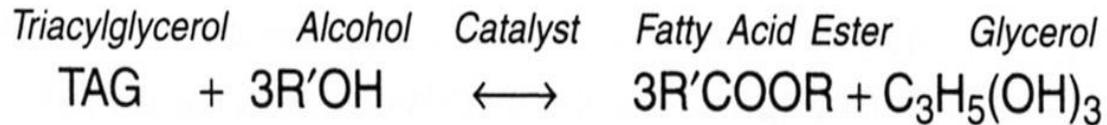


Chimica della  
produzione di  
Biodiesel: aspetti  
generali

# Chimica della produzione di Biodiesel

La chimica base per la produzione di biodiesel è relativamente semplice e avviene in primo luogo attraverso uno stadio di transesterificazione.



---

Transesterification of triacylglycerol to fatty acid esters.

Le reazioni associate alla produzione di biodiesel includono la transesterificazione e l'esterificazione.

Reazioni in competizione sono l'idrolisi e la saponificazione.

# Transesterificazione

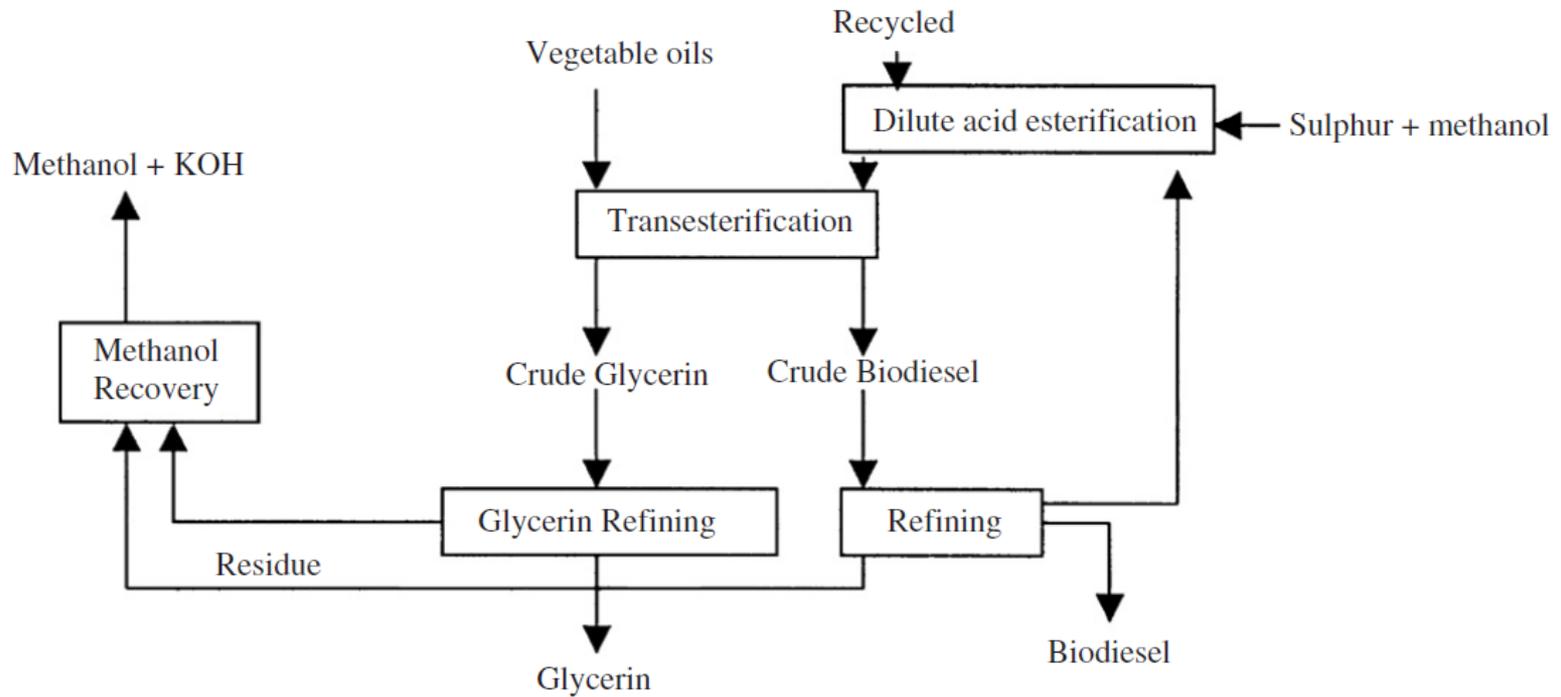


Fig. 1. Basic scheme for Biodiesel production.

# Transesterificazione

La reazione generale di transesterificazione è la conversione acido o base, catalizzata degli oli (triacilgliceroli neutri, TAG), con alcol per formare esteri alchilici degli acidi grassi.

I più comuni **alcoli** usati sono:

- ❖ metanolo
- ❖ etanolo.

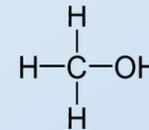
Ci vogliono 3 moli di alcol per esterificare una mole di TAG ma normalmente si usa un eccesso di alcol:

- da 6 : 1 a 20 : 1 per le reazioni base catalizzate
- fino a 50 : 1 per le reazioni acido catalizzate

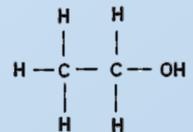
I **catalizzatori** sono KOH, NaOH o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**Metanolo**

CH<sub>3</sub>OH



**Etanolo**  
CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH



## La reazione avviene in tre stadi:



Le variabili più rilevanti di questo tipo di reazione sono le seguenti:

- **Temperatura di reazione**
- **Rapporto tra alcol e olio vegetale**
- **Quantità di catalizzatore**
- **Intensità di miscelazione (RPM)**
- **Oli grezzi utilizzati**
- **Catalizzatore**

