

**ALCOLISI
NON
CATALITICA**

ALCOLISI NON CATALITICA

Per promuovere l'utilizzo delle biomasse come risorsa e prevenire il riscaldamento globale in Giappone è stata creata una strategia "Biomassa Nipponica" che ha il biodiesel come punto di forza.

In Giappone la situazione dell'energia derivante da biomassa è abbastanza diversa da quella di altri paesi dove si utilizzano i surplus di produzione agricola.

Quindi l'utilizzo dei rifiuti organici è diventato focale data l'obiettivo di avere colture intensive.

In Giappone poiché non è possibile utilizzare oli vegetali vergini perché devono essere importati, si è pensato di utilizzare **gli oli commestibili di scarto come materia prima per ottenere BDF.**

**In Giappone si consumano
2.500.000 tonnellate di olio commestibile all'anno,
e circa 450.000 tonnellate di oli commestibili vengono scaricati
dalle industrie alimentari.**

**Circa 200.000 tonnellate vengono utilizzate per fare sapone e mangimi.
Una parte di questi oli viene trasformata in FAMEs e utilizzata come BDF.**

Una ditta giapponese produce 1500 L di FAMEs al giorno dagli oli commestibili di scarto mediante catalisi alcalina e lo vende a 67 centesimi/L.

Fin dal 1997 a Kyoto il governo cittadino ha organizzato la raccolta di oli commestibili di scarto dalle case e dai ristoranti per convertirli in FAMEs usando catalizzatori alcalini.

Questi sono usati per i camion della nettezza urbana e i bus. I primi usano 100% di FAMEs mentre i secondi, che hanno bisogno di maggiore potenza utilizzano B20 (miscela al 20% di FAME in diesel comune).

Per promuovere ulteriormente l'utilizzo di BDF è stato necessario comunque risolvere vari problemi tecnici dovuti all'utilizzo di catalizzatori alcalini.

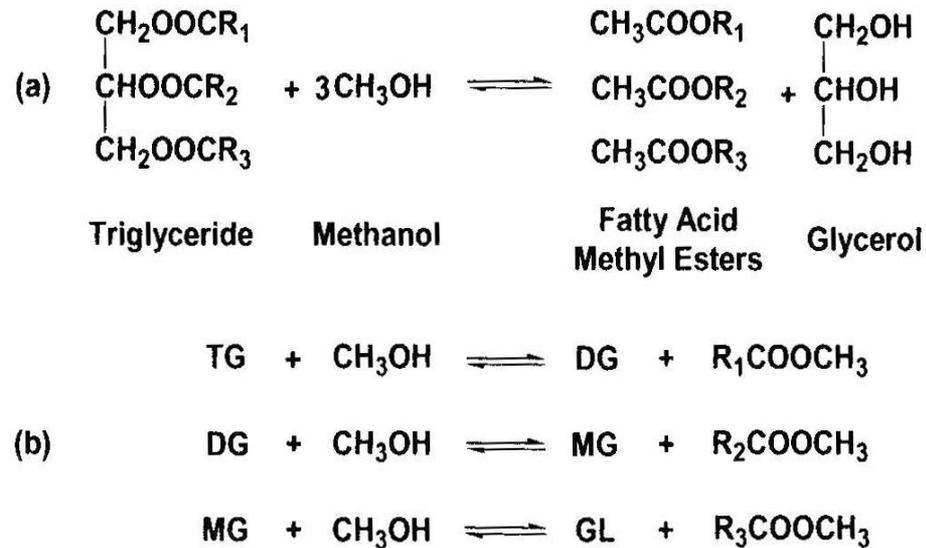


Figure 5.1. Alcoholysis of triglyceride with methanol. (a) overall reaction; (b) three consecutive and reversible reactions. TG: triglyceride; DG: diglyceride; MG: monoglyceride; GL: glycerol.

In questo processo la catalisi alcalina richiede la rimozione del catalizzatore con un aggravio di costi ed inoltre il glicerolo non può essere utilizzato in altre industrie.

Si è lavorato per ottenere lo stesso processo senza catalizzatore.

Un tale processo non richiede purificazione e quindi il sistema diventerebbe molto semplice e il glicerolo potrebbe essere utilizzato in altre industrie diminuendo grandemente i costi di produzione di BDF.

In un sistema di alcolisi non-catalitica non solo i trigliceridi ma anche gli acidi grassi liberi vengono convertiti in FAMES e quindi non è necessaria la preventiva neutralizzazione prima del processo, aumentando le rese del prodotto.

