



UNIONE EUROPEA
Fondo Sociale Europeo
Fondo Europeo di Sviluppo Regionale



Avviso 1735 del 13.07.2017 MIUR

Progetti di Ricerca Industriale e Sviluppo Sperimentale nelle 12 Aree di Specializzazione individuate dal PNR 2015-2020

Analisi e sperimentazione in scala di laboratorio di un sistema di stoccaggio di energia da impianto a fonte rinnovabile sotto forma di biodiesel ottenuto da olio esausto, ed individuazione della soluzione di interfaccia

Rapporto Tecnico di Ricerca Industriale D3.3a – Risultati dei test di laboratorio sulla produzione di biodiesel quale accumulo di energia elettrica



Avviso	Avviso 1735 del 13.07.2017 MIUR
Codice progetto	ARS01_01259
Nome del progetto	Community Energy Storage Gestione Aggregata di Sistemi di Accumulo dell'Energia in Power Cloud
Acronimo	ComESto
Documento	D3.3
Tipologia	Rapporto Tecnico
Data di Rilascio	05/03/2021
Obiettivo Realizzativo	OR3/RI
Attività Realizzativa	A3.3
Soggetti Beneficiari Proponenti	UNICAL
Elaborato (Nome, Cognome – Soggetto Beneficiario)	Vincenza Calabrò, Maria Gabriela De Paola, Catia Giovanna Lopresto, Rosy Paletta, Antonio Scarpello – UNICAL
Verificato (Nome, Cognome – Soggetto Beneficiario)	Anna Pinnarelli – UNICAL Viviana Cigolotti – ENEA
Approvato (Nome, Cognome – Soggetto Beneficiario)	Membri del PEB

INDICE

1 Executive Summary.....	5
2 Soluzione ottimale del sistema di accumulo di energia sotto forma di Biodiesel (UNICAL).....	6
2.1 Stato dell'arte	6
2.2 Test sperimentali preliminari per la progettazione della soluzione ottimale come sistema integrato in una nanogrid.....	17
2.2.1 Pretrattamento dell'olio di scarto	18
2.2.2 Reazione mediante Transesterificazione basica.....	22
2.2.3 Test per la produzione di FAE.....	28
2.2.4 Separazione del biodiesel.....	28
2.2.5 Purificazione della fase ricca in Biodiesel	33
2.3 Analisi sperimentale del sistema di monitoraggio e controllo del processo di produzione del biodiesel.....	35
2.3.1 Messa a punto delle metodiche analitiche per il monitoraggio ed il controllo del processo di produzione.....	35
2.3.2 Valutazione dei consumi energetici.	40
2.3.3 Parametri green e considerazioni economiche.....	45
3 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	46

FIGURE

- Figura 1. Reazione di trans-esterificazione per la produzione di biodiesel.
Figura 2. Schema della reazione di saponificazione in presenza di acidi grassi liberi FFA
Figura 3. Schema del processo di produzione del biodiesel su scala prototipale
Figura 4. Confronto nell'adsorbimento di FFAs con diversi adsorbenti, naturali ed inorganici, per ridurre l'acidità percentuale negli oli esausti trattati (A%) derivante da FFAs.
Figura 5. Pretrattamento degli oli esausti raccolti. Schema del processo e articolazione delle diverse fasi
Figura 6. Meccanismo di reazione di trans-esterificazione per la conversione di gliceridi (olio) in esteri (biodiesel), basata su reazioni in serie-parallelo.
Figura 7. Reattore a 3 uscite
Figura 8. Reattore automatizzato
Figura 9. Schema della fase di transesterificazione
Figura 10. Sequenza di reazione dalle materie prime (olio esausto/metanolo) fino al prodotto (biodiesel-glicerolo).
Figura 11. Andamento della Trasmittanza nell'analisi al Turbiscan® della fase ricca in biodiesel separata mediante centrifugazione dei prodotti di reazione.
Figura 12. Andamento della Trasmittanza nell'analisi al Turbiscan® della fase ricca in biodiesel separata mediante sedimentazione per un'ora dei prodotti di reazione.
Figura 13. Andamento della Trasmittanza nell'analisi al Turbiscan® della fase ricca in biodiesel separata mediante sedimentazione a tempi lunghi (24 ore) dei prodotti di reazione.
Figura 14. Imbuto separatore utilizzato nel sistema di laboratorio per la fase di sedimentazione
Figura 15 Sedimentazione del campione di Biodiesel dopo 3 ore
Figura 16. Schema della fase di separazione
Figura 17. Lavaggio del Biodiesel con acqua
Figura 18. Confronto tra il biodiesel prima del lavaggio (a sinistra) e dopo il lavaggio (a destra)
Figura 19. Schema della fase di purificazione del Biodiesel
Figura 20. Evoluzione dell'indice di rifrazione nei campioni ottenuti dopo la separazione del biodiesel.
Figura 21. Analisi al Turbiscan® di un campione di Biodiesel analizzato con il test 27-3
Figura 22. Analisi dei consumi energetici della fase di pretrattamento degli oli esausti.
Figura 23. Analisi dei consumi energetici della fase di reazione di trans-esterificazione.
Figura 24. Analisi dei consumi energetici della fase di separazione.
Figura 25. Analisi dei consumi energetici della fase di purificazione.
Figura 26 Dettaglio della valutazione energetica nel sistema prototipale, con riferimento alla produzione di 1 litro di Biodiesel.

TABELLE

- Tabella 1. Normativa ISO 14214
Tabella 2. Confronto tra le proprietà del Biodiesel e del Diesel
Tabella 3 Confronto tra produzione di biodiesel per catalisi alcalina, acida ed enzimatica.
Tabella 4. Effetti delle impurezze sull'utilizzo di Biodiesel come biofuel.
Tabella 5. Riepilogo dei pre-trattamenti di olio esausto utilizzati in impianti di piccola e media taglia
Tabella 6. Proprietà chimico-fisiche degli oli esausti
Tabella 7 Caratteristiche del metanolo utilizzato per la sperimentazione
Tabella 8. Tipologie di reattori
Tabella 9. Principali metodi di purificazione del biodiesel
Tabella 10. Misure dell'indice di rifrazione nelle due fasi.
Tabella 11. Dati relativi al fabbisogno di materie prime ed energia per la produzione di Biodiesel double counting per un impianto in scala industriale*.
Tabella 12. Riepilogo fabbisogno energetico e confronto con PCI del Biodiesel.
Tabella 13. Energia equivalente dei diversi elementi coinvolti nella produzione di biodiesel.

1 EXECUTIVE SUMMARY

Il presente documento, prima parte del deliverable del progetto ComESTo, sintetizza i risultati delle attività condotte nell'ambito dell'attività A3.3 (“Analisi e sperimentazione in scala di laboratorio di un sistema di stoccaggio di energia da impianto a fonte rinnovabile sotto forma di biodiesel ottenuto da olio esausto, ed individuazione della soluzione di interfaccia”) dell’Obiettivo Realizzativo 3 (OR3, “Analisi e sperimentazione in scala di laboratorio di tecnologie di accumulo non convenzionali”). L’obiettivo realizzativo OR3 si pone come risultato finale di progetto l’analisi di soluzioni di accumulo dell’energia elettrica sotto forma di altri vettori distribuiti quali il gas, l’acqua ed il calore, nonché soluzioni alternative basate sulla mobilità elettrica. In particolare, nell’attività A3.3 è stato analizzato, come sistema di accumulo innovativo quello basato sullo stoccaggio di energia elettrica da Fonte energetica rinnovabile (FER) utilizzata per ottenere biodiesel da olio esausto con relativa attività di analisi e sperimentazione in laboratorio del riutilizzo degli oli residuali come risorsa energetica.

L’attività A3.3 ha avuto quindi come obiettivo la realizzazione del sistema di accumulo di energia sotto forma di biodiesel, in scala di laboratorio, con l’intento di rendere continue le diverse operazioni che caratterizzano il processo produttivo, cercando anche di automatizzarle, ovviamente per le tecnologie in cui ciò è stato possibile.

Il Biodiesel da oli esausti è un processo consolidato in scala industriale, Nel progetto ComESTo il biodiesel viene inserito come sistema di stoccaggio di energia da destinare alla Community e quindi necessita di una opportuna taratura per le dimensioni della nanogrid cui è destinato.

In questo report viene descritta la fase sperimentale per realizzare il prototipo ed il sistema di monitoraggio descritti nella seconda e terza parte del Deliverable (D3.3.b e D.3.3c).

Partendo da oli esausti il processo richiede una fase di pre-trattamento che si differenzia in base alla tipologia di olio di partenza, la successiva reazione di trans-esterificazione catalitica con alcol a catena corta che porta alla formazione degli esteri (biodiesel) e del sottoprodotto glicerolo, la purificazione del biodiesel mediante preliminare separazione del glicerolo e allontanamento dell’eccesso di alcool e del catalizzatore.

Il Biodiesel prodotto è stato successivamente destinato all’utilizzo nel sistema energetico cogenerativo (CHP) di piccola taglia per la sua valorizzazione energetica.

Ai fini di un maggiore coordinamento e controllo delle attività per lo svolgimento del progetto sono state definite le seguenti Milestones:

- Analisi sistemi per la produzione di biodiesel compatibili come sistemi di accumulo non convenzionale
- Elaborazione dello schema del processo industriale per la produzione di Biodiesel da oli esausti con pre-trattamento e con annessi processi di purificazione.
- Realizzazione prototipo di laboratorio

Le attività hanno avuto inizio a novembre 2019, con lo studio del sistema di produzione di biodiesel, per valutarne le potenzialità come sistema di accumulo e per inquadrarlo nell’ambito dell’accumulo non convenzionale di energia per come previsto nell’AR 4.3.

Sono state condotte le prove finalizzate sia alla progettazione del sistema di produzione, nelle diverse fasi e sia a valutare i fabbisogni energetici necessari per la conduzione del processo e per l'implementazione nella nano-grid ed in questo Deliverable 3.3.a viene presentato il rapporto tecnico relativo alla descrizione dei risultati dei test di laboratorio sulla produzione di biodiesel quale accumulo di energia elettrica.

2 SOLUZIONE OTTIMALE DEL SISTEMA DI ACCUMULO DI ENERGIA SOTTO FORMA DI BIODIESEL (UNICAL)

2.1 Stato dell'arte

La prima parte delle attività è stata dedicata all'analisi dello stato dell'arte relativo all'individuazione delle potenzialità di un sistema di produzione di biodiesel come sistema di accumulo non convenzionale di energia.

Il biodiesel è costituito da esteri mono-alchilici di acidi grassi a lunga catena (FAME, fatty acid methyl esters o FAEE, fatty acid ethyl esters, secondo la classificazione dell'American Society for Testing and Materials - ASTM) derivati da fonti lipidiche rinnovabili come, ad esempio, oli vegetali o grassi animali. L'appellativo "Bio" si riferisce alle fonti di origine biologica e rinnovabile, in contrasto al tradizionale diesel prodotto dal petrolio. L'appellativo "diesel" invece si riferisce al fatto che esso può essere utilizzato nei motori diesel.

Il biodiesel viene prodotto industrialmente mediante trans-esterificazione alcalina, ottenuta facendo reagire le materie prime oleaginose (oli e grassi) con un alcol a catena corta, solitamente metanolo per ottenere i FAME, o etanolo per ottenere i FAEE, al fine di ottenere esteri e glicerolo, fig. 1.

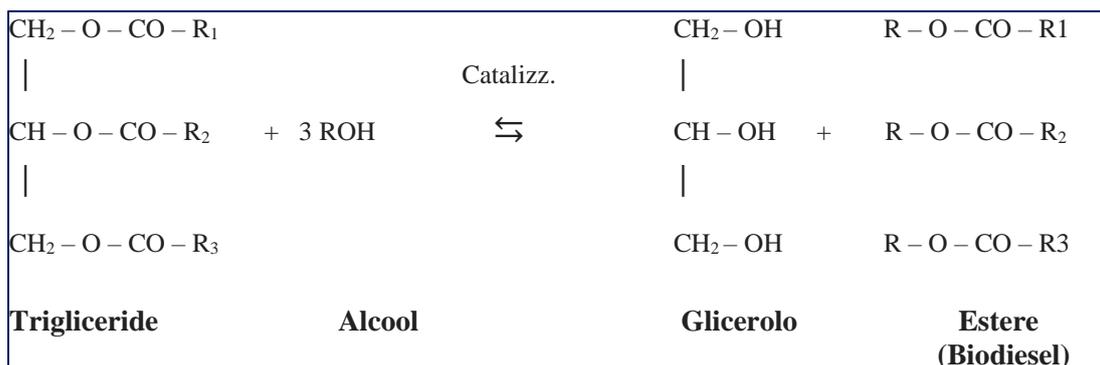


Figura 1 Reazione di trans-esterificazione per la produzione di biodiesel.

La trans-esterificazione su scala industriale viene solitamente condotta in eccesso di alcool metilico, in presenza di un catalizzatore alcalino, ottenendo il biodiesel. Dal processo produttivo si ottiene anche un coprodotto dall'elevato valore aggiunto: la glicerina.

Proprietà del Biodiesel

La trasformazione è necessaria perché l'uso di oli vegetali grezzi per motori diesel può causare numerosi

problemi legati al motore. L'alta viscosità, la bassa volatilità e le scarse proprietà di scorrimento a freddo degli oli vegetali, portano a gravi sedimenti nel motore, ostruzione degli iniettori e incollamento dei segmenti del pistone. Questi effetti possono essere ridotti o eliminati appunto attraverso la transesterificazione dell'olio vegetale per formare un estere alchilico (Canakci, 2007). Questo processo riduce la viscosità del carburante ma mantiene il numero di cetano e il valore di riscaldamento. Inoltre il biodiesel, rispetto al petro-diesel, presenta: a) minori emissioni di CO₂ grazie a una migliore combustione (contiene ossigeno legato alla sua struttura chimica), b) migliore effetto lubrificante su motori, c) non ha emissioni solforose e d) non emette particelle inquinanti nell'ambiente.

Le caratteristiche tecniche del biodiesel sono di rilievo per il suo utilizzo nei motori a combustione interna e devono soddisfare le specifiche previste dalla normativa. Di seguito, nella Tab.1 vengono riportati alcuni parametri del biodiesel, secondo la normativa ISO 14214, mentre in Tab. 2 viene riportato un confronto tra le proprietà del diesel e del biodiesel (Wall, 2009).

Tabella 1. Normativa ISO 14214

Proprietà	Unità di misura	Limite inferiore	Limite superiore	Test-method
Contenuto di esteri	% (m/m)	96.5	-	EN 14103
Densità a 15°C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN12185
Viscosità a 40°C	mm ² /s	3.5	5	EN ISO 3104
Flash point	°C	120	-	EN ISO 3679
Zolfo (contenuto di solfuri)	mg/kg	-	10	EN ISO 20846/20884
Residuo carbonioso	% (m/m)	-	0.3	EN ISO 10370
Ceneri solforate	% (m/m)	-	0.02	ISO 3987
Contenuto di acqua	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Contaminazione totale	mg/kg	-	24	EN 12662
Corrosione su rame	grado di corrosione	Classe 1	EN ISO 2160	
Stabilità all'ossidazione, 110°C	Hr	6	-	EN 14112
Acidità	mg KOH/g	-	0.5	EN 14104
Numero di Iodio	-	-	120	EN 14111
Metil estere dell'acido	% (m/m)	-	12	EN 14103

linoleico				
Metil esteri polinsaturi	% (m/m)	-	1	
Metanolo	% (m/m)	-	0.2	EN 14110
Monogliceridi	% (m/m)	-	0.8	EN 14105
Digliceridi	% (m/m)	-	0.2	EN 14105
Trigliceridi	% (m/m)	-	0.2	EN 14105
Glicerolo libero	% (m/m)	-	0.02	EN 14105/14106
Glicerolo totale	% (m/m)	-	0.25	EN 14105
Metalli gruppo I (Na, K)	mg/kg	-	5	EN 14108/14109
Metalli gruppo II (Ca, Mg)	mg/kg	-	5	EN 14538
Fosforo	mg/kg	10	10	EN 14107

Tabella 2. Confronto tra le proprietà del Biodiesel e del Diesel

Proprietà	Biodiesel	Diesel
Densità [kg/m ³]	0.875	0.85
Viscosità cinematica [40°, mm ² /s]	3.5-5	2 - 4.5
Numero di cetano	47	40
Flash point [°C]	93 - 120	38 – 52
Ceneri [m/m]	0.002 - 0.036	0.006 - 0.010
Zolfo [m/m]	0.006 - 0.020	0.020 - 0.050
Azoto [m/m]	0.002 - 0.007	0.0001 - 0.003
Aromatici [n/n]	0	28-38
Numero di Iodio	65 - 156	0
Intervallo di distillazione [°C]	200 - 330	280-340

Il potere calorifero inferiore (PCI) del Biodiesel è pari a 37 MJ/kg.

