

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI
FEDERICO II

FACOLTA' DI SCIENZE MM.FF.NN.
CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA
IN
CHIMICA INDUSTRIALE

**NUOVI CATALIZZATORI
PER LA PRODUZIONE DI
BIODIESEL**

RELATORE
Ch.mo Prof. M. Di Serio

CANDIDATA
Marinella Dimiccoli
Matricola: **62-301**

CORRELATORE
Ch.mo Prof. E. Santacesaria

Anno Accademico 2003-2004

Indice

Introduzione	pag.5
Capitolo I Rassegna bibliografica sulla reazione di transesterificazione dei trigliceridi in biodiesel	pag.13
1.1 La reazione di transesterificazione dei trigliceridi	pag.13
1.2 Catalizzatori utilizzati per la reazione di transesterificazione dei trigliceridi in biodiesel	pag.17
Capitolo II Screening catalitico	pag.41
2.1 Descrizione delle apparecchiature utilizzate	pag.42
2.2 Prove a temperatura elevata	pag.44
2.2.1 Procedura sperimentale	pag.45
2.2.2 Risultati dello screening effettuato sugli alcolati	pag.46
2.2.3 Risultati dello screening effettuato sugli acetati	pag.47
2.3 Screening catalitico sugli stearati	pag.49
2.3.1 Prove di solubilità su acetati e stearati	pag.49
2.3.2 Sintesi degli stearati	pag.50
2.3.3 Screening sugli stearati	pag.52

Capitolo III Prove sperimentali condotte in autoclave	pag.64
3.1 Prove in autoclave	pag.64
3.1.1 Descrizione dell'apparecchiatura utilizzata	pag.64
3.1.2 Procedura sperimentale	pag.66
3.2 Reazione di transesterificazione dell'olio di soia condotta in autoclave in assenza di catalizzatore, prova "in bianco"	pag.66
3.3 Reazione di transesterificazione dell'olio di soia catalizzata da stearato di piombo, condotta in autoclave	pag.68
3.4 Reazione di esterificazione di un substrato acido in assenza di catalizzatore, prova "in bianco"	pag.72
3.5 Reazione di esterificazione di un substrato acido catalizzata da stearato di piombo	pag.74
3.6 Confronto delle attività catalitiche dello stearato di piombo con il sistema acetato di calcio/acetato di bario per la reazione di transesterificazione dell'olio di soia	pag.79
3.6.1 Prova in autoclave condotta impiegando come catalizzatore la miscela di acetati di calcio e bario in rapporto 3/1 in peso	pag.79
3.6.2 Prova in autoclave condotta in presenza di stearato di piombo	pag.81
Conclusioni	pag.85
Appendice	pag.88

A.1 Tecniche di caratterizzazione	pag.88
A.1.1. Determinazione dell'acidità	pag.88
A.1.2 Analisi gascromatografica dell'olio	pag.90
A.2 Caratterizzazione dei prodotti di reazione mediante analisi spettroscopica H-NMR	pag.92
A.2.1 Trattamento dei campioni	pag.93
A.2.2 Analisi spettroscopica del prodotto	pag.93
A.3 Prove di solubilità dei catalizzatori in olio e metanolo	pag.99
A.3.1 Prove di solubilità degli acetati e degli stearati in olio	pag.99
A.3.2 Prove di solubilità degli acetati e degli stearati in metanolo	pag.99
Riferimenti bibliografici	pag.100

Introduzione

Per oltre un secolo, l'approvvigionamento energetico mondiale si è basato sui prodotti liquidi ottenuti dalla raffinazione del petrolio, fonte energetica non rinnovabile destinata all'esaurimento.

E' noto, però, come le emissioni prodotte dalla combustione dei carburanti di origine fossile, contenenti CO₂, CO, ossidi di azoto e di zolfo, composti organici volatili e particolato, oltre ad essere notevolmente nocive, siano la principale causa di problemi ambientali, quali l'effetto serra (nel caso degli ossidi di azoto e di carbonio) e le piogge acide (nel caso degli ossidi di zolfo).¹

Negli ultimi anni, l'aumento del costo del petrolio greggio e una maturata coscienza verso i problemi ambientali, hanno rafforzato l'esigenza di individuare fonti energetiche alternative, biodegradabili e rinnovabili.

Il primo a suscitare interesse verso l'impiego di sostanze di origine naturale come possibili fonti di energia fu l'ingegner Rudolf Diesel, che, agli inizi del secolo scorso, utilizzò una miscela di oli vegetali per alimentare il motore a iniezione diretta, da lui ideato.

In realtà, pur essendo un buon combustibile (poiché ha un potere calorifico pari a circa il 90% di quello del diesel No. 2, usato nei mezzi di trasporto), l'olio vegetale non forniva prestazioni soddisfacenti a causa della sua bassa volatilità e della alta viscosità, la quale provoca, in seguito alla combustione, la formazione di depositi carboniosi sul sistema di iniezione ed il deterioramento delle guarnizioni dei pistoni.

Da allora, per decenni, si è lavorato con l'intento di ottenere un buon combustibile a partire da queste sostanze naturali; gli studi effettuati hanno individuato diverse metodologie mediante le quali è possibile abbassare la viscosità degli oli di origine vegetale o animale al fine di renderli carburanti adatti per motori diesel.^{2,3}

Tra queste, una prima metodologia consiste nel formare delle microemulsioni con solventi come alcoli a catena corta, un'altra è la diluizione degli oli con il diesel minerale; entrambe danno luogo alla formazione di prodotti il cui impiego, a lungo andare, causa una serie di inconvenienti.

Questi sono la combustione incompleta dei combustibili, la formazione di depositi carboniosi sugli iniettori, il deterioramento delle guarnizioni e la contaminazione degli oli lubrificanti, con conseguente addensamento e formazione di geli.

Un'altra metodologia è la pirolisi; questa, oltre ad abbassare la viscosità del substrato di partenza, aumenta il numero di cetano rispetto ai valori dell'olio vegetale puro. Tuttavia, benché gli oli pirolizzati possiedano quantità accettabili di specie sulfuree, acqua e sedimenti, hanno un valore del punto di scorrimento (pour point, temperatura alla quale cessa il flusso del combustibile a causa della formazione di frazioni solide), e un contenuto di ceneri e residui carboniosi del tutto inaccettabili. Inoltre, nonostante i prodotti siano chimicamente simili al gasolio minerale, la rimozione di ossigeno durante il processo termico della pirolisi elimina anche ogni beneficio ambientale apportato dall'uso di carburante ossigenato.³

Tra le metodologie conosciute per abbassare la viscosità degli oli, la più utilizzata è sicuramente la reazione di transesterificazione dei trigliceridi con alcoli, anche detta alcolisi; essa ha la capacità di abbassare significativamente la viscosità dell'olio di partenza, migliorando l'atomizzazione del combustibile e, conseguentemente, le sue caratteristiche di combustione.

Questa reazione viene in genere catalizzata da idrossidi ed alcossidi dei metalli alcalini.

Prodotti di tale reazione sono gli esteri alchilici degli acidi grassi e la glicerina.

La miscela di esteri ottenuta costituisce un ottimo combustibile ed è più comunemente nota come biodiesel, perché ha proprietà paragonabili a quelle del diesel No.2.

Gli esteri degli acidi grassi possono essere anche impiegati come materie prime per l'ottenimento di tensioattivi e lubrificanti.

La glicerina è utilizzabile in diversi settori industriali ed ha a sua volta un mercato in forte crescita.

I vantaggi derivanti dall'utilizzo del biodiesel come combustibile sono numerosi, primo tra tutti il suo basso impatto ambientale, dal momento che esso è una fonte rinnovabile di energia ed è un prodotto biodegradabile; una sua eventuale dispersione nell'ambiente viene rapidamente assorbita ed eliminata, poiché i batteri presenti nel suolo e nelle acque lo degradano rapidamente.

La sua biodegradabilità è pari al 95% in 28 giorni, mentre il gasolio si degrada, dopo lo stesso numero di giorni, solo al 40%.

In virtù della sua alta biodegradabilità, l'impiego del biodiesel è particolarmente indicato in aree protette per nautica e trasporti su terra e ovunque sussista il pericolo di perdite di combustibile.

Il biodiesel è più sicuro da maneggiare e da stoccare anche perché ha un punto di infiammabilità (flash point) più alto rispetto ai diesel di origine minerale.

Il Dipartimento Minerario Statunitense⁴ ha condotto alcuni test sul particolato emesso dai motori diesel alimentati con biodiesel, i risultati documentano che la mutagenicità del particolato emesso da biodiesel diminuisce del 60% rispetto a quello emesso da gasolio; si è poi attribuito questo comportamento alla mancanza di composti aromatici e di idrocarburi policiclici aromatici.

Nel biodiesel non sono presenti metalli nocivi come piombo, cadmio, vanadio ed altri; esso non contiene zolfo, quindi non contribuisce alla formazione delle piogge acide.

Inoltre, l'impiego del biodiesel contribuisce a ridurre l'effetto serra perché la quantità di anidride carbonica che esso rilascia durante la combustione è esattamente uguale a quella assorbita dalle piante durante la loro crescita.

Confrontando la quantità di anidride carbonica emessa durante tutto il ciclo di vita del biodiesel con quella emessa dal gasolio, si ha un risparmio complessivo di 2,5 Kg di anidride carbonica per ogni Kg di gasolio sostituito.⁵

Nell'ambito di una ricerca condotta dalla Società Motori VM, membro del G.E.I.E. (Gruppo Europeo degli Interessi Economici, istituito per volere della comunità

europea), sono state confrontate le prestazioni e le emissioni ottenute dall'impiego di gasolio con quelle fornite dall'impiego di biodiesel prodotto da colture oleaginose di colza e girasole.⁶

Vengono qui di seguito riportate le entità delle emissioni rilasciate da motori diesel alimentati con il gasolio tradizionale e con biodiesel.

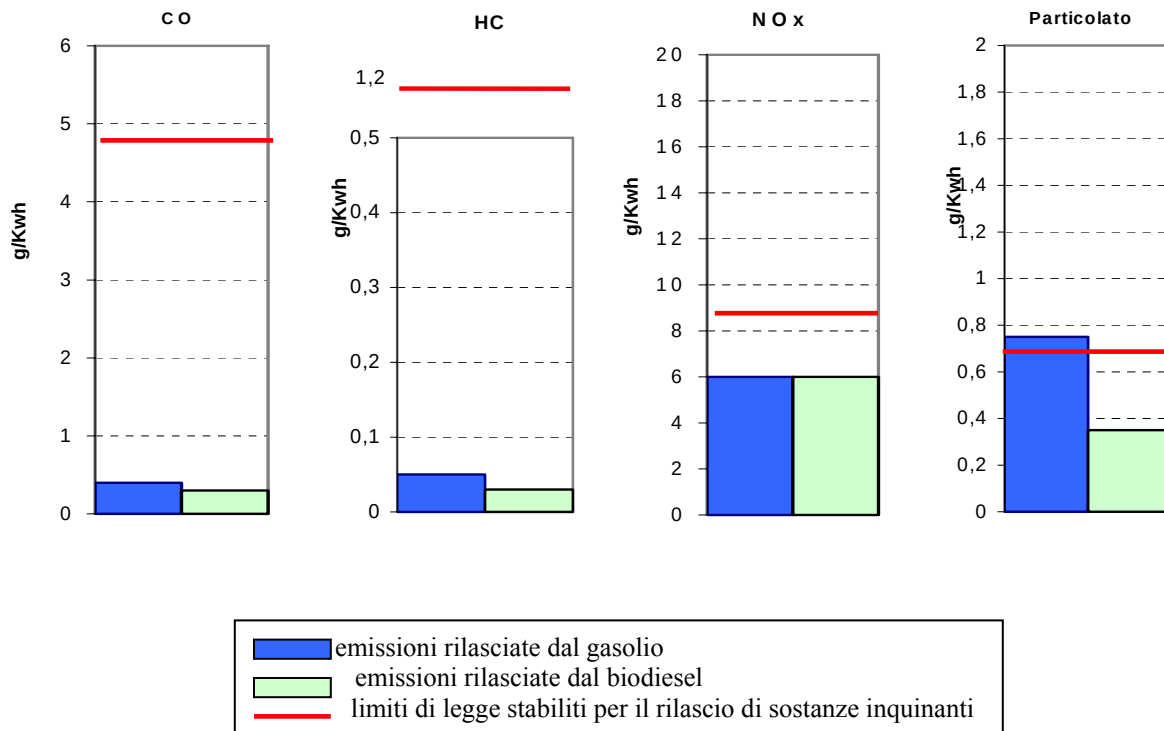


Figura I – Confronto tra le quantità di sostanze inquinanti emesse dalla combustione di gasolio tradizionale e di biodiesel.

Come si può vedere nella figura di sopra, il risultato più eclatante concerne le emissioni di particolato, infatti queste subiscono un abbassamento del 50% in seguito all'utilizzo di biodiesel.

Altro vantaggio nell'utilizzo del biodiesel, è la riduzione nel rilascio di odori sgradevoli e ciò risulta di notevole beneficio quando macchinari o veicoli funzionano in ambienti chiusi.

Infine, biodiesel e gasolio di origine fossile sono comparabili per caratteristiche chimico-fisiche e per rendimento.

Ogni paese della comunità europea ha stabilito i valori standard per i parametri chimico fisici dei carburanti diesel; in Italia, il C.T.I. (Comitato Termotecnico Italiano) ha definito i seguenti valori, confrontandoli con quelli del gasolio:⁷

Tabella I

Valori dei parametri chimico - fisici relativi a biodiesel e gasolio.

Proprietà	Biodiesel	Gasolio
Peso specifico a 15°C	0.880	0.845
Acqua e sedimenti (%v)	0.03 max	0.05 max
Viscosità cinematica a 37,8°C	5.0 CsT max	5.35 CsT max
Numero di cetano	52	47
Zolfo (% w)	esente	0.1-0.2
Punto di scorrimento	-24°C	-6°C
Punto d'infiammabilità	118°C	55°C
Potere calorifico	33175 MJ/l	35700 MJ/l

La viscosità cinematica è la resistenza che le molecole incontrano nello scorrere le une rispetto alle altre; essa aumenta con il contenuto degli acidi grassi saturi e con la lunghezza delle catene degli acidi grassi.

Il numero di cetano indica la prontezza del combustibile all'accensione, esso influenza l'avviamento a freddo, la rumorosità del motore, la combustione e quindi le emissioni di gas e particolato.

Il punto di scorrimento (pour point) è la temperatura alla quale cessa il flusso del combustibile a causa della formazione di frazioni solide.

Il punto di infiammabilità (flash point) indica la temperatura minima alla quale i vapori di combustibile si accendono in presenza della fiamma; bassi valori di tale parametro sono indice di possibile presenza di composti volatili ed infiammabili.

Il potere calorifico è l'energia liberata da un carburante durante il processo di combustione.

Come si evince dalla tabella sopra riportata, le differenze di viscosità e densità tra biodiesel e gasolio di origine fossile sono lievi ed accettabili.

La linearità delle catene alchiliche degli acidi grassi garantisce un numero di cetano più alto rispetto a quello del diesel di origine fossile, ciò indica una maggiore prontezza del biocombustibile all'accensione e una minore rumorosità del motore.

L'impiego di biodiesel come combustibile per automobili non richiede modifiche sul motore, purché venga mescolato con piccole quantità (dal 2 al 30%) di gasolio, mentre esso è compatibile con tutti i motori diesel funzionanti nelle centrali termiche, nelle installazioni di riscaldamento e negli autobus, senza richiedere alcuna modifica sul sistema di distribuzione.

Sono sempre più le amministrazioni comunali e le aziende di trasporto che utilizzano questo prodotto per ridurre le emissioni di inquinanti; esso è ampiamente utilizzato nei motori di autobus, trattori, camion ed impianti di riscaldamento di diverse città europee.

L'Europa è il maggior produttore di biodiesel al mondo

I produttori europei di biodiesel sono circa una quindicina con una produzione globale media di circa 1,6 milioni di tonnellate per il 2001.

I maggiori produttori, in Europa, sono Germania e Francia, l'Italia è il terzo produttore più significativo, con una produzione annuale di oltre 400000 tonnellate.⁵

Bisogna però considerare che, per quanto sia vantaggiosa, la produzione di biodiesel comporta dei costi più alti di quelli richiesti dalla produzione dei corrispondenti combustibili di origine fossile; in Italia, ad esempio, tali costi sono circa tre volte superiori a quelli del gasolio.⁷

Nonostante ciò, gli innumerevoli benefici derivanti dall'impiego di questo combustibile hanno spinto molti governi, in particolare europei a favorire la produzione di biodiesel sia riducendo le tasse su questo carburante, sia favorendo le colture di piantagioni come quelle di colza, soia e girasole, da cui esso può derivare. Gli interventi di agevolazione fiscale hanno fatto sì che il prezzo finale del biodiesel divenisse uguale o di poco inferiore a quello del gasolio.

Una soluzione agli eccessivi costi di produzione del biodiesel può essere l'impiego di oli di scarto, come sono, per esempio, gli oli esausti di frittura o residui oleosi di altre produzioni; ma se l'impiego di questi oli comporta una consistente riduzione nei costi delle materie prime, allo stesso tempo, il loro alto contenuto di acidi grassi liberi contribuisce ad aumentare le problematiche relative alla tecnologia del processo di produzione del biodiesel.

Infatti, essendo in genere la reazione di transesterificazione catalizzata industrialmente da catalizzatori alcalini, questi, non solo verrebbero neutralizzati dagli acidi grassi contenuti nel substrato, ma porterebbero inevitabilmente alla formazione di saponi. Questi provocano la formazione di emulsioni, rallentando notevolmente il processo separazione del biodiesel dalla glicerina e quindi l'intero processo di produzione del biodiesel.

Per ovviare a questo inconveniente è stato realizzato un processo che rende possibile ridurre il contenuto di acidi grassi liberi degli oli prima di sottoporli a transesterificazione.⁸

Esso consiste nel sottoporre i substrati ad una reazione di esterificazione, in cui gli acidi grassi in essi contenuti vengono convertiti, in presenza di metanolo, in esteri metilici: i catalizzatori utilizzati in tale reazione sono fortemente acidi.

Per quanto possa essere efficiente, lo stadio di esterificazione non è sempre sufficiente ad eliminare del tutto gli acidi grassi contenuti nel sistema, in tal caso è indispensabile fare uso di catalizzatori che non risentano dell'acidità del sistema.

Obiettivo di questo lavoro di tesi è, appunto, individuare nuovi catalizzatori, soprattutto omogenei, attivi per la reazione di transesterificazione destinata alla produzione di biodiesel che non risentano dell'acidità dell'olio di partenza.

Capitolo I

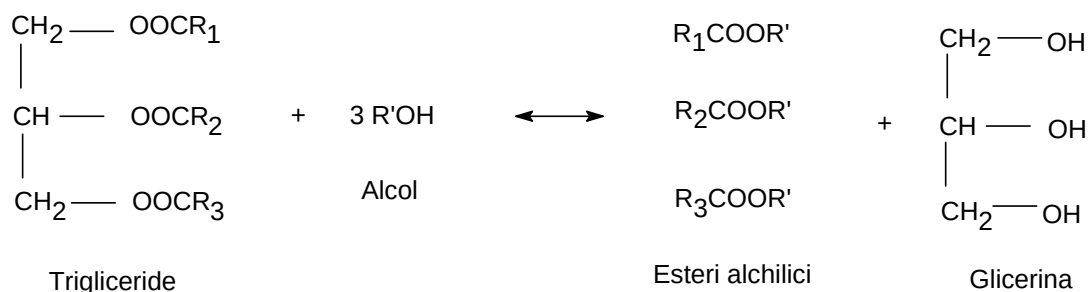
Rassegna bibliografica sulla reazione di transesterificazione dei trigliceridi in biodiesel

1.1 La reazione di transesterificazione dei trigliceridi

Il biodiesel è prodotto mediante la reazione di transesterificazione dei trigliceridi. Questi, reagendo con un alcol, in genere metilico, vengono convertiti negli esteri alchilici corrispondenti.

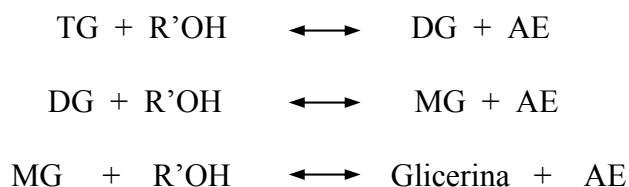
Come prodotto secondario, da tale reazione si ottiene glicerina grezza, che, dopo raffinazione, viene venduta principalmente all'industria farmaceutica e cosmetica.

La reazione di transesterificazione è una reazione di equilibrio che può essere così rappresentata:



In realtà, la reazione avviene secondo un processo a stadi, in cui i trigliceridi sono convertiti, attraverso reazioni reversibili e consecutive, prima in digliceridi, poi in monogliceridi ed infine in glicerina.

Il meccanismo a stadi della reazione prevede che in ciascuno stadio venga liberata una mole di estere; esso può essere rappresentato nel modo seguente:



dove:

TG = trigliceride

DG = digliceride

MG = monogliceride

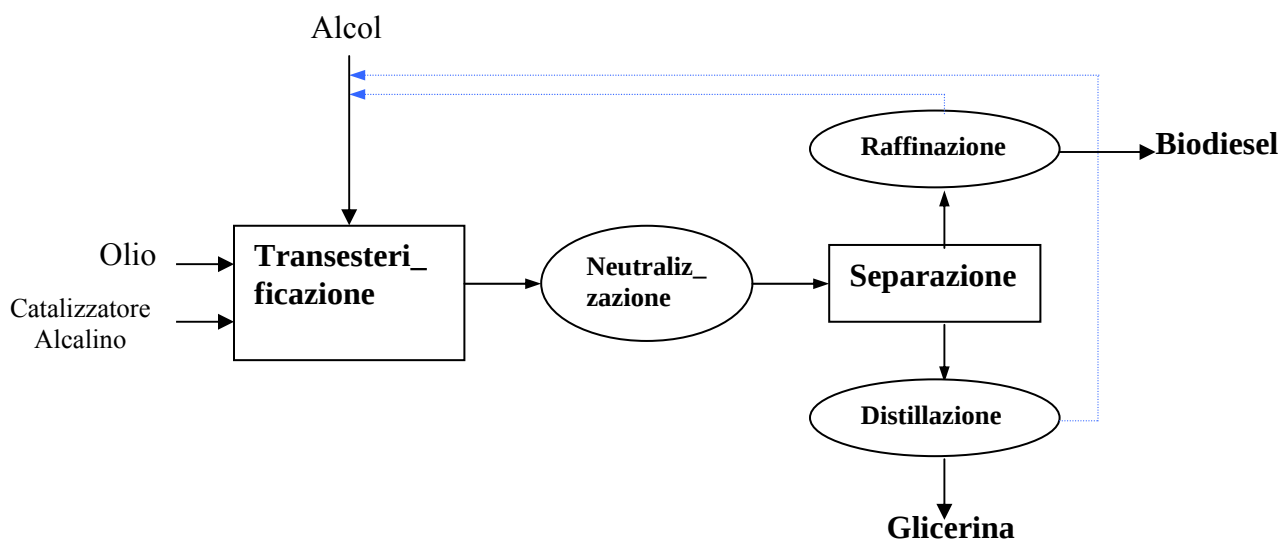
AE = estere alchilico

La reazione di transesterificazione viene convenzionalmente condotta in reattori agitati, generalmente batch, miscelando l'olio con l'alcool ed aggiungendo poi, al raggiungimento della temperatura prefissata, il catalizzatore.

