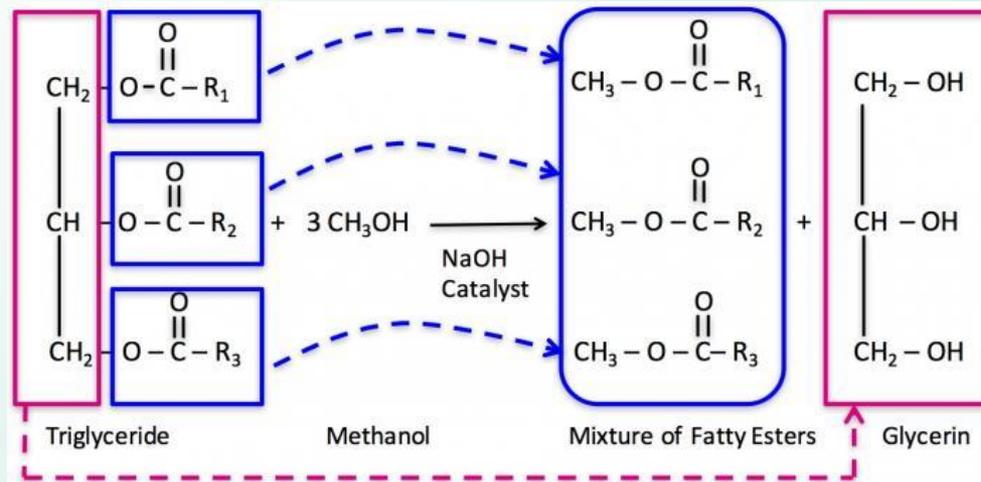


BIODIESEL PROPRIETA'

Si parla di biodiesel quando si utilizzano i mono-alchil esteri di oli vegetali o di grassi animali come alternativa al petrodiesel



È un liquido prodotto per transesterificazione degli oli e dei grassi in presenza di un catalizzatore e di un alcol, di solito metanolo.

La ridotta viscosità di questi esteri se confrontata con il petrodiesel è il fattore critico nella produzione di biodiesel, che d'altra parte è tecnicamente competitivo con il parente petrolifero.

Un pò di storia...

- 1853 → Duffy e Patrick condussero la transesterificazione
- 1900 → All'esposizione Mondiale di Parigi uno dei 5 motori diesel in mostra andava ad olio di arachide. L'inventore era Rudolf Diesel.
- Diesel prima della sua morte misteriosa nel 1913 affermò: *“l'uso degli oli vegetali come carburanti per motori può sembrare oggi insignificante, ma tali oli possono diventare, nel corso del tempo, tanto importanti quanto i prodotti derivati dal petrolio e dal carbone del tempo presente”*
- 1937 → Il primo brevetto degli oli esterificati utilizzati come biodiesel in Belgio da Chavanne. Il carburante era l'estere etilico dell'olio di palma.
- 1938 → Walton riconobbe che il glicerolo non aveva nessun valore come carburante e che andava eliminato

Le materie prime maggiormente utilizzate:

- la colza
- il girasole → Prima generazione
- la soja

- Brassica Carniata
- l'olio di Babassu → Seconda generazione
- scarti di friggitoria



La produzione di biodiesel può dipendere dalle coltivazioni di piante di natura oleaginosa che possono crescere con una quantità relativamente ridotta di acqua, quindi piante che possono essere coltivate in terreni semidesertici.

Inoltre il biodiesel può essere prodotto a partire da materiali residui riciclati, ciò comporta che non devono essere trattati rifiuti.

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.

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.

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 solfuri	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

Proprietà più significative del biodiesel come combustibile e come estere secondo la EN 14214:2001.

Proprietà	Unità di misura	Limite		Metodo Test		
		Minimo	Massimo			
Contenuto di esteri	Contenuto di esteri			% (m/m)	96.5	-
Densità a 15 °C	kg/m ³	800	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185		
Viscosità a 40 °C	Viscosità a 40 °C			mm ² /s	3.5	5
Flash point	°C	Oltre 101	-	ISO/CD 3679		
Contenuto di solfuri	mg/kg	-	10			
Residuo carbonioso (su 10% distillato rettificato)	% (m/m)	-	0.3	EN ISO 10370		
Numero di cetani	Numero di cetani				51.0	
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-estere 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		

Proprietà più significative del biodiesel come combustibile e come estere secondo la EN 14214:2001.