## **Effetto dell'alcol**

**metanolo ed etanolo sono largamente utilizzati nella produzione di biodiesel**

**L'aumento del rapporto molare tra alcol e TAG  
fa aumentare la resa di conversione fino al 98.4%  
con un rapporto 30 : 1 rispetto al 90% con un rapporto 6 : 1**

**Sono stati anche studiate gli effetti dell'aumento del peso molecolare e del punto di ebollizione dell'alcol.**

**Sono stati studiati alcoli lineari come metanolo, etanolo, propanolo e butanolo nella transesterificazione di oli di frittura.**

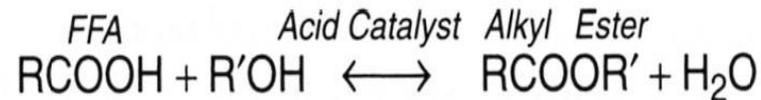
**Con la catalisi acida gli alcoli a più lunga catena hanno le velocità di reazione più alte ma questo è probabilmente dovuto alla migliore solubilità iniziale di questi alcoli rispetto al metanolo nell'olio.**

# Esterificazione

Il processo di esterificazione è la reazione reversibile in cui gli acidi grassi liberi (FFA, free fatty acid) sono convertiti in esteri per catalisi acida (HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

**Dosaggio del pretrattamento con FFA**

**20: 1 di metanolo:oli**

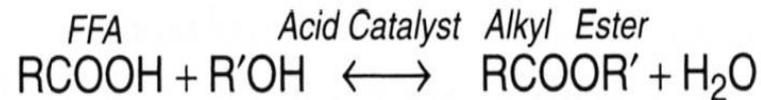


---

Acid-catalyzed esterification

## Esterificazione

Quando gli oli sono ricchi di acidi grassi liberi come è comune negli oli di scarto di cucina, l'esterificazione e la transesterificazione simultanee sono vantaggiose per ottenere la completa conversione a biodiesel.



---

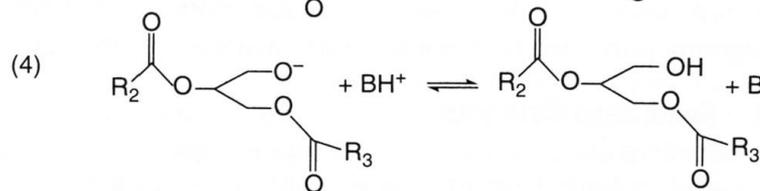
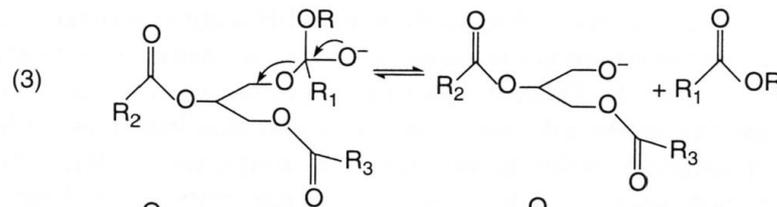
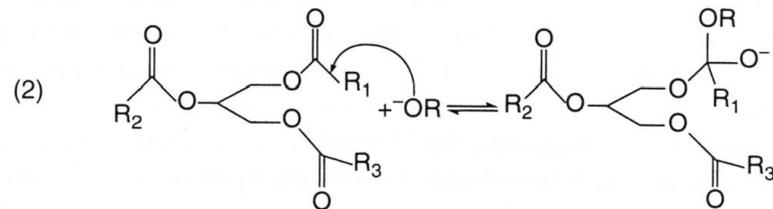
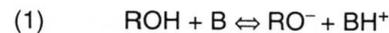
Acid-catalyzed esterification

**Le reazioni base catalizzate avvengono rapidamente a temperatura ambiente ma di solito si impiegano temperature di 50°C per diminuire la viscosità iniziale dell'olio e per aumentare la velocità.**

**Le reazioni acido catalizzate avvengono a temperature molto più alte,  
da appena sotto la temperatura di ebollizione dell'alcol fino a 120°C in reattori pressurizzati.**

# Catalisi basica

La catalisi basica (KOH o NaOH) è la più utilizzata quando gli oli sono neutri o per lo più privi di acidi grassi liberi.



Stepwise base-catalyzed transesterification of triacylglycerol to fatty acid esters. Steps 1 through 4 are repeated twice to yield three alkyl esters and glycerol

Questo è dovuto in parte  
al basso costo del catalizzatore  
e alle basse temperature  
da utilizzare  
ma soprattutto perché  
la transesterificazione basica  
è 3 volte più veloce della acida.