Processo: materie prime e tecnologie

A partire da tali elementi è stato avviato lo studio del processo nell'ambito della smart grid finalizzato al design del sistema prototipale da laboratorio, i cui fabbisogni energetici sono stati valutati nel corso dell'attività AR 4.3.

La fonte di trigliceridi rappresenta l'elemento chiave del progetto, trattandosi di oli di scarto di origine alimentare, raccolti sia tra la popolazione, sia in esercizi dedicati alla ristorazione.

La scelta dell'olio esausto era stata definita in ambito di presentazione del progetto, sia per evitare materie prime come oli vegetali, competitive con l'ambito alimentare, sia per fornire una soluzione eco-sostenibile e risolutiva di un significativo problema di impatto ambientale quale lo smaltimento dell'olio esausto.

Per essere processato, però, tale olio richiede una serie di pre-trattamenti così come a fine processo di transesterificazione, sono necessari dei post-trattamenti per separare e purificare il biodiesel dagli altri prodotti e sottoprodotti (Abomohra et al., 2020).

Olio esausto, caratteristiche e pre-trattamenti

L'olio esausto ha una colorazione piuttosto scura e risulta torbido a causa della trasformazione chimica e alla presenza dei residui di cibo derivanti dai vari cicli di frittura. La qualità dell'olio esausto, come materia prima per la produzione di biodiesel, è un parametro molto importante ed è valutata in base a diversi fattori, principalmente in funzione di ACIDITA', umidità, insaponificabilità e prodotti insolubili (MIU) quali: la tipologia degli acidi grassi presenti nella formula dei gliceridi (principalmente palmitico, stearico, oleico, linoleico e linolenico); la densità; la viscosità cinematica a 40°C; il valore di acidità e saponificazione; il numero di iodio; il quantitativo di sodio e il valore di perossido.

L'olio esausto, una volta raccolto, pertanto, deve essere sottoposto ad analisi che consentono di ottenere informazioni quali eventuale presenza di particelle solide (residui alimentari rilasciati nei vari processi di frittura), verifica dell'eventuale presenza di acqua e determinazione del numero di acidità (quantità di acidi grassi liberi presenti nell'olio). Impurezze come l'acqua e gli acidi grassi liberi (FFA), possono dar luogo a saponificazione e idrolisi, diminuendo la selettività della reazione chimica verso il prodotto desiderato, ovvero il biodiesel,.

Nella Fig.2 è riportata la reazione di saponificazione dell'acido oleico (FFA).

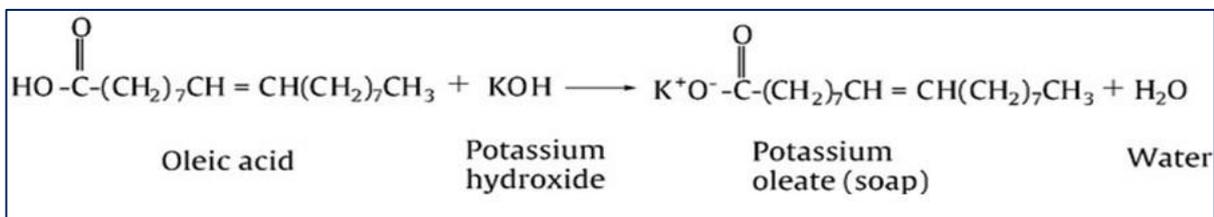


Figura 2. Schema della reazione di saponificazione in presenza di acidi grassi liberi FFA

Occorre quindi determinare il numero di acidità. Tale valore fornisce la quantità di acidi grassi liberi presenti nell'olio. Alcuni studi si basano su una prima determinazione del numero di acidità, correlato alla presenza degli FFA nell'olio. Un modo per risalire al contenuto di FFA, largamente utilizzato nella pratica industriale, si basa su una tecnica classica di titolazione acido – base (Obay et al.,2008).

Si ritiene (Obay et al.,2008) che per valori di acidità bassi, corrispondenti a circa il 2 % di contenuto di FFA,

possa essere trascurata la sua presenza, mentre per un contenuto maggiore bisogna prendere adeguate misure cautelative per evitare di ottenere una minore qualità del prodotto obiettivo. Zabala (Zabala et al., 2014) suggerisce che gli oli con valori inferiori all'1% possono essere utilizzati senza pretrattamento, dall'1 al 5% può essere sufficiente l'adsorbimento su opportuni substrati mentre per valori superiori al 5% è necessaria la catalisi acida. Nel momento in cui si è di fronte a una matrice oleosa in cui è elevato il contenuto di FFA, si può scegliere una tecnica piuttosto che un'altra per ridurre la quantità ed evitare le problematiche ormai note.

Mediamente gli oli esausti da ristorazione presentano un contenuto in FFAs che va dal 2 a 7% e richiedono pertanto un pretrattamento, che può essere l'esterificazione con catalizzatore acido oppure l'adsorbimento, (Clements, 2018; Micic et al., 2019; Hassan et al., 2018).

L'adsorbimento degli FFA mediante adsorbenti chimici o naturali è un metodo che consente di abbassare il loro contenuto negli oli usati per la frittura, prima della trans-esterificazione.

Secondo Ho e McKay durante il processo di adsorbimento, ci sono quattro fasi distinte :

1. il trasporto di adsorbato dalla fase liquida (soluzione) alla superficie del film che circonda la particella adsorbente (il primo stadio può essere ignorato se il sistema è perfettamente agitato);
2. diffusione esterna, il trasporto dalla superficie del film alla superficie della particella (secondo stadio);
3. diffusione interparticellare delle particelle (il terzo stadio);
4. reazione superficiale fisica o chimica (quarto stadio).

Ma solo la diffusione esterna e la diffusione intra-particellare sono considerati come stadi che possono controllare la cinetica dell'assorbimento.

Da un punto di vista termodinamico è possibile osservare che, trattandosi di un processo spontaneo ($\Delta G < 0$) e caratterizzato da una diminuzione dell'entropia della sostanza adsorbita e inglobata nel solido ($\Delta S < 0$), l'adsorbimento è un fenomeno esotermico ($\Delta H < 0$) e come tale risulta essere favorito da valori bassi della temperatura. Vengono allora stabilite delle interazioni specifiche, sulla superficie di separazione delle due fasi, tra le molecole del fluido e quelle del solido; quest'ultimo, che è dotato di forze residue, permette agli ioni che non hanno saturato le forze di legame, di agganciare a sé le molecole del fluido a contatto. Sulla base della natura delle forze che sono coinvolte nell'attrazione tra materiale adsorbente (solido) e materiale adsorbato (fluido) si possono distinguere due diversi tipi di adsorbimento: adsorbimento fisico e adsorbimento chimico.

La modellazione del processo di adsorbimento, viene condotto mediante la relazione empirica che lega la quantità della specie adsorbita sul solido per unità di massa del solido alla concentrazione della stessa specie in soluzione, ad una assegnata temperatura e in condizioni di equilibrio termodinamico.

Le curve di adsorbimento possono essere ottenute:

- attraverso specifica indagine sperimentale;
- utilizzando modelli proposti in letteratura.

La quantità di FFA adsorbita in tempo t , in altri termini la capacità di assorbimento (q) di un adsorbente in tempo t , può essere stimata seguendo modelli di pseudo primo o secondo ordine.

A livello di impianti di piccola taglia, i processi di pre-trattamento utilizzati sono stati oggetto di studio

preliminare (Ortega et al., 2013; Mohammed e Bandari, 2017; Ko et al., 2012), al fine di realizzare il prototipo previsto.

Reazione di trans-esterificazione

La reazione di trans-esterificazione prevede solitamente l'impiego di un catalizzatore (Lam et al., 2010) ed è proprio la diversa tipologia di catalisi che dà vita a diverse tipologie di sistemi e meccanismi di produzione (Wang et al., 2006). In particolare, possono essere presi in considerazione tre tipi di catalisi:

- Catalisi basica
- Catalisi acida
- Catalisi enzimatica

Catalisi Basica

Nella catalisi basica si prevede l'utilizzo dell'idrossido di sodio (NaOH) e/o dell'idrossido di potassio (KOH) come catalizzatori che reagiscono con l'alcol per innescare la reazione di transesterificazione, (Felizardo et al. 2006; Keera et al., 2011). Questa classe di catalizzatori è molto usata nei processi a scopo industriale per più motivi: ad esempio lavorano con buone performance a pressione atmosferica e bassi valori di temperatura, raggiungono alte conversioni in tempi brevi, sono processi facilmente realizzabili e a basso impatto economico (Loterio et al. 2005). Infatti, la velocità con cui viene portata avanti la reazione di transesterificazione è stimata essere circa 4000 volte più veloce della reazione portata avanti con catalisi acida (Kulkarni et al. 2006). Il rapporto molare alcol/olio può variare da 1:1 a 1:9 e più, mentre il range di temperatura comprende valori tra 25 e 120 °C. Questo tipo di catalisi risulta essere più efficiente e meno corrosiva rispetto a quella acida, ma allo stesso tempo presenta dei limiti tecnologici legati alla "sensibilità" del processo nei confronti della purezza dei reagenti e alla presenza di acqua e degli acidi grassi liberi nell'olio di partenza (Zangh et al., 2003, Marchetti et al., 2007). Infatti, la presenza di acqua può causare la saponificazione soprattutto degli acidi grassi liberi (Free Fatty Acids) portando, quindi, ad una potenziale diminuzione in termini di resa di prodotto ottenibile, per questo motivo l'uso della catalisi basica, nella produzione di biodiesel, è limitata: vengono usati oli con un contenuto di FFA non superiore a 0.5 wt,% (Wang et al., 2006) o ad un contenuto espresso come valore di acidità inferiore ad 1 mg KOH/g di olio (Felizardo et al., 2006). Alcune ricerche comunque riportano risultati ritenuti soddisfacenti anche per valori di contenuto di FFA più elevati, spingendo tale limite fino al 2 wt% (Sahoo et al., 2007).

Catalisi acida

Un modo alternativo di processare i trigliceridi per produrre biodiesel è quello di utilizzare un catalizzatore acido (Miao et al. 2009). La transesterificazione con catalisi acida del biodiesel può competere dal punto di vista economico con il processo base-catalitico specialmente quando si utilizzano materie prime a basso costo. I catalizzatori maggiormente utilizzati sono acido solforico, acido cloridrico e acido solfonico. La transesterificazione acido-catalizzata ha inizio miscelando direttamente l'olio con l'alcol acidificato così che

separazione e transesterificazione possano svolgersi nello stesso stadio, con l'alcol che agisce sia da solvente che da reagente per l'esterificazione. L'uso di alcol in eccesso comporta significative riduzioni nei tempi di reazione. Perciò la transesterificazione catalizzata da un acido di Bronsted richiede alte concentrazioni di catalizzatore e un rapporto molare più alto per ridurre i tempi di reazione. Un vantaggio della catalisi omogenea acida rispetto a quella basica risiede nella sua minore suscettibilità alla presenza di FFA nelle materie prime. D'altro canto la transesterificazione con catalisi acida omogenea è particolarmente sensibile alla concentrazione di acqua. È stato riportato che già solo lo 0,1 wt% di acqua nella miscela di reazione può incidere sulla conversione degli esteri e che la reazione è quasi completamente inibita per concentrazione di acqua pari al 5 wt%. Altri svantaggi della catalisi acida omogenea sono la corrosione delle apparecchiature, maggiori scarti derivanti dalla neutralizzazione, difficoltà nel riciclo, formazione di prodotti secondari, temperatura di reazione più alta, tempi di reazione più lunghi, velocità di reazione relativamente lenta, debole attività catalitica e ingegneria del processo elaborata. Per tutta questa serie di motivi, la catalisi acida non riesce a competere con quella basica ma viene più che altro utilizzata come pre-trattamento per ridurre il contenuto di FFA (fino a valori inferiori al 2% circa) negli oli ad alto contenuto di questi come grassi animali e olii esausti; questi ultimi, infatti, possono arrivare a contenere anche più del 40% di FFA.

Catalisi Enzimatica

Nella catalisi enzimatica, mediante l'ausilio di biocatalizzatori come la lipasi, si evitano le problematiche dovute principalmente al consumo di catalizzatore a causa delle reazioni secondarie di saponificazione degli acidi grassi che avvengono principalmente nella transesterificazione basica (Lopresto et al., 2019). Le lipasi (numero EC 3.1.1 e numero EC 3.1.4) sono enzimi idrolasi sottoclasse esterasi, che operano l'idrolisi dei grassi, trasformando i trigliceridi in glicerolo e in acidi grassi, processo chiamato lipolisi in cui avviene la scissione dei legami estere presenti nei trigliceridi. Fonti di enzimi come *Rhizopus oryzae*, *Mucor miehei*, *Candida antarctica* e *Pseudomonas cepacia* sono anch'esse oggetto di studio attivo (Lam et al., 2010; Lopresto et al., 2015).

Il vantaggio principale di questo gruppo di biocatalizzatori è dovuto principalmente alla loro versatilità che porta alla produzione di biodiesel a partire da oli esausti. La maggior parte delle lipasi sono classificate in due gruppi: sin-1-3 specifico, che idrolizza i legami esterei nelle posizioni sin-1 e sin-3 come Lipozyme TL-IM (TLL) e Lipozyme RM-IM (RML), e non regiospecifici (o random) come Novozym 435 (CALB) che agiscono su tutte e tre le posizioni. Nonostante tutto, lo svantaggio principale è dovuto alle basse velocità di reazioni e gli alti costi dei biocatalizzatori che li rendono poco utilizzabili all'interno dei processi industriali. Generalmente quello che si fa è di utilizzare i "combi-lipasi", ovvero diverse tipologie di lipasi con diversa stereospecificità e regio-selettività del substrato, così da ridurre drasticamente i tempi di reazione e aumentare la percentuale di conversione degli oli in biodiesel durante la transesterificazione, perché agiranno sinergicamente attaccando diverse posizioni dei trigliceridi. Inoltre, l'utilizzo dei combi-lipasi, riduce drasticamente i costi dei biocatalizzatori.

Negli ultimi anni, un approccio interessante è stato quello di migliorare i processi industriali di

transesterificazione enzimatica, attraverso l'utilizzo di tecnologie a ultrasuoni che eliminino la bassa miscibilità dei reagenti di reazione migliorando il trasferimento di massa e la resa in termini di biodiesel prodotto. Gli ultrasuoni, generano cavitazione, ovvero formazione, crescita e successivo collasso di bolle all'interno dell'ambiente di reazione. Questo fenomeno genera condizioni estreme come microstreaming acustico, turbolenza, alta pressione e temperatura, promuovendo la formazione di microemulsioni che permettono una buona miscelazione dei reagenti. Inoltre, l'energia generata dagli ultrasuoni, oltre a fornire energia meccanica necessaria alla miscelazione, fornisce l'energia di attivazione (E_a) necessaria alla reazione di transesterificazione.