Vantaggi nell'utilizzare biodiesel

- la biodegradabilità →
 1. Non contiene zolfo
 2. Contenuto di ossigeno del 10-11%
- la sicura maneggevolezza (un più alto flash-point)
- l'intrinseca proprietà lubrificante
- la riduzione delle emissioni → Le emissioni sono meno inquinanti in quanto vengono assorbite maggiormente dalla vegetazione
- la rinnovabilità
- l'origine domestica
- la compatibilità con le infrastrutture esistenti

Problemi tecnici

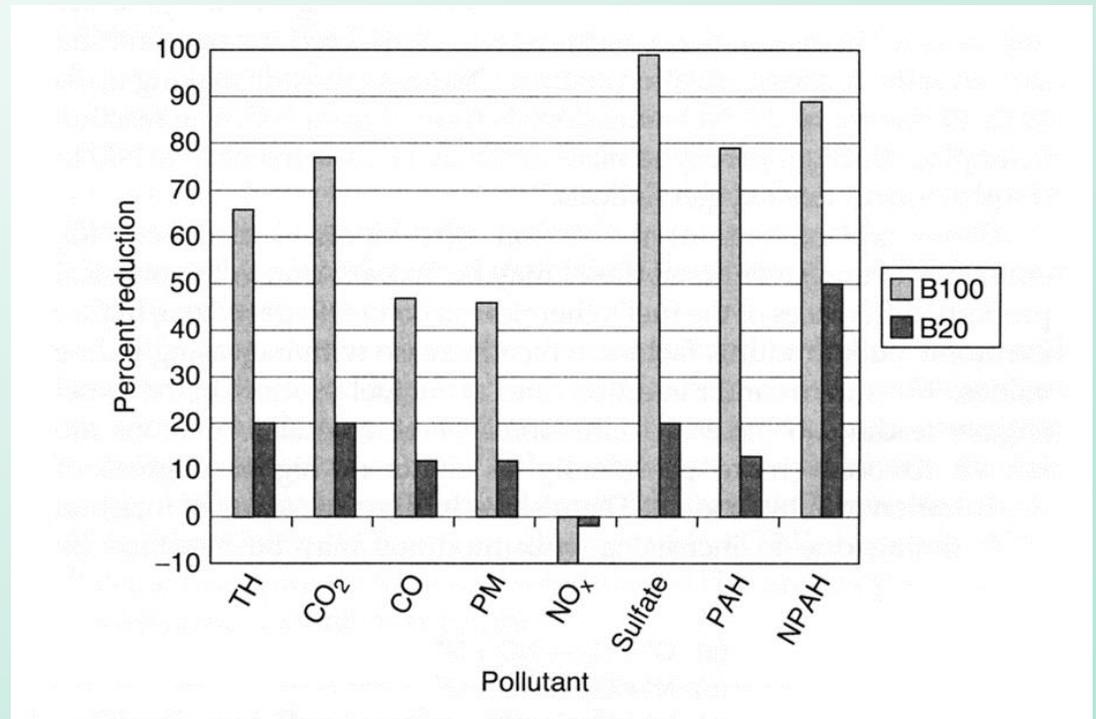
I problemi tecnici sono dati:

- dalla stabilità ossidativa
- dalle proprietà alle basse temperature
- dall'aumento degli NOx nelle emissioni

Considerazioni ambientali

Le emissioni derivanti dall'uso di biodiesel sono molto ridotte se confrontate con il convenzionale diesel da petrolio:

- fino al 100% di SO_2 ,
- 48% di CO ,
- 47% di particolato,
- 67% di idrocarburi non combustibili
- per un totale del 90% di riduzione di mutagenicità.



Riduzioni di inquinanti per biodiesel B100 e B20 rispetto a due diesel petroliferi

**il biodiesel genera un piccolo aumento degli NOx,
che sono anche i precursori dell'ozono,
il primo componente dello smog urbano.**

Molte ricerche sono state fatte per capire questo fenomeno. Durante la combustione i radicali reagiscono con l'ossigeno atmosferico e formano NOx e le cause dell'aumento possono essere varie ma sicuramente una è la più alta temperatura nella camera di combustione dovuta alla presenza di doppi legami e le più alte pressioni dovuti ai diversi tempi di iniezione.