Al termine della reazione, dopo aver neutralizzato il catalizzatore, la miscela ottenuta viene distillata per il recupero dell'alcol in eccesso e quindi lasciata decantare per separare la miscela di esteri dalla glicerina. Quest'ultima viene ulteriormente distillata per eliminare completamente l'alcol residuo.

Oltre al tradizionale processo in batch, è possibile condurre la reazione di transesterificazione in reattori continui.^{7,9}

La procedura impiegata industrialmente per la produzione di biodiesel può essere così schematizzata:



La velocità della reazione di transesterificazione dipende da diverse variabili: la temperatura di reazione, la velocità di mescolamento, il tipo di substrati utilizzati, il rapporto stechiometrico tra i reagenti ed il tipo di catalizzatore impiegato.

Generalmente, la reazione è condotta alla temperatura di ebollizione dell'alcol a pressione atmosferica.

Gli oli impiegati come substrato nella reazione di transesterificazione sono costituiti da trigliceridi con catene esteree di diverso tipo e da una certa aliquota di acidi grassi liberi; attualmente, le principali materie prime destinate alla produzione di biodiesel sono l'olio di girasole in Italia ed in Francia e l'olio di soia negli Stati Uniti.

Sono numerosi i lavori in cui si riporta una descrizione dei possibili alcoli da impiegare nelle reazioni di transesterificazione.^{10,11,12,13}

Nel 1996, Konar e Boocock¹⁰ confrontarono gli effetti provocati dall'impiego di diversi tipi di alcoli nella reazione di transesterificazione catalizzata da basi.

In particolare, essi osservarono che la metanolisi dell'olio di soia risulta molto più lenta rispetto alla reazione in cui l'alcol impiegato è il butanolo.

Ciò è dovuto al fatto che, mentre il sistema butanolo-olio è completamente miscibile, il sistema metanolo-olio è eterogeneo.

Malgrado ciò, l'impiego di un cosolvente consente di raggiungere conversioni maggiori facendo uso del metanolo.

Gli stessi autori, in un lavoro più recente,¹¹ hanno osservato che la produzione di esteri metilici con catalisi basica avviene con più facilità rispetto a quella degli esteri etilici; il principale inconveniente che si verifica in questi casi è la formazione di emulsioni stabili durante il processo di etanolisi.

La formazione di emulsioni è provocata in parte dalla formazione degli intermedi: i digliceridi ed i monogliceridi, molecole che contengono al loro interno sia gruppi ossidrilici, polari, che catene idrocarburiche idrofobiche. Questi intermedi sono infatti dei tensioattivi e vengono impiegati sia nell'industria alimentare, che come emulsionanti.

Una delle variabili più importanti che hanno influenza sulla resa in esteri è il rapporto molare tra alcol e trigliceridi.

La stechiometria del processo richiede tre moli di alcol per ogni mole di trigliceride per ottenere tre moli di esteri di acidi grassi e una mole di glicerina.

Tuttavia, poiché gli stadi in cui si sviluppa il processo di transesterificazione sono stadi di equilibrio, è necessario un eccesso di alcol per portare la reazione a completezza.

Il rapporto molare ottimale dipende dal tipo di catalizzatore usato.

In una reazione che ha luogo con catalisi alcalina, è sufficiente un rapporto molare di alcol rispetto all'olio pari a 6:1 per ottenere le massime conversioni; valori più alti di tale rapporto non sempre aumentano la resa in esteri, ma sicuramente complicano il recupero della glicerina aumentando i costi di separazione.

1.2 Catalizzatori utilizzati per la reazione di transesterificazione dei trigliceridi in biodiesel

Convenzionalmente, la reazione di transesterificazione viene condotta facendo uso di catalizzatori omogenei basici.

Tra i catalizzatori di transesterificazione omogenei alcalini, l'idrossido di sodio è uno dei più efficienti; esso viene usato per lo più in produzioni su larga scala.

Nel 1984, Freedman ed altri ¹³ studiarono la metanolisi dell'olio di soia raffinato a 60°C, 45°C e 32°C usando un rapporto molare tra alcol ed olio pari a 6 e l'1% in peso di idrossido di sodio rispetto all'olio.

I risultati ottenuti in tale studio, vengono mostrati in figura 1.1, sotto riportata.

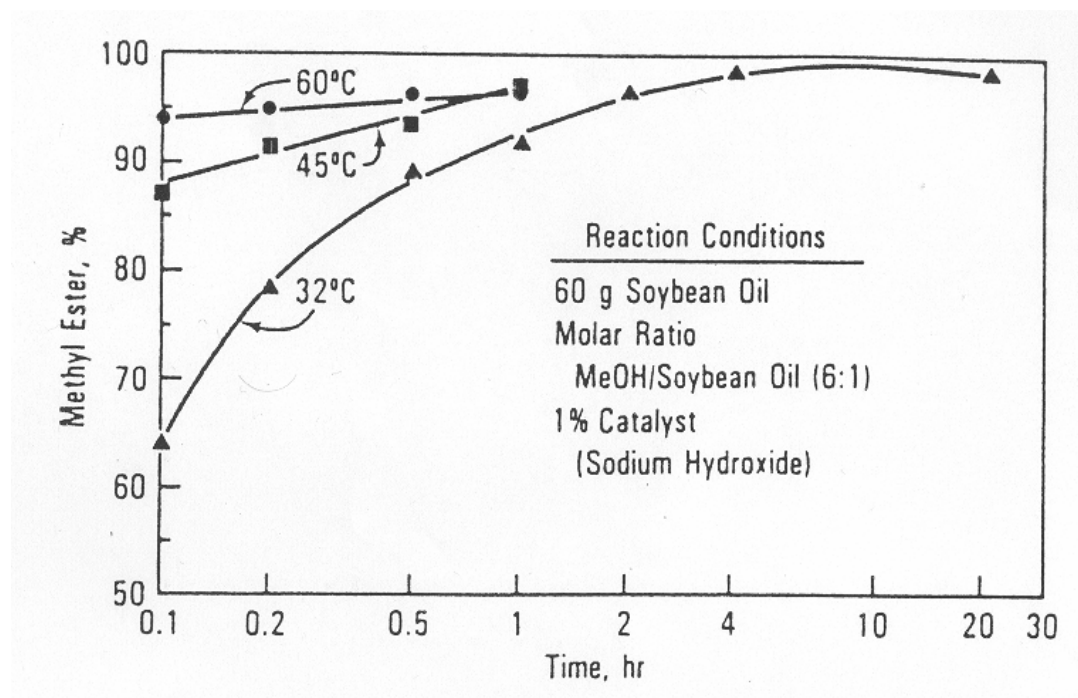


Figura 1.1 – Effetto della temperatura e del tempo di reazione sulla formazione degli esteri metilici catalizzata da idrossido di sodio

Come si può notare osservando i risultati ottenuti dallo studio di Freedman, dopo 0,1h, gli esteri presenti nei prodotti delle reazioni condotte a 60°C, 45°C e 32°C sono, rispettivamente, 94%, 87% e 64%, mostrando così l'influenza della temperatura sulla conversione in esteri. Dopo un'ora di reazione, la conversione in esteri è pressoché uguale per le reazioni condotte a 60°C e 45°C, e solo lievemente diversa per la reazione condotta a 32°C.

Dal momento che il sistema in cui avviene la reazione di transesterificazione è multifasico, la velocità di agitazione è un parametro critico; la sua influenza è stata studiata da Alcantara.¹⁴ Egli condusse la reazione di transesterificazione dell'olio di soia a 60°C con una concentrazione di metossido di sodio pari all'1% e con velocità di agitazione di 600 rpm e 300 rpm; in queste condizioni di reazione si ottengono, rispettivamente, conversioni del 95% in meno di due ore nel primo caso, e dell'8% dopo 8 ore nel secondo caso.

In diversi suoi lavori, Boocock^{10,11,15} segnala l'impiego di cosolventi inerti con lo scopo di rendere il sistema di reazione omogeneo.

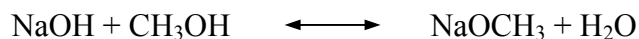
Il cosolvente deve essere completamente miscibile sia nell'alcol, che nella fase oleosa, inoltre deve avere temperature di ebollizione prossime a quella dell'alcol per facilitare la sua rimozione dai prodotti di reazione. I cosolventi più impiegati nelle reazioni di transesterificazione dei trigliceridi sono il tetraidrofurano (THF) ed il metilterzialbutiletere (MTBE).

Impiegando NaOH all'1% in peso rispetto all'olio, in un sistema contenente THF e metanolo in rapporto molare pari a 6:1 rispetto all'olio, si ottengono conversioni del 92% dopo 20 minuti di reazione condotta a 23°C.

Il metossido di sodio si è rivelato ancora più efficiente dell'idrossido di sodio, esso viene usato in quantità pari allo 0.5% rispetto al peso dell'olio.

L'efficienza di questo catalizzatore nell'alcolisi dei trigliceridi fu provata da Freedman¹³, il quale attribuì la sua maggiore attività catalitica al fatto che, quando si impiega NaOH (KOH o qualsiasi altro composto di metalli alcalini ed alcalino-terrosi) in presenza di un alcol, si forma l'alcossido corrispondente, il vero catalizzatore per la reazione di nostro interesse.

La reazione che ha luogo in tali condizioni è la seguente:



Dalla reazione tra NaOH e l'alcol si forma anche una piccola quantità di acqua, che costituisce un disturbo alla reazione di transesterificazione, favorendo la formazione di saponi.

Il meccanismo proposto da Eckey¹⁶ per la reazione di transesterificazione catalizzata da alcali prevede il susseguirsi di tre stadi. Nel primo stadio avviene un attacco sull'atomo di carbonio carbonilico del gruppo estereo da parte dell'anione dell'alcool (o dello ione alcossido) per formare un intermedio tetraedrico.

Nel secondo stadio, l'intermedio tetraedrico reagisce con una molecola di alcool per rigenerare l'anione dell'alcol (ione metossido).

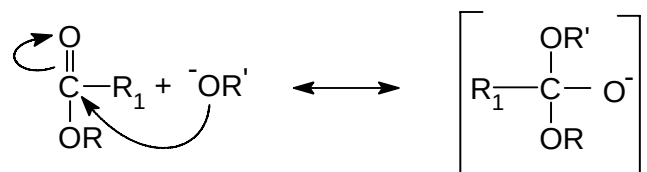
Nell'ultimo stadio, avviene un riarrangiamento dell'intermedio tetraedrico che produce una molecola di digliceride e una di estere dell'acido grasso.

Lo schema di seguito riportato riassume gli stadi della transesterificazione alcalina appena descritti.



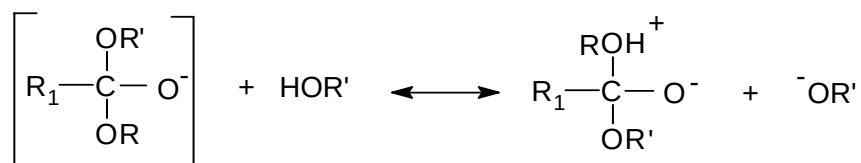
Formazione dell'alcossido

1)



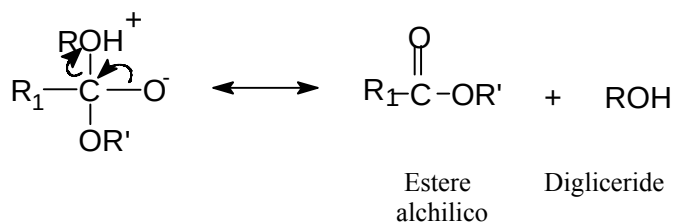
Attacco dell'alcol (ione alcossido) sul carbonio carbonilico del trigliceride con formazione di un intermedio tetraedrico.

2)



Rigenerazione dell'anione dell'alcol (ione alcossido).

3)



Riarrangiamento dell'intermedio tetraedrico che produce una molecola di digliceride ed una di estere alchilico.

Gelbard ed altri¹⁷, nel 2000, hanno mostrato che composti non ionici organici e poliazotati, come le guanidine e le biguanidine, sono basi sufficientemente forti per catalizzare la reazione di transesterificazione.

In particolare, grande interesse è stato riposto nelle guanidine immobilizzate, che possono essere impiegate come catalizzatori eterogenei.

Impiegando le biguanidine si ottengono rese pari al 94% dopo 30 minuti di reazione.

Nonostante la semplicità di uso dei catalizzatori omogenei, essi provocano alcuni inconvenienti, tra cui l'inquinamento della glicerina formatasi, la necessità di neutralizzare il catalizzatore al termine della reazione e la difficoltà di rimuovere quest'ultimo dai prodotti di reazione.

L'uso di catalizzatori eterogenei può semplificare e migliorare l'economia del processo.

I primi tentativi di trovare un catalizzatore eterogeneo risalgono al 1984, quando Peterson e Scarrah¹⁸ ricercarono un catalizzatore che potesse transesterificare con alte rese l'olio di soia con metanolo.

Essi ipotizzarono che un buon catalizzatore dovesse essere fortemente basico, quindi concentrarono il loro interesse su CaO , K_2CO_3 e Na_2CO_3 , solidi a cui Tanabe¹⁹ aveva attribuito, nel 1970, caratteristiche notevolmente basiche.

Tra i catalizzatori studiati, quello che si mostrò più attivo fu CaO supportato su MgO , tuttavia, questo produceva un'elevata quantità di saponi, tanto da renderlo inadatto per scopi commerciali.

Gli autori studiarono anche l'attività di metalli come Zn , Cu , Sn e Pb , che producevano solo tracce di metilesteri; lo stesso accadeva provando catalizzatori ottenuti supportando ZnO su allumina, silice ed ossido di magnesio.

Gryglewicz²⁰, partendo dai risultati di Peterson¹⁸, considerò la possibilità di usare idrossidi, ossidi e alcossidi di metalli appartenenti al gruppo dei metalli alcalino-terrosi per catalizzare la transesterificazione dell'olio di colza.

Egli confrontò le attività catalitiche degli ossidi di calcio e magnesio e degli idrossidi di calcio e bario con quella relativa all'idrossido di sodio.

Tale confronto fu effettuato conducendo la reazione in condizioni di riflusso alla temperatura di ebollizione del metanolo, impiegando un rapporto catalizzatore/olio del 13% (in moli), ed un rapporto metanolo/olio pari a 4,5 (in moli).

I risultati ottenuti dallo studio vengono mostrati in Figura 1.2.

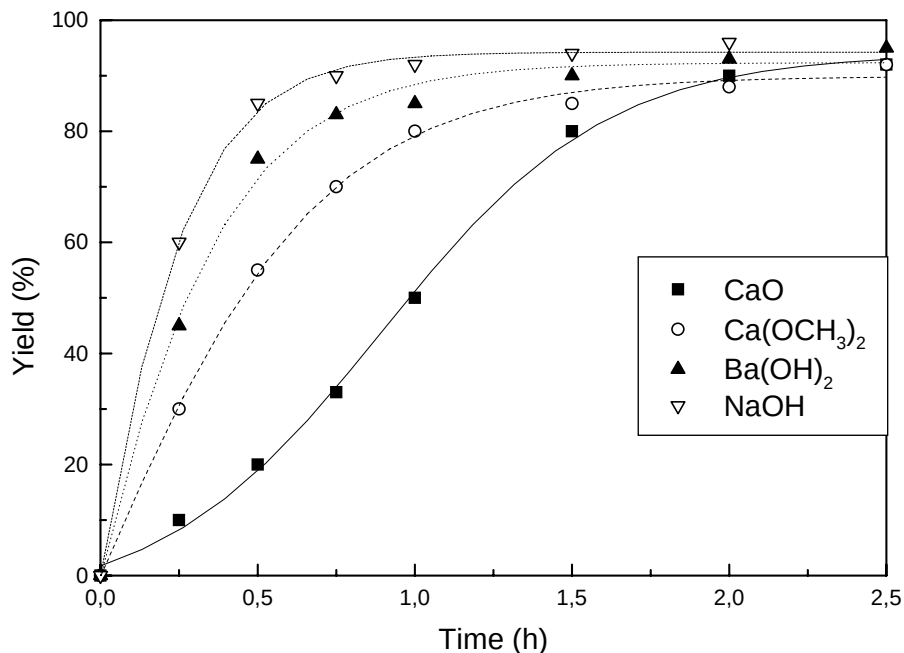


Figura 1.2 – Attività dei composti dei metalli alcalino – terrosi
nella reazione di metanolisi dell'olio di soia.

I risultati evidenziano che i catalizzatori utilizzati mostrano tutti attività inferiore a quella relativa all'idrossido di sodio.

Infatti il Ba(OH)₂ si mostra lievemente meno attivo dell'idrossido di sodio, il (CH₃O)₂Ca è mediamente attivo; la velocità della reazione si abbassa ulteriormente impiegando CaO.

Invece, MgO e Ca(OH)₂ non mostrano alcuna attività nella reazione studiata.

L'alta attività di Ba(OH)₂ è da attribuire alla sua maggiore solubilità in metanolo rispetto ad altri composti dei metalli alcalino-terrosi come MgO, Ca(OH)₂, CaO e Ca(CH₃O)₂.

Sfortunatamente i composti solubili di bario sono altamente tossici, per tale motivo richiedono trattamenti particolari sui prodotti (biodiesel e glicerina).

Il $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{O})_2$ è una base forte e mostra una buona attività catalitica, ma forma una sospensione in metanolo difficile da separare dai prodotti di reazione.^{20,21}

Il catalizzatore CaO si mostra meno attivo dell'idrossido di sodio ed il tempo di reazione aumenta di 2-4 volte rispetto a quello osservato impiegando NaOH ; inoltre, in presenza di metanolo, si forma l'alcoossido corrispondente, il $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{O})_2$, responsabile della formazione di sospensioni indesiderate.

Nel 1999, Hillion e Rouxel^{9,22} introdussero la possibilità di impiegare un catalizzatore eterogeneo a base di alluminati di zinco, stagno o titanio.

La reazione di transesterificazione condotta a 200°C in sistemi contenenti metanolo in ammontare uguale a quello dell'olio e con valori di velocità spaziale ($v_{\text{olio}}/v_{\text{cat.}}/h$) pari a 0.5 fornisce buone conversioni in esteri metilici.

Questi sistemi, però, risentono della presenza di acqua, come pure dell'acidità del sistema; le conversioni in esteri metilici variano in relazione al tenore d'acqua contenuto nel metanolo secondo l'andamento riportato in figura 1.3.

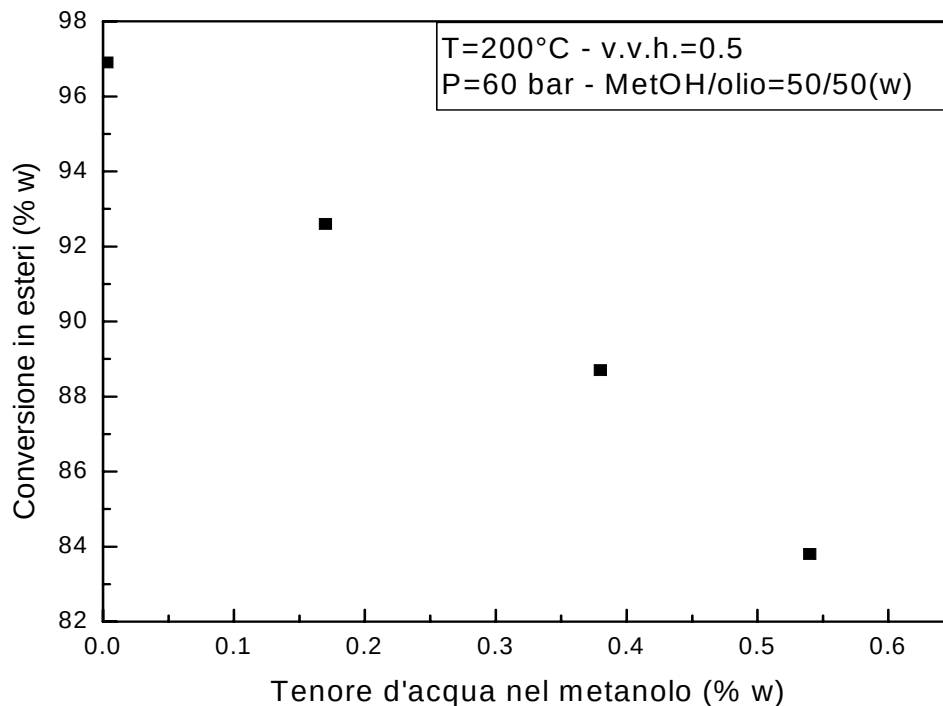


Figura 1.3 – Evoluzione della conversione in esteri metilici in funzione dell'acidità del sistema.

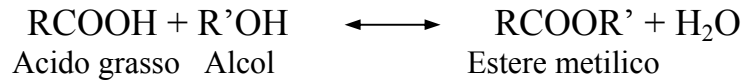
I catalizzatori alcalini risentono particolarmente dell'acidità del sistema, per cui, nonostante mostrino le maggiori efficienze nella reazione di nostro interesse, il loro impiego non è indicato in sistemi contenenti una certa aliquota di acidi grassi liberi, come sono, per esempio gli oli di scarto di alcuni cicli produttivi.

Infatti, come è stato già detto nella parte introduttiva, gli acidi grassi contenuti nel substrato, in presenza della base, darebbero luogo alla formazione di saponi, questi rendono difficile la separazione della glicerina dalla fase esterea, rallentando notevolmente il processo di produzione del biodiesel.