In ultima analisi si può dire che la transesterificazione attraverso gli ultrasuoni determina la riduzione dei tempi di reazione, la quantità di catalizzatore richiesta, l'alcol necessario e la necessità di utilizzare dei solventi. Inoltre produce glicerolo come prodotto secondario, con maggiore purezza. Lo svantaggio principale è rappresentato dal consistente consumo di energia durante tutta la reazione a causa degli ultrasuoni che devono essere continuamente irradiati.

Confronto e riepilogo

Nella tabella 3 vengono messe a confronto le diverse tipologie di catalisi per la produzione di biodiesel. La scelta è ricaduta sulla catalisi basica, consolidata nelle applicazioni industriali, più veloce ed energeticamente più favorevole.

Le condizioni operative su cui investigare per la produzione di biodiesel da oli, in particolare da oli esausti (Waste Cooking Oil), sfruttando la catalisi basica, riguardano: la temperatura di reazione, che generalmente non raggiunge valori esageratamente alti; la pressione, fissata al valore atmosferico; il rapporto di alimentazione, ovvero il rapporto in cui alcol e olio (in particolare i trigliceridi in esso presenti) sono utilizzati; nonché l'alcol usato, e infine la quantità di catalizzatore caricato nell'ambiente di reazione.

Tabella 3 Confronto tra produzione di biodiesel per catalisi alcalina, acida ed enzimatica.

	Catalisi alcalina omogenea	Catalisi acida omogenea	Catalisi enzimatica
Temperatura di reazione [°C]	40-60	60-100	30-40
Presenza di FFA	Formazione di saponi	Nessuna influenza	Nessuna influenza
Presenza di acqua	Reazione inibita	Reazione non inibita con bassi contenuti di acqua	Con bassi contenuti d'acqua, attività massima
Resa in biodiesel	Normale	Alta	Dipende dal

			tipo di enzima
Recupero del glicerolo	Difficoltoso	Relativamente semplice	Semplice
Purificazione del biodiesel	Ripetuti lavaggi con acqua	Lavaggi con acqua	Nessuna
Costo del catalizzatore	Economico	Economico	Costoso
Velocità di reazione	Veloce	Più lenta rispetto alla catalisi alcalina	Più lenta rispetto alla catalisi acida e alcalina

Configurazioni reattoristiche

Per realizzare il prototipo è stato svolto uno studio di letteratura, analizzando diverse configurazioni reattoristiche che saranno descritte nel successivo paragrafo 2.2 e riprese nel Deliverable 3.3b.

Vengono prevalentemente utilizzati reattori operati in batch di capacità di 12 (Fallon et al., 2006) o 6 litri (Olaoye et al. 2017) o 25 l (Abijith et al., 2019), tutti in acciaio e solo per impianti in scala da laboratorio si utilizzano reattori in vetro (Danivan et al., 2013), con diversa conformazione. Interessante è la configurazione cilindrico con fondo conico che favorisce la separazione del glicerolo nel corso della reazione (Fallon et al., 2006). Configurazioni innovative con catalisi eterogena (Abbaszaadeh et al., 2013) o innovativi sistemi di agitazione (Prakoso et al., 2008) sono stati studiati per poter progettare il prototipo di laboratorio.

Separazione e purificazione

La ricerca di letteratura si è soffermata, infine, sui metodi necessari per purificare il biodiesel prodotto nel corso della reazione Y.Zhang et.al., (2003).

La miscela di esteri alchilici prodotta mediante transesterificazione deve soddisfare le specifiche indicate dalla normativa EN 14214 per poter essere utilizzata come biocarburante. Il biodiesel non trattato contiene, infatti, diverse impurità come glicerolo, sapone, metalli, metanolo, acidi grassi liberi, catalizzatore, acqua e gliceridi. I trattamenti post-produzione sono necessari quindi a far rientrare il biodiesel prodotto nelle specifiche richieste in modo tale da permetterne l'utilizzo come biocarburante. Uno dei trattamenti preliminari cui sottoporre il biodiesel che ne influenza molto la qualità è la separazione dal glicerolo, realizzabile mediante sedimentazione e stratificazione. Al completamento della reazione, infatti, i prodotti si separano in due strati immiscibili, in cui il biodiesel, meno denso, si colloca nella parte superiore rispetto allo strato di glicerina che si deposita sul fondo. Solitamente questo processo nei vari impianti avviene all'interno di decantatori/ imbuti separatori, sfruttando la forza di gravità senza l'ausilio di ulteriori sistemi che forzano la separazione, oppure per ottimizzare le unità

all'interno del processo vengono impiegati dei reattori con forma conica per permettere la stratificazione alla fine della reazione chimica, raccogliendo i prodotti di reazione, separatamente dal fondo del reattore, già al termine della reazione chimica

Questo passaggio può essere condotto, su scala di laboratorio, in un imbuto separatore, che, grazie alla sua forma e alla presenza di un rubinetto inferiore, permette lo scolo del glicerolo e quindi la separazione. La stratificazione tra il glicerolo e la miscela di esteri è promossa da una differenza di densità, ed in particolar modo la densità del glicerolo è maggiore della densità del biodiesel di circa il cinquanta per cento, per cui si osserva che il glicerolo ($\rho \cong 1,2 \text{ g/cm}^3$) si va a depositare sul fondo dell'imbuto. La qualità del biodiesel è legata molto alla quantità di glicerolo che resta all'interno della miscela di esteri, identificato come contenuto di glicerolo libero e totale. Pertanto, può essere necessaria una ulteriore fase di centrifugazione. Una pur minima presenza di glicerolo creerebbe, infatti, problemi per quanto riguarda il funzionamento del motore e per quanto riguarda il rispetto delle normative.

Il biodiesel separato dal glicerolo va sottoposto infine a purificazione per rimuovere le restanti impurezze quali saponi, glicerici residui, glicerina, metanolo in eccesso, acqua che potrebbero creare problematiche nell'utilizzo del biodiesel nei motori, per come sintetizzato in Tabella 4.

Tabella 4. Effetti delle impurezze sull'utilizzo di Biodiesel come biofuel.

Impurezze	Effetto
Acidi grassi liberi (FFA)	Corrosione, bassa stabilità ossidativa
Acqua	Formazione di FFA, corrosione, crescita di batteri sui filtri
Metanolo	Bassa viscosità e densità, depositi sugli iniettori, cristallizzazione
Gliceridi	Alta viscosità, depositi sugli iniettori, cristallizzazione
Metalli (saponi, catalizzatori)	Depositati sugli iniettori, depositi abrasivi, blocco dei filtri
Glicerolo	Problemi di sedimentazione, incremento di emissioni di acroleina e aldeidi.

Anche per questa fase la ricerca bibliografica ha permesso di evidenziare le principali metodologie adottate in impianti di diversa taglia, mediante lavaggio con acqua in presenza di aria (Kanda et al., 2016) o sottovuoto (Danivan et al., 2013), o a secco (Prakoso et al., 2008).

Il lavaggio con acqua è il metodo maggiormente utilizzato per lavare il biodiesel grezzo e rimuovere le impurità. Esistono diverse varianti del lavaggio con acqua, incluso il lavaggio con acqua deionizzata e il lavaggio con acqua acidificata. Dagli studi condotti da Wall (Wall, 2009) si è dimostrato come l'aggiunta di acido nell'acqua di lavaggio aiuti a rimuovere i saponi ma sono necessari fino a sei lavaggi per ottenere una rimozione del sapone soddisfacente.

Ko et al. (Ko et al., 2012) hanno dimostrato come saponi e glicerina possono essere rimossi dal biodiesel mediante filtrazione a membrana. Nello studio, dopo aver allontanato il metanolo, il biodiesel grezzo è stato fatto passare attraverso una membrana ceramica. È stato dimostrato che la dimensione dei pori influenza positivamente l'efficacia della rimozione del potassio (il catalizzatore) e della glicerina libera.

Gli adsorbenti solidi hanno mostrato ottimi risultati nella rimozione delle impurità dal biodiesel. I materiali adsorbenti utilizzati sono stati silicato di magnesio e gel di silice. Wall ha condotto uno studio utilizzando come solido adsorbente il prodotto commerciale del silicato di magnesio, ovvero il Magnesol. In questo studio il biodiesel è stato prodotto in una reazione a due stadi, dimostrando che l'uso di Magnesol porta ad una riduzione significativa di monogliceridi e glicerina rispetto a una reazione a due stadi con un lavaggio ad acqua finale. Inoltre, tutte le altre impurità presenti nel biodiesel risultavano essere inferiori alle percentuali consentite dagli standard

Metodi analitici

Un problema economico che potrebbe incidere sulla convenienza della produzione di biodiesel su piccola scala sono gli alti costi delle analisi standard sulla qualità e di quelle richieste per seguire l'evoluzione della reazione. Si tratta di analisi, in genere di tipo cromatografico (GC, HPLC), che sono affidabili ma laboriose e costose.

Durante la reazione di transesterificazione per la produzione di biodiesel dai reagenti quali alcol, olio e catalizzatore si formeranno diversi composti, come monogliceridi MG, digliceridi DG, esteri FAME, glicerolo. Conoscere la quantità di questi composti consente di comprendere, non solo la qualità del biodiesel prodotto, ma anche lo stato di avanzamento della reazione. Per conoscere la loro quantità all'interno del reattore o nel prodotto finale, deve essere analizzata la miscela reattiva. Tra tutte le tecniche analitiche, utilizzate per la caratterizzazione del prodotto finale, le più importanti e consolidate sono la cromatografia e la spettroscopia. Tuttavia, oltre a rappresentare un grande dispendio economico, hanno gli svantaggi principali di non essere in linea e di aver bisogno di tempo dal prelievo del campione al completamento delle analisi.

Negli ultimi anni, sono stati effettuati numerosi studi sulle proprietà fisiche del biodiesel e sui loro cambiamenti durante le reazioni. A causa della vasta gamma di materie prime che possono essere utilizzate per la produzione di biodiesel, queste proprietà possono cambiare a seconda della tipologia di produzione scelta, ma conoscendo il loro comportamento tipico all'interno del reattore è possibile stimare quali potrebbero essere le caratteristiche del prodotto finale al termine della reazione senza effettuare il campionamento all'interno della miscela di reazione.

Le proprietà fisiche solitamente analizzate sono: la densità, la viscosità e la velocità del suono, e le analisi possono essere effettuate on-line e off-line così da poter monitorare l'avanzamento della reazione.

E' stata, infine, condotta una ricerca bibliografica sui test in laboratorio e sui metodi utilizzati da piccoli produttori, basati su tecniche di spettroscopia mediante misura dell'indice di rifrazione (Pramot Shahare et al., 2018), misure di impedenza mediante trasduttori ultrasonici (De Lima et al., 2014), misure di densità e di viscosità (Rachmanto et al., 2014).

2.2 Test sperimentali preliminari per la progettazione della soluzione ottimale come sistema integrato in una nanogrid

In questa specifica attività, è stato necessario sia definire gli elementi chiave per valutare le proprietà del biodiesel ottenibile da una materia prima non standard, sia le condizioni operative e lo schema di processo per valutarne le potenzialità. A tale scopo è stata svolta anche l'indagine sperimentale preliminare.

L'obiettivo era integrare il sistema all'interno della nanogrid, e nel contempo ottimizzare il processo di transesterificazione sia per produrre il quantitativo di biodiesel necessario per lo sviluppo dell'attività 4.3, sia per individuare soluzioni eco-sostenibili alternative da testare con l'analisi LCA dell'obiettivo OR1, con messa a punto dei processi di purificazione e recupero di biodiesel e dell'ulteriore recupero del prodotto glicerolo. Per conseguire tali obiettivi è stata necessaria una analisi delle fasi produttive, al fine di realizzare il prototipo in scala di laboratorio e valutare i pre-trattamenti necessari al fine di individuare una possibile tecnica di raccolta che minimizzasse tali pretrattamenti. È stato preliminarmente, quindi, elaborato lo schema del processo utilizzato industrialmente, partendo da oli vegetali e quello necessario per la produzione di Biodiesel da oli esausti che necessitano di pre-trattamento evidenziando il dettaglio del pre-trattamento e dei processi down-stream di purificazione del biodiesel. Successivamente è stato avviato lo studio sperimentale per la ricerca dei pre-trattamenti cui sottoporre i diversi oli esausti raccolti

Dalla qualità dell'olio esausto raccolto dipende la qualità del biodiesel ottenuto e della glicerina, nonostante poi attraverso un processo di distillazione il biodiesel esca a norma. Di conseguenza, dalla qualità dell'olio esausto dipendono anche il costo di raffinazione dell'olio, di trasformazione in biodiesel, e di distillazione della glicerina.

Sulla base dei risultati dello stato dell'arte, è stato definito, quindi, lo schema del processo per la produzione di biodiesel che consiste nelle seguenti fasi:

- 1. Pretrattamento dell'olio di scarto**
- 2. Transesterificazione basica**
- 3. Separazione del biodiesel**
- 4. Purificazione.**

In Fig 3.è riportato lo schema del processo sulla cui base è stata svolta l'attività sperimentale e la successiva fase di calcolo per l'integrazione nella nano-grid.

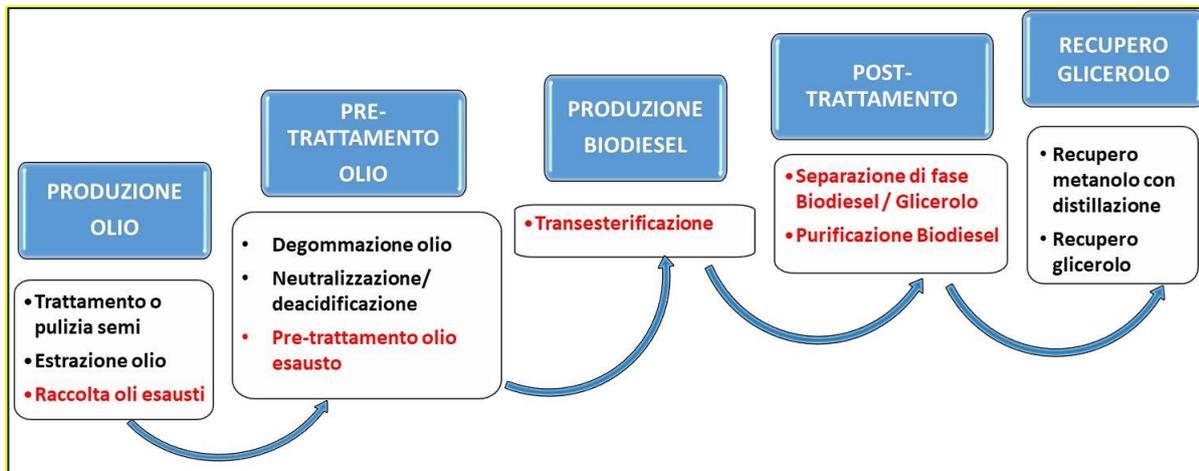


Figura 3 .Schema del processo di produzione del biodiesel su scala prototipale

2.2.1 Pretrattamento dell'olio di scarto

Tale fase ha la funzione di allontanare i sedimenti dovuti a residui di cibo e a reazioni di degradazione, le tracce di umidità e l'eccesso di acidi grassi liberi, che innescano la reazione parallela di saponificazione.

Sono stati, quindi, analizzati i possibili pre-trattamenti descritti in letteratura che prevedono fasi di filtrazione, e rimozione degli acidi grassi liberi FFA, sintetizzati in Tabella 5.

Tabella 5. Riepilogo dei pre-trattamenti di olio esausto utilizzati in impianti di piccola e media taglia

Pretrattamento	Riferimento
<p>Preriscaldamento dell'olio di frittura esausto (a temperatura > 100°C) per sciogliere i sali in fase a valori inferiori ai 500 ppm.</p> <p>Adsorbimento mediante silica gel per 3h in un contenitore agitato e successiva filtrazione a vuoto per allontanare l'adsorbente</p> <p>Decolorazione dell'olio mediante l'aggiunta di argilla attiva al 5% alla temperatura di 110°C per 25 min. Alla fine l'olio viene titolato per calcolare l'acidità e decidere la tipologia di transesterificazione.</p>	(Ortega et al., 2013).
<p>Filtrazione dell'olio vegetale di scarto mediante filtro a calza da 25 micron.</p> <p>Preriscaldamento dell'olio filtrato prima dell'alimentazione al reattore.</p>	(Mohammed et al., 2017).