Metodo con metanolo supercritico

Il processo è stato fatto senza catalizzatore preriscaldando il metanolo a 350°C ad una pressione di 45-65 MPa.

Le rese sono paragonabili a quelle degli altri processi, non sono necessarie purificazioni e i tempi sono molto brevi.

	Metodi comuni	Metanolo supercritico
tempo di reazione	1-8 h	120-240 s
condizioni di reazione	0.1MPa, 30-65°C	> 8 MPa, 239.4°C
catalizzatore	Acido o base	nessuno
FFAs	saponi	FAME
rese	normali	più alte
rimozione di	MeOH, CT e saponi	MeOH
purificazione	prodotti	
processo	complicato	semplice

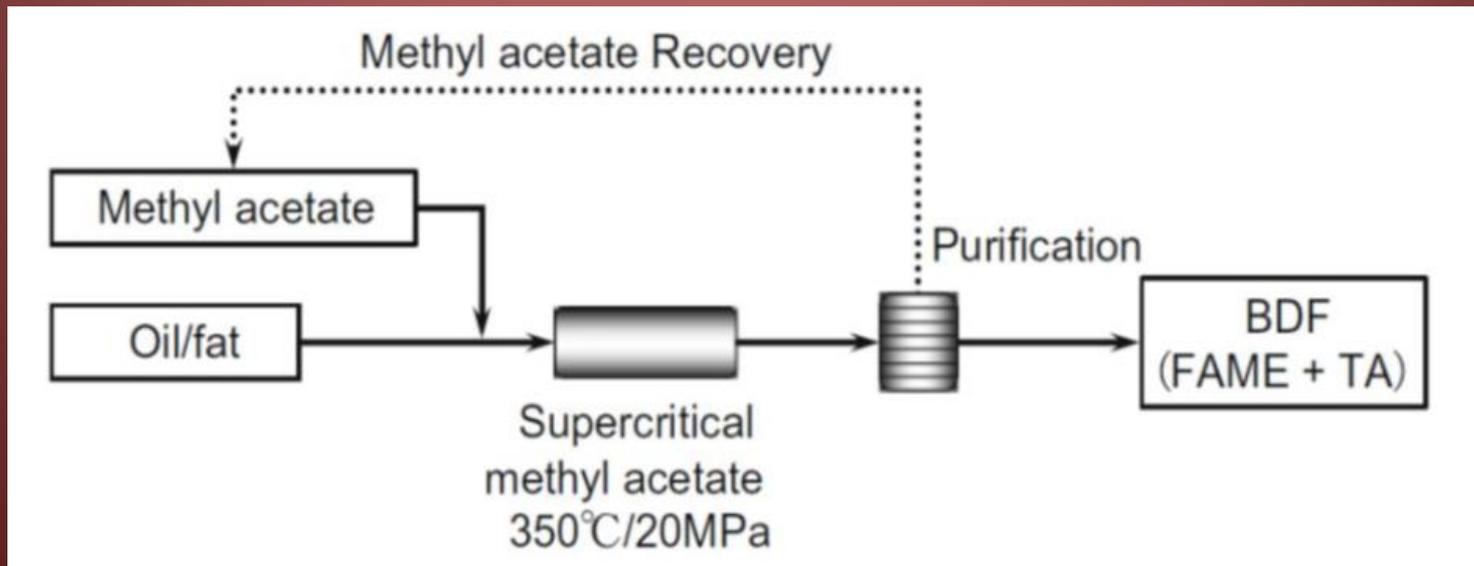
La transesterificazione di oli vegetali con metanolo supercritico in assenza di catalizzatore può essere un'alternativa alla produzione convenzionale di biodiesel. In queste condizioni la miscela di reazione diventa una singola fase omogenea e l'alcool stesso funge da catalizzatore acido.