**Vari antiossidanti sono stati utilizzati allo scopo di diminuire gli NOx,
ma la piccola diminuzione delle emissioni
provoca anche una diminuzione di resa del motore
perché questi inibiscono anche la combustione**

NUMERO DI CETANO

Il numero di cetano (CN) è un indicatore della qualità di iniezione di un carburante diesel.

E' concettualmente simile al numero di ottano (ON) usato per la benzina

Generalmente un composto che ha un alto ON tende ad avere un basso CN e viceversa.

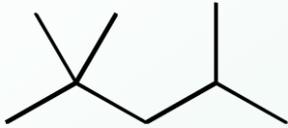
Il CN di un carburante è correlato al tempo di ritardo di iniezione (ID, ignition delay), il tempo che passa tra l'iniezione del carburante nel cilindro e l'inizio di accensione.

Un più basso ID corrisponde ad un più alto CN e viceversa.



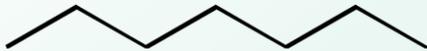
Al n-esadecano ($C_{16}H_{34}$, cetano come nome comune) spetta la più alta qualità standard nella scala e ad esso viene assegnato il numero 100.

Numero di ottano



isottano

ON 100



n-eptano

ON 0

**Alta ramificazione della molecola da migliore resistenza
alla compressione prima dell'accensione
Molecole lineari come il n-eptano vanno in autocombustione
prima di raggiungere il massimo di compressione e fanno “battere in testa”
il motore a benzina**

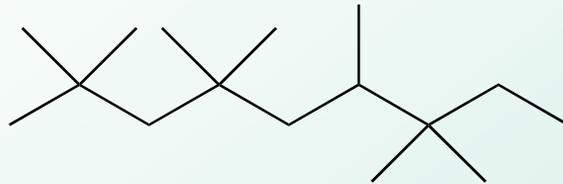


ON -30



CN = 100

cetano (n-esadecano)



CN = 15

2,2,4,4,6,8,8-eptametilnonano (HMN)

Un composto altamente ramificato, che ha una scadente qualità di iniezione, è lo standard a bassa qualità e gli viene assegnato un CN di 15

I due composti di riferimento nella scala mostrano che il CN scende con il diminuire della lunghezza della catena e l'aumento della ramificazione.

Stabilità ossidativa

Le proprietà di un carburante si degradano durante i lunghi stoccaggi per i seguenti motivi:

Ossidazione o autoossidazione a contatto con l'aria

Decomposizione ossidativa per eccesso di calore

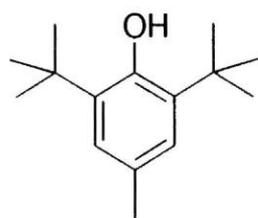
Idrolisi a contatto con l'acqua o l'umidità dei contenitori

Contaminazione microbica

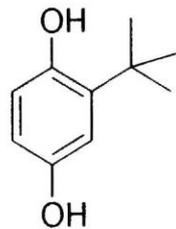
Per il biodiesel il problema principale è l'ossidazione durante lo stoccaggio

dovuta alla presenza di acidi grassi insaturi o polinsaturi e questo problema è molto maggiore che nel petrodiesel.

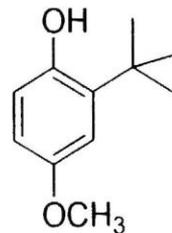
Una strategia molto utilizzata per combattere il problema dell'autoossidazione del biodiesel, oltre a minimizzare i tempi di stoccaggio, è l'utilizzo di antiossidanti che possono avere origine naturale o sintetica. L'industria preferisce l'uso di quelli sintetici