Preparazione dell'olio a partire da semi di soia mediante due tecniche: <ul style="list-style-type: none"> • frantumazione meccanica • estrazione con solvente. 	(Griffin)
Riscaldamento dell'olio vegetale a 55°C, prima dell'unità di reazione, per eliminare la maggior parte dell'acqua.	(Ko et al., 2012)

Metodi abbastanza efficienti ed economici testati in laboratorio sono stati: la filtrazione, per allontanare i sedimenti, e il riscaldamento dell'olio per rimuovere l'umidità residua. Gli acidi grassi liberi sono stati determinati mediante titolazione. Se sono inferiori all'1% non è richiesto alcun trattamento, se compresi tra 1 e 5 % possono essere adsorbiti su supporti organici e inorganici, se invece sono superiori al 5% è richiesta una catalisi acida preliminare.

Attività sperimentale

E' stata avviata quindi una sperimentazione per mettere a punto una metodica di raccolta che riduca la presenza di residui all'interno dell'olio esausto. Ciò può essere realizzato mediante una pre-filtrazione dell'olio in fase di raccolta utilizzando un filtro adsorbente, realizzato con materiale biocompostabile o biodegradabile da fornire unitamente ai contenitori per la raccolta. Un'ipotesi alternativa è quella di predisporre il serbatoio di raccolta con materiali adsorbenti che siano in grado di trattenere residui, umidità ed acidità.

Sono stati, quindi, avviati test sperimentali di titolazione e adsorbimento sugli oli esausti raccolti con individuazione degli adsorbenti da utilizzare.

L'olio esausto raccolto proveniva da cicli di frittura domestici e di ristorazione e le proprietà chimico-fisiche sono riassunte nella Tabella 6.

Tabella 6. Proprietà chimico-fisiche degli oli esausti

Proprietà	Unità di misura	Valore
Acido palmitico	Wt%	8.5
Acido stearico	Wt%	3.1
Acido Oleico	Wt%	21.2
Acido linoleico	Wt%	5.9
Altri	Wt%	4.2
Acqua	Wt%	1.9
Densità	g/cm^3	0.91
Viscosità cinematica (40°C)	mm^2/s	4.2

Valore di saponificazione	mgKOH/g	207
Acidità	mgKOH/g	3.6
Numero di iodio	g I ₂ /100 g	83
Contenuto di sodio	mg/Kg	6.9
Percentuali di perossido	mg/Kg	23.1

Sono stati utilizzati diversi tipi di adsorbenti di tipo inorganico quali, bentonite, gel di silice, terre diatomacee, e di tipo organico e, quindi, bio-compostabili, quali crusca carbonizzata e guscio d'uovo ed alcol puro al 95%. Sono stati raccolti due campioni, nel "raccolto 1" la percentuale di acidità iniziale era 0,191% mentre nel "raccolto 2" era 0,259%.

In prima istanza sono stati eseguiti dei test preliminari sull'olio di "raccolta 1" usando diversi adsorbenti per individuare il più efficiente. Le prove sono state condotte mantenendo la stessa concentrazione di adsorbente pari al 4,46% in peso e variando solo il tipo di adsorbente. Dall'analisi di FFA nell'olio post cottura, prima e dopo l'adsorbimento da diversi componenti organici e inorganici noti, dopo 60 minuti di trattamento a temperatura d'ambiente, i risultati ottenuti sono stati confrontati fra di loro.

Dai risultati dei test di titolazione e adsorbimento, si è concluso che i due adsorbenti che mostrano l'adsorbimento più elevato sono bentonite e gel di silice, come mostrato in fig. 4, per cui sono state confrontate le cinetiche, utilizzando diversi modelli cinetici elaborati. Sebbene dai risultati ottenuti dopo i test di adsorbimento e titolazione, si sia potuto concludere che bentonite e gel di silice sono i migliori adsorbenti, anche gli adsorbenti di origine vegetale utilizzati offrono ottime performance in particolare, il guscio d'uovo è ottimo come alternativa bio.

Dai risultati ottenuti dallo studio cinetico, ovvero il confronto tra i risultati sperimentali ed i dati teorici ottenuti dal modello cinetico di pseudo secondo ordine, sono stati, quindi, ricavati i parametri cinetici per quanto riguarda la cinetica di pseudo II ordine necessari per la progettazione del filtro adsorbente da utilizzare.



Figura 4. Confronto nell'adsorbimento di FFAs con diversi adsorbenti, naturali ed inorganici, per ridurre l'acidità percentuale negli oli esausti trattati (A%) derivante da FFAs.

A seguire, è stata definita la sequenza di operazioni da condurre per il pretrattamento dell'olio esausto, di qualsiasi provenienza ed è stato messo a punto il relativo sistema prototipale.

In fig.5 viene schematizzata la fase di pre-trattamento sulla quale sono state svolte le analisi energetiche per l'inserimento nella nano-grid.

Per i test sperimentali è stato utilizzato quindi olio di scarto domestico, filtrato al momento della raccolta.



Figura 5. Pretrattamento degli oli esausti raccolti. Schema del processo e articolazione delle diverse fasi

2.2.2 Reazione mediante Transesterificazione basica

La seconda parte delle attività è stata dedicata alla messa a punto del sistema di reazione.

La produzione di biodiesel avviene tramite la reazione di trans-esterificazione, che trasforma i gliceridi in esteri lineari di acidi grassi, per mezzo di alcoli.

La reazione di trans-esterificazione prevede solitamente l'impiego di un catalizzatore; ed è proprio la diversa tipologia di catalisi che dà vita a diverse tipologie di sistemi e meccanismi di produzione. La reazione di transesterificazione (già schematizzata in Fig. 1) è di tipo serie – parallelo competitiva ed avviene in tre steps consecutivi, come descritto in Fig.6: nel primo step si ha la conversione dei trigliceridi in di-gliceridi, nel secondo step i di-gliceridi vengono trasformati in mono-gliceridi che nel terzo step vengono trasformati in glicerolo. In ogni step si consuma una molecola di alcol e si ha la produzione di una molecola di estere di acido grasso (Calabrò et al. 2013, De Paola et al.2009).

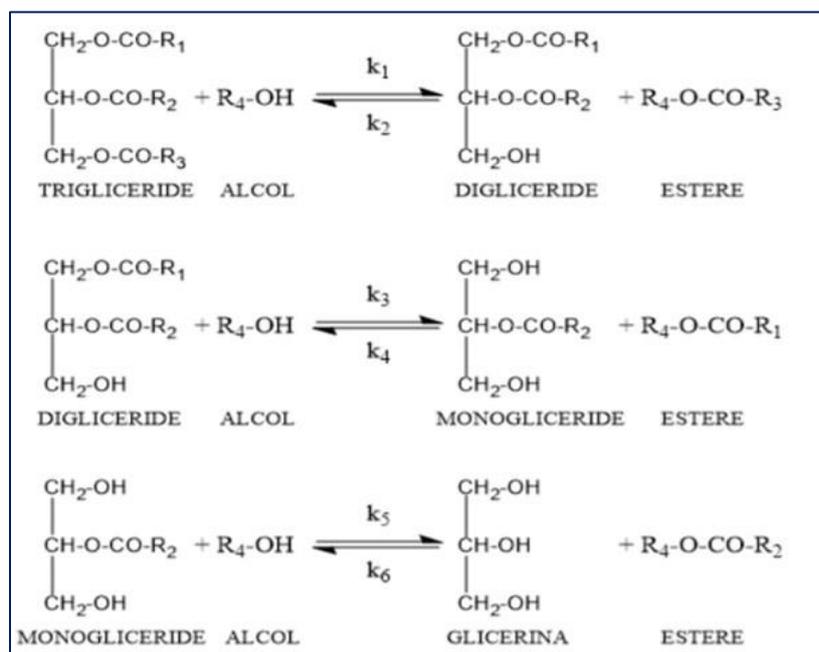


Figura 6. Meccanismo di reazione di trans-esterificazione per la conversione di gliceridi (olio) in esteri (biodiesel), basata su reazioni in serie-parallelo.

Tale reazione è caratterizzata da un rapporto stechiometrico complessivo alcol/olio pari a 3:1, ma in genere si cerca di spingere la reazione verso destra, e quindi verso la produzione degli esteri, cercando di alimentare in ambiente di reazione una quantità di alcol superiore al rapporto stechiometrico: il rapporto di alimentazione con cui si lavora per la produzione del biodiesel viene anche scelto in base al tipo di catalisi che si sceglie.

Come già anticipato, la scelta è ricaduta sulla catalisi basica, consolidata a livello industriale e molto più veloce rispetto alle catalisi acida ed enzimatica, con costi di gestione inferiore benché sia necessario un accurato pretrattamento per prevenire la saponificazione (descritta in fig. 2). Pertanto, è stato utilizzato idrossido di potassio KOH. A temperatura ambiente, l'idrossido di potassio si presenta come un solido (densità 2,04 g/cm³)

incolore ed inodore, ed è altamente nocivo e corrosivo. Proprio a causa di queste sue caratteristiche peculiari, è importante la scelta dei materiali di tutte le unità coinvolte nel processo, in particolare del reattore chimico, e delle tubazioni che collegano le varie apparecchiature.

Come alcool è stato scelto il metanolo per avere un prodotto in linea con la normativa, ma sono state condotte anche prove sperimentali con etanolo, in quanto una possibile linea di sviluppo è rappresentato all'utilizzo di bio-etanolo come alcool, per produrre FAEE in maniera più eco-sostenibile. In questo caso è stato necessario variare le condizioni operative in quanto non è immediato individuare i parametri esatti affinché la reazione vada a buon fine. La reazione con etanolo ha presentato, però, rese inferiori e, per rimanere nell'ambito delle finalità del progetto, si è proseguito con la produzione di FAME, e quindi con utilizzo di metanolo come alcool a catena corta.

Le caratteristiche del metanolo utilizzato sono riassunte nella Tabella 7.

Tabella 7 Caratteristiche del metanolo utilizzato per la sperimentazione

Proprietà	Unità di misura	Valore
Formula bruta	-	CH ₄ O
Massa molecolare	g/mol	32
Densità	g/cm ³	0.79
Indice di rifrazione	-	1.3288
Temperatura ebollizione	°C	64.5
Punto di fiamma	°C	11
Purezza	-	> 99%

Le reazioni condotte sono state programmate in modo tale da poter studiare come la reazione di transesterificazione avanza ed evolve al variare delle condizioni operative, quali tempo di reazione e temperatura di reazione con diversi rapporti di alimentazione olio/metanolo e diverse quantità di catalizzatore % di KOH.

Per lo studio della produzione di biodiesel come sistema di accumulo sono stati testati, quindi, a 55°C; diversi rapporti molari metanolo/olio e diverse percentuali in peso di KOH. Si è osservato un valore ottimale di resa utilizzando un rapporto molare 6:1 metanolo/olio, poiché mantenendo un rapporto stechiometrico 3:1 la reazione arriva ad uno stato di equilibrio mentre per un rapporto 9:1 non si osservano miglioramenti nella resa e resta una maggiore quantità di metanolo non reagito da recuperare.

Dall'analisi dei risultati ottenuti nei test con olio esausto e metanolo è stato scelto, quindi, il rapporto molare metanolo/olio 6:1, una quantità di catalizzatore basico pari all' 1,5 wt% per realizzare la produzione dei 5L di biodiesel purificato richiesti dall'attività 4.3 per i test nel sistema CHP.

Per la scelta del reattore si è fatto riferimento alle tipologie di reattore, batch o continuo analizzate in letteratura e riassunte in Tabella 8. Nella tabella vengono riportate anche le specifiche delle apparecchiature a supporto dei reattori stessi e, ove indicato, anche le capacità e le condizioni operative.

Tabella 8. Tipologie di reattori

Configurazione	Condizioni operative	Riferimento
<p>Reattore Batch; Capacità pari a 12 litri; La parte superiore del reattore è cilindrico mentre conico sul fondo; Agitatore elicoidale.</p>	<p>Rapporto molare metanolo/olio pari a 6:1; temperatura 64 °C; Concentrazione di KOH pari all'1%wt di olio; Tre livelli di velocità di agitazione speed; 600, 750, e 900 rpm. Conversione dei trigliceridi in metil esteri (biodiesel) pari al 97.3%.</p>	(Fallon et al., 2006)
<p>Reattore Batch in un sistema automatizzato; Reattore in Acciaio inossidabile; Capacità massima di 6 litri. La camera di reazione è immersa in un bagno riscaldato; Il reattore è agitato.</p>	<p>Concentrazione di NaOH compresa tra (0.5–1.5 wt%); Rapporto molare etanolo: olio 3:1–9:1; Temperatura di reazione tra 30–70 °C; Tempo di reazione compreso tra (1–3 h); conversione del 96.2%.</p>	(Olaoye et al., 2017)
<p>Reattore Batch; Acciaio inossidabile; Volume 0.025 m³; Agitazione meccanica.</p>	<p>Temperatura 60°C; Pressione (Pa) 1.0×10⁵; Concentrazione di KOH pari all'1%wt di olio; Conversione dell'olio esausto utilizzato pari al 90%; Velocità di Agitazione compresa tra i 100 rpm e 1000 rpm.</p>	(Abijith et al., 2019)

<p>Reattore batch in vetro. Condensatore a bolle in vetro; Agitazione magnetica e riscaldamento tramite piastra.</p>	<p>Rapporto molare metanolo/olio 3:1; Temperatura 55°C; Concentrazione di KOH pari all'1%wt della quantità di olio; Tempo di reazione pari a 2 h; Velocità di agitazione 500 rpm;</p>	<p>(Daniyan et al., 2013)</p>
<p>Reattore in acciaio inossidabile agitato (STR) 0.05 Mpa massima pressione di vuoto nel reattore; Agitazione meccanica con due pale inclinate a 45°; capacità massima pari a 70 litri;</p>	<p>Pressione operative pari a 0.045 Mpa;</p>	<p>(Prakoso et al., 2008).</p>
<p>Reattore Batch; Capacità di 3 Litri; I component principali del Reattore sono: pannello di controllo, Imbuto separatore e il ricevitore di segnali.</p>	<p>Temperatura 55°C; Velocità di Agitazione pari a 110 RPM; Pellets di catalizzatore KOH;</p>	<p>(Abbaszaadeh et al., 2013)</p>

Il sistema prototipale utilizzato in laboratorio si basa su una configurazione di reattore in vetro, trasparente al fine di poter ispezionare l'evolvere della reazione, operato in batch.

Attività sperimentale

Sono stati utilizzati due tipi di reattore, un reattore a tre uscite agitato e termostato, mostrato in fig.7, costituito da un pallone in vetro di capacità massima 1 litro, corredato di una unità di condensazione in vetro, posto su un sistema di agitazione con termostatazione per garantire il controllo della temperatura. ed un reattore automatizzato e controllato, mostrato in fig.8 che sarà utilizzato per il prototipo. Anche per quest'ultimo è previsto il sistema di regolazione della temperatura, del pH e delle condizioni di agitazione.

Per entrambi è possibile caricare i reagenti e scaricare automaticamente il biodiesel prodotto, secondo lo schema operativo descritto in fig. 9.