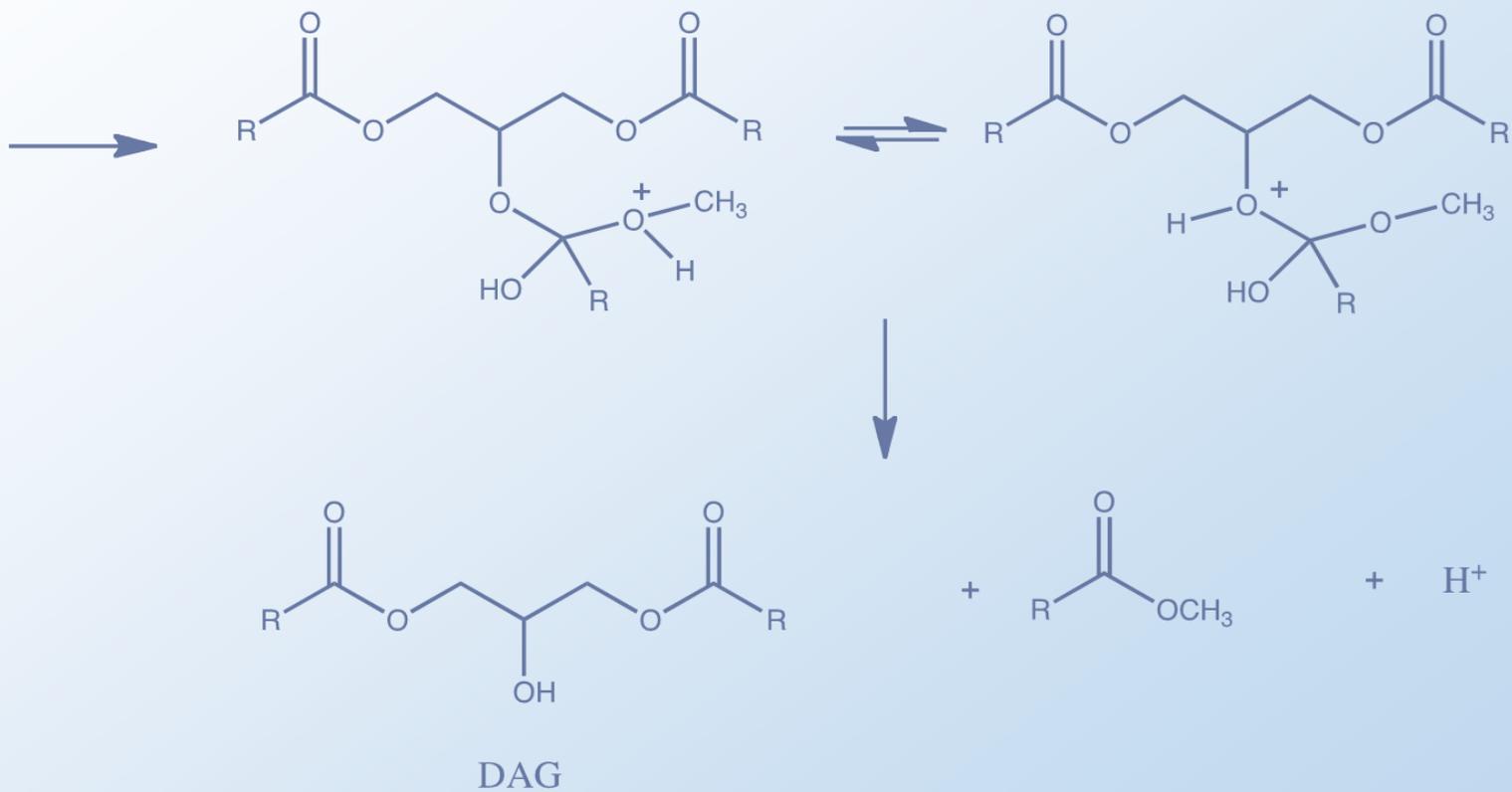
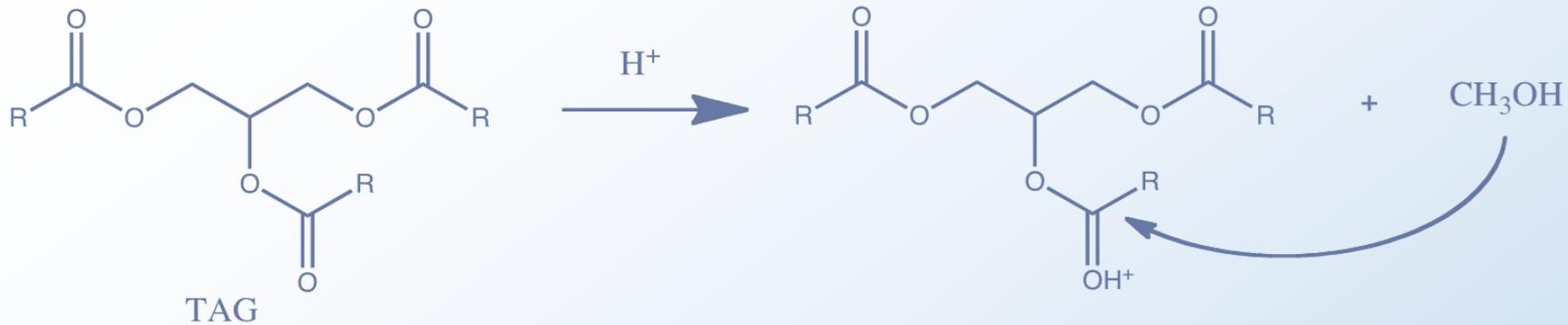
## Catalisi acida

La catalisi acida con HCl o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  riduce sostanzialmente la velocità di transesterificazione e richiede temperature vicino ai  $100^\circ\text{C}$ .

Questo sistema viene utilizzato quando gli oli hanno grosse quantità di acidi grassi liberi come nel caso degli oli alimentari.

La catalisi acida esterifica gli acidi grassi liberi e transesterifica i trigliceridi a biodiesel in un singolo stadio.

La catalisi acida permette di usare un nucleofilo debole attivando l'elettrofilo.

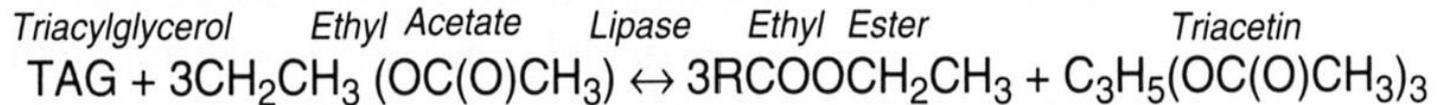


## Interesterificazione e transesterificazione con lipasi

Queste due reazioni sono molto efficienti se fatte con catalisi enzimatica.