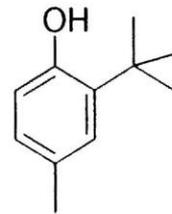
BHT



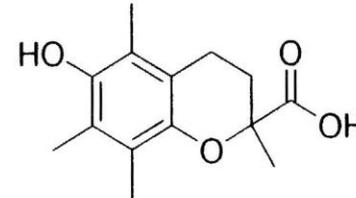
TBHQ



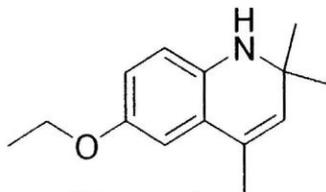
BHA



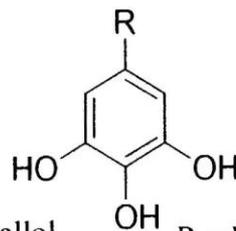
TBHT



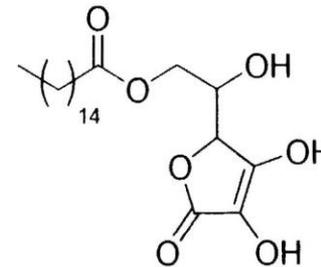
Trolox



Ethoxyquin



Pyrogallol R = H
 Propyl Gallate R = COOPr
 Octyl Gallate R = COOOct
 Dodecyl Gallate R = COODo



Ascorbyl Palmitate

Selected Synthetic Antioxidants. BHT = Butylated hydroxytoluene; TBHQ = *tert*-butylhydroxyquinone; BHA = butylated hydroxyanisole; TBHT = *tert*-butyl hydroxytoluene; Trolox = 6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid.

Viscosità

La viscosità è la ragione principale per cui gli oli e i grassi sono transesterificati a biodiesel.

La viscosità di un olio vegetale è 10 volte maggiore rispetto a quella del petrodiesel,

mentre quella del biodiesel è soltanto un po' più grande.

La viscosità del biodiesel dipende ovviamente dalla lunghezza della catena degli acidi grassi e dal loro grado di insaturazione.

Aumenta con la lunghezza, diminuisce con il grado di insaturazione cis, aumenta con la lunghezza della catena alcolica.

Proprietà Lubrificanti

petrodiesel

Il motore diesel fa assegnamento sui componenti del petrodiesel in grado di lubrificare la pompa del carburante e gli iniettori.

Il petrodiesel privo di composti solforati, come imposto dalle nuove regole, ha diminuito grandemente le proprietà lubrificanti in quanto l'eliminazione dello zolfo comporta anche l'eliminazione di composti ossigenati ed azotati che sono i responsabili delle caratteristiche lubrificanti

biodiesel

Possiede intrinsecamente buone proprietà lubrificanti

Proprietà a freddo

Punto di appannamento (CP) = temperatura a cui i cristalli diventano visibili ($d \geq 0.5 \mu\text{m}$)

Riduzione delle prestazioni del Biodiesel con il clima freddo.



Presenza di alte concentrazioni di acidi grassi saturi a lunga catena.

Sono più interessanti i biodiesel prodotti da semi di lino, olive, semi di colza e zafferano (concentrazioni acidi grassi saturi più basse).

Migliorare le prestazioni a freddo:

Miscelamento con petrodiesel

Transesterificazione con alcoli a media catena o catena ramificata al posto di metanolo ed etanolo.

Cristallizzazione frazionata

Trattamento con additivi.

Utilizzi

- I. Motori a combustione interna
- II. Riscaldamento
- III. Carburante per aviazione
- IV. Motori di mezzi nautici
- V. Combustibile per generatori e turbine per la generazione di elettricità
- VI. Solvente industriale ecocompatibile
- VII. Materie prime o intermedi nella sintesi di alcoli grassi e lubrificanti
- VIII. Erbicida (in combinazione con tensioattivi)

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

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.

- Aumento lubrificazione
- Riduzione Nox
- Aumento CN
- Aumento punto d'infiammabilità
- Minor stabilità ossidativa
- Peggior operatività a bassa temperatura
- Maggior viscosità
- Minor contenuto energetico

CONCLUSIONI

Il biodiesel è sicuramente un carburante alternativo e rinnovabile e può essere usato nei motori diesel di camion, auto e trattori e in altre applicazioni.

E' innocuo per l'ambiente, sicuro da maneggiare, ha molte caratteristiche che lo rendono comparabile al petroldiesel quali il contenuto energetico, la gravità specifica, la viscosità e il CN.

La combustione del biodiesel riduce le emissioni di TH, CO, PM, smog, ossidi di zolfo e PAH e non richiede modifiche degli attuali motori diesel che possono bruciare biodiesel o miscele con petroldiesel.

Nonostante tutti questi vantaggi, ci sono un certo numero di problemi che devono essere risolti per rendere questo carburante utilizzabile e competitivo.

Questi problemi sono le proprietà a freddo, l'auto-ossidazione per lunghi tempi di stoccaggio e la riduzione dell'emissione degli NOx.