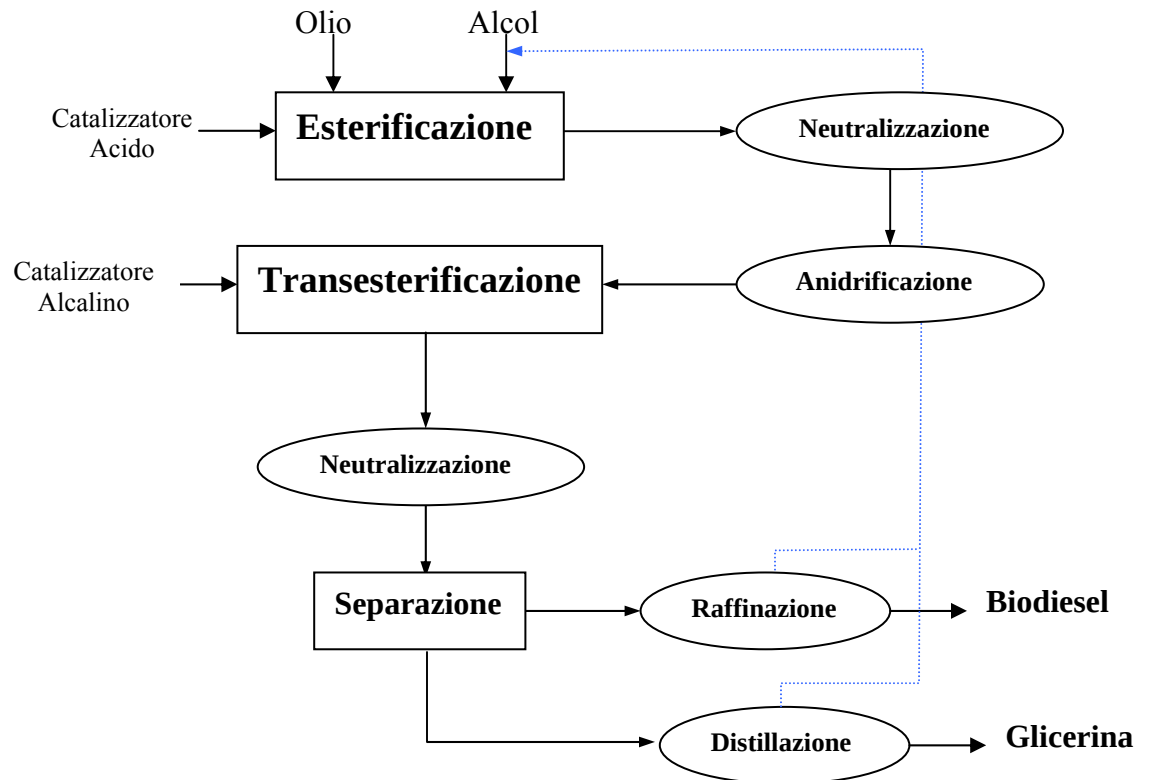
Esiste, comunque, un modo per ridurre il contenuto di acidi grassi liberi negli oli prima di sottoporli a transesterificazione.⁸

Esso consiste nel sottoporre i substrati ad una reazione di esterificazione in presenza di metanolo e di catalizzatori acidi, attraverso la quale gli acidi grassi contenuti nell'olio di partenza vengono convertiti in esteri metilici.

Reazione di esterificazione:



Tale reazione, catalizzata da acidi minerali, è nota come esterificazione di Fisher. Il processo proposto da Jeromin⁸ per la produzione di biodiesel a partire da substrati acidi può essere così schematizzato:

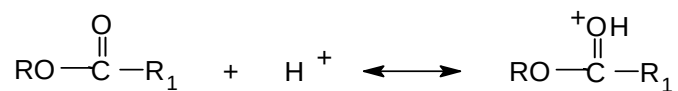


Tuttavia, lo stadio di esterificazione non sempre è sufficiente ad eliminare del tutto l'acidità contenuta nel sistema; per tale motivo è sorta l'esigenza di individuare nuovi catalizzatori, attivi per la reazione di nostro interesse, ma che allo stesso tempo non risentano dell'acidità dell'olio di partenza.

Gli acidi protici possono essere utilizzati come catalizzatori nelle reazioni di transesterificazione dei trigliceridi, questi hanno il vantaggio di poter essere usati anche in presenza di una consistente aliquota di acidi grassi liberi o di umidità.

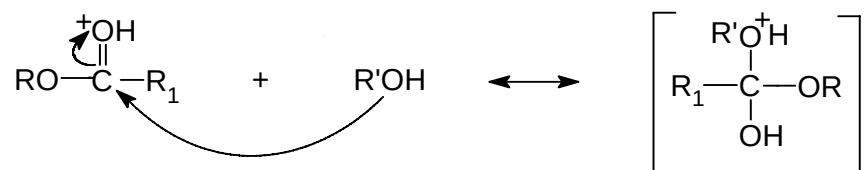
Il meccanismo coinvolto nella transesterificazione di trigliceridi catalizzata da acidi di Brønsted è quello proposto da Fisher;²³ esso consiste nei seguenti step di reazione:

1)



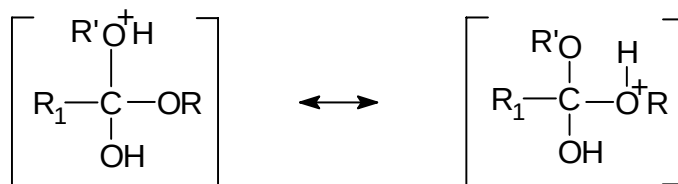
Il protone converte il composto carbonilico nel suo acido coniugato

2)



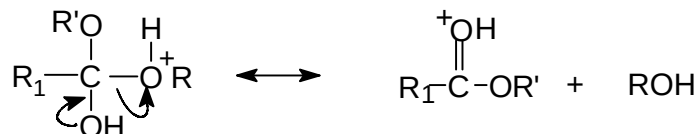
Il gruppo carbonilico sottostà ad attacco nucleofilo da parte dell'alcol, dando luogo alla formazione di un addotto protonato

3)



Trasformazione del primo addotto in un secondo complesso attraverso uno scambio di protoni tra due atomi di ossigeno

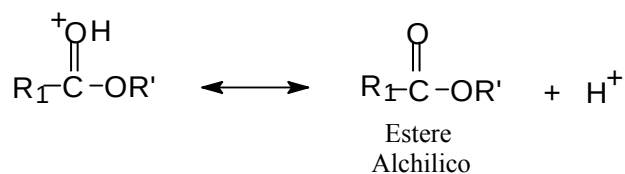
4)



Digliceride

Riarrangiamento degli elettroni e successiva formazione di digliceride e dell'acido coniugato dell'estere

5)



Cessione del protone da parte dell'acido coniugato dell'estere.

Freedman¹³ studiò l'attività catalitica dell'acido solforico nella reazione di transesterificazione dell'olio di semi di soia; egli osservò che nelle condizioni di esercizio (descritte in figura 1.4, sotto riportata) il tempo necessario per raggiungere la conversione totale (98%) era di 69 ore.

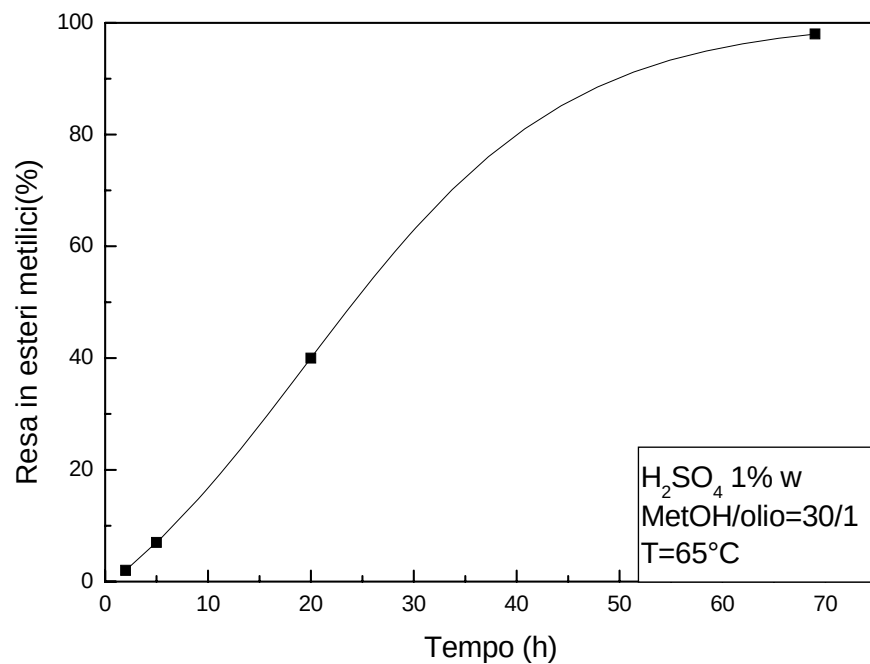


Figura 1.4 – Decorso della reazione di transesterificazione di olio di semi di soia catalizzata da acido solforico

Lo stesso Freedman studiò l'alcolisi dell'olio di palma, un olio con acidità percentuale del 3,7% a diverse temperature.

Egli condusse le reazioni impiegando metanolo in rapporto molare 40/1 rispetto all'olio ed H_2SO_4 al 5% in volume.

I risultati ottenuti vengono mostrati in figura 1.5:

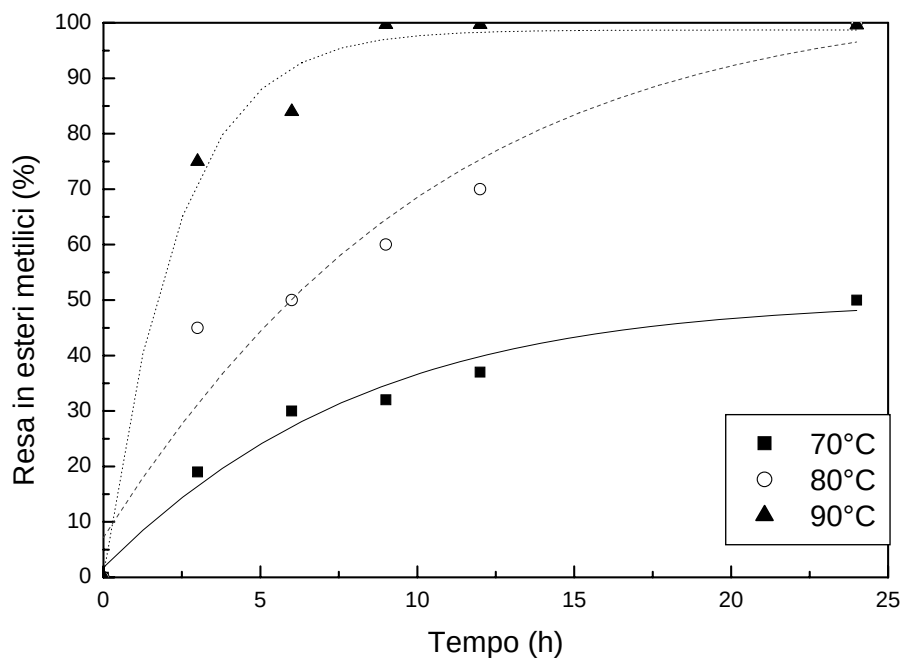


Figura 1.5 – Andamento della reazione di transesterificazione di olio di palma catalizzata da acido solforico alle diverse temperature

Dal grafico di sopra è evidente come la resa di reazione aumenti con la temperatura di esercizio.

Per confrontare il comportamento dei catalizzatori alcalini con quello dei catalizzatori acidi, Alcantara¹⁴ condusse la reazione di transesterificazione del sego animale (substrato con indice di acidità maggiore dello 0.5%) impiegando sia acido solforico, che metossido di sodio.

La reazione catalizzata da H_2SO_4 (all'1% in peso rispetto al sego) forniva conversioni del 13% dopo 48 ore di reazione; invece, la reazione catalizzata da metossido di sodio (all'1% in peso) raggiungeva conversioni totali (pari al 95%) in meno di tre ore.

In conclusione, i processi catalizzati dagli acidi di Brønsted richiedono tempi di reazione notevolmente più lunghi di quelli necessari in catalisi basica e temperature

generalmente più alte che possono favorire reazioni secondarie dovute alla presenza di doppi legami nelle catene alchiliche^{2,13} ed alle basse selettività degli acidi protici.³⁴

Inoltre, mentre una reazione che avviene con catalisi alcalina richiede solo un rapporto pari a 6:1 tra le moli di alcol e quelle di olio, una reazione che avviene con catalisi acida ha bisogno di un rapporto molare tra alcol ed olio pari a 30 per ottenere la stessa resa in esteri.²⁴

Un'interessante alternativa ai catalizzatori tradizionali è rappresentata dalla catalisi enzimatica, che prevede l'impiego di diversi tipi di lipasi.

L'impiego delle lipasi permette di ovviare ai problemi che usualmente si incontrano quando si adoperano i convenzionali catalizzatori alcalini; in particolare, le temperature di operazione sono più blande, la glicerina prodotta può essere recuperata più facilmente e l'acidità libera dei materiali di partenza non è di ostacolo al processo.^{3,12}

Mamoru ed altri¹² hanno studiato l'attività di diverse lipasi nella reazione di transesterificazione della trioleina.

Le conversioni ottenute impiegando come substrato metanolo ed etanolo, date le scarse miscibilità di questi alcoli con la fase oleosa, sono poco significative, l'impiego di substrati come 1-propanolo ed 1-butanolo, invece, porta a buone conversioni in esteri propilici e butilici, rispettivamente.

Impiegando la lipasi *P. fluorescens* (allo 0.3% in peso), la reazione condotta a 50 °C con propanolo (in rapporto 3/1 rispetto all'olio) giunge a conversione totale dopo 10 ore, mostrando una cinetica più lenta rispetto a quella relativa alla catalisi alcalina.

Inoltre, i costi di produzione del biodiesel dovuti all'utilizzo delle lipasi sono molto più elevati di quelli derivanti dall'uso di catalizzatori alcalini.

Le scoperte più recenti, nell'ambito della ricerca dei catalizzatori per la reazione di transesterificazione dei trigliceridi, riguardano l'impiego di acidi forti di Lewis.

Basu ed altri,²⁵ nel 1994, descrissero la possibilità di usare come catalizzatori per la reazione di transesterificazione una miscela di calcio acetato e bario acetato in rapporto in peso pari a 3:1.

L'impiego di questa miscela di acetati costituisce un notevole miglioramento nell'ambito del processo di produzione degli esteri, consente infatti di transesterificare, senza dover ricorrere ad esterificazione preliminare del substrato, oli e grassi con elevata acidità, anche del 50% in peso e contenenti digliceridi, monogliceridi e impurità varie.

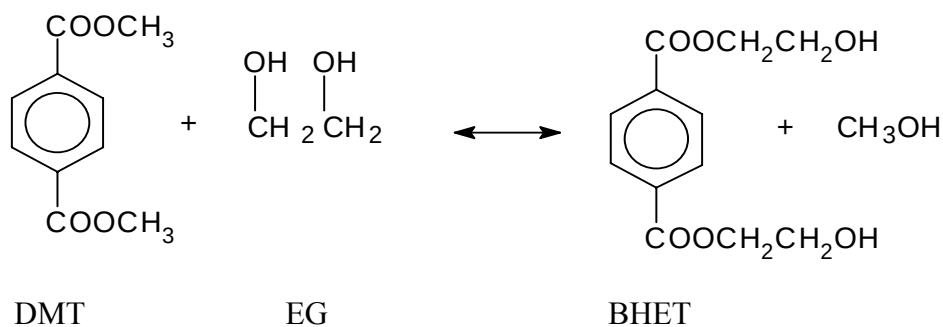
Inoltre, la presenza di acqua non dovrebbe diminuire l'efficienza del catalizzatore, in quanto il catalizzatore in questione non porta alla formazione dei saponi.

La realizzazione del processo richiede temperature che vanno dai 200 ai 250 °C, pressioni superiori a 500 psia e tempi di reazione intorno alle 3 ore.

Questo tipo di catalizzatori ha suscitato in noi molto interesse, dal momento che era già nota l'attività catalitica degli acetati di alcuni metalli in reazioni di transesterificazione coinvolgenti reagenti diversi da quelli che intervengono nella produzione del biodiesel.

Gli acetati di diversi metalli sono catalizzatori attivi per la reazione di transesterificazione del dimetiltereftalato (DMT) con glicole etilenico (EG).^{26,27,28,29}

Tale reazione, che porta alla formazione del bis-idrossietil-tereftalato (BHET) e dei suoi oligomeri, è il primo stadio nel processo di produzione del polietilentereftalato e viene qui rappresentata:

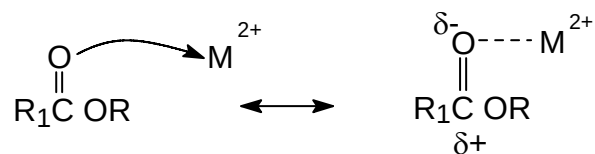


Già nel 1974, Tomita ed Ida²⁷ confrontarono le attività catalitiche degli acetati di diversi metalli coinvolti nella reazione di transesterificazione in esame; essi, inoltre, stabilirono un criterio di ordinamento delle acidità dei sistemi catalitici.

La scelta del criterio in base a cui esprimere l'acidità dei metalli divalenti fu fatta in base al meccanismo ipotizzato per la reazione di transesterificazione del DMT.

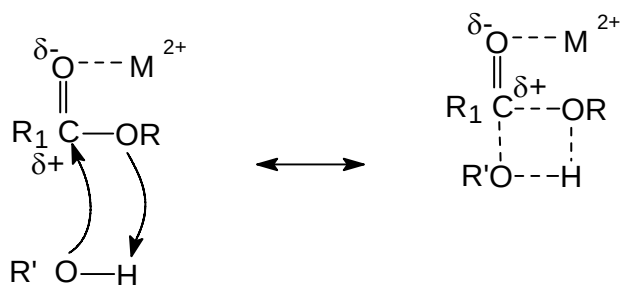
Gli ioni dei metalli divalenti sono forti acidi di Lewis, questi coordinano il gruppo carbonilico, abbassando la densità elettronica del carbonio carbonilico ed attivandolo per l'attacco nucleofilo dell'alcol.^{26,27,28,29}

1)



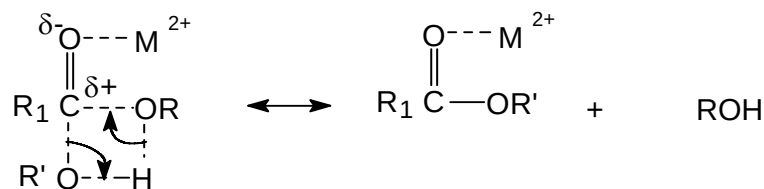
Polarizzazione del carbonile

2)



Attacco nucleofilo dell'ossidril dell'alcol sul carbonio carbonilico con formazione di un complesso di coordinazione

3)



Scambio di ligandi con formazione di una molecola di estere ed una di alcol

Il ciclo catalitico viene completato dalla dissociazione dello ione metallico dal gruppo carbonilico.

La reazione, che avviene per attacco nucleofilo del gruppo ossidrilico del glicole etilenico sul gruppo carbonile estereo del dimetiltereftalato, passa attraverso la formazione di un complesso di coordinazione; per tale motivo, Tomita ed Ida, pensarono di esprimere le attività catalitiche dei sali metallici utilizzati in termini di facilità di coordinazione del gruppo carbonilico del dimetiltereftalato (DMT) con le specie metalliche.

Dal momento che non è facile conoscere esattamente tali valori, si pensò di fare riferimento all'abilità complessante del dibenzoilmetano, un composto con struttura simile a quella del DMT.

Quindi le acidità dei metalli vengono espresse come costanti di stabilità dei complessi formati con i metalli: $\log \beta$.

I valori delle costanti di stabilità dei complessi del dibenzoilmetano con i vari metalli furono determinati da Van Uitert, Fernelius e Douglas.^{30,31}

Tali valori sono riportati in tabella 1.1:

Tabella 1.1

**Costanti di stabilità dei complessi del dibenzoilmetano
con ciascuna specie metallica**

sp. metallica	$\log \beta_{\text{DBM}}$
K	3,67
Na	5,14
Li	5,95
Ba	6,1
Ca	7,17
Mg	8,54
Cd	8,67
Mn	9,32
Pb	9,75
Zn	10,23
Co	10,35
Ce	11,0
Sn	13,1
Sb	13,6
Al	15,0

Riportando le attività totali dei vari acetati nella transesterificazione del DMT in funzione dell'acidità delle specie metalliche corrispondenti, Tomita ed Ida ottennero una curva con un andamento particolare, definito come “curva vulcano”. La curva ottenuta viene riportata in figura 1.6.

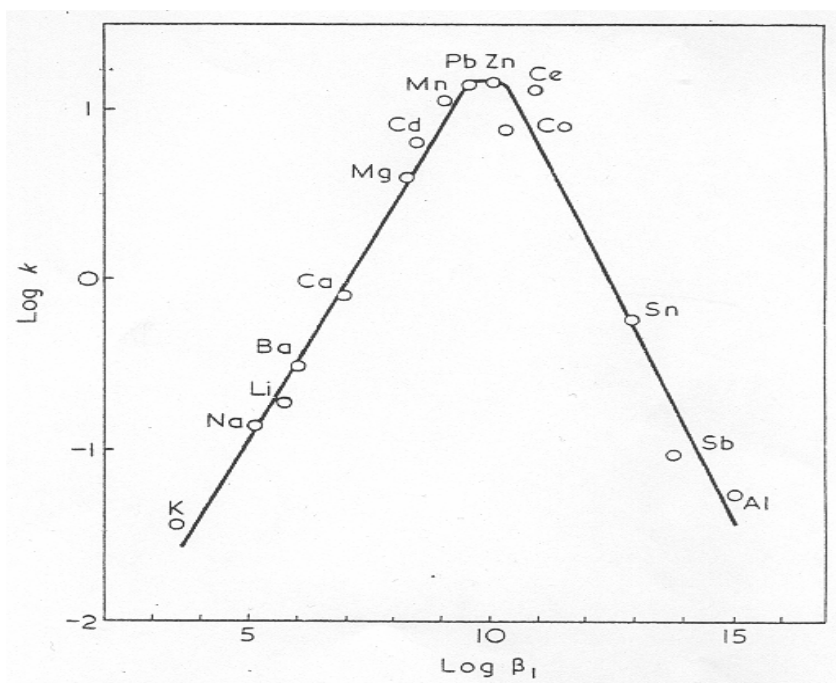


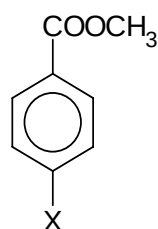
Figura 1.6 –Costanti di velocità della reazione di transesterificazione del DMT con EG impiegando come catalizzatori gli acetati di vari metalli.

Come si può osservare dalla curva, i valori massimi delle attività catalitiche si concentrano intorno a determinati valori di acidità del sistema, oltre i quali le attività tornano a diminuire.

Questo comportamento può essere spiegato considerando che, all'aumentare della forza acida del metallo, il legame che si instaura tra il metallo e il carbonile diventa talmente forte da impedire il rilascio del catalizzatore ed il suo reimpiego in altri cicli catalitici.

Di conseguenza si ha un rallentamento della velocità globale di reazione.

Con l'intento di approfondire gli aspetti cinetici e catalitici relativi alla reazione di transesterificazione del DMT con EG, il nostro gruppo di ricerca ha effettuato uno studio di tale reazione facendo uso di substrati diversi dal dimetiltereftalato, quali il metil para-anisato (indicato con la sigla MPA), il metil para-toluato (MPT), il metil para-nitrobenzoato (MPN) ed il metil benzoato (MB). Questi differiscono dal DMT per il sostituito in para al gruppo carbossimetilico, indicato nella formula sotto riportata con il simbolo X.



Per tale studio, si è scelto di impiegare, come catalizzatori, acetati di magnesio, manganese, zinco, cobalto e cadmio, di cui era già nota l'attività nella transesterificazione del DMT.²⁷

Le attività catalitiche dei catalizzatori impiegati nella transesterificazione dei vari substrati sono state riportate in funzione dei fattori di acidità dei metalli, le curve ottenute, riportate in figura 1.7, mostrano andamenti simili a quello individuato da Tomita ed Ida, noto come curva vulcano.