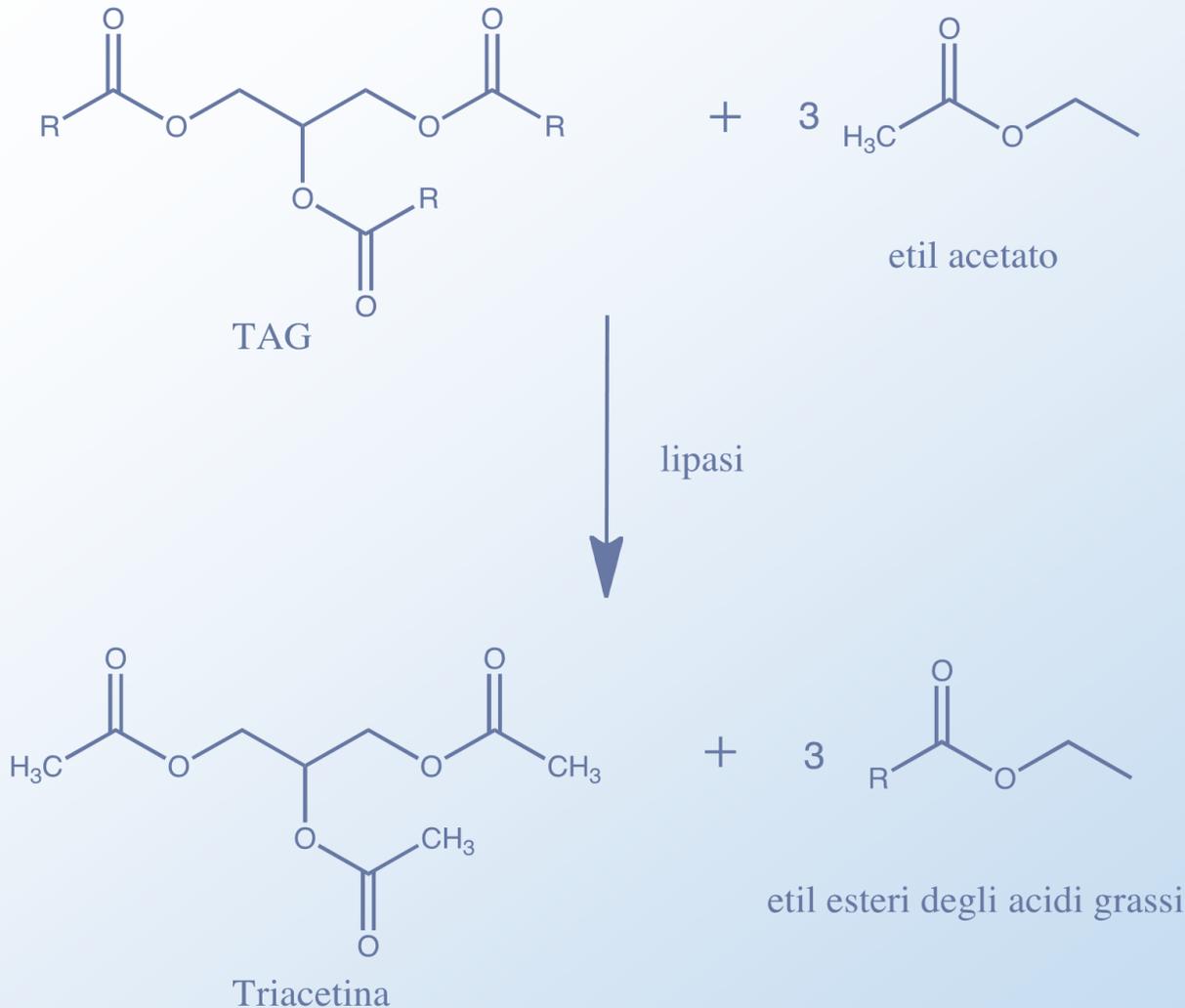
Le lipasi utilizzabili sono molte, un esempio è quella ottenuta da *Candida antarctica*.

Il reagente comunemente utilizzato come accettore per l'interesterificazione dei trigliceridi è l'etil acetato al posto dell'etanolo e del metanolo utilizzati nella reazione di transesterificazione



---

Lipase-catalyzed interesterification



**Questa reazione produce triacetina ed esteri degli acidi grassi ma non glicerolo, come nel caso della transesterificazione, che disattiva la miscela con la lipasi.**

## Catalisi enzimatica

Poiché la interesterificazione e la transesterificazione avvengono normalmente a livello cellulare, l'uso di enzimi accresce indubbiamente l'efficienza di queste due reazioni.

I problemi connessi all'uso degli enzimi sono i loro costi e quindi uno dei criteri principali per il loro utilizzo è la possibilità di riutilizzarli magari immobilizzandoli.

Vantaggi dell'utilizzo di enzimi sono:

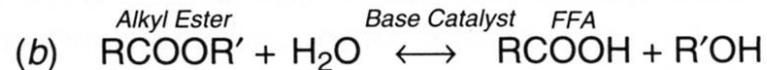
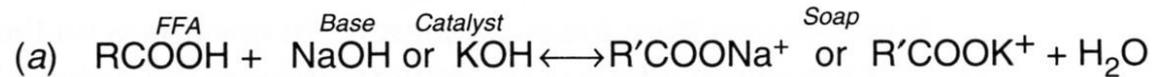
- la facilità di recupero del glicerolo
- la non presenza di sali inorganici
- le basse quantità di acqua che porta ad un risparmio di energia
- per separare l'alcol dall'acqua

# Saponificazione ed idrolisi

Queste due reazioni devono essere mantenute al livello più basso possibile e dipendono dal tipo di materia prima.

Un'alta quantità di acidi grassi liberi sono comuni in oli vegetali usati in cucina o in altri oli animali dovuti alle reazioni di ossidazione che si hanno ad alte temperature.

Con grandi quantità di acidi grassi presenti le miscele devono essere neutralizzate con una base e questo porta alle due reazioni indesiderate che sono la saponificazione degli acidi liberi e l'idrolisi degli esteri degli acidi grassi.