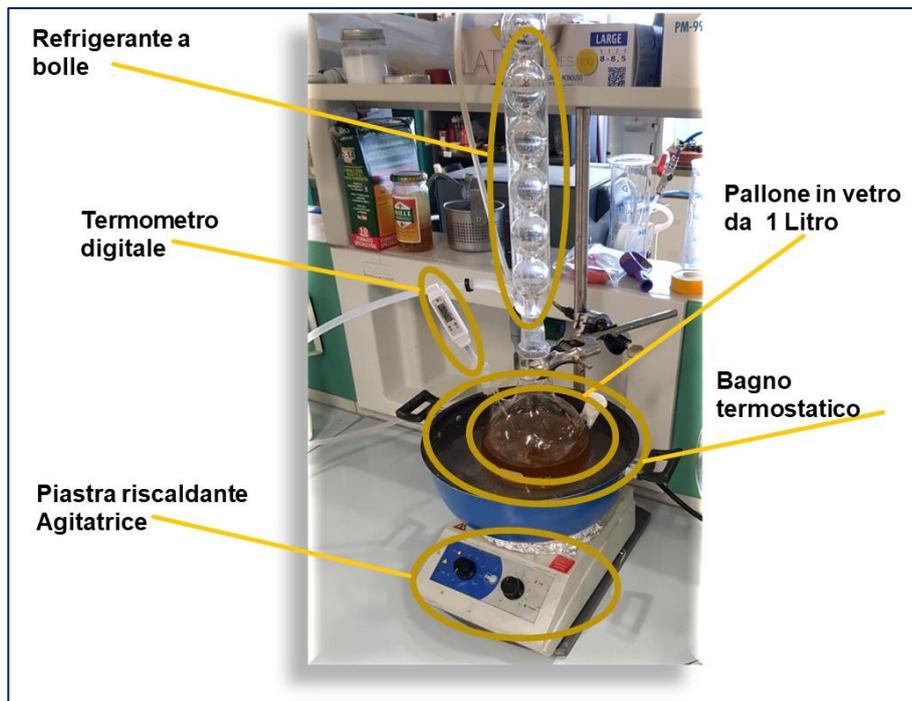


Figura 7. Reattore a 3 uscite



Figura 8. Reattore automatizzato



Figura 9. Schema della fase di transesterificazione

Nel reattore in fig.7, all'interno del pallone l'olio (447 g per i primi cicli di reazione) viene preriscaldato fino al raggiungimento della temperatura di reazione pari 55°C , per circa 30 minuti, trascorsi i quali viene aggiunta la soluzione formata da metanolo (120 ml) e idrossido di potassio (6,7 g), per garantire i previsti rapporti olio:metanolo pari a 1:6 molare e catalizzatore/olio pari a 1,5% in peso. Successivamente viene collocato il refrigerante/condensatore a sei bolle che funge da refrigerante, dal momento che al suo interno scorre in continuo acqua alla temperatura di circa 10°C . Tale condensatore permette la realizzazione dell'eventuale riflusso di metanolo, che, in ragione della sua volatilità e stante le condizioni di temperatura di reazione, parzialmente evapora ma condensa e ritorna all'interno dell'ambiente di reazione. La miscela di reazione viene agitata alla velocità di circa 500 rpm per tutto il tempo di reazione, ovvero 90 minuti.

In figura 10 è riportata una sequenza di reazione, a partire dalla miscela olio esausto pre-trattato – metanolo fino al prodotto finale dopo la sedimentazione. Si osserva la nitida separazione tra la fase ricca in biodiesel (parte superiore) e la fase ricca in glicerolo (sul fondo).

Questa fase di separazione può essere condotta nel reattore stesso o in una seconda unità, come mostrato in fig. 9 e come verrà descritto nel seguito nel paragrafo 2.2.5.

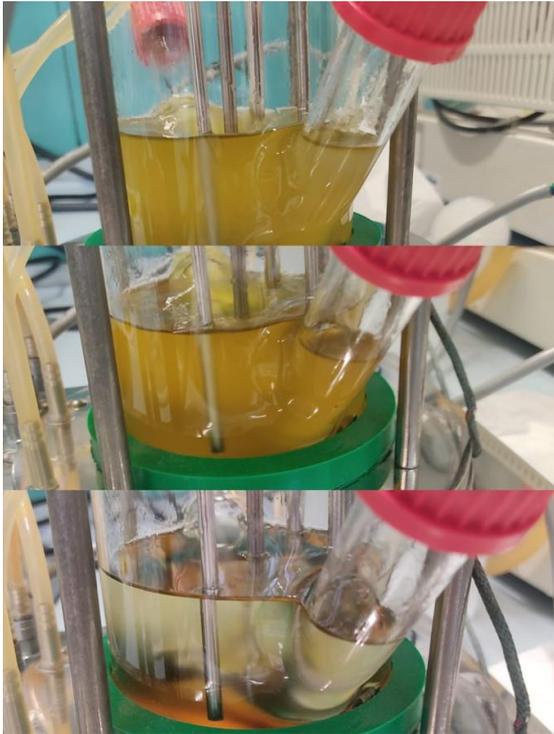


Figura 10. Sequenza di reazione dalle materie prime (olio esausto/metanolo) fino al prodotto (biodiesel-glicerolo).

Nel corso della reazione sono state condotte le analisi per la valutazione qualitativa e quantitativa del procedere della reazione, per come descritto nel successivo paragrafo 2.3

2.2.3 Test per la produzione di FAE

Per definire il tipo di alcool sono stati condotti i test utilizzando bioetanolo, in alternativa al metanolo. I test sono stati condotti variando le condizioni operative (utilizzate per la reazione col metanolo) in quanto non è immediato individuare i parametri esatti affinché la reazione vada a buon fine. I parametri operativi scelti sono stati: temperatura (55°C e 75°C), tempo di reazione (90 minuti), rapporto molare etanolo/olio (4:1 e 6:1) e quantità di catalizzatore (15% in peso rispetto all'olio). La reazione procede nei diversi casi, ma non si ha la formazione delle due fasi al termine della reazione e non si può separare il biodiesel. Le caratteristiche di solubilità dell'etanolo, probabilmente, determinano tutto ciò. Di conseguenza, si è optato per il metanolo come alcool.

2.2.4 Separazione del biodiesel

Una volta avvenuta la reazione, i prodotti di maggiore interesse che si saranno formati saranno gli esteri (FAME) e il glicerolo. La separazione di fase tra il biodiesel e il glicerolo può essere condotta in due diversi modi

ovvero:

• Per sedimentazione, lasciando che per effetto della forza di gravità grazie alla differenza di densità, avvenga la separazione come indicato dalla legge di Stokes:

$$v_g = \frac{d^2 \cdot (\rho_s - \rho_l) \cdot g}{18 \cdot \eta}$$

in cui

- v_g è la velocità di sedimentazione
- d diametro delle particelle
- ρ_s e ρ_l le densità della fase solida e liquida
- η viscosità del fluido considerato

• Per centrifugazione, in cui attraverso l'utilizzo di centrifughe industriali o da laboratorio, a seconda dell'impianto preso in considerazione, può essere accelerato il fenomeno della sedimentazione, e quindi della separazione di fase, riducendo i tempi previsti per una completa sedimentazione, come presente nell'equazione di Stokes modificata in cui al posto dell'accelerazione di gravità viene sostituita l'accelerazione centrifuga, determinando una maggiore velocità di sedimentazione:

$$v_g = \frac{d^2 \cdot (\rho_s - \rho_l) \cdot \omega^2 \cdot r}{18 \cdot \eta}$$

in cui

- $\omega^2 r$ è la velocità periferica di centrifugazione, con ω velocità angolare.

Lasciata a riposo, al termine della reazione, la miscela sedimenta spontaneamente, ovvero si separa in due fasi: una a minore densità contenente il biodiesel grezzo, l'altra che si deposita sul fondo contenente glicerina grezza. Il processo non è energivoro ma richiede tempi più o meno lunghi (ordine di ore).

Si possono ridurre i tempi di separazione mediante centrifugazione, sebbene ciò comporti un onere energetico e maggiori costi.

La sedimentazione può essere condotta nel reattore stesso (come si intuisce dalla fig. 10) o in una unità di sedimentazione separata.

Per valutare la soluzione migliore da adottare nel prototipo, sono stati svolti dei test sperimentali sui prodotti delle reazioni descritte nel paragrafo 2.2.2, confrontando i tempi necessari alla separazione delle due fasi con sedimentazione e con centrifugazione.

Dalla miscela lasciata sedimentare sono stati prelevati campioni di surnatante, durante la separazione, dopo un'ora, dopo un giorno e dopo più giorni e sono stati confrontati con il surnatante dei campioni centrifugati.

Il confronto è stato svolto mediante misure di trasmittanza con un sistema di multiple light scattering, mediante lo strumento Turbiscan®, descritto nel successivo paragrafo 2.3.

Dopo un'ora la fase ricca in biodiesel è torbida e instabile e continua a sedimentare ma dopo un giorno il

risultato è confrontabile a quello ottenuto per centrifugazione e i risultati non cambiano per i campioni prelevati nei giorni successivi.

In particolare, in fig. 11 si riporta l'esito dell'analisi sul campione di biodiesel separato per centrifugazione (tempo 5000 rpm), nelle figg 12 e 13 quello ottenuto dopo la sedimentazione di 1 ora di 24 ore, rispettivamente. I risultati sono presentati in termini di trasmittanza e si osserva che il campione separato per centrifugazione è del tutto simile a quello sedimentato per 24 ore. Al contrario la sedimentazione di 1 ora è insufficiente.

Questa verifica ha spinto alla scelta della sola sedimentazione come tecnica di separazione.

Va evidenziato che, per entrambi i campioni (sedimentato e centrifugato), la fase ricca in biodiesel si presenta ancora leggermente torbida poiché contiene residui di metanolo, glicerolo e altri composti polari ed è necessaria una fase di purificazione, altrimenti il prodotto non sarebbe idoneo all'utilizzo nel motore e non sarebbe conforme alla normativa.

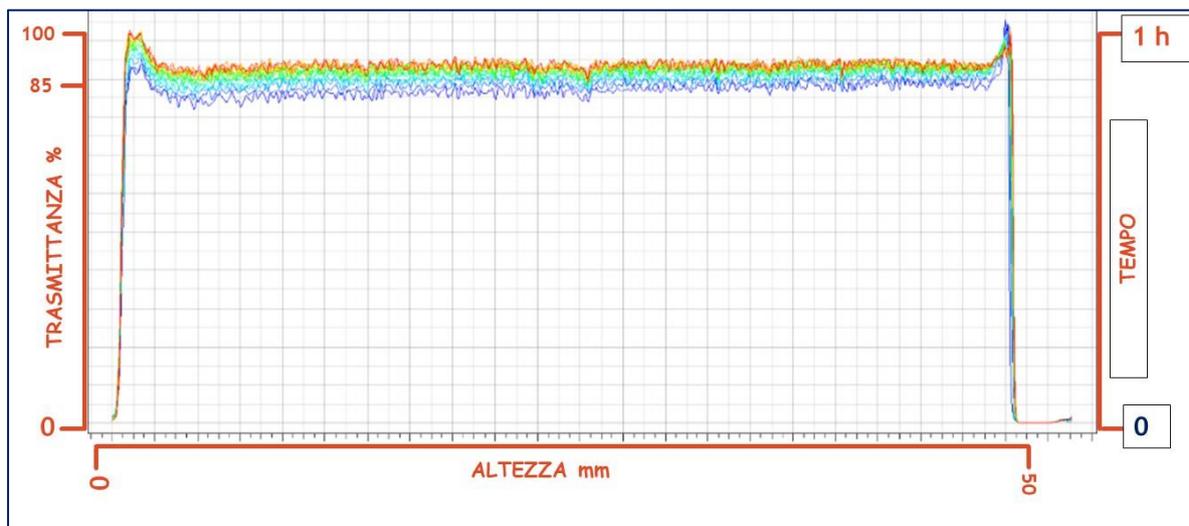


Figura 11. Andamento della Trasmittanza nell'analisi al Turbiscan® della fase ricca in biodiesel separata mediante centrifugazione dei prodotti di reazione.

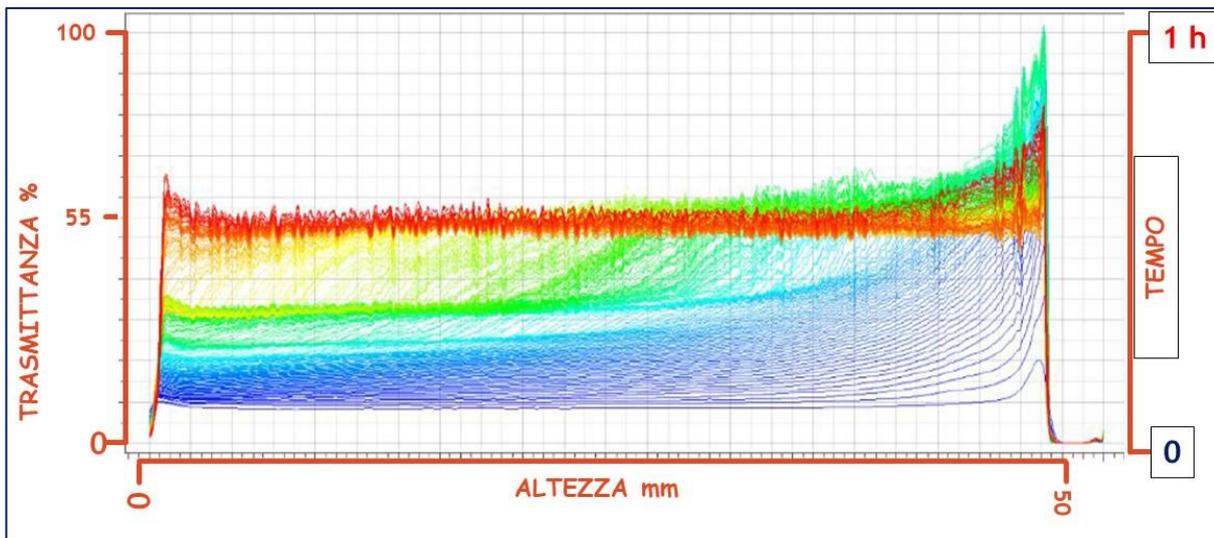


Figura 12. Andamento della Trasmittanza nell'analisi al Turbiscan® della fase ricca in biodiesel separata mediante sedimentazione per un'ora dei prodotti di reazione.

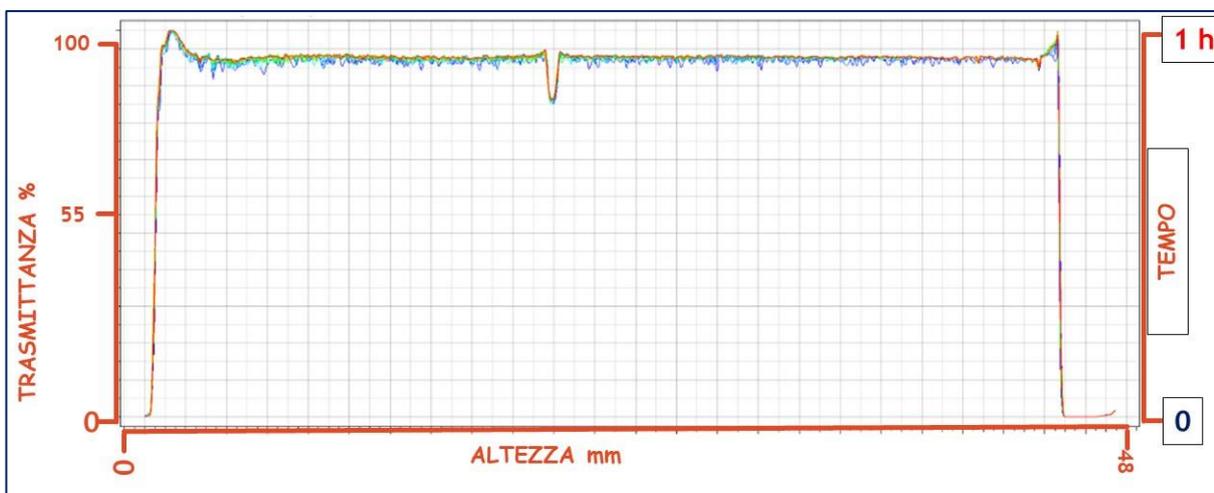


Figura 13. Andamento della Trasmittanza nell'analisi al Turbiscan® della fase ricca in biodiesel separata mediante sedimentazione a tempi lunghi (24 ore) dei prodotti di reazione.