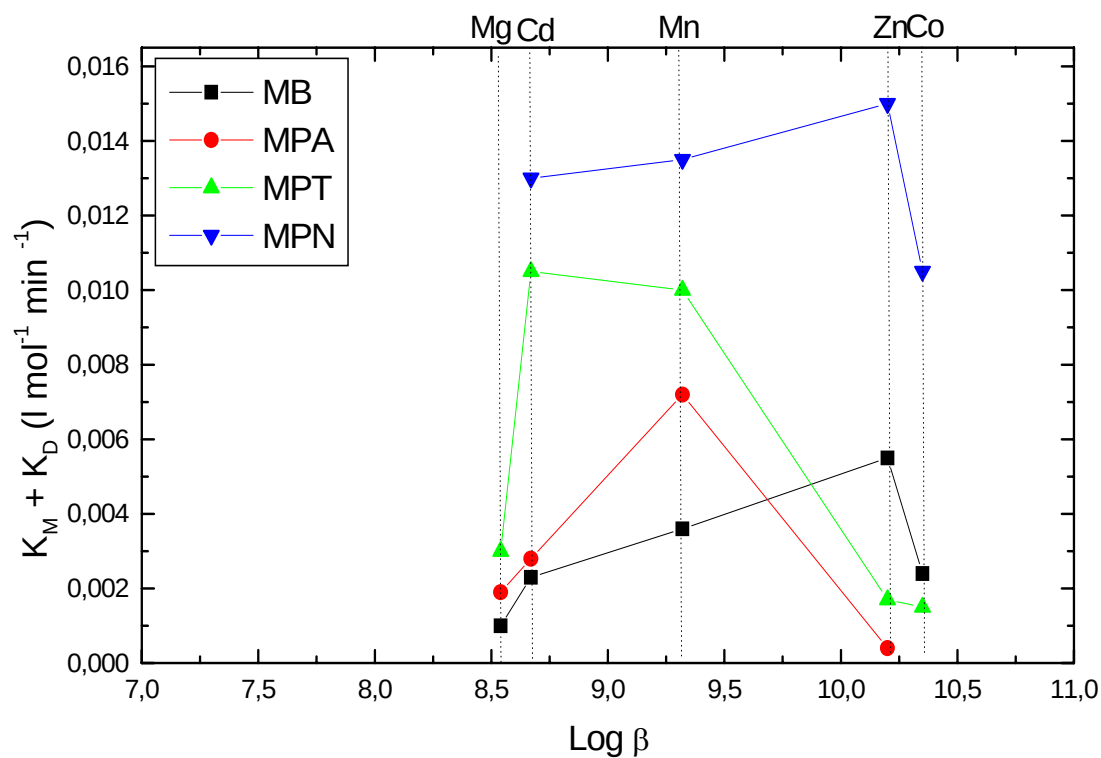


Figura 1.7 - Attività totali mostrate dai catalizzatori nella reazione di transesterificazione del dimetiltereftalato in funzione del fattore di acidità

Dal confronto degli andamenti di queste curve, si nota che il massimo dell'attività del catalizzatore, oltre ad essere legato all'acidità della specie metallica, dipende fortemente anche dal tipo di substrato coinvolto nella reazione esaminata; questo perché le specie metalliche risentono molto dell'effetto di risonanza indotto dal sostituente X in posizione para rispetto al gruppo carbossimetilico.

Per esempio, l'acetato di zinco mostra l'attività minore se si utilizza come substrato il metil para-anisato.

Oltre al substrato ed alla specie metallica costituente il catalizzatore, anche il controione del catalizzatore ha una certa influenza sulla conversione della reazione. Suarez³² ed il suo gruppo di ricerca hanno individuato l'attività catalitica di alcuni complessi del pirone nella reazione di nostro interesse.

Essi, conoscendo l'attività dello $\text{Sn}(\text{3idrossi,2metil,4pirone})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ per la reazione di transesterificazione dell'acido tereftalico, del glicole neopentile e del trimetilolpropano, pensarono di impiegare lo stesso tipo di complessi anche per la reazione di transesterificazione dei trigliceridi in esteri metilici.

Dallo studio è emersa l'attività catalitica di $\text{Pb}(\text{3idrossi,2metil,4pirone})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Hg}(\text{3idrossi,2metil,4pirone})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ e $\text{Zn}(\text{3idrossi,2metil,4pirone})_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

In particolare l'attività di questi complessi segue l'ordine: $\text{Sn}^{2+} \gg \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} \cong \text{Hg}^{2+}$.

In realtà, nonostante la reazione avvenga con il medesimo meccanismo di catalisi acida di Lewis, l'ordine di attività delle specie metalliche individuato da Suarez per i complessi del pirone è opposto a quello osservato da Tomita e Santacesaria per gli acetati degli stessi metalli, ciò mette in evidenza il fatto che il controione influenza l'efficienza del catalizzatore nella reazione studiata.

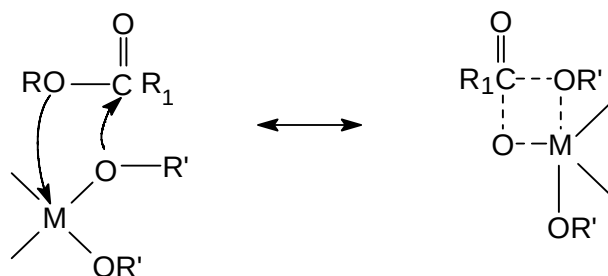
Il sistema catalitico individuato da Suarez è improponibile in sistemi acidi, in cui è molto probabile che i complessi di pirone siano instabili e soggetti a decomposizione.

Negli studi condotti presso il nostro gruppo di ricerca, sono stati impiegati anche alcossidi di titanio, noti catalizzatori di esterificazione e transesterificazione.^{22,26,28,29,33,34}

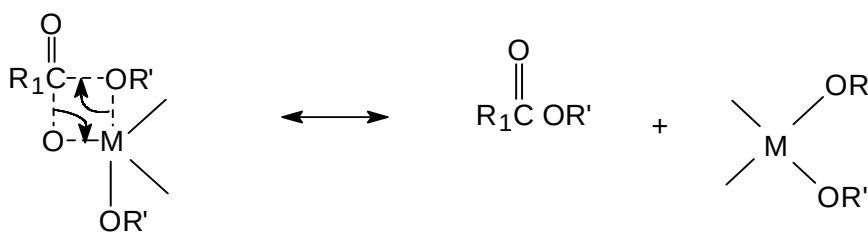
Il meccanismo che ha luogo in questo caso è diverso da quello relativo agli acetati di metalli divalenti.^{26,28}

Nel caso degli alcossidi di metalli tri e tetravalenti, infatti, il metallo coordina l'ossigeno acilico, favorendo l'attacco nucleofilo al carbonile da parte dell'alcossido coordinato al metallo.^{26,28,29,35,36}

1)



2)



In conclusione, essendo l'attività di un catalizzatore funzione del tipo di substrato, della specie metallica e del controione costituenti il catalizzatore, per individuare il catalizzatore più attivo nel nostro sistema di reazione, si è ritenuto opportuno effettuare uno screening catalitico.

Tale screening avrà luogo a partire dagli alcossidi di alcuni metalli, tra cui il titanio, successivamente si passerà allo studio delle attività catalitiche degli acetati di vari metalli; inoltre si valuterà in che modo il tipo di controione influenza l'attività catalitica. A tal fine verranno impiegati gli stearati dei vari metalli ottenuti a partire dagli acetati corrispondenti.

Infine, una volta individuate le specie catalitiche più attive nella catalisi della reazione di nostro interesse, ed il modo in cui esse influenzano i meccanismi di reazione, si effettuerà su di esse uno studio più accurato, di tipo cinetico.

I valori di conversione ottenuti durante lo screening ed altre prove verranno riportati in funzione dei fattori di acidità dei metalli.

Nel nostro caso, essendo il substrato costituito da trigliceridi, ci chiediamo se sia opportuno o meno impiegare, come scala di acidità, le costanti di stabilità dei complessi del DBM, che ha una struttura così diversa da quella dei trigliceridi.

In effetti, da studi di coordinazione condotti da Van Uitert ed altri,³¹ è stato osservato che la differenza tra le costanti di stabilità di vari metalli bivalenti con composti differenti (dibenzoilmetano, acetilacetone, 2-furoil-2-tenoil-metano ed altri) è dello stesso ordine di grandezza per ogni metallo, cioè la scala delle costanti di stabilità per i complessi del DBM è analoga a quella dell'acetilacetone e a quella del 2-furoil-2-tenoil-metano, ma sfasata rispetto a queste.

Tabella 1.2

Confronto tra le costanti di stabilità dei complessi di ciascuna specie metallica con il dibenzoilmetano, l'acetilacetone ed il 2furoil-2tenoil-metano

sp. metallica	log β DBM	log β Acetilacetone	Δ log β DBM-Acetil.	log β 2furoil-2tenoil metano	Δ log β DBM- 2fur.2ten.metano
Ca	7,17	-	-	6,72	0,45
Mg	8,54	7,49	1,05	8,10	0,44
Cd	8,67	7,64	1,03	8,23	0,44
Mn	9,32	8,15	1,17	8,81	0,51
Pb	9,75	8,60	1,15	9,10	0,65
Zn	10,23	9,11	1,12	9,60	0,63
Co	10,35	9,22	1,13	9,79	0,56

Per questo motivo si è ritenuto opportuno fare uso della scala di acidità individuata da Tomita come riferimento anche per sistemi con substrati diversi dal DMT.

Capitolo 2

Screening catalitico

L'impiego di substrati riciclati, a basso costo, ma ad alto contenuto di acidità libera, costituirebbe un'ottima soluzione ai costi di produzione del biodiesel, attualmente superiori a quelli dei carburanti di origine fossile; tuttavia, l'alto contenuto in acidi grassi rende problematico il processo produttivo.

Infatti, la reazione di transesterificazione, generalmente catalizzata da idrossidi ed alcolati di metalli alcalini, risente della presenza di acidi grassi liberi, i quali neutralizzano il catalizzatore e danno luogo alla formazione di saponi e di emulsioni, rendendo difficile la separazione della glicerina dagli esteri metilici.

Per ovviare a questi inconvenienti, sono stati proposti⁸ sistemi in cui si effettua prima una reazione di esterificazione degli acidi liberi con catalizzatori acidi di Brønsted, e, successivamente, si procede con la reazione di transesterificazione con catalizzatori basici.

Nel caso in cui l'olio di partenza sia eccessivamente acido, però, è difficile, con un solo step di esterificazione, riuscire ad abbassare l'acidità del sistema al di sotto dell'1%_w, valore al di sopra del quale l'acidità del sistema ostacola seriamente la reazione di transesterificazione.

Per tale motivo, è necessario individuare catalizzatori di transesterificazione attivi in ambienti contenenti una aliquota di acidità residua non trascurabile (>1% w).

L'individuazione dei catalizzatori migliori in sistemi del genere, viene ottenuta effettuando, dapprima, uno screening catalitico su sistemi costituiti da substrati puri, privi di acidità, ed osservando, successivamente, il comportamento dei catalizzatori più attivi in sistemi dotati di un certo grado di acidità.

Un primo screening è stato condotto su catalizzatori di cui l'attività catalitica era già nota in altre reazioni di transesterificazione.^{26,27,28,29,33,34}

In particolare, sono state verificate le attività degli alcossidi di titanio, alluminio, zirconio, tungsteno, e degli acetati e stearati di alcuni metalli.

2.1 Descrizione delle apparecchiature utilizzate

Prove preliminari sulla reazione di transesterificazione sono state condotte alla temperatura di ebollizione del metanolo, in condizione di riflusso.

E' stato utilizzato un reattore di vetro dotato di un sistema di agitazione magnetica, un termometro e un condensatore.

Il reattore viene riscaldato da un bagno ad olio.

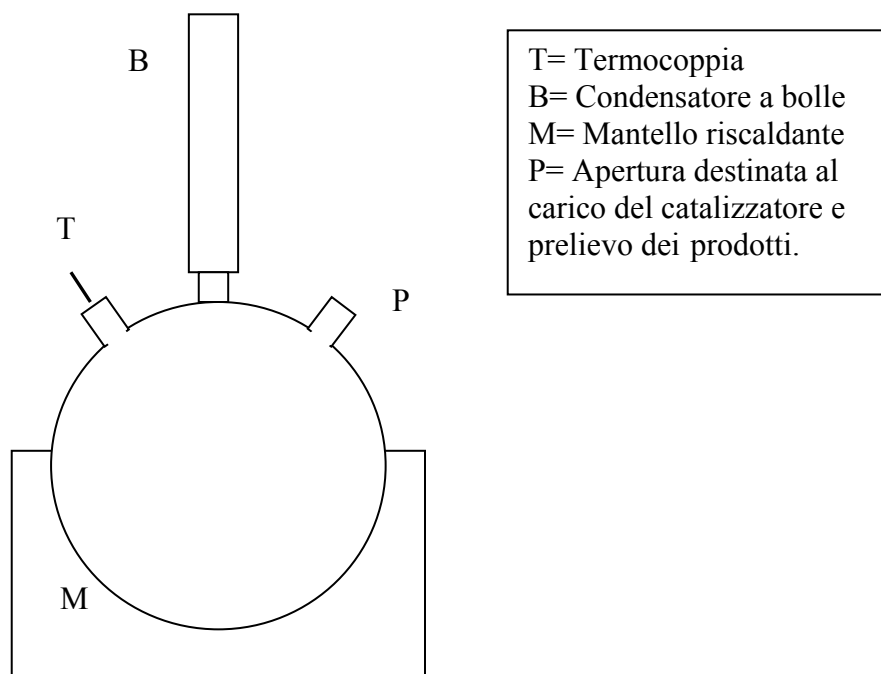


Figura 2.1- Schema del reattore impiegato da Alcantara nelle reazioni di transesterificazione

La reazione di transesterificazione è stata condotta seguendo la stessa procedura operativa descritta da Alcantara.¹⁴

Dopo aver caricato il reattore con 100 g di olio e 30 g di metanolo, si avvia il riscaldamento e l'agitazione del sistema.

Una volta raggiunta la temperatura di ebollizione dell'alcol, viene introdotto il catalizzatore (all'1% in peso rispetto all'olio).

Trascorse 8,5 ore a partire dall'aggiunta del catalizzatore, viene fatto il prelievo del prodotto di reazione, questo viene immediatamente raffreddato e sottoposto ad analisi spettroscopica H-NMR, volta a determinare il grado di conversione raggiunto.

I dettagli relativi al metodo di valutazione delle conversioni raggiunte dalle reazioni sono riportati in appendice A.2.

Le conversioni ottenute dopo 8,5 ore di reazione catalizzata sia da acetati che da alcolati di alcuni metalli, sono riportate in tabella 2.1.

Tabella 2.1

Conversioni ottenute nelle reazioni di transesterificazione condotte nel reattore di vetro in condizioni di riflusso

Prova	Catalizzatore usato	Massa di cat. (g)	Y%
A1	Al tri sec butossido	0,73	0,2
A2	Zr propossido	0,99	6
A3	Ti n-butossido	0,98	6
A4	W etossido	1,2	0
A5	Mg Ac ₂ * 4H ₂ O	0,64	0
A6	Ca Ac ₂	0,47	0
A7	Ba Ac ₂	0,76	0
A8	Pb Ac ₂ * 3H ₂ O	1,05	23
A9	Mn Ac ₂	0,70	2
A10	Zn Ac ₂ * 2H ₂ O	0,76	9

Come si può notare dalla tabella sopra riportata, le conversioni ottenute in queste condizioni operative, non sono soddisfacenti, per cui è necessario operare a temperature più elevate.

A tal proposito è utile ricordare che anche l'impiego di acetati di calcio e bario, come riportato nel lavoro di Basu ed altri,²⁵ richiedeva temperature di esercizio elevate, comprese tra i 200 ed i 250 °C.

2.2 Prove a temperatura elevata

La necessità di operare in condizioni di temperatura e pressioni più elevate, ci impone di fare uso di reattori in acciaio. I reattori utilizzati hanno la capacità di 9 ml e possono essere rappresentati graficamente con la figura sotto riportata.

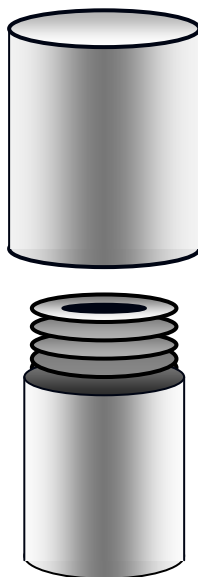


Figura 2.2 – Reattore in acciaio impiegato per lo screening catalitico

Le prove ad alta temperatura sono state condotte in questi reattori secondo la procedura sperimentale di seguito riportata.

2.2.1 Procedura sperimentale

Ogni reattore viene caricato con 2 g di olio di semi di soia, 0,88 g di metanolo (in modo da operare con rapporti molari tra metanolo ed olio pari a 12), $5,73 \cdot 10^{-5}$ moli di catalizzatore (presente al 2,5 % in moli rispetto all'olio).

Una volta caricato, il reattore viene dibattuto vigorosamente e quindi introdotto in un forno ventilato di cui si programma la variazione di temperatura da 30°C fino alla temperatura voluta, in modo tale da garantire la stessa storia termica ad ogni set di prove.

Lo screening viene effettuato prevalentemente ad alte temperature, comprese tra i 130 e i 200°C.

La durata complessiva della reazione è di un'ora, al termine della quale il reattore va immerso in acqua ghiacciata in modo da bloccare, per la riduzione brusca di temperatura, il decorso della reazione.

Il contenuto del reattore viene quindi prelevato e sottoposto ad analisi spettroscopica H-NMR per determinare il grado di conversione raggiunto (vedi appendice A.2).

E' stata effettuata preventivamente una prova in bianco a 200 °C; questa ha fornito una conversione dell'8% in esteri metilici, prova del fatto che l'acciaio costituente il

reattore svolge una azione catalitica verso la reazione di transesterificazione dell'olio.³⁷

Sono state condotte, inoltre, prove di riproducibilità, volte ad individuare l'errore sperimentale a cui ciascuna reazione è soggetta.

Tali prove sono state effettuate sugli acetati di piombo e di magnesio, conducendo più reazioni con lo stesso quantitativo di reagenti e catalizzatore, e nelle stesse condizioni di esercizio.

Dalle conversioni ottenute da tali prove è risultato un errore medio del 5%.

Tale errore è associato alla riproducibilità delle prove ed al metodo di analisi.

2.2.2 Risultati dello screening effettuato sugli alcolati

Lo screening catalitico effettuato sugli alcolati di diversi metalli condotto a 200°C ha fornito i seguenti risultati:

Tabella 2.2				
Risultati dello screening effettuato sugli alcolati per la reazione di transesterificazione condotta a 200°C				
Prova	Catalizzatore usato	Massa di cat. (g)	Cat/olio (% w)	Y%
B1	Al tri-sec-butossido	0,024	1	0,2
B2	Zr propossido	0,021	1	7
B3	Ti n-butossido	0,021	1	27
B4	W etossido	0,0025	1	11

Tra gli alcolati esaminati, il butossido di titanio è risultato quello più attivo.

Va tenuto in considerazione, inoltre, il fatto che, grazie all'azione catalitica svolta dalla superficie interna del reattore, la reazione avviene in minima misura (con rese pari al 7%) anche in assenza di catalizzatore; per cui l'Al tri-sec-butossido sembra assumere un'azione inibitoria sulla reazione studiata.

2.2.3 Risultati dello screening effettuato sugli acetati

Lo screening effettuato sugli acetati di diversi metalli condotto a 200°C ha fornito i risultati riportati nella tabella seguente:

Tabella 2.3

Risultati dello screening effettuato sugli acetati per la reazione di transesterificazione condotta a 200°C

Prova	Catalizzatore usato	Massa di cat. (g)	Cat/olio (% w)	Y%
C1	Li Ac * 2 H ₂ O	0,0060	0,3	34
C2	Na Ac	0,0048	0,2	44
C3	Mg Ac ₂ * 4H ₂ O	0,0123	0,6	39
C4	Ca Ac ₂	0,0095	0,5	31
C5	Ba Ac ₂	0,0149	0,7	11
C6	Sn Ac ₂	0,0137	0,7	1
C7	Pb Ac ₂ * 3H ₂ O	0,0217	1	81
C8	Mn Ac ₂	0,0141	0,7	67
C9	Co Ac ₂ * 4H ₂ O	0,0143	0,7	20
C10	Ni Ac ₂ * 4H ₂ O	0,0142	0,7	7
C11	Pd Ac ₂	0,0129	0,6	20
C12	Cu Ac ₂ * H ₂ O	0,0115	0,6	7
C13	Zn Ac ₂ * 2H ₂ O	0,0126	0,6	62

C14	Cd Ac ₂ * 2H ₂ O	0,0154	0,8	85
-----	--	--------	-----	----

Dalla tabella sopra riportata si può osservare che la maggior parte degli acetati (escludendo gli acetati di stagno, nichel e rame) è più attiva degli alcolati prima esaminati.

Riportando le conversioni ottenute con gli acetati in funzione delle costanti di stabilità dei complessi con il dibenzoilmetano (vedi tabella 1.1), otteniamo una curva il cui andamento è noto come curva vulcano, tale curva è mostrata nel grafico 2.1.

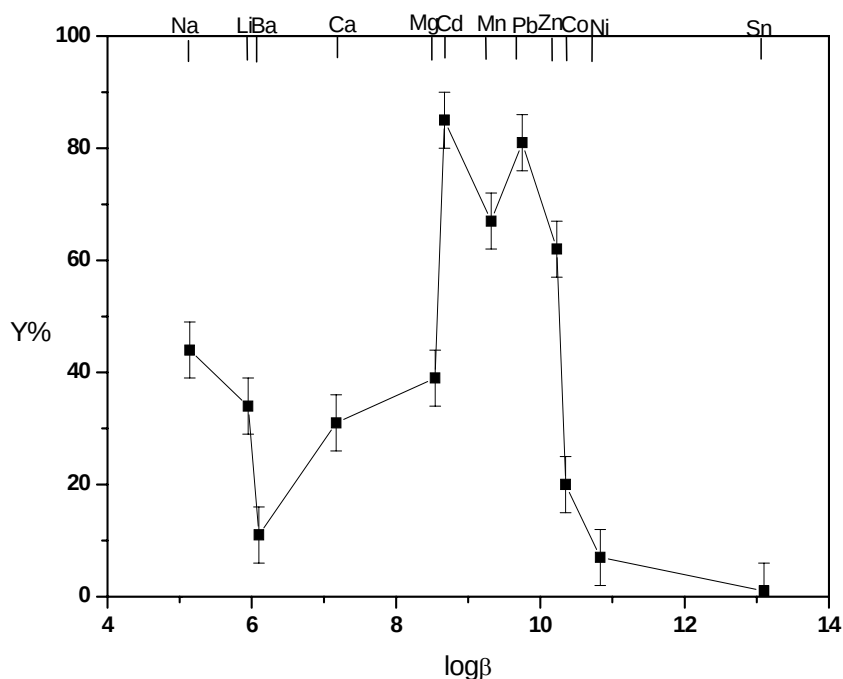


Grafico 2.1 – Conversioni fornite dall'impiego degli acetati nella reazione di transesterificazione dei trigliceridi condotta a 200 °C riportate in funzione dei fattori di acidità dei metalli.

Da tale grafico si evince che i catalizzatori più attivi si trovano in zone di particolare acidità della specie metallica (con valori di $\log K$ compresi tra 8,6 e 10,4), questi sono gli acetati di piombo, di cadmio, di zinco e di manganese.

L'attività degli acetati è comunque limitata dal fatto che questi sono solubili nella fase alcolica, ma poco nella fase oleosa.