---

Adverse reactions in biodiesel production including (a) saponification to create soaps and (b) FFA formation from hydrolysis

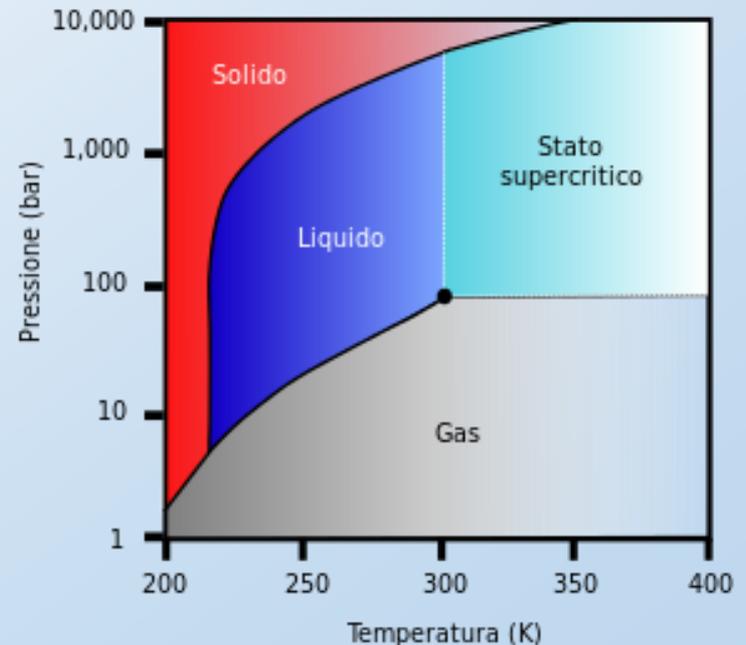
# Esterificazione e transesterificazione supercritica

Un fluido si dice essere in uno stato supercritico (e si dice fluido supercritico) quando si trova in condizioni di temperatura superiore alla temperatura critica e pressione superiore alla pressione critica.

In queste condizioni le proprietà del fluido sono in parte analoghe a quelle di un liquido (ad esempio la densità) ed in parte simili a quelle di un gas (ad esempio la viscosità).

I fluidi nello stato supercritico trovano applicazione come solventi industriali, in sostituzione di quelli organici.

In particolare l'anidride carbonica supercritica è largamente utilizzata.



L' esterificazione e transesterificazione supercritica vengono fatte con metanolo a temperatura supercritica e non necessitano di catalisi.

Il punto critico di metanolo è a 239°C e 8.09 MPa (79,8 atm)

Alcohol	Critical temperature (°C)	Critical pressure (MPa)	Reaction pressure at 300°C (MPa)	Esterification yield* (10 min) %	Transesterification yield (30 min) %
Methanol	239	8.09	20	98	98
Ethanol	243	6.38	15	79	88
1-propanol	264	5.06	10	81	85
1-butanol	287	4.90	9	80	75
1-octanol	385	2.86	6	–	–

\*Average approximate value for all fatty acids tested.

Critical Points and Reaction Pressures at 300°C for Different Alcohols and Potential Yields of Fatty Acid Esters after 10 min Esterification of Fatty Acids (Palmitic, Stearic, Oleic, Linoleic, Linolenic) and 30 min Transesterification of Rapeseed Oil

sono riportate le condizioni di reazioni supercritiche con alcoli differenti e le rese di conversione sono a 10 e 30 min per un temperatura di reazione di 300°C.

# Chimica della produzione di Biodiesel

**Il principale fattore limitante all'uso della biomassa è lo sviluppo tecnologico per la separazione, purificazione e trasformazione di essa in sostanze biochimiche e biocarburanti. La separazione e la purificazione del biodiesel inefficaci causano gravi problemi ai motori diesel.**

**Attualmente, la sola "elaborazione a valle" rappresenta il 60-80% del costo del processo.**

# Fasi post-produzione del biodiesel

Le fasi necessarie per la produzione di biodiesel a partire da oli vegetali

sono:

1. Separazione: la glicerina essendo più densa del biodiesel si deposita sul fondo, quindi è possibile eseguire una separazione per gravità, utilizzando un imbuto separatore nel caso in questione;

**biodiesel (880 kg / m<sup>3</sup>)**

VS

**glicerolo (1050 kg / m<sup>3</sup> o più)**

**sedimentazione gravitazionale o centrifugazione**

Il sapone rende la purificazione del biodiesel e la rimozione del catalizzatore più impegnative.