Come detto la sedimentazione può essere condotta nel reattore, soprattutto se dotato di fondo conico e valvola di scarico o in apposito imbuto separatore, del tipo mostrato in fig.14.

Infine, in fig. 15 si mostra il risultato ottenuto con una sedimentazione di 3 ore.

Di conseguenza lo schema opzionato per la fase di separazione è risultato essere quello mostrato in fig. 16.

Una volta allontanato il glicerolo, la miscela di esteri può essere sottoposta ad evaporazione, ad 80°C per circa 30 minuti, in modo tale da eliminare l'eventuale alcol residuo, prima di essere avviata alla fase di purificazione.



Figura 14. Imbuto separatore utilizzato nel sistema di laboratorio per la fase di sedimentazione



Figura 15 Sedimentazione del campione di Biodiesel dopo 3 ore



Figura 16. Schema della fase di separazione

2.2.5 Purificazione della fase ricca in Biodiesel

Come anticipato la fase di purificazione del Biodiesel separato dal glicerolo chiude il processo di produzione industriale.

La dimensione dell'impianto gioca un ruolo chiave nella scelta del sistema di purificazione più idoneo.

In Tabella 9 sono riportati alcuni esempi di metodi di purificazione per impianti di diverse dimensioni e configurazioni.

Tabella 9 Principali metodi di purificazione del biodiesel

Metodologia e specifiche tecniche	Referenza
Nell'impianto pilota, il biodiesel viene purificato mediante l'utilizzo di acqua, e per favorirne il maggiore contatto viene insufflata dell'aria dal fondo per creare agitazione attraverso la generazione di bolle per non causare la formazione di emulsioni. Il serbatoio ha una capienza di 350 gal. Il volume di acqua deve essere circa 1/3 rispetto a quello di biodiesel.	(Kanda et al., 2016).
Nel piccolo impianto da laboratorio per la produzione di biodiesel, il biofuel viene purificato attraverso il contatto con l'acqua e l'agitazione è abbastanza blanda per evitare la formazione di emulsioni che sono difficili da separare. L'operazione viene fatta sotto vuoto e a temperature maggiori di quella ambiente.	(Danivan et al. 2013)
Nel progettare e ideare un nuovo sistema di produzione di biodiesel, viene considerato un lavaggio a secco in due operazioni in serie, ovvero: mediante una colonna con resine a scambio ionico e il successivo passaggio attraverso degli adsorbenti in silicato di magnesio.	(Prakoso et al., 11)

Come metodo di purificazione si è scelto il lavaggio con acqua. Si tratta di un metodo semplice ed economico e sono stati effettuati test su piccola scala, osservando già visivamente il passaggio da torbido a limpido. Campioni prima e dopo il lavaggio sono stati analizzati al Turbiscan® osservando un aumento della trasmittanza, indice di una purificazione del campione.

Come si può osservare all'interno della figura 17 l'acqua trascina via le impurezze presenti nel biodiesel e si deposita sul fondo del recipiente grazie alla differenza di densità, mentre tutto il biodiesel purificato rimane nella parte superiore. Nella figura 18, viene mostrato il confronto tra il biodiesel prima del lavaggio e quello dopo il lavaggio.

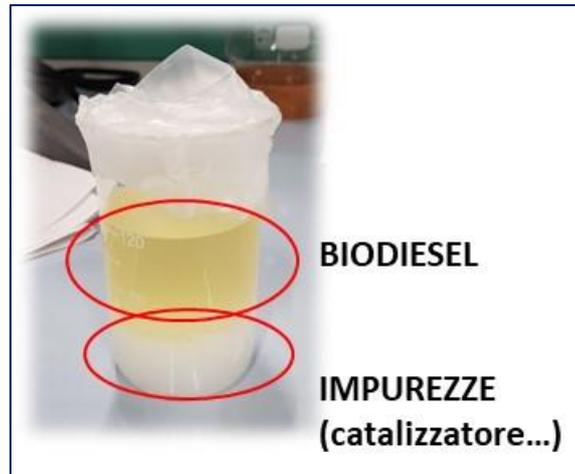


Figura 17. Lavaggio del Biodiesel con acqua

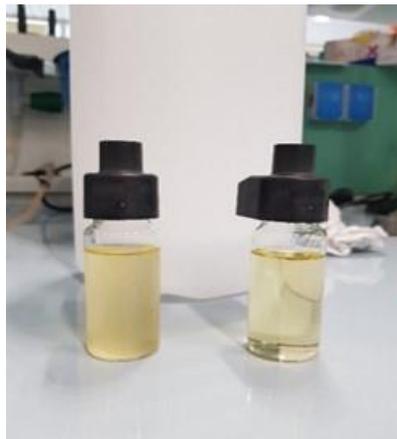


Figura 18. Confronto tra il biodiesel prima del lavaggio (a sinistra) e dopo il lavaggio (a destra)

Tale sistema potrebbe sostituire o integrare l'utilizzo dell'evaporatore rotante per l'allontanamento del metanolo, che non è in grado di rimuovere i composti polari che hanno un punto di ebollizione più elevato.

Di conseguenza è possibile schematizzare quest'ultimo step del processo per come riportato nella fig.19

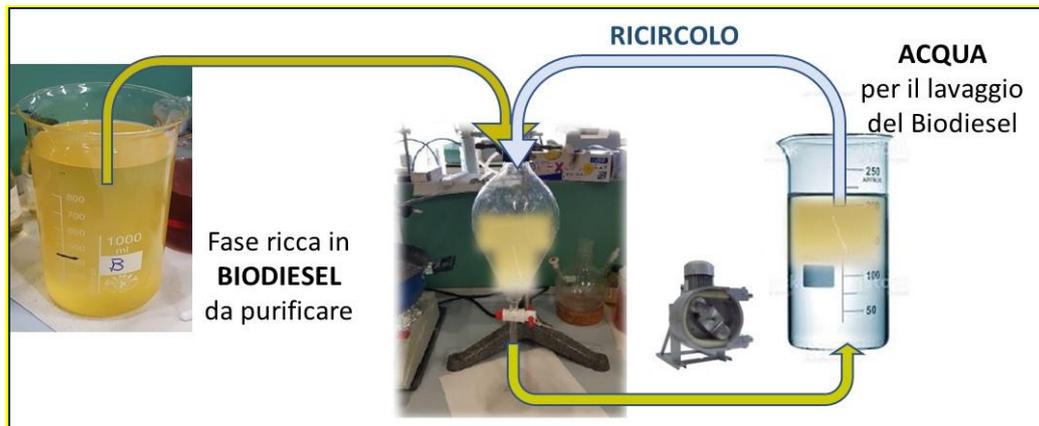


Figura 19. Schema della fase di purificazione del Biodiesel

2.3 Analisi sperimentale del sistema di monitoraggio e controllo del processo di produzione del biodiesel

Il monitoraggio e controllo del processo di produzione è stato articolato secondo due linee, la prima finalizzata a seguire l'evoluzione del processo in termini di qualità e quantità del biodiesel prodotto, misurando tutti i parametri di processo, mettendo a punto le metodiche analitiche necessarie e prevedendo il monitoraggio in linea di alcune grandezze fondamentali per misurare l'evolvere della reazione.

La seconda era finalizzata a valutare i consumi energetici del processo, fase per fase nella logica di definire tempi e fabbisogni energetici da poter utilizzare per la modellazione della rete e l'inserimento del processo nella nano-grid.

In questo paragrafo, pertanto verranno evidenziate entrambe le linee. Per la progettazione del prototipo verranno utilizzati sia i metodi in linea sia quelli off-line. Nel Deliverable 3.3c viene descritto il sistema di monitoraggio utilizzato per realizzare il software.

2.3.1 Messa a punto delle metodiche analitiche per il monitoraggio ed il controllo del processo di produzione.

Misura dell'acidità

Per scegliere la tipologia di reazione e di catalizzatore da utilizzare, devono essere eseguite delle analisi sull'olio esausto di partenza, così da essere sicuri che rispecchi le caratteristiche stabilite, altrimenti dovranno essere effettuati dei pretrattamenti. In particolar modo sono state condotte delle titolazioni acido-base per determinare il grado di acidità dell'olio, ed eventualmente dei successivi cicli di adsorbimento. Allo scopo sono stati impiegati i metodi classici di titolazione per determinare il numero di acidità, quindi la concentrazione di FFA, dell'olio esausto usando come titolante una soluzione acquosa di NaOH (idrossido di sodio) con concentrazione nominale pari a 0,01 M, mentre come titolato si prepara una soluzione in cui all'interno è presente una certa quantità di olio da analizzare. Il titolato è allora formato da una miscela 50:50 in volume di etere

dietilico/etanolo, in cui all'interno viene solubilizzato una piccola quantità di olio, circa 2 g per 100 ml di miscela solvente. L'indicatore che viene usato per evidenziare il punto di viraggio, ovvero il momento in cui si ha il cambiamento del pH da un valore inizialmente acido, dato dalla maggiore presenza di FFA, ad un valore basico, in cui prevale l'NaOH del titolante, è la Fenolftaleina, una base debole con un pH prossimo alla neutralità. Si ritiene, come riportato in [4], che per valori di acidità bassi, corrispondenti a circa il 2 % di contenuto di FFA, ne possa essere trascurata la presenza, mentre per un contenuto maggiore bisogna prendere adeguate misure cautelative per evitare di ottenere una minore qualità del prodotto obiettivo (biodiesel). Nel momento in cui si è di fronte a una matrice oleosa in cui è elevato il contenuto di FFA con conseguente riduzione dell'efficienza del processo di produzione del biodiesel, si può scegliere una tecnica piuttosto che un'altra per ridurre la quantità ed evitare insorgenza di processi di saponificazione.

Metodi per seguire l'evoluzione della reazione e la sua completezza

L'evoluzione della reazione è stata seguita mediante il controllo dell'indice di rifrazione delle due fasi, un metodo ancora in fase di studio. In particolare, è stato sfruttato il principio della riflessione totale, all'interno degli spettrofotometri. La riflessione totale si ha quando un raggio luminoso passa da un mezzo con indice di rifrazione maggiore ad uno con indice di rifrazione minore.

Per misurare la rifrazione vengono utilizzati degli strumenti chiamati rifrattometri, che possono essere utilizzati per stabilire l'identità di una sostanza ignota sulla base del suo indice di rifrazione, per stabilire la purezza di un determinato composto e anche per determinare la concentrazione di una sostanza dissolta in un'altra. Tutte le tipologie di rifrattometro effettuano le misurazioni dei gradi BRIX, ovvero le concentrazioni in percentuale del contenuto solido solubile in un campione ma, in genere, il grado BRIX è calibrato sui grammi di zucchero contenuti in 100 g di soluzione, per questo motivo quando si misurano gli zuccheri il grado BRIX mostra la concentrazione reale. Solo nel caso in cui la sostanza in esame contenga altri composti, di diversa natura, occorrerà confrontare il dato utilizzando apposite tabelle di conversione per correggere il risultato. In particolare per gli oli vegetali una concentrazione oscillante tra 57-90%, corrisponde ad un intervallo di gradi brix che va da circa 58 ad 80. Una volta effettuata la misurazione è possibile risalire all'indice di rifrazione (nD) corrispondente, attraverso delle tabelle di conversione.

Sfruttando l'indice di rifrazione calcolato mediante un rifrattometro manuale analogico è possibile controllare l'evolvere della reazione chimica, analizzando sia la fase del glicerolo che quella del biodiesel. Infatti, come riportato in letteratura (Zabala et al., 2014), è stata trovata completa corrispondenza tra l'evoluzione dell'indice di rifrazione durante il tempo della reazione e la conversione dell'olio in biodiesel. Nello specifico, per verificare che la conversione dell'olio sia superiore al 90%, conversione ottimale sinonimo di reazione andata a buon fine, i valori dell'indice di rifrazione della fase biodiesel e di quella del glicerolo alla temperatura di 55°C e rapporto molare metanolo: olio di 6:1 devono assestarsi rispettivamente a 1.46 e 1.43.

Il campione prelevato è stato centrifugato per 10 min. alla velocità di 5000 rpm per separare la fase del biodiesel da quella del glicerolo. Una volta terminata la centrifugazione, si è stabilito l'indice di rifrazione di ciascuna fase

a partire dalla lettura dei gradi Brix mediante rifrattometro manuale analogico.

La fase glicerolo-metanolo sembra più interessante da seguire sia perché è maggiore la variazione dell'indice di rifrazione RI, sia perché il valore di tale indice continua a crescere per 40 minuti mentre la fase biodiesel già dopo 20 minuti non mostra variazioni significative, nonostante la reazione proceda. La variazione di RI nella fase biodiesel sembra correlata ai trigliceridi mentre la variazione nella fase glicerolo sembra essere correlata ai gliceridi complessivi.

Effettuando un campionamento a tempi stabiliti è possibile, per entrambe le fasi osservare l'evoluzione dei valori nel tempo fino alla loro stabilizzazione, che indica il raggiungimento dell'equilibrio. In tab.10 si riportano le misure di indice di rifrazione ottenute con tale metodo per una delle prove sperimentali svolte per la produzione del biodiesel, i cui andamenti sono riassunti nella figura 20.

Tabella 10 Misure dell'indice di rifrazione nelle due fasi.

MISURE INDICE DI RIFRAZIONE				
	Fase Biodiesel		Fase Glicerolo	
t, min	BRIX %	nD	BRIX %	nD
0	73	1.4728	0	1.333
2	66	1.4558	52	1.4243
4	66	1.4558	53	1.4264
6	66	1.4558	53	1.4264
8	65	1.4534	55	1.4308
10	65	1.4534	56	1.4329
20	66	1.4558	56	1.4329
30	66	1.4558	56	1.4329
40	66	1.4558	56	1.4329
50	66	1.4558	57	1.4352
60	66	1.4558	57	1.4352
70	66	1.4558	57	1.4352
90	66	1.4558	57	1.4352

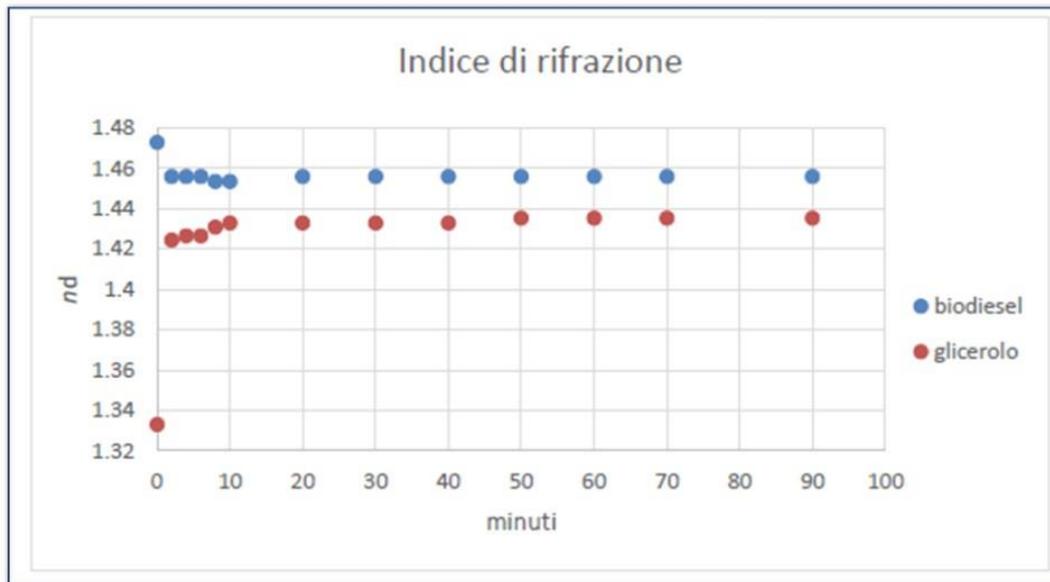


Figura 20. Evoluzione dell'indice di rifrazione nei campioni ottenuti dopo la separazione del biodiesel.