Con l'avanzare della reazione, il catalizzatore si ripartisce con preferenza nella fase glicerica, in cui ha solubilità più elevata, rallentando, quindi, il processo.

2.3 Screening catalitico sugli stearati

2.3.1 Prove di solubilità su acetati e stearati

Per valutare se è possibile aumentare la solubilità dei catalizzatori nella fase oleosa sostituendo l'anione degli acetati con un gruppo carbossilico a più alto peso molecolare, quale è, ad esempio, lo stearato, sono state effettuate prove di solubilità sugli acetati e sugli stearati di calcio e magnesio da noi preparati; i risultati di tali prove sono riportati in tabella 2.4:

Tabella 2.4

Risultati delle prove di solubilità di acetati e stearati in metanolo ed olio

Catalizzatore	<i>Miscibilità in metanolo</i>		Miscibilità in olio		
	25 °C	64°C	64°C	150°C	200°C
Ca acetato	Solubile parzialmente	Solubile	Insolubile	-	Solubile parzialmente
Mg acetato	Solubile	-	Solubile Parzialmente	-	Solubile parzialmente
Ca stearato	Solubile parzialmente	Solubile Parzialmente	Insolubile	-	Solubile
Mg stearato	Solubile parzialmente	Solubile	Solubile Parzialmente	Solubile	-

I dati ottenuti si riferiscono a prove di solubilità dei catalizzatori in olio e metanolo condotte seguendo una procedura riportata in appendice.

Le prove di solubilità effettuate ci consentono di notare come la solubilità all'interno del sistema di reazione migliori all'aumentare della temperatura.

E' evidente il fatto che gli stearati offrono, rispetto agli acetati, solubilità maggiori in fase oleosa, fanno quindi sperare in un miglior comportamento catalitico.

2.3.2 Sintesi degli stearati

Assodata la migliore solubilità degli stearati nella fase oleosa, si provvede alla loro preparazione.

La sintesi degli stearati è stata realizzata a partire dagli acetati effettuando lo scambio dell'anione con il gruppo stearico dell'acido stearico.

La reazione che ha luogo tra i reagenti è la seguente:



Essa viene condotta in un pallone a tre colli munito di una colonna di distillazione, da cui vengono estratti l'acqua e l'acido acetico sviluppati dalla reazione, in modo da spingere l'equilibrio verso la formazione dei prodotti.

Il sistema deve essere ben riscaldato ed agitato; l'avanzamento della reazione viene seguito con un controllo accurato della temperatura dei vapori.

Al termine della sintesi, per portare la reazione a completezza, si applica il vuoto dal pallone di raccolta del distillato.

Il grado di conversione di ciascuna sintesi viene calcolato in base al rapporto tra il volume di acido acetico estratto e quello atteso in base alla stechiometria della reazione.

Il grado di conversione relativo a ciascuna sintesi viene riportato in tabella 2.5.

Tabella 2.5

Conversioni raggiunte nella sintesi degli stearati

Prova	Catalizzatore usato	Conversione %
D1	Li stearato	62
D2	Na stearato	61
D3	Mg stearato	72
D4	Ca stearato	74
D5	Ba stearato	73
D6	Sn stearato	52
D7	Pb stearato	88
D8	Mn stearato	62
D9	Co stearato	81
D10	Ni stearato	67

D11	Pd stearato	95
D12	Cu stearato	75
D13	Zn stearato	64
D14	Cd stearato	89

Poichè non disponevamo dell'acetato di titanio, il relativo stearato, è stato sintetizzato a partire dal butossido di titanio seguendo la stessa procedura impiegata per gli acetati; il grado di conversione raggiunto nella sintesi dello stearato di titanio è stato dell'87%.

Una volta preparati gli stearati, si effettua uno screening catalitico anche su di essi.

2.3.3 Screening sugli stearati

Le prove sugli stearati sono state condotte impiegando una quantità di catalizzatore calcolata ipotizzando il raggiungimento della conversione totale nelle sintesi degli stearati.

Le masse e le moli di catalizzatore impiegate vengono riportate in tabella 2.6, insieme con i risultati dello screening.

Tabella 2.6

Risultati dello screening catalitico a 200°C effettuato sugli stearati

Prova	Catalizzatore usato	Massa di cat. (g)	Moli di cat. (*10⁻⁵ mol)	Y%
E1	Li stearato	0,0168	6,63	75
E2	Na stearato	0,0176	6,81	64
E3	Mg stearato	0,0340	6,82	57
E4	Ca stearato	0,0350	6,83	67
E5	Ba stearato	0,0404	6,87	57
E6	Sn stearato	0,0395	8,28	11
E7	Pb stearato	0,0443	6,16	92
E8	Ti stearato	0, 0677	6,18	48
E9	Mn stearato	0,0358	6,67	81
E10	Co stearato	0,0361	6,46	44
E11	Ni stearato	0,0359	7,05	8
E12	Pd stearato	0,0389	5,96	24
E13	Cu stearato	0,0376	7,00	43
E14	Zn stearato	0,0365	6,65	69
E15	Zn stearato ALDRICH	0,0363	5,74	64
E16	Cd stearato	0,0389	6,12	88

Ora, se riportiamo i dati riportati in tabella 2.5 in funzione delle costanti di stabilità, otteniamo una curva con andamento molto simile a quello mostrato per lo screening degli acetati.

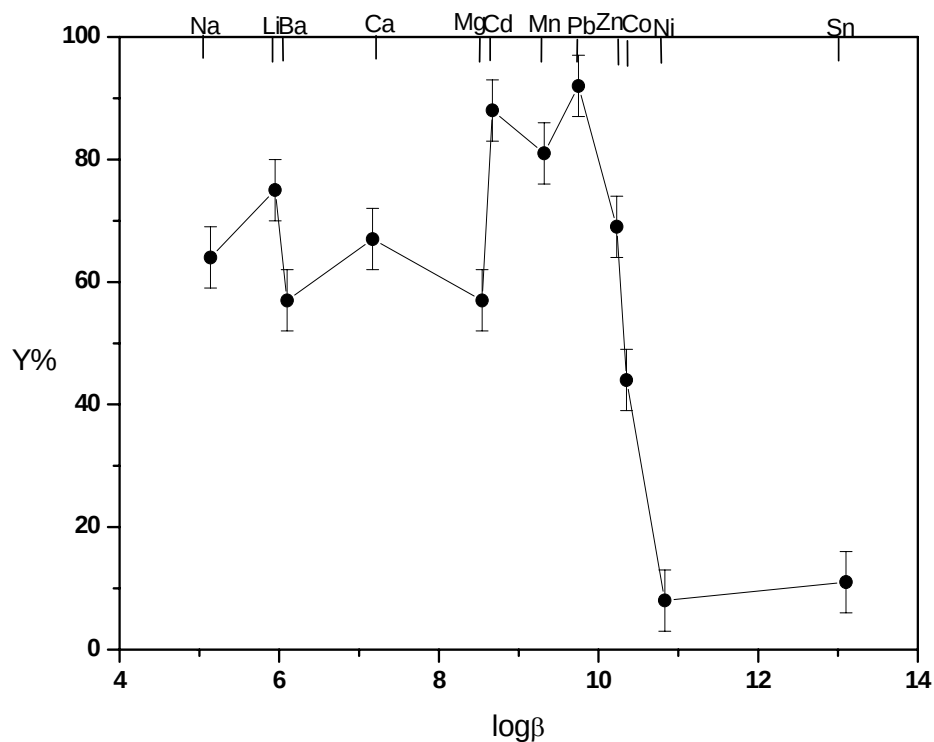


Grafico 2.2 – Conversioni fornite dagli stearati in funzione dei fattori di acidità dei metalli.

Anche in questo caso, le specie più attive sono le specie metalliche con valori di $\log \beta$ compresi tra 8,6 e 10,4; queste sono cadmio, piombo, manganese e, in misura minore, zinco.

A questo punto è possibile confrontare direttamente le conversioni ottenute da acetati e stearati riportando tali valori su uno stesso grafico:

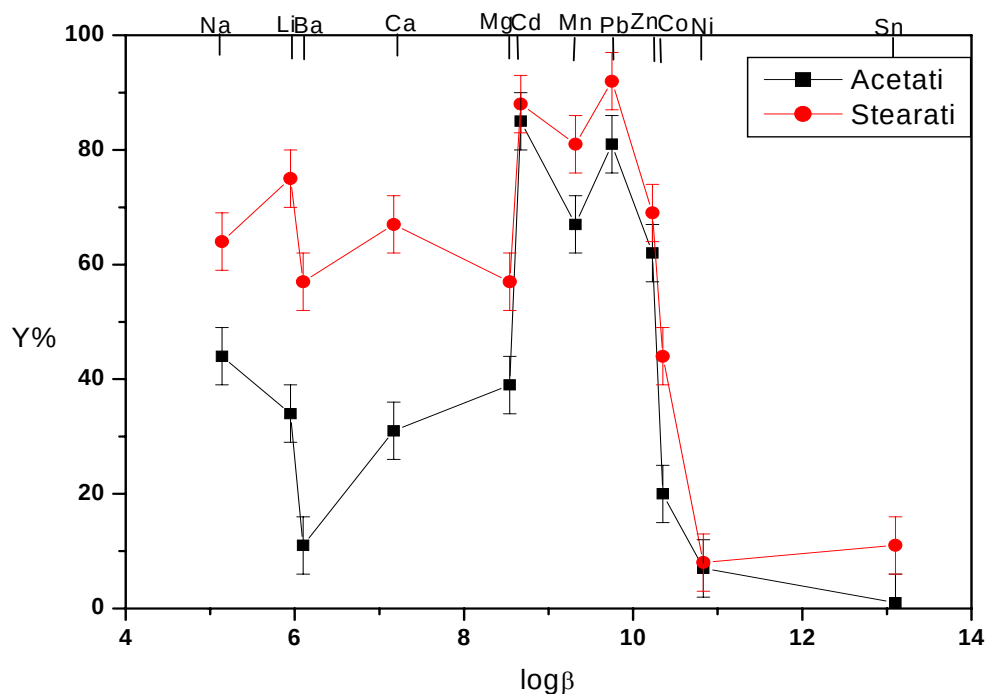


Grafico 2.3 – Confronto tra le conversioni fornite dagli stearati e dagli acetati per la reazione di transesterificazione condotta a 200°C.

Da tale confronto, è evidente che la sostituzione del gruppo acetico con quello stearico porta al miglioramento delle prestazioni di reazione, tale miglioramento è più consistente per le specie meno attive.

Per valutare meglio le differenze di attività tra i vari catalizzatori coinvolti nella reazione di transesterificazione, è necessario condurre tale reazione in condizioni di temperatura più basse.

I risultati ottenuti dallo screening effettuato a 150°C vengono riportati in tabella 2.7.

Tabella 2.7

Risultati dello screening catalitico a 150°C effettuato su acetati e stearati

Prova	Catalizzatore usato	Y%	Prova	Catalizzatore usato	Y%
F1	Li Ac* 2H ₂ O	2	G1	Li stearato	7
F2	Na Ac	4	G2	Na stearato	7
F3	Mg Ac ₂ * 4H ₂ O	12	G3	Mg stearato	22
F4	Ca Ac ₂	2	G4	Ca stearato	5
F5	Ba Ac ₂	1	G5	Ba stearato	16
F6	Sn Ac ₂	-	G6	Sn stearato	4
F7	Pb Ac ₂ * 3H ₂ O	41	G7	Pb stearato	72
F8	Mn Ac ₂	18	G8	Mn stearato	31
F9	Co Ac ₂ * 4H ₂ O	6	G9	Co stearato	11
F10	Ni Ac ₂ * 4H ₂ O	3	G10	Ni stearato	8
F11	Zn Ac ₂ * 2H ₂ O	40	G11	Zn stearato	52
F12	Cd Ac ₂ * 2H ₂ O	39	G12	Cd stearato	62

Possiamo, ora, confrontare le attività di acetati e stearati riportando le conversioni ottenute dalle prove condotte a 150 °C nel diagramma a pagina seguente.

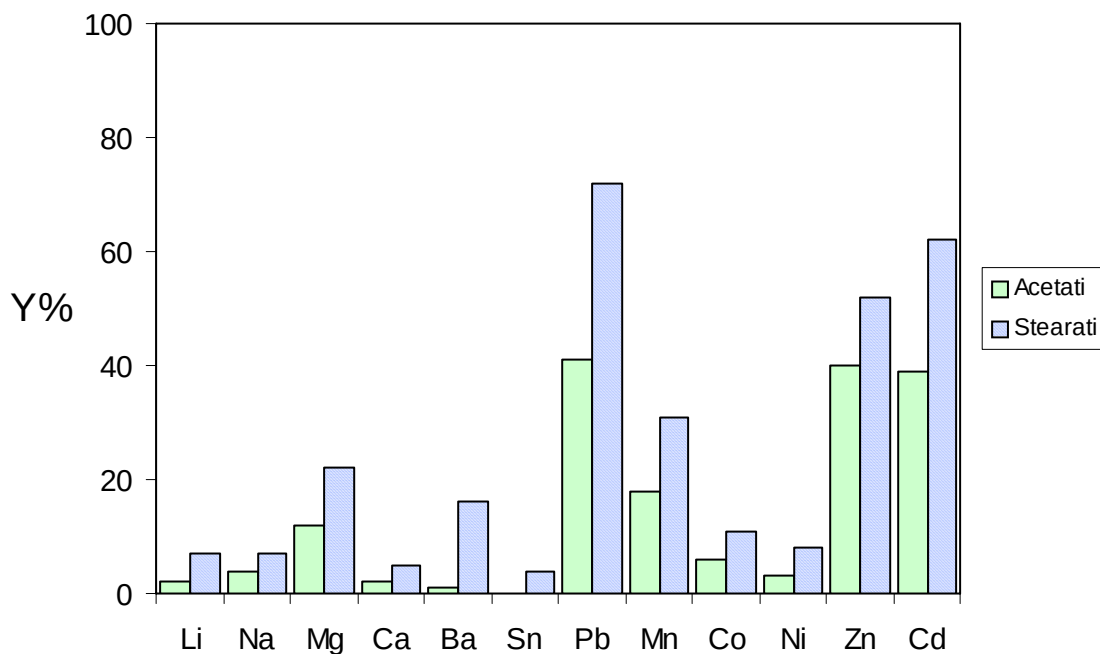


Grafico 2.4 – Confronto tra le conversioni fornite da stearati e da acetati per la reazione di transesterificazione condotta a 150°C.

Osservando il diagramma sopra riportato, risulta evidente il vantaggio dell'impiego degli stearati in luogo degli acetati nella reazione di transesterificazione anche nel caso dei catalizzatori più attivi (piombo, cadmio, zinco e manganese).

Dal grafico, inoltre, si evince che le specie più attive a 200°C, rimangono tali anche a 150°C.

A questo punto, sui catalizzatori più attivi (stearato di piombo, cadmio, zinco, manganese, cobalto e magnesio) sono state condotte prove a 130°C, in queste condizioni, abbiamo ottenuto i risultati riportati in tabella 2.8.

Tabella 2.8

Risultati dello screening catalitico a 130°C effettuato sugli stearati

Prova	Catalizzatore usato	Y%
H1	Mg stearato	4
H2	Pb stearato	52
H3	Mn stearato	16
H4	Co stearato	6
H5	Zn stearato	38
H6	Cd stearato	33

Determinate le conversioni in esteri raggiunte alle varie temperature in presenza di ciascun catalizzatore, queste vengono riportate su un diagramma in modo da valutare gli effetti della temperatura sull'attività degli stearati (vedi grafico 2.5.).

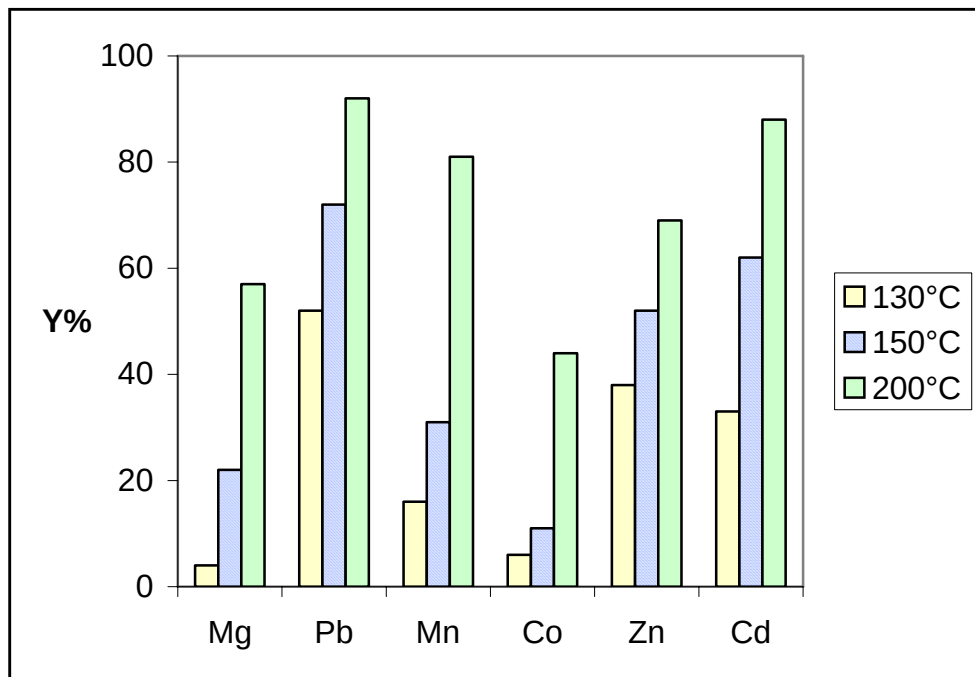


Grafico 2.5 - Confronto tra le conversioni fornite dagli stearati nella reazione di transesterificazione condotta a 130,150 e 200°C.

Dal grafico 2.5 è possibile osservare che in corrispondenza dei valori di temperatura prossimi ai 150°C, gli stearati di zinco e piombo sono tra i catalizzatori più attivi; questi, grazie anche alla minore tossicità dei metalli da cui sono costituiti, si sono rivelati i catalizzatori di maggiore interesse industriale.

Per questi, l'indagine dell'influenza della temperatura sulle conversioni di reazione è stata approfondita, effettuando ulteriori prove a diverse temperature.

Tabella 2.9

Prove condotte su stearato di piombo

T (°C)	1/T	Y%
150	0,0067	72
140	0,0071	64
130	0,0077	52
125	0,008	50
120	0,0083	-
110	0,009	34

Tabella 2.10

Prove condotte su stearato di zinco

T (°C)	1/T	Y%
150	0,0067	51
140	0,0071	46
130	0,0077	38
125	0,008	34
120	0,0083	26
110	0,009	-

Determinate le conversioni raggiunte alle varie temperature, supponendo che la reazione di transesterificazione sia interessata da una cinetica del primo ordine rispetto agli esteri della glicerina, possiamo risalire alle rispettive costanti cinetiche in questo modo:

$$-\frac{dC_A}{dt} = KC_A \quad \text{Espressione cinetica per reazioni del primo ordine}$$

in cui K è la costante cinetica della reazione e C_A è la concentrazione dei trigliceridi.

Sviluppando l'espressione di sopra, otteniamo:

$$-\int \frac{dC_A}{C_A} = \int K dt$$

$$-\ln \frac{C_A}{C_A^0} = Kt$$

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{C_A}{C_A^0} = \frac{1}{t} \ln(1 - Y)$$

Conoscendo le conversioni raggiunte alle varie temperature e considerando che il tempo di reazione è pari a 1h, è possibile calcolare il valore della costante cinetica ad ogni temperatura (vedi tabella 2.11.).

Tabella 2.11

Dati di temperatura, conversione in esteri metilici e costanti cinetiche relative alla reazione di transesterificazione catalizzate da stearato di piombo

T (K)	1/T	Y%	ln K
423	0,00236	72	0,9265
413	0,00242	64	0,2413
403	0,00248	52	0,0214
398	0,00251	50	-0,3093
393	0,00254	-	-0,3665
383	0,00261	34	-0,8782
373	0,00268	18	-1,6172

Tabella 2.12

Dati di temperatura, conversione in esteri metilici e costanti cinetiche relative alla reazione di transesterificazione catalizzate da stearato di zinco

T (K)	1/T	Y%	ln K
423	0,00236	51	0,1580
413	0,00242	46	-0,3093
403	0,00248	38	-0,4842
398	0,00251	34	-0,7381
393	0,00254	26	-0,8782
383	0,00261	-	-1,2003
373	0,00268	7	-2,6232

Il logaritmo naturale delle costanti cinetiche, riportato in funzione degli inversi delle temperature, fornisce il diagramma di Arrhenius riportato in grafico 2.6.

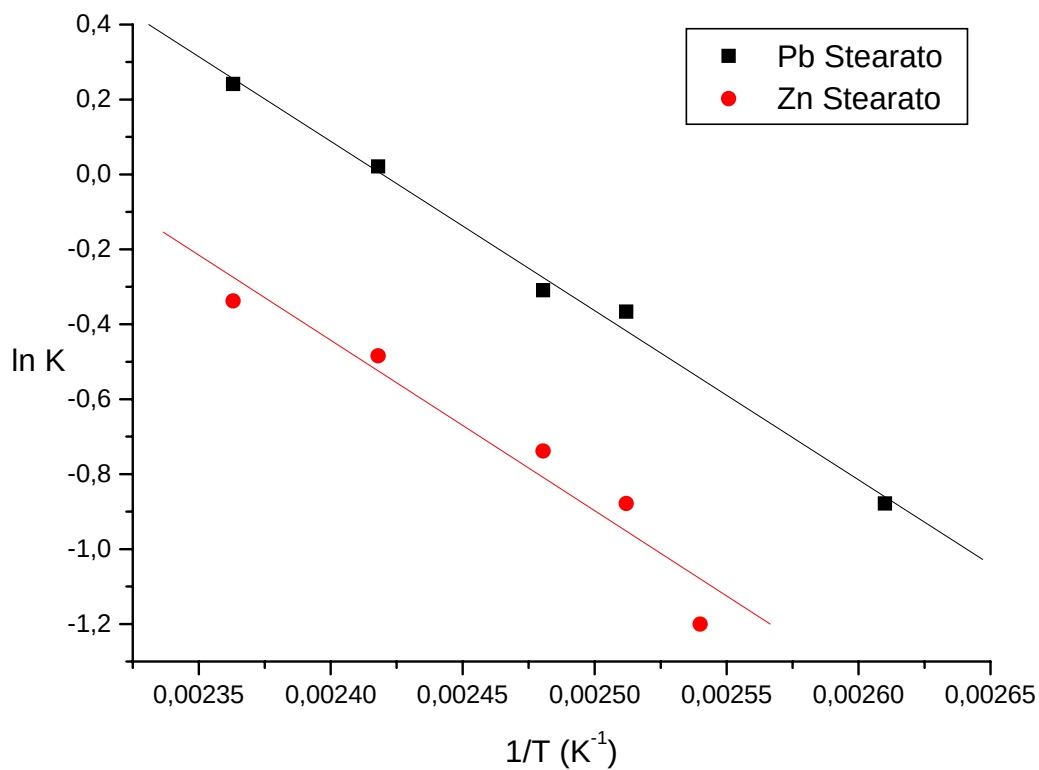


Grafico 2.6– Diagramma di Arrhenius per la reazione di transesterificazione catalizzata da stearato di piombo e di zinco

Dalle pendenze delle rette ottenute dalle interpolazioni dei punti del grafico 2.6, è possibile risalire alle energie di attivazione.