La sintesi del biodiesel utilizzando metanolo supercritico ha lo svantaggio di un costo elevato delle apparecchiature a causa delle severe condizioni di temperatura e pressione utilizzate, che non sono praticabili per l'uso su scala industriale

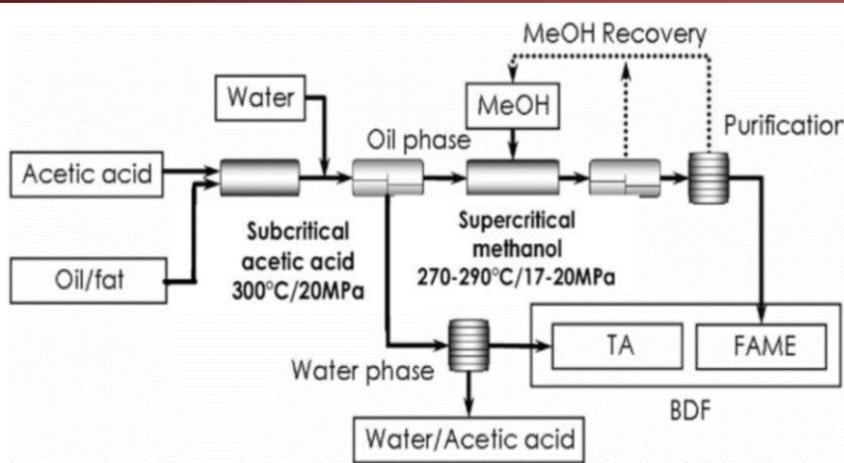
Pertanto, i ricercatori si sono concentrati sulla riduzione della gravità di tali condizioni.

- L'uso di co-solventi come l'anidride carbonica, l'esano, il propano e l'ossido di calcio aiutano a ridurre la temperatura, pressione e quantità di alcol richiesta.
- È stata inoltre studiata la sostituzione del metanolo con metil acetato che presenta condizioni critiche inferiori a quelle del metanolo (Saka et al., 2009).

Processo per la produzione di biodiesel con acetato di metile supercritico o interesterificazione supercritica.



Recentemente è apparsa una modifica di questo processo per ridurre le condizioni di reazione:



L'acido acetico viene utilizzato per convertire i trigliceridi in acido grasso e acetato di metile utilizzando l'acetico subcritico. Quindi, gli acidi grassi vengono esterificati in esteri metilici utilizzando metanolo supercritico.

Lipid source	Reaction conditions	Conversion	References
Rapeseed oil	Methyl acetate:oil molar ratio=42:1 T=270-380 °C; P=20 MPa t = 30-60 min	105 wt.% (FAME+TA, theoretical maximum of 125 wt.%)	Saka et al., 2009
Soybean, sunflower and <i>Jatropha curcas</i> oils	Methyl acetate:oil molar ratio=42:1 T=345 °C; P=20 MPa t = 50 min	100 %	Campanelli et al., 2010
Palm oil	Methyl acetate:oil molar ratio=30:1 T=399 °C; P=20 MPa t = 59 min	97.6 % biodiesel yield	Tan et al., 2010
Palm oil	Methyl acetate:oil molar ratio=30:1 T=400 °C; P=220 bar t = 60 min	99 % biodiesel yield	Tan et al., 2011
Rapeseed oil	Methyl acetate:oil molar ratio=42:1 T=350 °C; P=17.8 MPa t = 45 min	97.7 wt.% (FAME+TA, theoretical maximum of 125 wt.%)	Goembira et al., 2012

Diversi autori hanno scoperto che la resa di biodiesel aumenta proporzionalmente alla temperatura di reazione. Sebbene Saka et al. (2009) hanno osservato una riduzione della resa di biodiesel quando vengono utilizzate temperature superiori a 380 °C. Si presume che la diminuzione della resa sia dovuta alla degradazione degli acidi grassi insaturi ad alte temperature. Si presume che un motivo simile si applichi per la resa inferiore ottenuta dopo 45-60 min di reazione.

Sebbene l'aumento del rapporto molare tra metilacetato e olio spingerà questa reazione reversibile verso la produzione di più prodotti, ma la limitazione dell'equilibrio di reazione e le difficoltà nel separare l'eccessivo acetato di metile da FAME e triacetina porteranno a una resa inferiore.

Metodo con metanolo supercritico e acqua subcritica

Migliori risultati si sono ottenuti combinando la metil esterificazione con metanolo supercritico con la idrolisi in acqua subcritica.