Per verificare la completezza della reazione si è fatto riferimento, invece, al test 27-3, così denominato perché consiste nell'aggiunta di 27 ml metanolo a 3 ml del biodiesel prodotto. Il metanolo utilizzato nella prova deve essere puro e non deve essere né riciclato e né recuperato da fasi di recupero del glicerolo. Il test si basa sull'insolubilità dei gliceridi in metanolo e quindi se si ottiene una miscela limpida il contenuto di gliceridi residui è trascurabile. Come riportato da Zabala, i piccoli produttori di biodiesel, utilizzano il test di conversione 27-3 per verificare se durante la reazione chimica sono stati raggiunti alti valori di conversione, anche se questo test non può essere classificabile all'interno delle procedure ASTM (American Society for Testing and Materials International) per verificare se il biodiesel rispetta gli standard internazionali. Il test 27-3 indica il grado di solubilizzazione del biodiesel all'interno del metanolo; il biodiesel puro, infatti, generalmente si dissolve completamente nel metanolo senza lasciare tracce. Al contrario, tutte le forme di oli vegetali non sono solubili nel metanolo e di conseguenza formano due fasi distinte facilmente visibili anche ad occhio nudo. A differenza di quanto avviene nel biodiesel, i mono-gliceridi e di-gliceridi hanno un basso grado di solubilizzazione all'interno del metanolo, eventuali loro tracce sono, quindi, facilmente visibili nel metanolo.

Il test è stato utilizzato per avere una valutazione qualitativa e in tempi rapidi dell'evoluzione della reazione. Volendo avere una informazione più completa, il campione dopo il mescolamento viene analizzato al Turbiscan® per 15 minuti alla temperatura di 25°C con scansioni effettuate ogni minuto, ottenendo l'evoluzione della trasmittanza come parametro di misura del progredire della reazione. Lo studio della velocità di sedimentazione al Turbiscan® permette di stabilire il tempo minimo richiesto per il raggiungimento dell'equilibrio tra le fasi. Tempi più lunghi non migliorano la partizione dei componenti. Se la partizione non è ottimale bisogna procedere con altri metodi di purificazione (es: evaporazione alcol residuo, adsorbimento glicerolo).

In fig. 21 viene mostrato il risultato in termini di trasmittanza di un campione prodotto

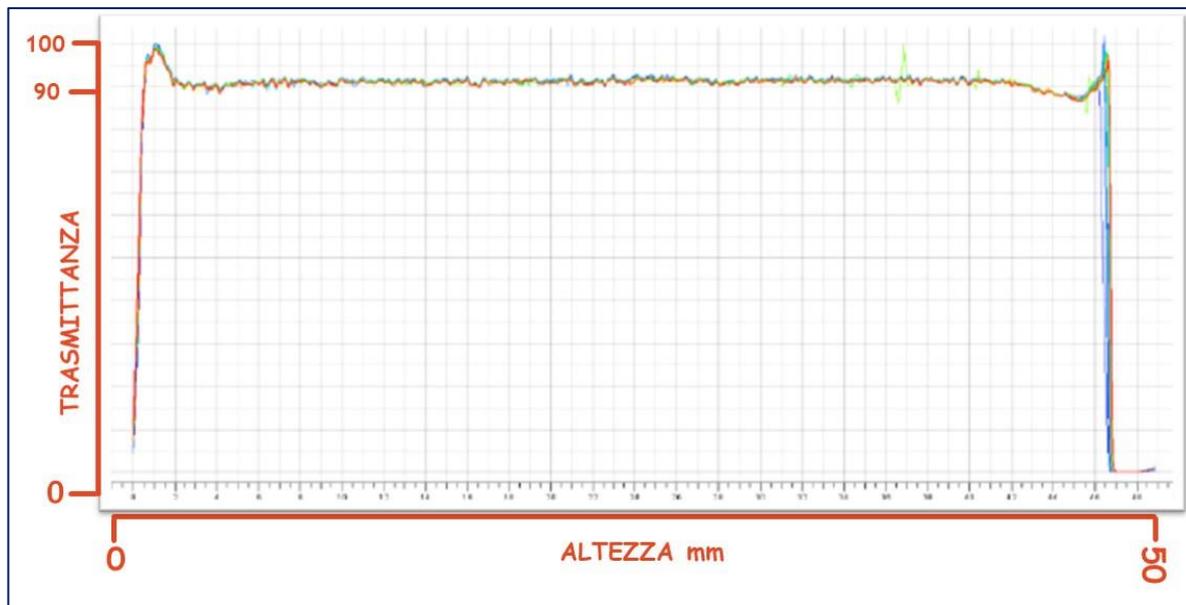


Figura 21. Analisi al Turbiscan® di un campione di Biodiesel analizzato con il test 27-3

Si tratta di un test alternativo più economico e di facile realizzazione il cui superamento implica una produzione di biodiesel di buona qualità. Deve essere effettuato su Biodiesel dopo la sedimentazione o centrifugato nel corso della stessa.

I metodi di misura proposti sono applicabili sul prototipo pur senza disporre di sistemi cromatografici dedicati. Tali metodi si affiancano alle valutazioni rigorose della qualità del biodiesel, effettuabili secondo la normativa utilizzando tecniche cromatografiche.

Metodi per il controllo prima e dopo il lavaggio del biodiesel

Prima del lavaggio potrebbe essere conveniente testare il biodiesel grezzo con il “*blue bromophenol soap test*” per prevenire la formazione di emulsioni. La procedura di lavaggio deve essere ripetuta fin quando l’acqua è chiara e ha lo stesso pH di quella alimentata. Si può poi prelevare un campione di biodiesel purificato e mescolarlo vigorosamente con acqua, il cosiddetto *shake-em up test*. Se si osserva una rapida separazione e l’acqua resta limpida, si può assumere un basso contenuto in saponi.

Metodi per controllare la qualità finale del biodiesel

Tra i test alternativi per valutare la qualità del biodiesel prodotto sembra interessante il *pHLip Test*, disponibile in commercio e in grado di determinare la qualità in termini di saponi, ossidazione, residui di glicerolo, catalizzatore e acidità libera.

Per evitare problemi ai filtri del motore sono importanti anche i test sul *cloud point* e *gel point*, le due temperature alle quali il biodiesel inizia a diventare torbido e a gelificare.

In caso di temperature molto basse il biodiesel deve essere sempre miscelato con il diesel di derivazione

petrolifera.

Controllo dei parametri di processo

Sono stati scelti i parametri di processo sulla cui base formulare la progettazione del prototipo:

- temperatura (da controllare mediante sistema di riscaldamento elettrico);
- rapporti di alimentazione e quantità di catalizzatore (necessari per definire tra gli altri le dimensioni dei reattori e dei serbatoi, le portate, le metodiche di separazione)

E' opportuno monitorare la temperatura in linea nel sistema e regolarla al valore di set-point mediante il sistema di termoregolazione, che comprende l'unità di riscaldamento per deviazioni al disotto del set point, e il raffreddamento per deviazioni al disopra del valore fissato per la reazione.

In base al sistema di mescolamento prescelto per il reattore, si potrà regolare l'intensità dell'agitazione e quindi la velocità di rotazione del sistema di mescolamento. Nel reattore descritto in fig. 8, ad es., il sistema di rotazione è basato sulla turbina Rushton, un agitatore a sei palette che con moto radiale che garantisce una uniforme distribuzione di concentrazione e temperatura.

Sarà importante, anche per la gestione della nanogrid, controllare le portate di alimentazione al reattore ed alle unità di carico e scarico, regolandole direttamente sul sistema di prelievo, mediante comando alle pompe di alimentazione.

Su campioni prelevati ad hoc verranno misurate viscosità, densità ed indice di rifrazione, concentrazione dei singoli componenti valutandone l'evoluzione temporale.

2.3.2 Valutazione dei consumi energetici.

Un punto cruciale per la gestione del processo di produzione nella grid è la completa conoscenza dei consumi energetici nelle varie fasi e dei tempi necessari per il completamento di ciascuna delle operazioni previste.

Sono stati quindi dapprima individuati gli elementi di calcolo necessari per la valutazione degli aspetti energetici con riferimento all'utilizzo di olio raccolto tal quale e di olio pre-trattato.

Sono stati, quindi misurati i consumi per ciascuna fase energivora con riferimento al prototipo progettato, e sono stati elaborati i dati relativi ai consumi energetici medi e complessivi.

Tali valori sono stati confrontati con i dati raccolti nel corso dell'attività 4.3 ove è stata svolta una analisi dei fabbisogni energetici per la produzione del biodiesel da biomasse residuali in media e grande scala, con riferimento ai dati disponibili nei rapporti statistici del Gestore dei Servizi Energetici (GSE).

Il biodiesel prodotto a partire da materie di scarto rientra tra i biocarburanti double counting, (Rapporto Statistico GSE "Energia nel settore Trasporti 2017") ovvero i biocarburanti prodotti a partire da rifiuti, residui, materie cellulosiche di origine non alimentare e materie ligno-cellulosiche, per i quali la Direttiva 28 e la Direttiva ILUC consentono di contabilizzarne il relativo contributo energetico in misura pari al doppio di quello degli altri biocarburanti sostenibili. Con riferimento al biodiesel prodotto in Italia il 68% proviene da oli alimentari esausti

e da oli vegetali esausti (Rapporto Statistico GSE “Energia nel settore Trasporti 2017”)

Con riferimento a dati reali reperiti in letteratura e riferiti alla produzione di biodiesel a partire da oli esausti, in scala 10-15 t/giorno, Tab. 11, (<http://portale.regione.calabria.it/website/portemplates/view/view.cfm?7725>), è possibile calcolare i consumi specifici per unità di Biodiesel prodotto, in termini di energia elettrica ed energia termica, che risultano pari, rispettivamente a 1.607 MJ/t e 4.653 MJ/t. La valutazione è stata fatta assumendo una densità media del Biodiesel pari a 880 kg/m³ ed un potere calorifero del metano pari a 34,535 MJ/SCM. Di conseguenza il fabbisogno energetico per la produzione di 1 kg di Biodiesel risulta pari a 6,26 MJ/kg (equivalente a 1,74 kWh/kg), di gran lunga inferiore al potere calorifero inferiore (PCI) del Biodiesel, pari a 37,4 MJ/kg (equivalente a 10,39 kWh/kg), come sintetizzato in Tabella 12, ove si evidenzia che l’energia richiesta per la produzione è pari al 16,74% dell’energia disponibile dalla combustione del biodiesel.

La produzione di biodiesel richiede, infatti, una quantità di energia inferiore a quella che il biodiesel riesce a fornire nella combustione, pertanto il bilancio energetico della filiera di produzione del combustibile, risulta positivo (De Paola et al., 2021).

Tabella 11 Dati relativi al fabbisogno di materie prime ed energia per la produzione di Biodiesel double counting per un impianto in scala industriale*.

PRODOTTI	
Produzione Biodiesel, t/anno	6.414
Produzione Glicerolo, t/anno	1.274
MATERIE PRIME (OLI e GRASSI; reagenti)	
Grassi Animali, t/anno	4.466
Oli grezzi ed oli esausti, t/anno	3.467
Metanolo, t/anno	1.411
Altre materie prime, t/anno	381
CONSUMI ENERGETICI	
Consumo Energia Elettrica, MWh/anno	2.863
Consumo specifico Energia Elettrica, MWh/t _{biodiesel}	0,45
Consumo metano (per fornitura energia termica), m ³ /anno	864.249
Consumo specifico metano, m ³ _{metano} / kg _{biodiesel}	0,13

*rielaborato: <http://portale.regione.calabria.it/website/portmedia/2018-05/RELAZIONE-ANNUALE->

2017--ILSAP.pdf

Tabella 12 Riepilogo fabbisogno energetico e confronto con PCI del Biodiesel.

	MJ/kg _{biodiesel}	kWh/kg _{biodiesel}
Consumi specifici per unità di Biodiesel, in termini di fabbisogno di Energia Elettrica	1,61	0,45
Consumi specifici per unità di Biodiesel, in termini di fabbisogno di Energia Termica	4,65	1,29
Consumi di Energia complessiva per la produzione unitaria di Biodiesel	6,26	1,74
Potere Calorifero Inferiore PCI	37,40	10,39
Energia elettrica consumata / energia disponibile = 4,30%		
Energia termica (come metano alimentato) / potenza disponibile = 12,44%		
Energia complessiva consumata / energia disponibile = 16,74%		

Una analoga valutazione energetica è stata condotta sul sistema prototipale, con riferimento alla produzione di 1 litro di biodiesel a partire da olio esausto da pre-trattare.

Tale valutazione ha rappresentato la base di partenza per la fase di testing e monitoraggio con il software sviluppato dai partner e il successivo interfacciamento con la nanogrid.

Lo studio sperimentale, condotto sulle unità descritte nelle figure 5,9,16 utilizzando il reattore di figura 7, ha permesso di stimare i consumi energetici del sistema: nelle figg. 22 – 25 sono riportati i dettagli dei consumi delle singole operazioni per ciascuna fase ed in fig. 26 sono riportati i dati riassuntivi.



Figura 22. Analisi dei consumi energetici della fase di pretrattamento degli oli esausti.

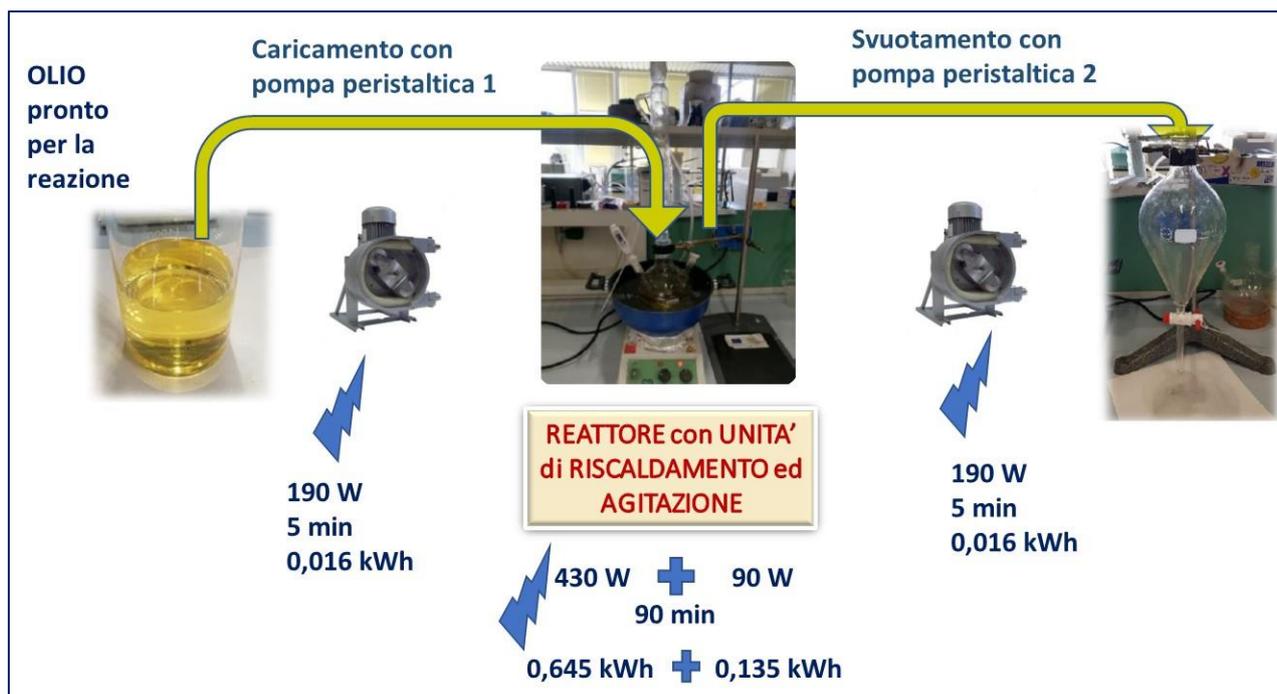


Figura 23. Analisi dei consumi energetici della fase di reazione di trans-esterificazione.