Le energie di attivazione relative alla reazione catalizzata da stearato di zinco e di piombo sono, rispettivamente, pari a $8,9 \pm 0,4$ e $9,0 \pm 0,9$ Kcal/mol.

Capitolo 3

Prove sperimentali condotte in autoclave

Una volta individuati, negli stearati di piombo, i catalizzatori più attivi nella catalisi della reazione di transesterificazione di oli raffinati privi di acidità, resta da verificarne l'attività verso substrati contenenti aliquote di acidità libera non trascurabili (superiori all'1% w).

Inoltre, bisogna individuare le condizioni operative più opportune per poter realizzare, anche industrialmente, la reazione di transesterificazione di substrati acidi.

Con lo scopo di risolvere entrambe le questioni sopra espresse, sono state condotte delle prove in un'autoclave agitata.

3.1 Prove in autoclave

3.1.1 Descrizione dell'apparecchiatura utilizzata

L'autoclave di cui disponiamo è un'apparecchiatura in acciaio inox della "Brignole", costituita da un corpo cilindrico in acciaio della capacità di un litro ed una flangia fissata da bulloni.

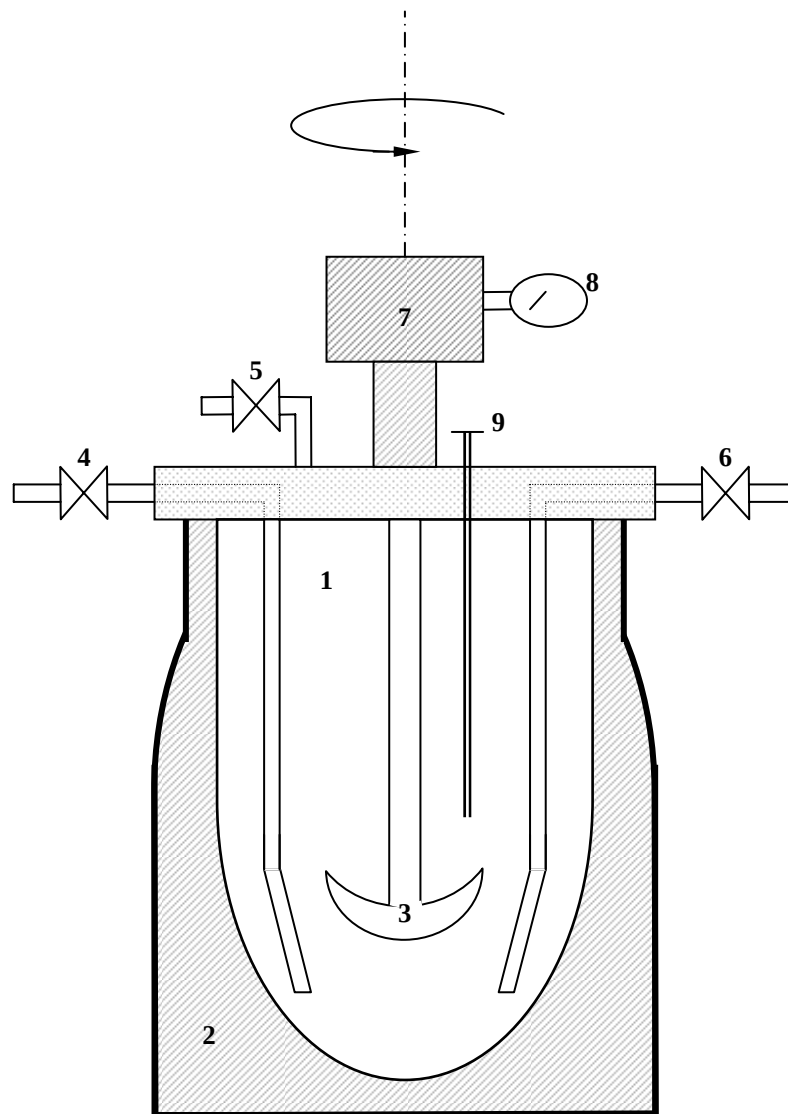
Il sistema è dotato di un agitatore a trascinamento magnetico e di un mantello riscaldante a resistenza elettrica comandato da un apposito sistema di controllo della temperatura mediante una coppia termoelettrica.

Nella flangia-coperchio, oltre al tubo per la coppia termoelettrica, ci sono varie utenze, in particolare:

una valvola per carico e scarico che pesca sul fondo del reattore,
una valvola a cielo dell'autoclave, per il collegamento al vuoto,
una valvola che pesca sul fondo per l'ingresso di gas,

un ingresso destinato alla lettura analitica della pressione mediante manometro, una valvola di sicurezza, con membrana a scoppio tarata sui 65 Kg/cm².

La sezione trasversale dell'autoclave è schematizzata in figura 3.1:



- | | |
|----|-----------------------------------|
| 1) | Corpo dell'autoclave |
| 2) | Fluido diatermico |
| 3) | Agitatore |
| 4) | Valvola con tubo fino al fondo |
| 5) | Valvola di sicurezza |
| 6) | Valvola per l'ingresso di gas |
| 7) | Magnete trainante agitatore |
| 8) | Manometro |
| 9) | Sonda per termometro – termostato |

Figura 3.1 – Sezione trasversale dell'autoclave

3.1.2 Procedura sperimentale

Le prove in autoclave sono state condotte seguendo tutte la seguente procedura: si carica il corpo del reattore con 250 g di olio di semi di soia, 110 g di metanolo e quantità di catalizzatore scelte di volta in volta, si chiude ermeticamente il reattore serrando la flangia al corpo, si rende inerte l'ambiente di reazione effettuando successivi lavaggi con azoto.

A questo punto si avvia l'agitazione del sistema impostando il riscaldamento alla temperatura desiderata.

A partire da questo momento, vengono raccolti i valori della temperatura del sistema ai vari tempi di reazione, dopodiché verranno effettuati, in successione, i vari prelievi della fase liquida destinati allo studio cinetico della reazione.

I campioni prelevati dalla fase liquida vengono prontamente raffreddati a temperatura ambiente e caratterizzati tramite analisi spettroscopica H-NMR secondo la procedura riportata in appendice A.2.

3.2 Reazione di transesterificazione dell'olio di soia condotta in autoclave in assenza di catalizzatore – prova “in bianco”

L'acciaio, di cui è costituito il corpo del reattore, svolge un'azione catalitica sulla reazione di transesterificazione.³⁷

Per tali motivi, la reazione avviene in buona misura anche in assenza di catalizzatore; ciò è stato osservato effettuando una prova in autoclave nelle condizioni di seguito riportate.

- Prova Autoclave1-

Questa prova è stata condotta alla temperatura di 220 °C.

I valori di conversione in esteri metilici ottenuti ai diversi tempi di reazione vengono riportati in tabella 3.1:

Tabella 3.1

Valori di conversione ottenuti nella prova Autoclave1 in corrispondenza dei vari tempi di reazione di transesterificazione condotta senza catalizzatore

tempo di reazione (min)	Y%
82	9
144	39
257	64
382	78,3
457	81,5
547	81,5

E' possibile seguire il decorso della reazione riportando in grafico le conversioni ottenute in funzione del tempo:

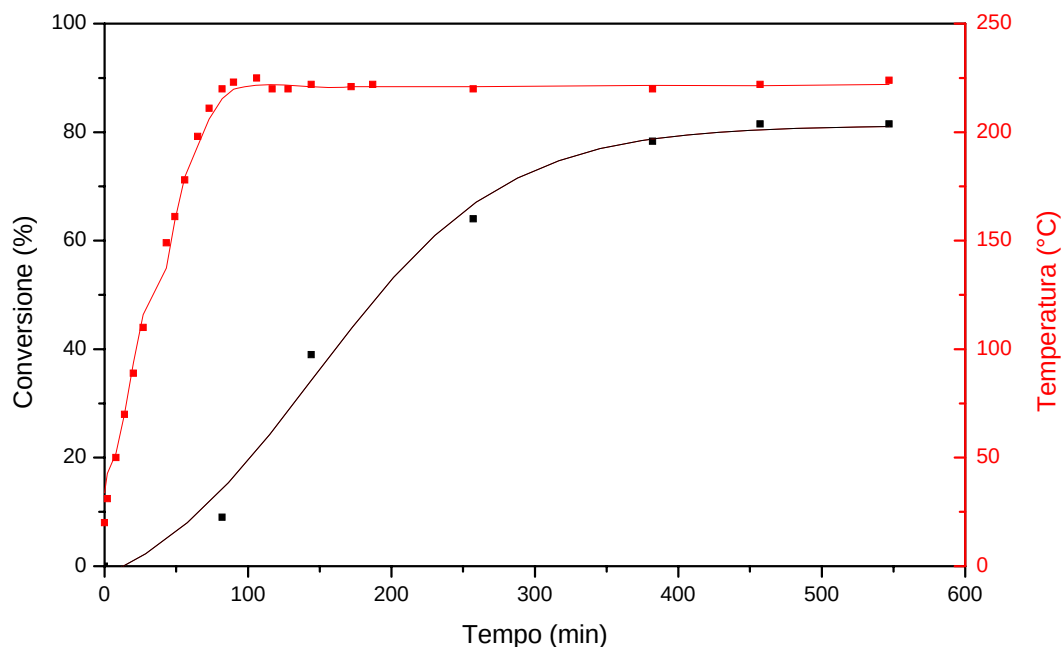


Grafico 3.1–Andamento della reazione di transesterificazione dell’olio di semi di soia condotta in assenza di catalizzatore - prova Autoclave1.

Nel grafico 3.1 è possibile seguire, oltre all’andamento delle conversioni nel tempo, anche la temperatura del sistema di reazione.

La reazione giunge a valori di conversione massimi (pari all’81,5%) dopo oltre 400 minuti di reazione.

La reazione di transesterificazione dei trigliceridi avviene anche in assenza di catalizzatore, tuttavia, per velocizzare tale reazione, bisogna ricorrere ad un catalizzatore.

Viene, quindi, introdotto nel sistema di reazione lo stearato di piombo, il catalizzatore risultato più attivo allo screening catalitico.

3.3 Reazione di transesterificazione dell'olio di soia catalizzata da stearato di piombo, condotta in autoclave

-Prova Autoclave2-

Questa prova, come la precedente, è stata condotta alla temperatura di 220 °C, caricando, però, il corpo del reattore con 0,1 g di catalizzatore.

Anche in questo caso vengono fatti più prelievi ai vari tempi di reazione, dai quali risaliamo alle conversioni raggiunte.

I risultati vengono mostrati nella tabella sotto riportata:

Tabella 3.2

Valori di conversione ottenuti nella prova Autoclave2 ai diversi tempi per la reazione di transesterificazione dell'olio di semi di soia catalizzata da stearato di piombo

tempo di reazione (min)	Y%
88	81,6
110	92
180	92
220	92
270	92

Anche in questo caso è possibile seguire l'andamento della reazione; questo è riportato nel grafico 3.2 :

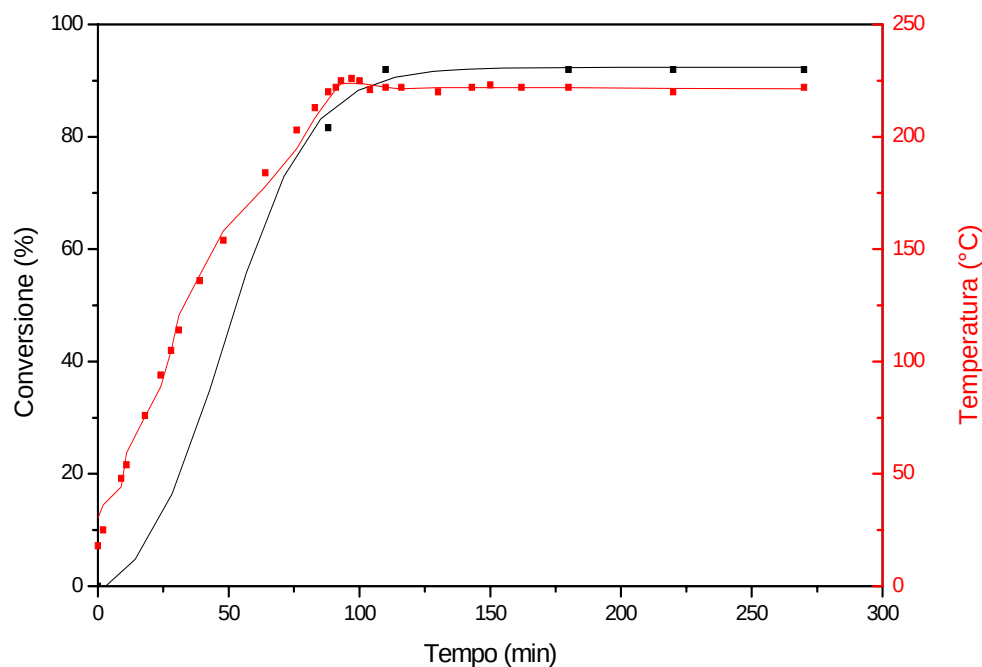


Grafico 3.2 – Andamento della conversione in esteri metilici nella reazione di transesterificazione dell'olio di semi di soia catalizzata da stearato di piombo - prova Autoclave2.

Come si può osservare dal grafico di sopra, la reazione giunge a valori di conversione massimi (pari al 92%) dopo circa 100 minuti di reazione, quando il sistema raggiunge la temperatura di esercizio di 220°C.

L'alcolisi catalizzata da stearato di piombo condotta in autoclave, raggiunge un valore di conversione totale uguale a quello ottenuto nel reattore batch a 200°C durante le prove di screening, come riportato in tabella 2.2.

Noti gli andamenti delle reazioni di transesterificazione condotte nelle due prove (Autoclave1 e Autoclave2) in autoclave, è possibile confrontarli in maniera diretta, tale confronto è mostrato nel grafico 3.3:

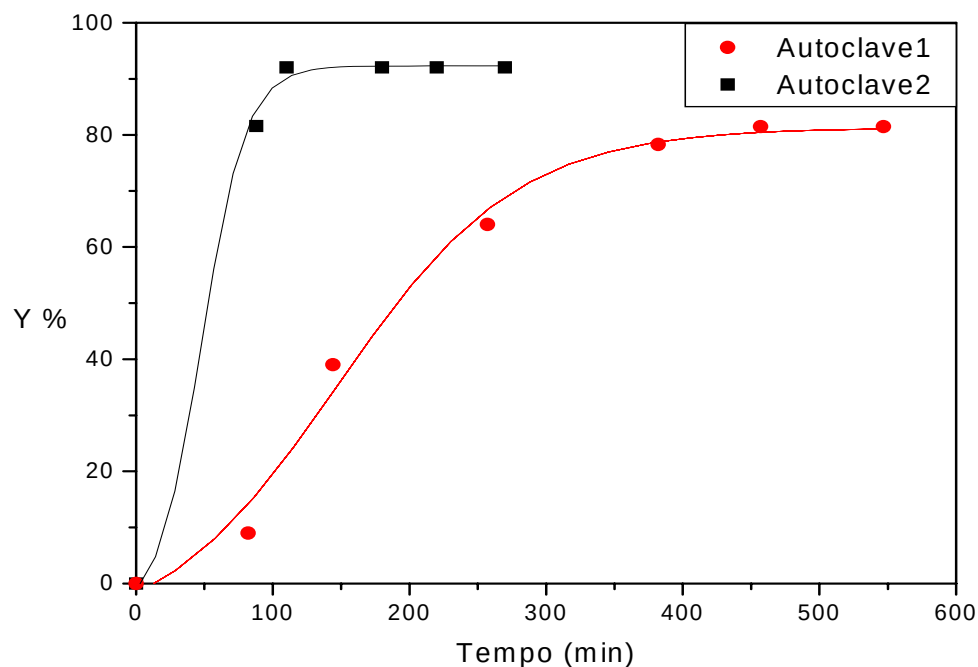


Grafico 3.3 - Confronto tra gli andamenti cinetici delle reazioni di transesterificazione condotte in autoclave senza catalizzatore (Autoclave1) ed in presenza di stearato di piombo (Autoclave2).

Dal confronto (sopra riportato) degli andamenti delle reazioni di transesterificazione condotte in assenza di catalizzatore ed in presenza di stearato di piombo, risulta evidente come l'impiego di quest'ultimo aumenti considerevolmente la velocità della reazione.

Accertata l'attività dello stearato di piombo nella catalisi della reazione di nostro interesse, resta da stabilire se il catalizzatore risente dell'eventuale presenza di acidi grassi liberi all'interno del sistema di reazione e in che modo l'acidità libera influenza la velocità della reazione.

3.4 Reazione di esterificazione di un substrato acido in assenza di catalizzatore – prova “in bianco”

Analogamente a quanto fatto per la reazione di transesterificazione, bisogna verificare in che misura l’esterificazione degli acidi presenti nel substrato avviene in assenza di catalizzatore.

Per far ciò è stata condotta una “prova in bianco”.

- Prova Autoclave3 -

Tale prova viene condotta a 220°C, caricando l’autoclave con 250g di olio, 110g di metanolo e 25g di acido oleico.

Il decorso di tale reazione viene seguito attraverso la variazione delle acidità del sistema nel tempo, tali valori di acidità vengono riportati in Tabella 3.3.

Tabella 3.3

Valori di acidità libera del sistema in corrispondenza dei tempi di prelievo – prova Autoclave3

tempo di reazione (min)	A%
0	10
30	10
51	9.2
84	7.2
120	4.5
170	2.8
223	1.7
253	1.7
285	1.4

Le analisi sull'acidità del sistema vengono condotte seguendo la procedura riportata in appendice A.1.

La riduzione di acidità in funzione del tempo fornisce l'andamento della reazione di esterificazione dell'acido oleico; questo viene descritto nel grafico sotto riportato.

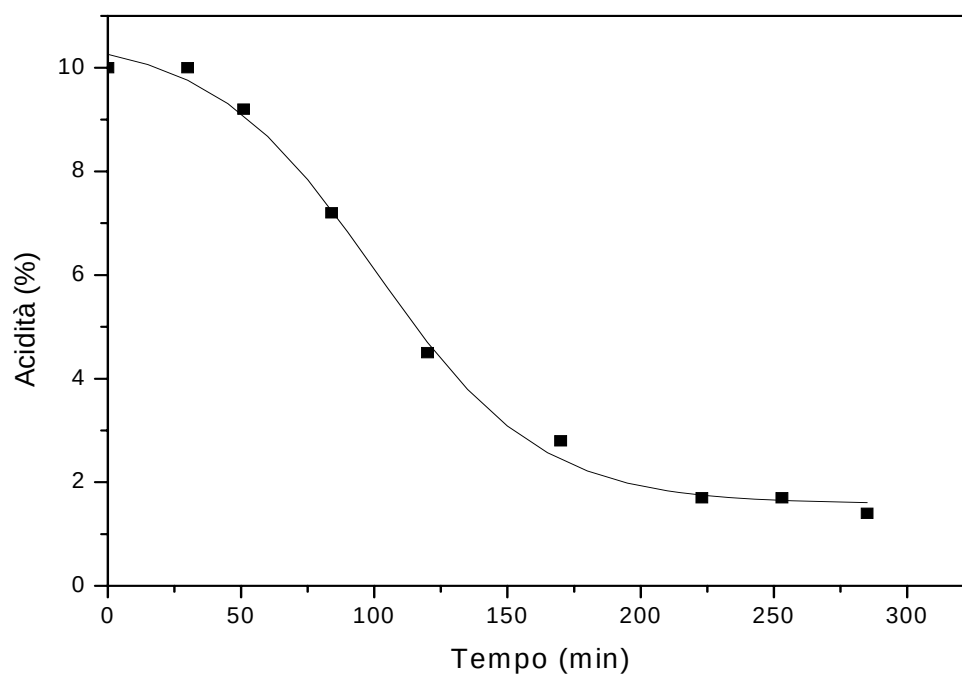


Grafico 3.4 – Riduzione dell'acidità libera del sistema in assenza di catalizzatore

3.5 Reazione di esterificazione di un substrato acido catalizzata da stearato di piombo

-Prova Autoclave4-

Per valutare l'efficienza dello stearato di piombo come catalizzatore di esterificazione di oli acidi, si effettua una prova in autoclave nelle stesse condizioni della prova precedente, ma alimentando il sistema con 0,1g di stearato di piombo ed acido oleico al 7.5% in peso rispetto all'olio.

Sui prelievi effettuati in corrispondenza dei vari tempi di reazione, sono state effettuate, oltre alle analisi H-NMR, volte a determinare il grado di conversione in esteri metilici raggiunto, anche analisi sull'acidità del sistema (vedi appendice A.1). Le analisi di acidità effettuate sui campioni prelevati, hanno fornito i valori riportati in tabella 3.4.

Tabella 3.4

Valori di acidità libera del sistema in corrispondenza dei diversi tempi di prelievo – prova Autoclave4

tempo di reazione (min)	A%
0	7.5
90	5.1
175	1.2
265	0.74

Osservando la tabella sopra riportata, si può notare come l'acidità del sistema diminuisca nel tempo; tale riduzione è legata all'avanzamento della reazione di esterificazione, in cui l'acido oleico viene convertito nell'analogo estere metilico.

Tale riduzione di acidità può essere confrontata con quella relativa alla reazione di esterificazione dell'olio acido in assenza di catalizzatore.

Il confronto viene rappresentato nel grafico seguente.

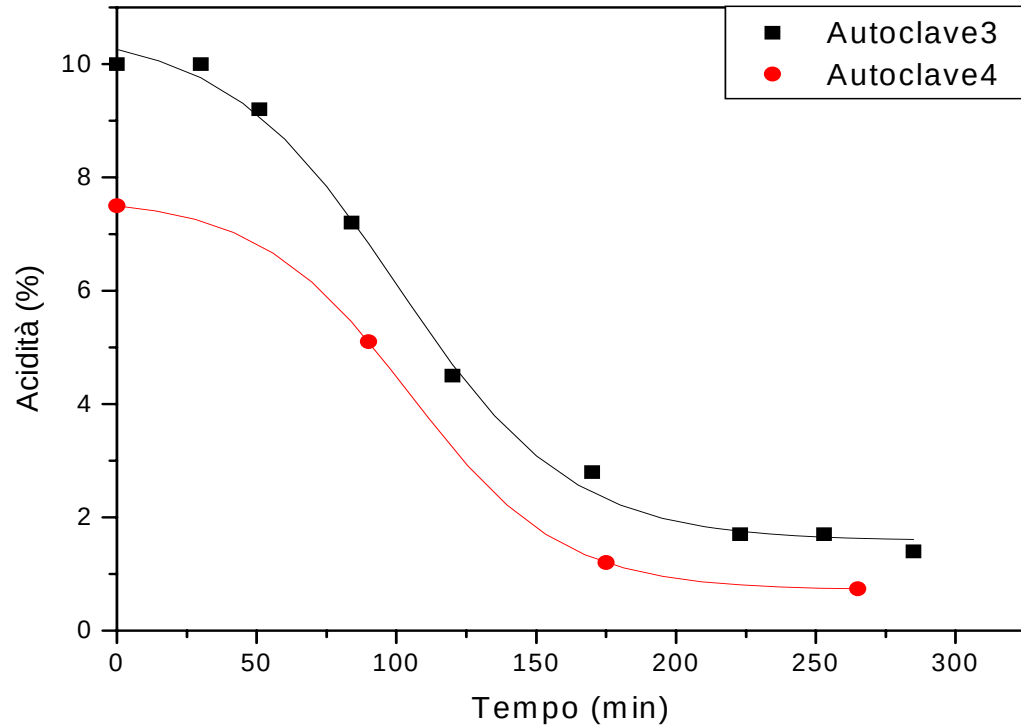


Grafico 3.5 – Riduzione dell'acidità libera del sistema in assenza di catalizzatore (Autoclave3) ed in presenza di Stearato di Piombo (Autoclave4).

