andare a considerare l'insaturazione del composto prodotto e a mettere a punto opportune miscele con opportuni oli (ad esempio olio di palma). L'olio di *Jatropha*, infatti, contiene il 75% di acidi grassi insaturi, che condizionano il *pour* e il *cloud point*. D'altro canto, perché il processo sia energeticamente valido, occorrerà valorizzare al massimo anche il pannello d'estrazione dell'olio, particolarmente ricco di proteine.

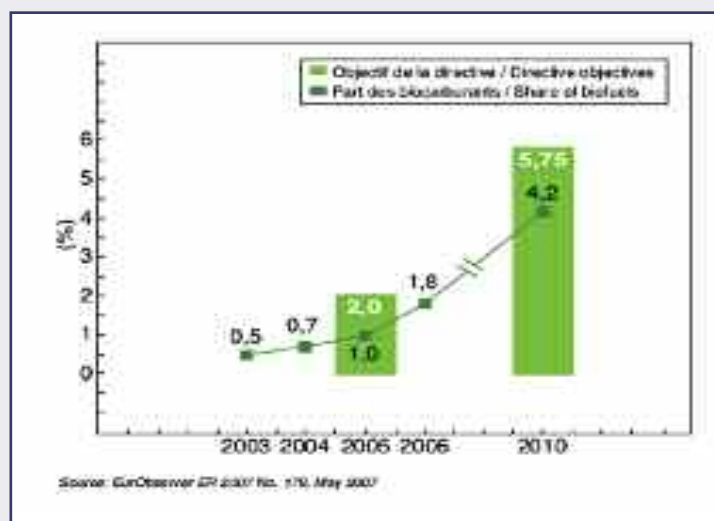


Fig. 7 - Confronto tra il trend corrente e la direttiva futura

Bibliografia

- [1] F. Ma, M.A. Hanna, *Bioresour. Technol.*, 1999, **70**, 1.
- [2] H. Fukuda *et al.*, *J. of Bioscience and Bioeng.*, 2000, **92**(5), 405.
- [3] J. Van Gerpen, *Fuel Processing Technology*, 2005, **86**, 1097.
- [4] A. Demirbas, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2007, **33**, 1-18.
- [5] R. Stern *et al.*, *Revue Institut Francais du Pétrole*, 1983, **38**, 121.
- [6] M. Bloch *et al.*, *Rev. IFP*, 2008, **63**(4), 405.
- [7] R.G. Bray, *Biodiesel Production*, SRI Consulting, 2004.
- [8] R. Stern *et al.*, *US Patent* 1999, 5,908,946.
- [9] M. Pagliario, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2007, **46**, 4434.
- [10] *Biofuel Barometer*, EurObserver ER 2007, No. 179.
- [11] N. Foidl *et al.*, *Bioresour. Technol.*, 1996, **58**, 77.
- [12] G.M. Gubitza *et al.*, *Bioreser. Technol.*, 1999, **67**, 73.

ABSTRACT

Toward a Second Generation Biodiesel?

Biodiesel is a renewable fuel made from vegetable or animal fats and it usually comprises of esters of alkyl fatty acids (C₁₄-C₂₂) and short-chain alcohols (CH₃OH or C₂H₅OH). The economical validity of the biodiesel production process is focused on the valorisation of the co-product (glycerol) and of the residual cakes of the extraction. In prospect non edible oils should be used.