# Fasi post-produzione del biodiesel

**Le fasi necessarie per la produzione di biodiesel a partire da oli vegetali**

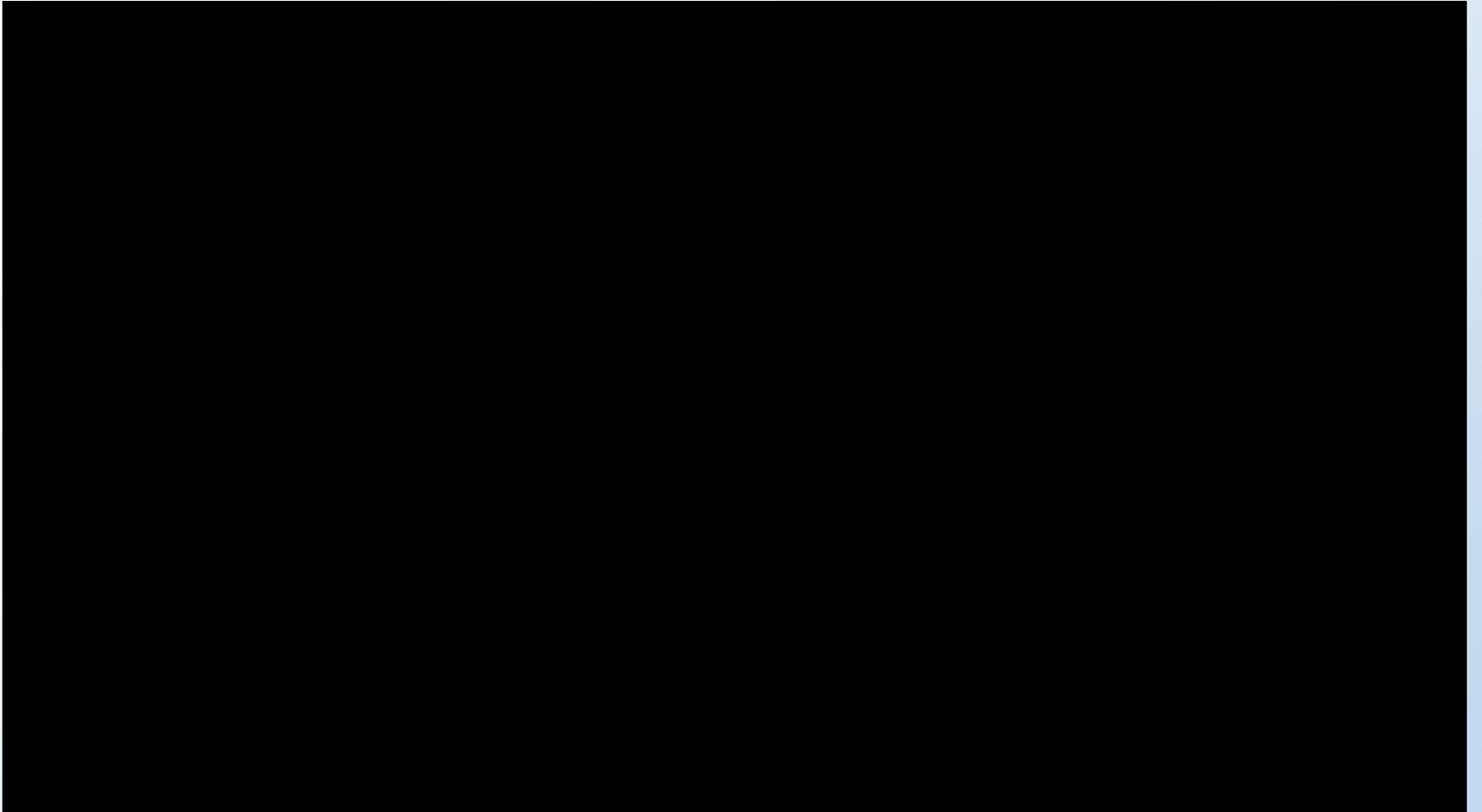
**sono:**

2. Eliminazione dell'alcol: per distillazione.

Nella reazione di transesterificazione, l'alcol è addizionato in eccesso per spostare l'equilibrio di reazione verso la formazione di nuovi prodotti.

Per questo motivo la frazione che non reagisce deve essere separata mediante distillazione o evaporazione.

Se l'alcol non è stato eccessivamente contaminato può essere recuperato e nuovamente riutilizzato per il processo;



# Fasi post-produzione del biodiesel

**Le fasi necessarie per la produzione di biodiesel a partire da olii vegetali**

**sono:**

3. Neutralizzazione della glicerina: la glicerina separata contiene una gran quantità di impurità come sapone o residui di catalizzatori. Per questo motivo la glicerina viene fatta reagire con un acido (cloridrico o fosforico) e successivamente raccolta in serbatoio di stoccaggio;

## Utilizzazione della glicerina

- Industria farmaceutica
- Industria del tabacco
- Industria alimentare
- Industri degli adesivi, delle plastiche e delle vernici
- Agricoltura
- Industria tessile
- Combustibile negli impianti di riscaldamento.
- Industria cosmetica
- Settore zootecnico

# Fasi post-produzione del biodiesel

**Le fasi necessarie per la produzione di biodiesel a partire da oli vegetali**

**sono:**

4. Lavaggio del biodiesel: una volta separato dalla glicerina, il biodiesel deve essere lavato per poter eliminare tutte le impurezze contenute in esso. Il lavaggio può essere effettuato con acqua al fine di evitare la formazione di schiume ed emulsioni oppure utilizzando acido citrico  $C_6H_8O_7$ .

Il rapporto utilizzato è di 1:1, cioè un litro di acqua/acido citrico per litro di biodiesel. In una fase successiva si effettua una distillazione sottovuoto per eliminare l'acqua presente;