Come si può osservare dal grafico sopra rappresentato, l'impiego del catalizzatore non influenza la velocità della reazione di esterificazione; lo stearato di piombo, quindi, non catalizza l'esterificazione.

Il più basso valore di plateau raggiunto in presenza di catalizzatore dipende dal minore contenuto di acidità iniziale.

I valori di conversione dei trigliceridi in esteri metilici ottenuti in corrispondenza dei vari prelievi sono i seguenti:

Tabella 3.5

Valori di conversione ottenuti nella reazione di transesterificazione di un olio con acidità pari al 7.5%(w) catalizzata da stearato di piombo - prova Autoclave4

tempo di reazione (min)	Y%
90	16,6
175	69,4
265	92

Dai dati di conversione forniti in funzione del tempo, è possibile ricavare l'andamento cinetico della reazione, mostrato nel grafico seguente:

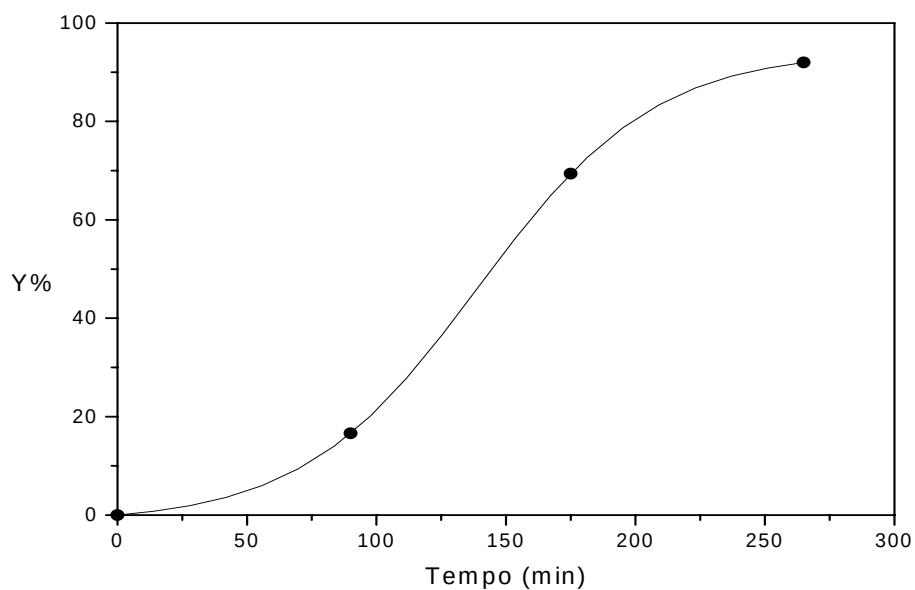


Grafico 3.6 –Andamento della reazione di transesterificazione di un olio con acidità del 7.5%(w) condotta in presenza di stearato di piombo – prova Autoclave4.

E' ora possibile confrontare gli andamenti relativi alla reazione di transesterificazione dell'olio di soia (prova Autoclave2) e quella dell'olio con acidità libera del 7.5% catalizzate da stearato di piombo.

Tale confronto viene riportato nel grafico 3.7:

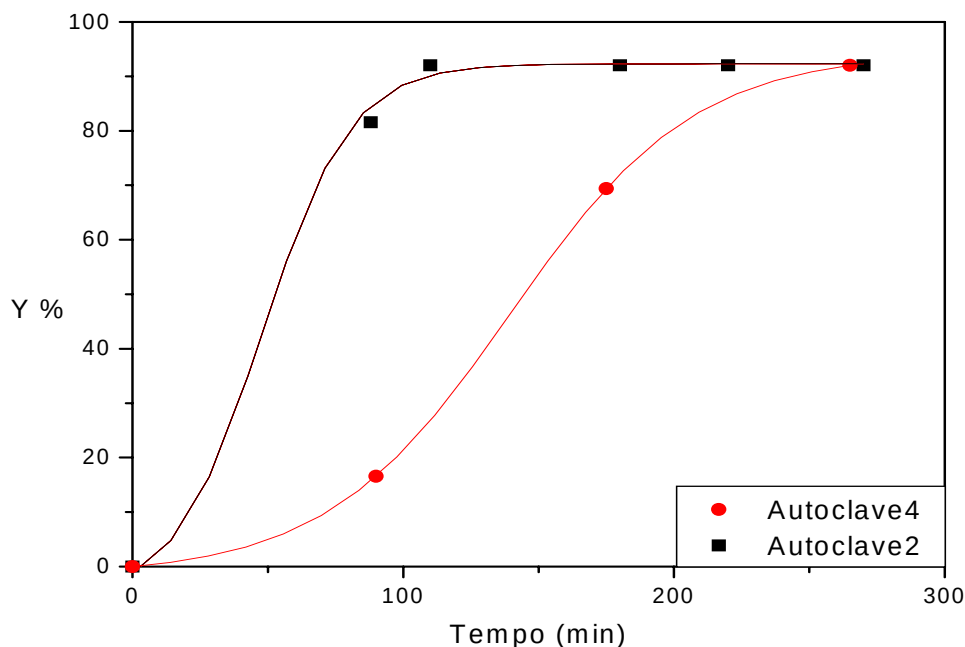


Grafico 3.7 – Confronto tra gli andamenti delle reazioni di transesterificazione di olio di semi di soia puro (Autoclave2) e con acidità al 7.5%(w)(Autoclave4), catalizzate da stearato di piombo.

Dal grafico sopra riportato, è possibile osservare che la presenza di acidità all'interno del sistema (Autoclave4) rallenta notevolmente la velocità di reazione, infatti il tempo di reazione necessario per raggiungere la massima conversione è circa il doppio rispetto a quello riscontrato nella prova condotta sul substrato esente da acidità libera (Autoclave2).

Malgrado ciò, l'acidità del sistema non altera la conversione finale dei trigliceridi (pari al 92%); inoltre, il fatto che le conversioni massime vengano raggiunte dopo 4,5 ore di reazione, rende lo stearato di piombo un catalizzatore valido anche per l'industria, soprattutto se si considera il fatto che gli altri catalizzatori di transesterificazione utilizzati industrialmente in sistemi acidi (gli acidi protici) richiedono tempi di reazione più lunghi (l'acido solforico richiede circa 10 ore per raggiungere le condizioni di conversione totale, pari al 95%¹³).

Possiamo, in conclusione, dire che, nonostante lo stearato di piombo non sia un catalizzatore per reazioni di esterificazione di acidi, la presenza di acidità all'interno del sistema di reazione non influenza la conversione finale della transesterificazione catalizzata da questo sale.

3.6 Confronto delle attività catalitiche dello stearato di piombo con il sistema acetato di calcio/acetato di bario per la reazione di transesterificazione dell'olio di soia

A questo punto, si è ritenuto opportuno confrontare l'attività catalitica del catalizzatore da noi individuato (lo stearato di piombo) con quella di un sistema catalitico proposto in letteratura²⁵ (da Basu ed altri) per la reazione di transesterificazione di oli ad alto contenuto di acidità libera.

Tale sistema è costituito da una miscela di acetati di calcio e di bario in rapporto in peso pari a 3/1.

3.6.1 Prova in autoclave condotta impiegando come catalizzatore la miscela di acetati di calcio e bario in rapporto 3/1 in peso

- Prova **Autoclave5** -

La prova viene effettuata caricando il reattore con 5.6g di catalizzatore (di cui: 1.5 g di acetato di bario, 4 g di acetato di calcio) ed operando alla temperatura di 150 °C.

I valori della conversione ottenuta ai diversi tempi di reazione sono riportati in tabella 3.6.

Tabella 3.6

Valori di conversione ottenuta a diversi tempi nell'alcolisi dell'olio di semi di soia catalizzata dalla miscela acetato di calcio/acetato di bario – prova Autoclave5

tempo di reazione (min)	Y%
51	1
92	11
113	20
143	31
173	37
221	55
279	59

L'andamento della reazione di transesterificazione realizzata in queste condizioni è mostrato nel grafico 3.8.

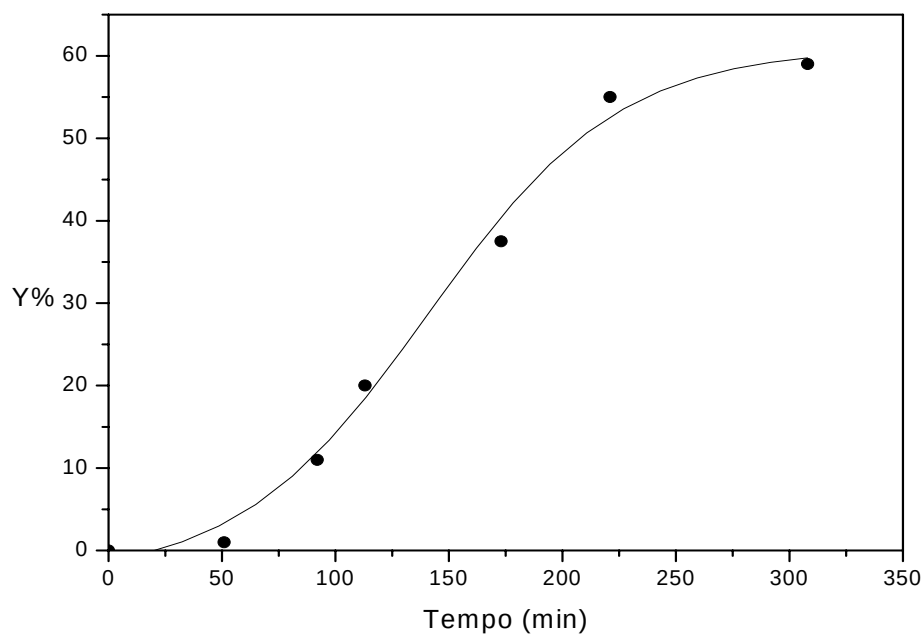


Grafico 3.8 – Andamento della reazione di transesterificazione dell'olio di soia catalizzata da una miscela di acetati di calcio e di bario in rapporto 3/1 (w/w).

3.6.2 Prova in autoclave condotta in presenza di stearato di piombo

-Prova Autoclave6 -

La prova viene condotta nelle stesse condizioni della prova precedente, utilizzando le stesse quantità di reagenti e di catalizzatore:

I valori della conversione ottenuta ai diversi tempi di reazione sono riportati in tabella 3.7.

Tabella 3.7

Valori di conversione ottenuta a diversi tempi nella transesterificazione dell'olio di semi di soia catalizzata da stearato di piombo –prova Autoclave 6

tempo di reazione (min)	Y%
45	22
71	57
85	78
102	85
127	88
151	92
221	92

Riportando le conversioni ottenute in funzione dei rispettivi tempi di reazione, si ottiene l'andamento cinetico della reazione di transesterificazione condotta in queste condizioni operative in presenza di stearato di piombo.

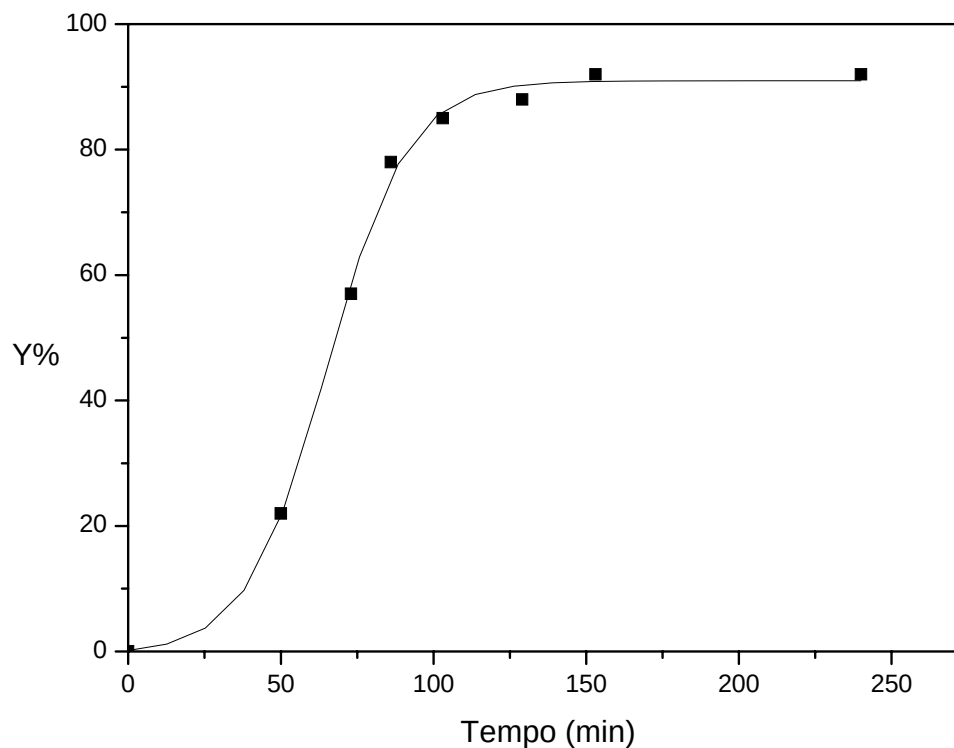


Grafico 3.9 – Andamento della reazione di transesterificazione dell'olio di soia catalizzata da stearato di piombo .

Riportando le conversioni ottenute dalle ultime due prove in funzione dei rispettivi tempi di reazione, si ottiene il confronto diretto tra l'andamento nel tempo della reazione di transesterificazione condotta impiegando come catalizzatore, rispettivamente, stearato di piombo e la miscela di acetati di calcio e bario. Tale confronto è mostrato nel grafico 3.10.

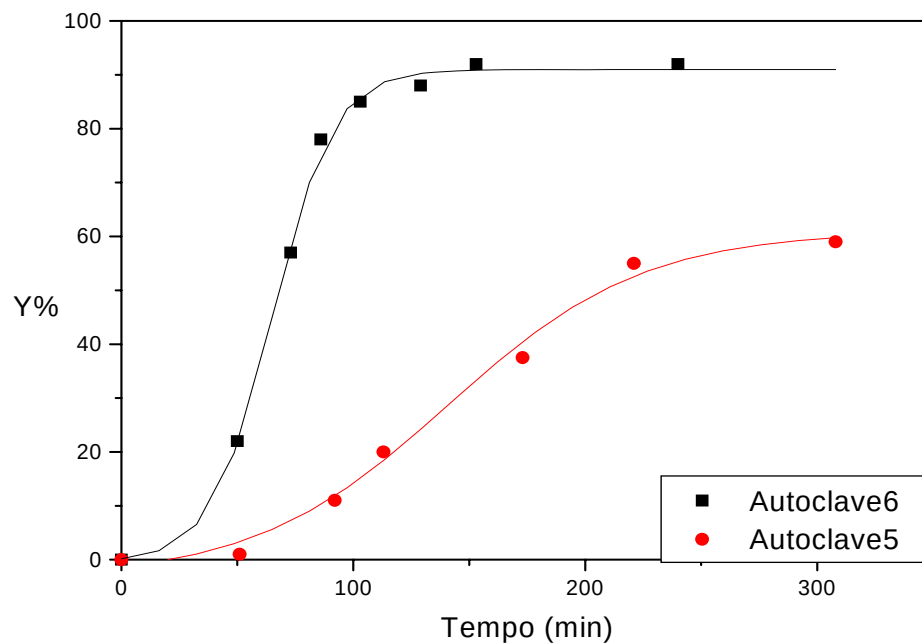


Grafico 3.10 – Decorso della reazione di transesterificazione dell'olio di soia catalizzata da stearato di piombo (Autoclave6) e da una miscela di acetati di calcio e di bario (Autoclave5)

Come si può osservare, la reazione catalizzata dalla miscela di acetati di calcio e di bario, a parità di condizioni, mostra una cinetica molto più lenta di quella relativa alla reazione catalizzata da stearato di piombo, che, a ragione, può essere considerato il miglior catalizzatore di transesterificazione.

Conclusioni

Il presente lavoro di tesi ha avuto come obiettivo principale l'individuazione di nuovi catalizzatori, attivi per la reazione di transesterificazione di trigliceridi a biodiesel anche in presenza di acidità libera.

E' noto come le attività dei catalizzatori di transesterificazione siano fortemente influenzate dal tipo di alcoli e di esteri coinvolti nelle reazioni esaminate; per tale motivo, l'individuazione dei catalizzatori più adatti al sistema di reazione di nostro interesse, richiede di effettuare uno screening catalitico.

Tale screening è stato condotto a partire dai catalizzatori la cui attività catalitica era già nota per altre reazioni di transesterificazione; in particolare, sono state verificate le attività degli alcolati e degli acetati di diversi metalli.

I valori di conversione ottenuti durante le prove condotte sono stati riportati in funzione delle acidità di Lewis dei metalli, che possono essere espresse in termini di costanti di stabilità dei complessi formati con il dibenzoilmetano.

Dallo screening è emerso che i catalizzatori più attivi sono caratterizzati da valori di acidità della specie metallica rientranti in un certo intervallo; in particolare, sono risultati più attivi gli acetati di piombo, di cadmio, di zinco e di manganese.

L'attività degli acetati è, però, limitata dal fatto che, con l'avanzare della reazione, il catalizzatore si ripartisce con preferenza nella fase glicerica, in cui ha solubilità più elevata, rallentando, quindi, la reazione di transesterificazione.

Prove di solubilità condotte su acetati e stearati di calcio e magnesio in metanolo ed olio, hanno messo in evidenza la maggiore solubilità degli stearati rispetto agli acetati in fase oleosa; queste prove, inoltre, hanno mostrato come la solubilità all'interno del sistema di reazione migliori all'aumentare della temperatura.

Assodata la migliore dispersione degli stearati nella fase oleosa, si è provveduto alla preparazione degli stearati di tutti i metalli già provati come acetati, dopodiché è stato effettuato uno screening catalitico anche su di essi.

Il confronto tra le conversioni fornite dagli stearati e dagli acetati per la reazione di transesterificazione, ci consente di sostenere che, oltre al tipo di substrati ed alla specie metallica, anche il controione del catalizzatore ha influenza sulle prestazioni di reazione. In particolare, la sostituzione del gruppo acetico con quello stearico porta ad un aumento consistente nelle conversioni.

Per gli stearati, le specie metalliche più attive sono le stesse rilevate dallo screening sugli acetati.

Inoltre, l'attività dei metalli aumenta nell'ordine: $\text{Sn} < \text{Zn} < \text{Pb}$ (sia a bassa che ad alta temperatura); questo ordine è opposto a quello individuato da Suarez²⁵ nel suo studio sull'attività catalitica dei complessi del pirone nella produzione del biodiesel. Ciò conferma l'influenza del tipo di controione sul comportamento catalitico.

Per i catalizzatori risultati più attivi allo screening catalitico, l'indagine è stata poi approfondita effettuando ulteriori prove a diverse temperature con lo scopo di osservare l'influenza della temperatura sulle conversioni di reazione e, quindi, risalire alle energie di attivazione relative a ciascuna reazione.

Tra i catalizzatori studiati, il più attivo è risultato lo stearato di piombo; su questo sono state condotte prove in autoclave con lo scopo di verificare la sua attività in presenza di substrati contenenti aliquote di acidità libera non trascurabili.

Dalle prove condotte in autoclave è risultato che la presenza di acidità all'interno del sistema dimezza la velocità di reazione.

Malgrado ciò, l'acidità non influenza la conversione finale della transesterificazione; ciò rende lo stearato di piombo un catalizzatore industrialmente valido.

A questo punto, si è ritenuto opportuno confrontare l'attività catalitica del catalizzatore da noi individuato (lo stearato di piombo) con quella di un sistema catalitico proposto nella letteratura brevettuale²⁵ (da Basu ed altri) per la reazione di transesterificazione di oli ad alto contenuto di acidità libera.

Tale sistema è costituito da una miscela di acetati di calcio e di bario in rapporto in peso pari a 3/1; la reazione catalizzata dalla miscela di acetati di calcio e di bario, a parità di condizioni, mostra una cinetica molto più lenta rispetto a quella in cui la reazione è catalizzata da stearato di piombo, che offre, quindi, migliori proprietà catalitiche.

Oltre alle considerazioni cinetiche affrontate durante questa trattazione, un altro importante aspetto di cui tener conto sono le implicazioni di carattere ambientale causate dall'impiego dello stearato di piombo nella reazione di transesterificazione. Infatti, per quanto il catalizzatore sia più solubile nella fase glicerica, una parte di esso, a temperatura ambiente, sarà presente anche nella fase esterea, e, di conseguenza, nel carburante prodotto.

Tale inconveniente, però, è stato superato facendo ricorso ad un trattamento (in un unico step) con resine scambiatrici, attraverso il quale siamo riusciti a ridurre il contenuto di piombo nella fase esterea a valori di concentrazione inferiori a 4 p.p.m. (il contenuto in piombo nella fase esterea è stato determinato mediante analisi di assorbimento atomico).

Appendice

A.1 Tecniche di caratterizzazione

A.1.1 Determinazione dell'acidità

L'acidità di un olio viene generalmente espressa in termini di percentuale di acido oleico contenuto nel substrato.

Questo valore viene determinato seguendo la procedura di titolazione indicata dal metodo NGD C 10 (1976).

La soluzione titolante è una soluzione di idrossido di sodio 0,5 N o 0,1 N, a seconda dell'acidità stimata per il campione (come riportato in tabella A.1).

Tabella A.1

Massa del campione e normalità della soluzione titolante da usare in relazione all'acidità del campione

Acidità %	m: massa campione (g)	N: normalità soluz.titolante
<0.5	>20	0,1
0,5-3,0	10	0,1
3,1-10	5	0,5
>10	<3	0,5

Tale titolazione richiede una massa di sostanza grassa che va dai 3 ai 20 grammi secondo quanto indicato in tabella A.1.; questa viene disciolta in 100 ml della miscela etanolo-etere etilico in rapporto volumetrico 1:2 contenente poche gocce di

indicatore fenolftaleina e successivamente titolata con la soluzione di idrossido di sodio fino al viraggio.

Il valore dell'acidità viene calcolato in questo modo:

$$A_{\%} = \frac{V * N * 282.5}{m * 10}$$

In cui:

V indica il volume, in millilitri della soluzione di idrossido di sodio consumato;

N è il valore del fattore di normalità della soluzione di idrossido di sodio;

m è la massa del campione prelevato per l'analisi, espressa in grammi;

282,5 è il valore del peso molecolare dell'acido oleico, espresso in grammi/mol.

L'acidità di una sostanza grassa viene comunemente espressa anche come “numero di acidità”, definito come milligrammi di idrossido di potassio necessari per neutralizzare un grammo di sostanza grassa.