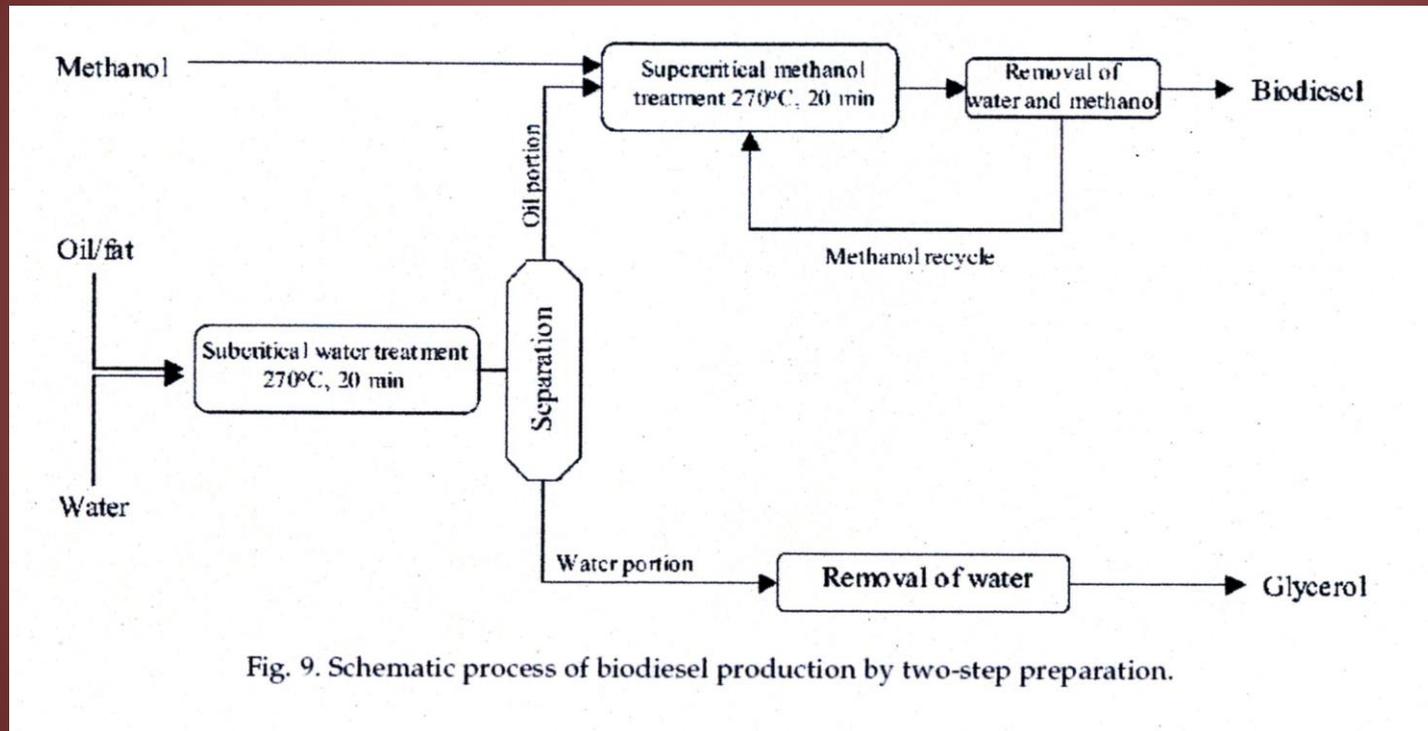


Fig. 9. Schematic process of biodiesel production by two-step preparation.

In questo processo i trigliceridi vengono prima idrolizzati ad acidi grassi e poi esterificati con metanolo.

La quantità di monogliceridi nel prodotto diminuisce e la qualità del prodotto finale migliora.

Transesterificazione e cracking

Nel 2005 sempre in Giappone è stato proposto un nuovo metodo chiamato STING basato sulla simultanea reazione di transesterificazione e cracking.

Entrambe le reazioni avvengono in condizioni supercritiche e si forma una miscela di TG, DG, MG, FAME, che consiste di acidi grassi a media catena, alcoli a bassa catena e idrocarburi

Tutti questi composti sono in un'unica fase e vengono usati come tali non essendoci prodotti secondari. Non si forma nemmeno glicerolo.

Metodo con gorgogliamento di metanolo super-riscaldato

Per diminuire ulteriormente i costi nel 2007 è stato proposto un metodo che fa gorgogliare nell'impianto vapore di metanolo super riscaldato.