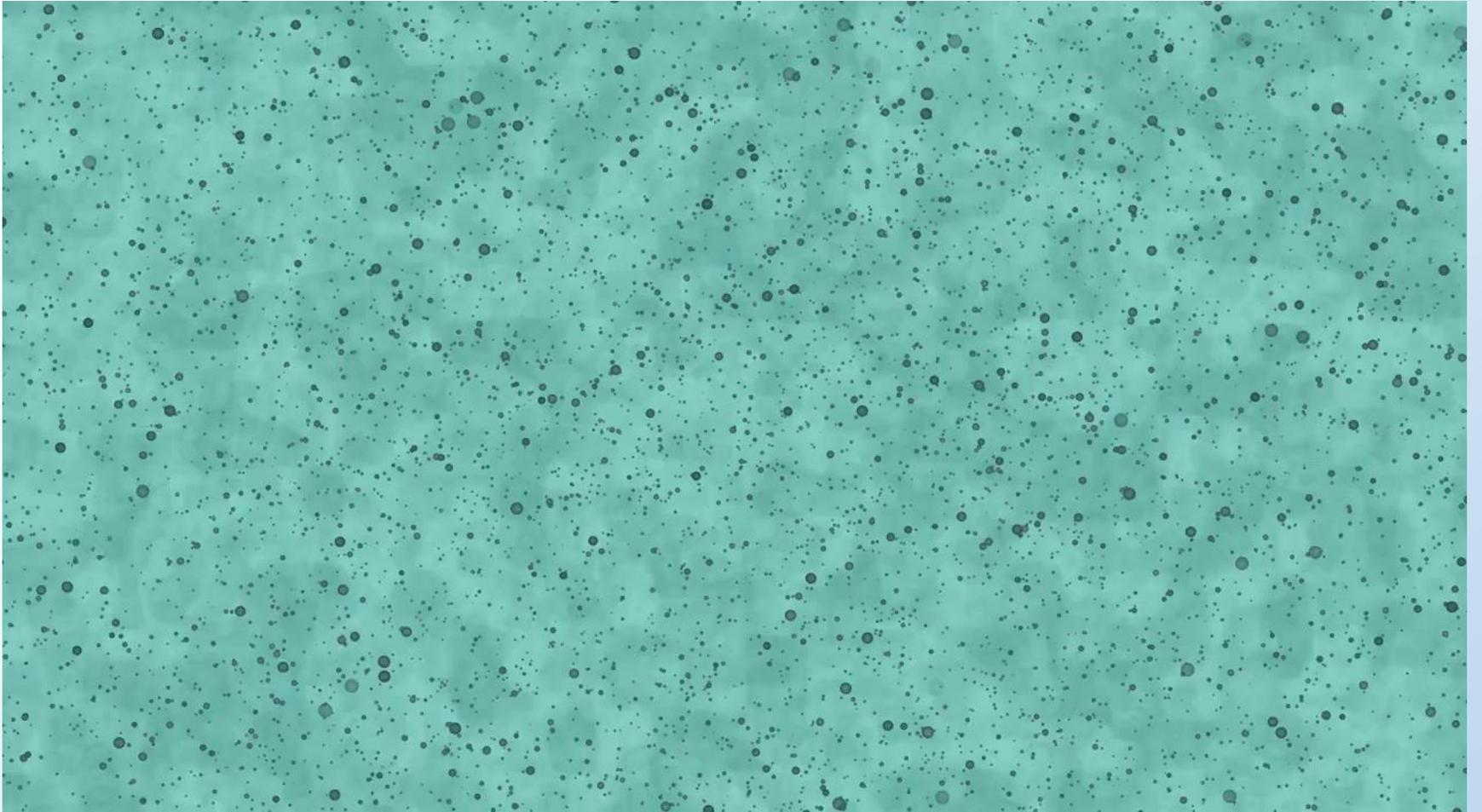
# Fasi post-produzione del biodiesel

**Le fasi necessarie per la produzione di biodiesel a partire da oli vegetali**

**sono:**

4. Lavaggio del biodiesel: una volta separato dalla glicerina, il biodiesel deve essere lavato per poter eliminare tutte le impurezze contenute in esso. Il lavaggio può essere effettuato con acqua al fine di evitare la formazione di schiume ed emulsioni oppure utilizzando acido citrico  $C_6H_8O_7$ .

Il rapporto utilizzato è di 1:1, cioè un litro di acqua/acido citrico per litro di biodiesel. In una fase successiva si effettua una distillazione sottovuoto per eliminare l'acqua presente;



# Fasi post-produzione del biodiesel

**Le fasi necessarie per la produzione di biodiesel a partire da oli vegetali**

**sono:**

5. Rimozione del catalizzatore: si ricorre all'utilizzo di un reattore di neutralizzazione, con acido fosforico  $H_3PO_4$  puro; il fosfato di sodio  $Na_3PO_4$  risultante viene rimosso in un separatore gravimetrico e può essere utilizzato come fertilizzante.

## Riassumendo...

Transesterificazione

Esterificazione

Esterificazione e  
transesterificazione  
supercritica

Saponificazione ed idrolisi

Catalisi basica

Catalisi acida

Catalisi enzimatica

# Riassumendo...

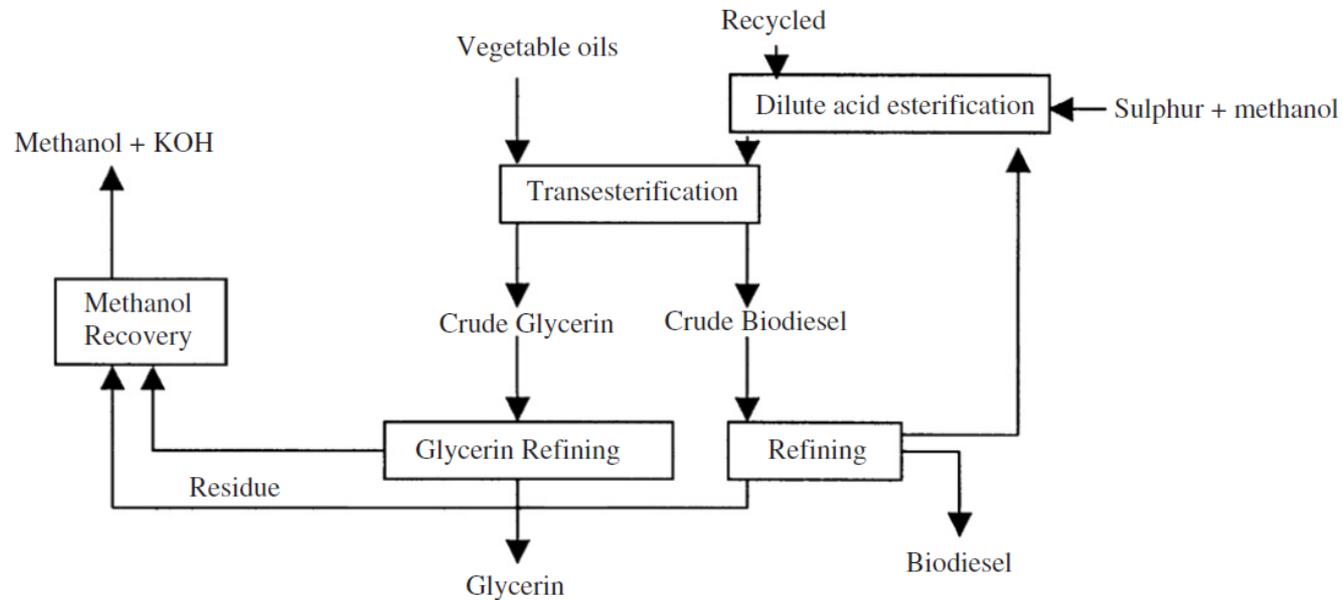
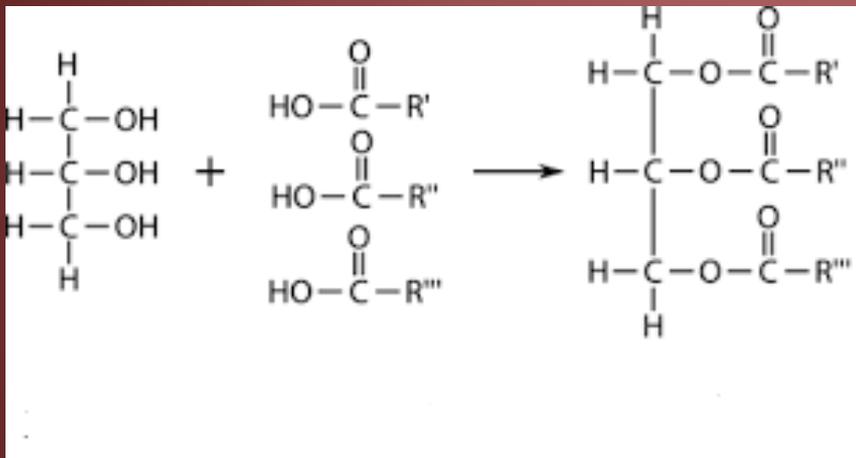