In tal caso il valore dell'acidità sarà così individuato:

$$N.A. = \frac{V * N * 56.1}{m}$$

In cui 56,1 indica il peso molecolare di KOH.

L'acidità percentuale dell'olio di semi di soia da noi impiegato è pari a 0,125, il numero di acidità, invece è 0,248.

A.1.2 Analisi gascromatografica dell'olio

La composizione degli acidi grassi nell'olio da noi utilizzato viene determinata mediante indagine gascromatografica, secondo una prassi ormai affermata, sugli esteri metilici degli acidi grassi ottenuti dalla transesterificazione dei trigliceridi con metanolo in presenza di KOH (che funge da catalizzatore).³⁸

Le condizioni adottate per l'analisi sono le seguenti:

- **Colonna**

Cyanopropyl methyl Sil. della Quadrex co. (50m di lunghezza, 0,25 mm di diametro interno);

- **Detector**

FID (detector a ionizzazione di fiamma), le pressioni di H₂ ed N₂ utilizzate sono rispettivamente pari a 1,3 bar e 1,8 bar;

- **Condizioni operative**

Carrier: Gas N₂

Temperatura iniettore: 270°C

Temperatura detector: 300°C

Programmata di temperatura della colonna (130°C per 2 min., riscaldamento di 10 °C/min. fino alla temperatura di 180°C, isoterma di temperatura per 1 min., successivo riscaldamento di 10 °C/min. fino alla temperatura di 220°C)

I tempi di ritenzione dei diversi componenti individuati nelle condizioni sopra descritte sono riportati in tabella A.2.

Tabella A.2

Tempi di ritenzione relativi ai componenti dell'olio di semi di soia

Sostanza	Tempo di ritenzione (min)
Acido palmitico	12,39
Acido stearico	15,87
Acido oleico	16,90
Acido linoleico	18,55
Acido linolenico	20,19
Acido arachidico	22,29

Il cromatogramma risultante dall'analisi viene riportato in figura A.1.

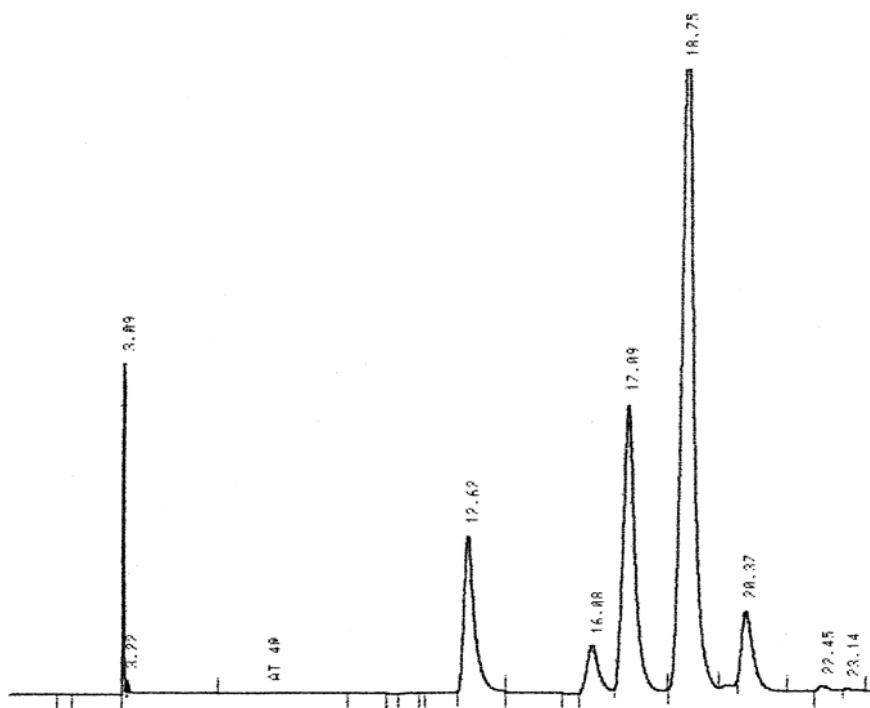


Figura A.1 – Cromatogramma relativo all'analisi gascromatografica dell'olio di semi di soia

Per l'olio da noi impiegato è stata individuata la seguente composizione in acidi grassi:

Composizione	Acidi grassi	Sigla
11%	Acido palmitico	16:0
4%	Acido stearico	18:0
0,5%	Acido arachidico	20:0
23%	Acido oleico	18:1 ω 9
56%	Acido linoleico	18:2 ω 6
5%	Acido linolenico	18:3 ω 6

Il primo numero della sigla indica il numero di atomi di C degli acidi grassi contenuti nell'olio, il secondo il numero di doppi legami, il terzo (dopo ω) il numero di atomi di C posti al di là dell'ultimo doppio legame.

Dalla composizione dell'olio, siamo risaliti al suo peso molecolare, pari a 873,52 g/mol.

A.2 Caratterizzazione dei prodotti di reazione mediante analisi spettroscopica H-NMR

I campioni prelevati al termine della reazione contengono la fase esterea, la fase glicerica, il catalizzatore, l'olio ed il metanolo non reagiti.

Al fine di rimuovere la glicerina ed il catalizzatore dalla fase esterea, ciascun campione viene sottoposto ad un trattamento preliminare.

A.2.1 Trattamento dei campioni

Per eliminare la glicerina ed il catalizzatore dalla fase esterea, bisogna effettuare un lavaggio dei prodotti della reazione con piccole quantità (un ml circa) di una soluzione di cloruro di sodio al 20%. Si formano due fasi non nettamente distinte: una inferiore, trasparente, che contiene la glicerina e una superiore, giallina, che contiene la miscela di esteri metilici.

Dopo aver centrifugato la miscela bifasica, si preleva la fase superiore, nella quale sono contenuti gli esteri metilici e la si anidrifica con una piccola quantità di solfato di magnesio anidro; la fase esterea viene, quindi, sottoposta ad analisi H-NMR.

A.2.2 Analisi spettroscopica del prodotto

La spettroscopia NMR si è rivelata un'ottima tecnica per la determinazione diretta degli esteri metilici presenti nei prodotti e quindi della resa della reazione.

Sui prodotti ottenuti si eseguono spettri NMR protonici a 200 MHz in cloroformio deuterato.

Vengono qui di seguito riportati gli spettri relativi all'olio di partenza, alla fase esterea prodotta da una reazione di transesterificazione con bassi valori di conversione e a quella prodotta dopo una reazione giunta a conversione totale.

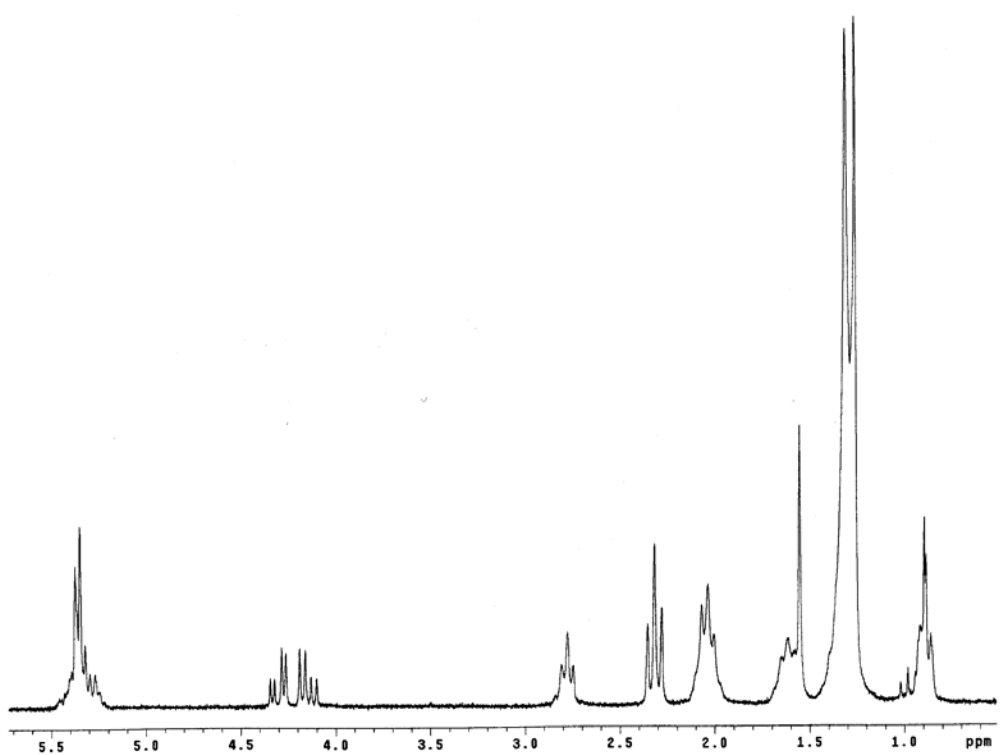


Figura 2.3 - Spettro ^1H -NMR dell'olio di semi di soia.

I segnali fondamentali per seguire l'avanzamento della reazione sono quelli caratteristici del gruppo metossilico (che appare come singoletto a 3.7 ppm) e del gruppo metilenico in α al gruppo carbonilico (esso è presente indipendentemente dalla resa della reazione ed appare come tripletto in corrispondenza del chemical shift di 2.3 ppm).³⁹

Altri segnali che è possibile distinguere osservando ciascuno spettro sono quelli del gruppo glicerico intorno a 4.2 ppm, del gruppo vinilico a 5.3 ppm e del gruppo allilico a 2.1 ppm.

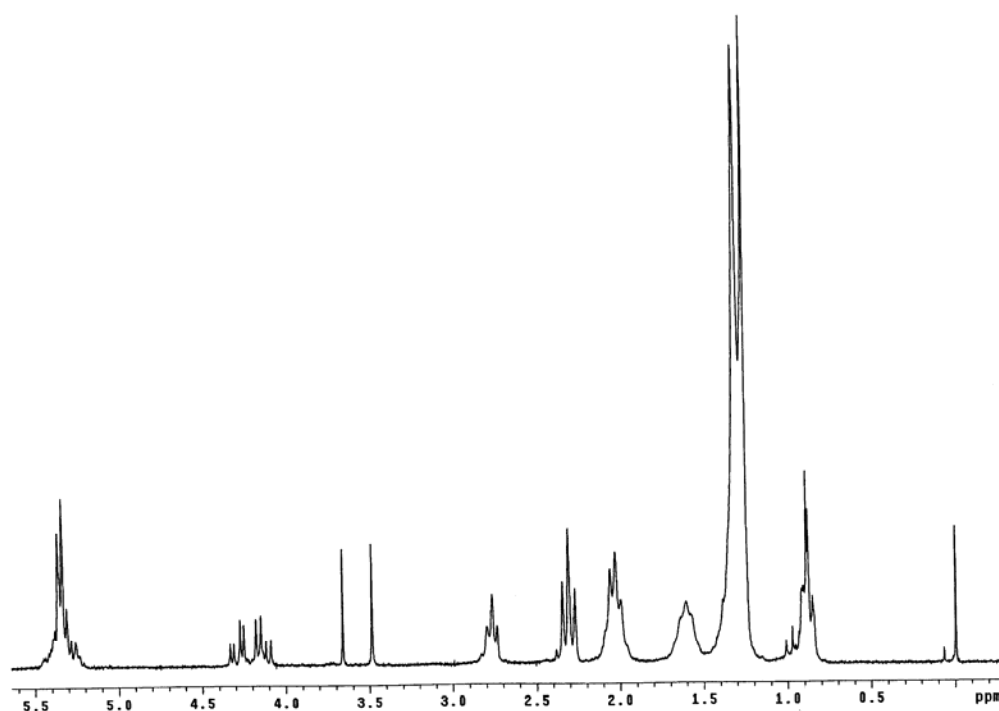


Figura 2.4 - Spettro ^1H -NMR degli esteri prodotti da una reazione di transesterificazione con bassi valori di conversione.

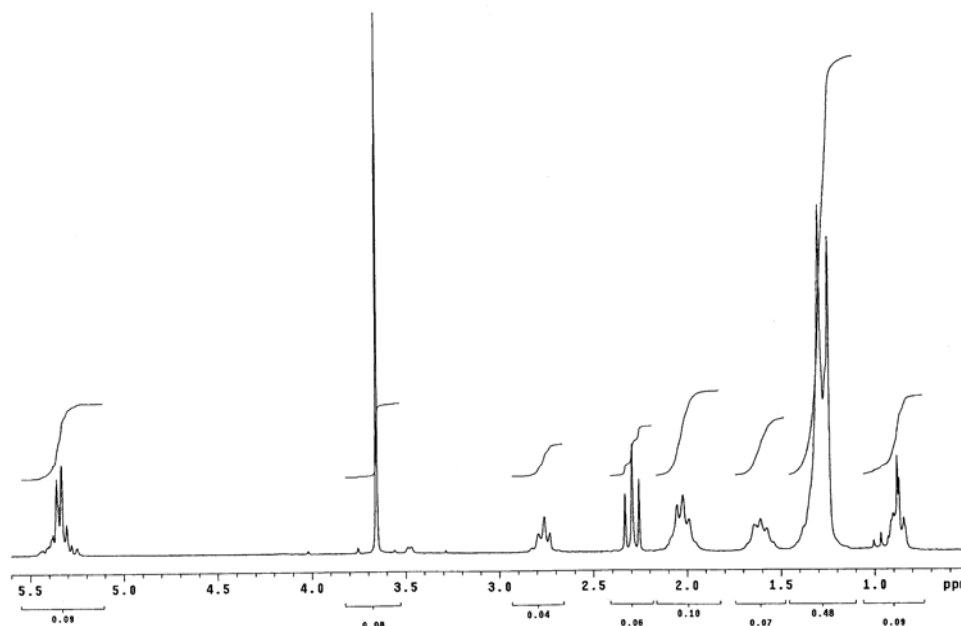
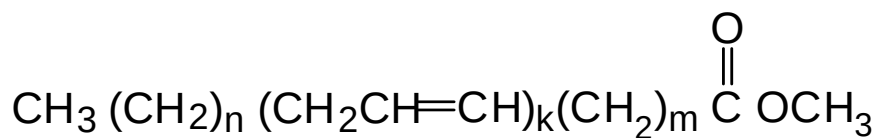


Figura 2.5 - Spettro ^1H -NMR degli esteri prodotti da una reazione di transesterificazione giunta a conversione totale.

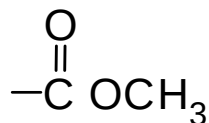
Dal confronto diretto tra questi tre spettri, si può notare come il fattore determinante nel calcolo della resa della reazione di transesterificazione sia il segnale relativo ai gruppi metossilici; questo, infatti, compare solo dopo l'avanzamento della reazione e in misura proporzionale alla conversione raggiunta, mentre i gruppi metilenici sono sempre presenti, sia nell'olio di partenza, che nei prodotti di reazione nelle stesse quantità.

Data la formula chimica del generico estere:



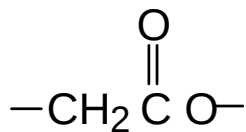
ESTERE METILICO

se si indica con A_1 l'area d'integrazione del segnale relativo al gruppo metossile (che compare a 3.7 ppm):



GRUPPO METOSSILE

e con A_2 l'area d'integrazione del segnale relativo al gruppo metilenico in α al gruppo carbonilico (con chemical shift di 2.3ppm).



GRUPPO METILENICO

La resa di reazione può essere calcolata direttamente dalla combinazione delle aree ottenute dall'integrazione dei picchi sopra menzionati:

$$Y\% = 100 * \frac{2A_1}{3A_2}$$

e viene espressa in termini di conversione dei trigliceridi in esteri metilici.

A.3 Prove di solubilità dei catalizzatori in olio e metanolo

A.3.1 Prove di solubilità degli acetati e degli stearati in olio

Le analisi sulla solubilità di acetati e stearati nell'olio sono state condotte tenendo sotto costante agitazione l'olio con quantità di catalizzatore pari a quelle impiegate per lo screening catalitico (2,5% in moli rispetto all'olio).

Ogni prova prevede un primo vaglio a bassa temperatura (64°C), ed un secondo a temperature più alte (200°C).

A meno che lo scioglimento del catalizzatore non si verifichi prima, la durata di ogni prova è di due ore, al termine delle quali si interrompono sia il mescolamento, che il riscaldamento e si osserva se si ha deposito di un corpo di fondo.

A.3.2 Prove di solubilità degli acetati e degli stearati in metanolo

Le analisi sulla solubilità di acetati e stearati nel metanolo sono state condotte tenendo sotto costante agitazione ed a riflusso il sistema costituito dal metanolo e dal catalizzatore in quantità proporzionali a quelle impiegate per lo screening catalitico (0,2% in moli rispetto al metanolo).

Ogni prova viene condotta prima a freddo e, in caso di scarsa solubilità, alla temperatura di ebollizione del metanolo (64°C).

Trascorso un lasso di tempo di due ore, si interrompono sia il mescolamento, che il riscaldamento e si verifica la formazione di corpo di fondo.

Riferimenti bibliografici

1. Crabbe, E., Sonomoto, K., Ishizaki, A., Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties, *Process Biochemistry* 37: 65-71 (2001).
2. Ma, F., Hanna, M.A., Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology*, 70: 1-15 (1999).
3. Fukuda, H., Kondo, A., Hideo, N., Biodiesel fuel production by transesterification of oils, *Journal of bioscience and bioengineering*, 92: 405-416 (2001).
4. www.novaol.it, Novaol SRL, Milano.
5. ASSO Biodiesel. Associazione Italiana Produttori Biodiesel. Techno (2004).
6. Consorzio Umbria AGR.E.E., Fruit de l'agriculture, le combustible biologique qui ne pollue pas l'atmosphere.
7. Manglaviti, A., Biodiesel : il gasolio che nasce dai campi, *ICP* 144-146 (2001).
8. Jeromin, Lutz, Gerhard, Process for the pre-esterification of free fatty acids in fats and oils, U.S. 4,698,186 (1987)
9. Stern, R., Hillion, G., Rouxel, J.J., Nouveau procede de fabrication en continu d'esters methiliques d'huiles vegetales a usage carburant, *GECAT* (2001).
10. Boocock, D.G.B., Konar, SK., Mao, V., Sidi, H., Fast one-phase oil rich processes for the preparation of vegetable oil methyl esters, *Biomass and bioenergy*, 1: 43-50 (1996).
11. Zhou, W.Y., Konar, SK., Boocock, D.G.B., Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils, *JAOCs*, 80(4): 367-371 (2003).
12. Mamoru, I., Baoxue, C., Masashi, E., Takashi, K., Surekha, S., Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase, *Journal of molecular catalysis*, 16: 53-58 (2001).

13. Freedman, B., Pryde, E.H., Mounts, T.L., Variables affecting the yields of Fatty esters from transesterified vegetable oils, *JAACS*, 61: 1638-1643 (1984).
14. Alcantara, R., Amores, J., Navarro, A., Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow, *Biomass and Bioenergy*, 18: 515-527 (2000).
15. Boocock, D.G.B., Single phase process for production of fatty acid methyl esters from mixtures of triglycerides and fatty acids, WO0112581 (2001).
16. Eckey, E.W., Esterification and interesterification, *JAACS*, 33: 575-579 (1956).
17. Gelbard, G., Vielfaure-Joly, F., Polynitrogen strong bases as immobilized catalysts for the transesterification of vegetable oils, *C.R. Acad. Sci., Paris, Series IIC Chimie*, 3: 563-567 (2000).
18. Peterson, G.R., Scarrah, W.P., Rapeseed oil transesterification by heterogeneous catalysis, *JAACS*, 61: 1593-1596 (1984).
19. Tanabe, K., Solid acids and bases, their catalytic properties, Academic press, 5-7, 35-37, 54-55 (1970).
20. Gryglewicz, S., *Bioresource Technology*, Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts, 70: 249-253 (1999).
21. Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y., Hattori, H., New solid acids and bases, Elsevier (1989).
22. Stern, R., Hillion, G., Rouxel, J.J., Improved process for the production of esters from fatty substances having a natural origin, US 5424466 (1995).
23. Allinger, N. L., Cava, M. P., De Jongh, D. C., Johnson, C. R., Lebel, N.A., Stevens, C. L., Reazioni degli acidi carbossilici e loro derivati, Preparazione degli esteri, *Chimica organica*, Zanichelli, 498-499 (1993)
24. Freedman, B., Butterfield, R.O., Pryde, E.H., Transesterification kinetics of soybean oil, *JAACS*, 63: 1375-1380 (1986).
25. Basu, Hemendra, Norris, Process for production of esters for use as a diesel substitute using a non-alkaline catalyst, U.S. 5,525,126 (1996).
26. Di Serio, M., Iengo, P., Santacesaria, E., Kinetic and catalytic aspects of

- dimetiltereptalate transesterification also through the use of model molecules, *Journal of Molecular Catalysis*, 130: 233- 240 (1998).
27. Tomita, K., Ida, H., Studies on the formation of polyethylene terephthalate: 3. Catalytic activity of metal compounds in transesterification of dimethyl terephthalate with ethylene glycol, *Polymer*, 16: 185-190 (1975).
 28. Apicella, B., Di Serio, M., Fiocca, L., Po, R., Santacesaria, E., Kinetic and catalytic aspects of the formation of polyethylene terephthalate investigated with model molecules, *Journal of applied polymer science*, 69: 2423-2433 (1998).
 29. Parshall, G.W., Ittel, S.D., Homogeneous catalysis, Esterification, polycondensation and related processes, John Wiley & sons INC.
 30. Van Uitert, G., Fernelius, W.C., Studies on coordination compounds. Some factors concerning the effect of terminal groups on the chelating abilities of β -diketones, *J.Am.Chem.Soc.*, 75: 3862-3864 (1953).
 31. Van Uitert, G., Fernelius, W.C., Douglas, B.E. Studies on coordination compounds. A comparison of the chelating tendencies of β -diketones toward divalent metals, *J.Am.Chem.Soc.*, 75: 2736-2741 (1953).
 32. Abreu, FR., Lima, DG., Suarez, P., New metal catalysts for soybean oil transesterification, *JAOCS*, 80(6): 601-604 (2003).
 33. Suppes, G.J., Bockwinkel, K., Lucas, S., Botts, J.S., Mason, M.H., Heppert, J.A., Calcium carbonate catalyzed alcoholysis of fats and oils, *JAOCS*, 78, 139-145 (2001).
 34. Siling, M.I., Laricheua, T.N., Titanium compounds as Catalysts for esterification and transesterification, *Russ. Chem. Rev.* 65: 279-286 (1996).
 35. Otton, J., Ratton, S., Vasnev, V., Markova, G., *J.Polym.Sci.*, 26: 2199 (1988).
 36. Maerov, S. B., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 17: 4033 (1979).
 37. Dasari, M.A., Goff, M.J., Suppes, G.J., Noncatalytic alcoholysis kinetics of soybean oil, *JAOCS*, 80, 189-192 (2003).
 38. Cozzi, Protti, Ruaro, Determinazione della composizione degli acidi grassi

nei gliceridi di origine naturale, Analisi chimica: teoria, strumenti, esperienze di laboratorio, 336-359.

39. Gelbard, Bres, Vergas, Vielfaure, Schuchardt, H Nuclear Magnetic Resonance Determination of the yield of the Transesterification of Rapeseed Oil with Methanol, JAOCS, 72: 10 (1995).