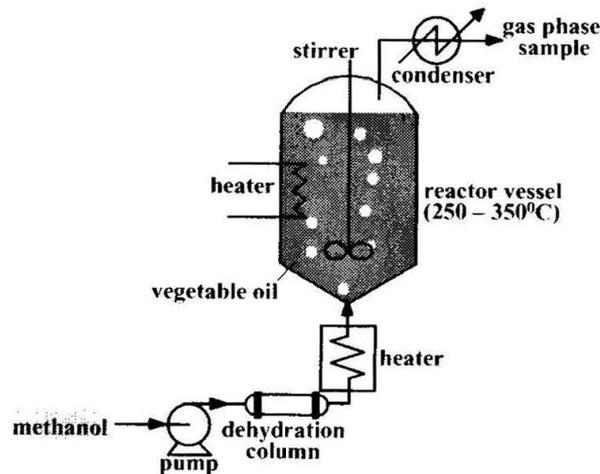


Figure 5.2. A schematic flow diagram of a bench scale reactor, based on the superheated methanol vapor bubble method.

Il metanolo viene insufflato di continuo dentro l'olio e reagisce per formare i FAMEs che fluiscono fuori dal reattore insieme al metanolo non reagito e sono raccolti da un condensatore.

Non si usano catalizzatori, si lavora a pressione ambiente.

I costi iniziali e quelli di processo possono essere ridotti e quindi questo metodo ha grandi possibilità di essere applicato.

Le condizioni di reazione sono verificate in un impianto pilota e la massima produttività si ha alla temperatura di 290°C.

Se si utilizzano scarti di oli commestibili sono presenti anche DG, MG e FFA e quindi questa ipotesi è stata studiata.

Si è visto che gli FFA reagiscono più velocemente dei trigliceridi e quindi questo metodo è applicabile a substrati con grandi quantità di acidi liberi.

Sulla base dei dati preliminari è stato realizzato un reattore su scala industriale in grado di produrre 1000 Kg di FAMEs in un'ora.

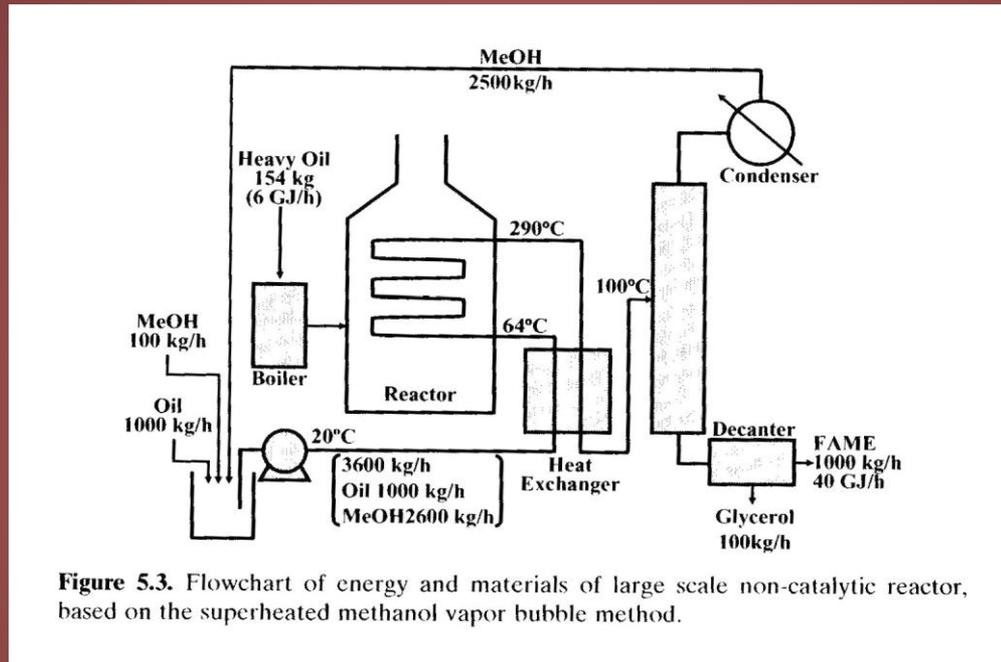


Figure 5.3. Flowchart of energy and materials of large scale non-catalytic reactor, based on the superheated methanol vapor bubble method.

Nel reattore 154 Kg di oli pesanti sono necessari per produrre il calore sufficiente per ottenere 1000 Kg di FAMEs. In questo modo 1L di FAMEs costa 33 centesimi.

In Giappone vengono utilizzati in un anno 46 milioni di KL di diesel.

Il biodiesel ottenuto dagli oli di scarto rappresenta solo l'1% ma tutti gli oli di scarto vengono utilizzati per questo scopo.

Bisogna tenere anche conto che questo processo può essere utilizzato per qualsiasi olio vegetale.