Fig. 1. Basic scheme for Biodiesel production.

1. Separazione della glicerina
2. Eliminazione dell'alcol
3. Neutralizzazione della glicerina
4. Lavaggio del biodiesel
5. Rimozione del catalizzatore

# Chiarimenti

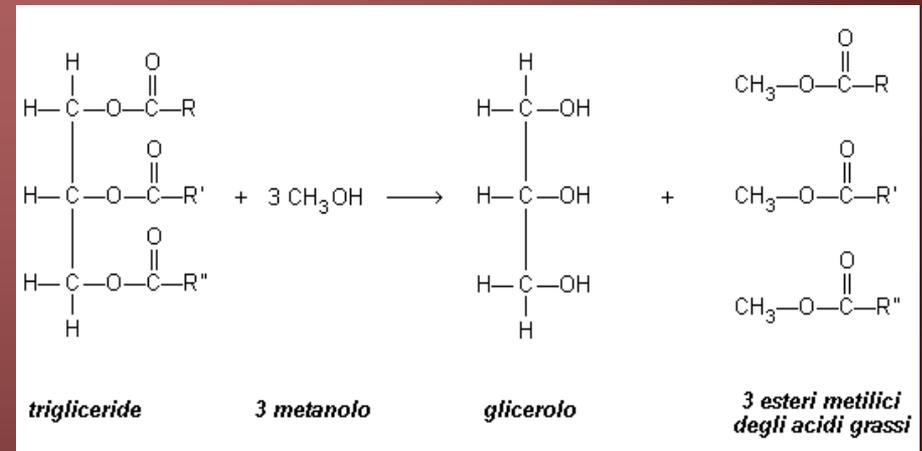
Durante la transesterificazione, i trigliceridi (triestere di acidi grassi e glicerolo) reagiscono con metanolo producendo esteri metilici di acidi grassi (FAME o biodiesel) e glicerolo.



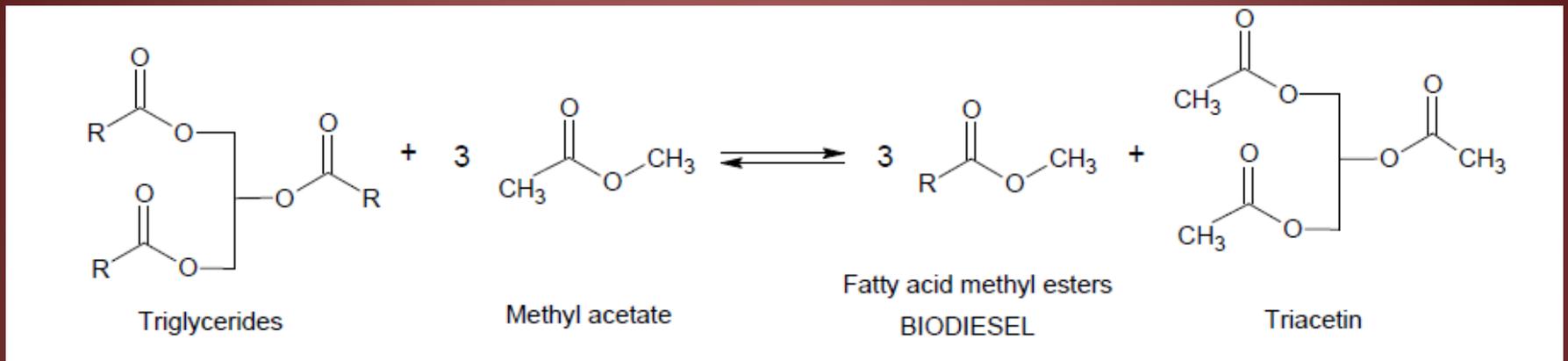
Esterificazione:  
glicerolo + 3 acidi grassi



Transesterificazione:  
trigliceridi + 3 metanolo



Oltre il metanolo possono essere usati altri alcoli per produrre biodiesel: etanolo, metil acetato, ...



Con la catalisi basica avviene la saponificazione