Figura 24. Analisi dei consumi energetici della fase di separazione.

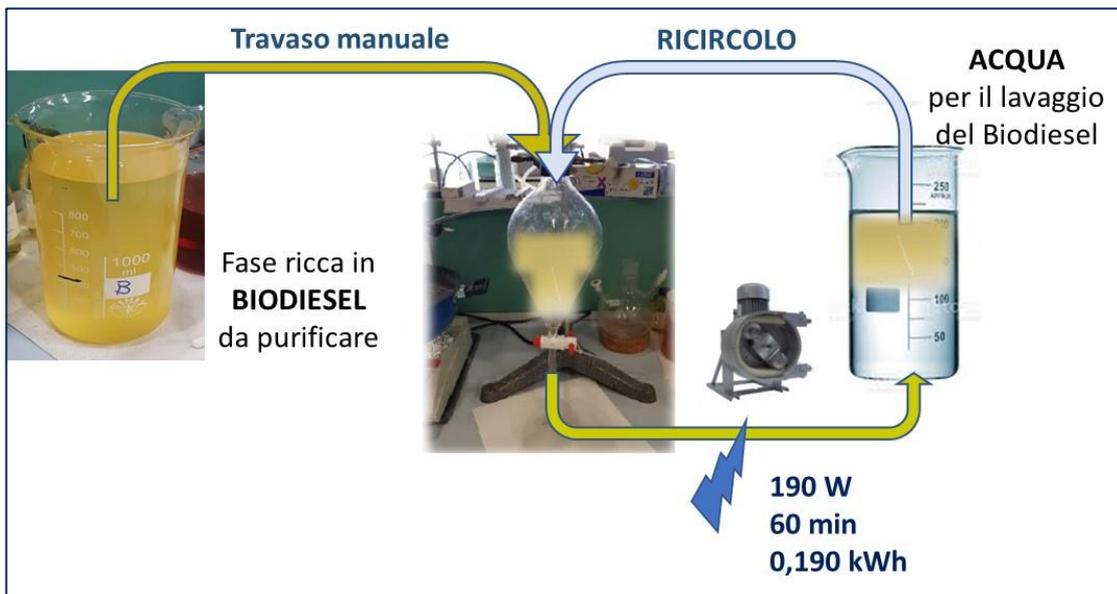


Figura 25. Analisi dei consumi energetici della fase di purificazione.

Fase	Processo	Elemento energivoro	Tempo di processo min	Potenza W	Energia kWh
Pretrattamento	Preparazione olio	Elemento riscaldante	15	430	0,108
	Separazione, Filtrazione		180		
	Adosrbimento FFAs	Agitazione	60	100	0,100
Reazione	Alimentazione	Pompa da vuoto	5	190	0,016
	Agitazione	Agitazione	90	90	0,135
	Termostatazione reattore	Camicia riscaldante		430	0,645
	Svuotamento reattore	Pompa da vuoto	5	190	0,016
Separazione	Sedimentazione / Decantazione		180		
Purificazione	Lavaggio con acqua	Pompa da vuoto	60	190	0,190
TOTALE				1.620	1,210

Figura 26 Dettaglio della valutazione energetica nel sistema prototipale, con riferimento alla produzione di 1 litro di Biodiesel.

Il consumo specifico (riferito 1 litro di biodiesel pari a 0,88 kg) è quindi pari a 1,375 kWh/kg_{biodiesel} (potenza richiesta 1,43 kW/kg_{biodiesel}), di conseguenza l'energia consumata è pari al 13,23 % di quella disponibile.

2.3.3 Parametri green e considerazioni economiche.

Un'ultima considerazione va fatta su aspetto che è stato oggetto di studio nell'ultima parte del progetto, relativa alla valutazione dell'impatto del processo, ambientale ed economico (Dunn et al., 2010).

La resa è indubbiamente un importante parametro nella progettazione di un impianto ma non è sufficiente per una valutazione complessiva del processo. Oltre a considerazioni di ordine economico oggi è sempre più importante valutarne l'impatto ambientale, attraverso le linee guida della "green chemistry" Mulvihill et al., 2011; Lapkin et al., 2009).

Diversi sono i parametri utilizzati dalla green chemistry, quantificati da varie grandezze. Si è scelto inizialmente di fare riferimento solo a quelle indipendenti, dalle quali è possibile calcolare le altre: la resa, il consumo energetico e la pericolosità (Anastas e Kirchhhoff, 2002; Sheldon, 2008).

L'analisi energetica della produzione di biodiesel si basa sulla differenza tra l'energia in output e quella in input. Nell'energia in output si considera il valore energetico dei prodotti, in quella in input quella dei reagenti oltre al lavoro umano, al consumo di elettricità e all'usura dei macchinari. In tabella 12 vengono riportati i valori stimati sulla base dei dati di letteratura (Martinez-Gueraa e Gude, 2017).

Tabella 13. Energia equivalente dei diversi elementi coinvolti nella produzione di biodiesel.

	Unità	Energia equivalente
Inputs		
		<i>MJ/unità</i>
Lavoro umano	h	1,96
Oli esausti	Kg	25
Metanolo	Kg	22,7
Catalizzatore KOH	Kg	19,87
Fabbisogno di Energia Elettrica	kWh	3,6
Usura macchinari	h	62,7
Outputs		
Biodiesel	Kg	42,1
Metanolo non reagito	Kg	22,7
Catalizzatore KOH recuperato	Kg	19,87
Glicerina grezza da purificare	Kg	25,3

Da questi dati, considerando le quantità di materiali trattate, le ore di lavoro svolto, l'elettricità consumata e l'usura dei materiali, è possibile calcolare il consumo energetico per la produzione di un litro di biodiesel, da usare come riferimento nel confronto tra i vari processi.

Un metodo simile può essere usato nella stima dei costi, calcolando il costo totale per la produzione di un litro di biodiesel.

Per quanto riguarda invece la pericolosità i due principali reagenti da indagare sono il metanolo, tossico ed infiammabile e il KOH, molto corrosivo. Utilizzandoli nei quantitativi più bassi possibili il processo diventa più "green". Usare un rapporto molare 6:1 metanolo/olio rispetto a un rapporto 9:1, che non migliora la resa, riduce quindi, anche i rischi per la sicurezza del processo.

3 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

Abbaszaadeh, A.; Ghobadian, B.; Najafi, G.; Motevali, A. Design, Fabrication and Evaluation of a Novel Biodiesel Processor System. 2013, 2 (12), 8.

Abijith.A, Gokul Anilkumar, Jibin Raju, Mobin Thomas, Ashif.S. Design and Fabrication of Automatic biodiesel production equipment, International Journal of Applied Engineering Research ISSN 0973-4562 Volume 14, Number 14, 2019 (Special Issue) Research India Publications. <http://www.ripublication.com>

Abomohra, A.E.F.; Elsayed, M.; Esakkimuthu, S.; El-Sheekh, M.; Hanelt, D. Potential of Fat, Oil and Grease (FOG) for biodiesel production: A critical review on the recent progress and future perspectives. Prog. Energy Combust. Sci. 2020, 81, 100868, doi:10.1016/j.pecs.2020.100868.

Anastas PT, Kirchhoff MM. Origins, current status, and future challenges of green chemistry. Acc Chem Res 2002;35:686–94. doi:10.1021/ar010065m.

Calabrò, V.; Ricca, E.; De Paola, M.G.; Curcio, S.; Iorio, G. Kinetics of enzymatic trans-esterification of glycerides for biodiesel production. Bioprocess Biosyst. Eng. 2010, 33, 701–710.

- Canakci, M. The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. *Bioresour. Technol.* 2007, 98, 183–190, doi:10.1016/j.biortech.2005.11.022.
- Clements, D. Preatreatment of high free fatty acid feedstocks. *Biodiesel Tech. Notes* 2018, 33, 78c–78i.
- Daniyan, I. A. , Adeodu, A. O., Dada, O. M. and Aribidara, A. A. Design of a Small Scale Biodiesel Processor - *Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences*, Scholarlink Research Institute Journals, 2013 (ISSN: 2141-7016) jeteas.scholarlinkresearch.org
- De Lima, S. M.; Silva, B. F. A.; Pontes, D. V.; Pereira, C. F.; Stragevitch, L.; Pimentel, M. F. In-Line Monitoring of the Transesterification Reactions for Biodiesel Production Using NIR Spectroscopy. *Fuel* 2014, 115, 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.06.057>.
- De Paola M.G, Ricca E, Calabro' V, Curcio S, Iorio G (2009). Factor analysis of transesterification reaction of waste oil for biodiesel production. *BIORESOURCE TECHNOLOGY*, vol. 100, 5126-5131, doi: 10.1016/j.biortech.2009.05.027.
- Fallon, W.; Gaudreau, K.; Kirkpatrick, N.; Turcotte, I.; Mahon, S.; Bonnell, D. R. The Design and Construction of a Small-Scale Biodiesel Plant. 2006, 44.
- Felizardo P, Correia MJN, Raposo I, Mendes JF, Berkemeier R, Bordado J. / Production of biodiesel from waste frying oil. *Waste Management* 26: 487–494 (2006).
- Hassan, Z.; Shaharuddin, H.; Wan Asma, I.; Siti Nur Ridhwah, M.R. Production and applications of biodiesel from high acid value feedstocks. *J. Mech. Eng.* 2018, 5, 10–15.
- Griffin Griffin, Sarah Jo ,Small Scale Biodiesel Production. *Wilson college* 67.
- Kanda, L. R. S.; Yamamoto, C. I.; Lopes, A. R.; Voll, F. A. P.; Corazza, M. L.; Wypych, F. Density, Refractive Index and Viscosity as Content Monitoring Tool of Acylglycerols and Fatty Acid Methyl Esters in the Transesterification of Soybean Oil. *Anal. Methods* 2016, 8 (28), 5619–5627. <https://doi.org/10.1039/C6AY00663A>.
- Keera, S.T.; El Sabagh, S.M.; Taman, A.R. Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst. *Fuel* 2011, 90, 42–47, doi:10.1016/j.fuel.2010.07.046.
- Ko, M. J.; Park, H. J.; Hong, S. Y.; Yoo, Y. J. Continuous Biodiesel Production Using in Situ Glycerol Separation by Membrane Bioreactor System. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 2012, 35 (1–2), 69–75. <https://doi.org/10.1007/s00449-011-0604-1>
- Kulkarni MG, Dalai AK. / Waste cooking oil an economical source for biodiesel: a review. *Ind Eng Chem Res* 45: 2901–2913 (2006).
- Lam MK, Lee KT, Mohamed AR. Homogeneous, heterogeneous, and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. *Biotechnol Adv* 2010;28:500-518.
- Lapkin A, Constable DJC. *Green Chemistry Metrics: Measuring and Monitoring Sustainable Processes*. John Wiley & Sons, Ltd.; 2009. doi:10.1002/9781444305432
- Lopresto, C.G.; De Paola, M.G.; Albo, L.; Policicchio, M.F.; Chakraborty, S.; Calabro, V. Comparative analysis of immobilized biocatalyst: study of process variables in trans-esterification reaction. *3 Biotech.* 2019, 9, 1–12, doi:10.1007/s13205-019-1985-0.
- Lopresto, C.G.; Naccarato, S.; Albo, L.; De Paola, M.G.; Chakraborty, S.; Curcio, S.; Calabrò, V. Enzymatic transesterification of waste vegetable oil to produce biodiesel. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2015, 121, doi:10.1016/j.ecoenv.2015.03.028.

- Marchetti JM, Miguel VU, Errazu AF. / Possible methods for biodiesel production. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 11: 1300–1311 (2007).
- Martinez-Guerra E, Gude VG. Assessment of sustainability indicators for biodiesel production. *Appl Sci* 2017;7. doi:10.3390/app7090869.
- Miao, X.; Li, R.; Yao, H. Effective acid-catalyzed transesterification for biodiesel production. *Energy Convers. Manag.* 2009, 50, 2680–2684, doi:10.1016/j.enconman.2009.06.021.
- Mićić, R.; Tomić, M.; Martinović, F.; Kiss, F.; Simikić, M.; Aleksic, A. Reduction of free fatty acids in waste oil for biodiesel production by glycerolysis: Investigation and optimization of process parameters. *Green Process. Synth.* 2019, 8, 15–23, doi:10.1515/gps-2017-0118.
- Mohammed, A. R.; Bandari, C. Lab-Scale Catalytic Production of Biodiesel from Waste Cooking Oil – a Review. *Biofuels* 2017, 1–11. <https://doi.org/10.1080/17597269.2017.1370882>.
- Mulvihill MJ, Beach ES, Zimmerman JB, Anastas PT. Green chemistry and green engineering: A framework for sustainable technology development. *Annu Rev Environ Resour* 2011;36:271–93. doi:10.1146/annurev-environ-032009-095500
- Olaoye, J. O.; Adegite, J. O.; Salami, H. A. Development of a Laboratory Scale Biodiesel Batch Reactor. 04 (12), 8.2017
- Ortega, M. A. C.; Alpiroz, G. M.; Eliezer, A.; González, C. G.; Román, J. C.; Pelayo, L. J. P.; Bautista, J. R. A. Materials Technological Challenges for the Biodiesel Industry Development in Mexico. 2013, 10.
- Prakoso, T.; Reksowardojo, I. K.; Soerawidjaja, T. H. Small Scale Biodiesel Production Plant by Utilizing Two Tanks System. 6.2008
- Pramod Shahare, Aniket Harode, Amol Ingale, Eteshwar Godbole, Akash Lilhare, Rupesh Deshmukh. Fabrication of Small-Scale Biodiesel plant, *International journal of innovative research technology*, Volume 5 (2018)
- Rachmanto T.; Allanson D.R.; Matthews C.; Jenkinson I. Monitoring of Biodiesel Transesterification Process Using Impedance Measurement. *Int. J. Mater. Mech. Manuf.* 2014, 2 (4), 265–271. <https://doi.org/10.7763/IJMMM.2014.V2.140>.
- Sahoo PK, Das LM, Babu MKG, Naik SN. / Biodiesel development from high acid value polanga seed oil and performance evaluation in a CI engine. *Fuel* 86: 448–454 (2007).
- Sheldon RA. E factors, green chemistry and catalysis: An odyssey. *Chem Commun* 2008 :3352–65. doi:10.1039/b803584a.
- Wall J., Comparison of Methods for the purification of biodiesel. August 2009
- Wang Y, Ou S, Liu P, Xue F, Tang S. / Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. *J Mol Catal A: Chem* 252: 107–112 (2006).
- Wang Y, Ou S, Liu P, Xue F, Tang S. / Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. *J Mol Catal A: Chem* 252: 107–112 (2006).
- Zabala, S.; Arzamendi, G.; Reyero, I.; Gandía, L. M. Monitoring of the Methanolysis Reaction for Biodiesel Production by Off-Line and on-Line Refractive Index and Speed of Sound Measurements. *Fuel* 2014, 121, 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.12.056>.
- Zhang Y, Dube´ MA, McLean DD, Kates M. / Biodiesel production from waste cooking oil. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology* 89: 1–16 (2003).

SITOGRAFIA

RAPPORTO STATISTICO GSE “Energia nel settore Trasporti 2017”. Gestore dei Servizi Energetici S.p.A. - Divisione Sviluppo Sostenibile, Direzione Sviluppo Unità Monitoraggio, Studi e Statistiche. https://www.gse.it/documenti_site/Documenti%20GSE/Rapporti%20statistici/Energia%20nei%20Trasporti%202017.pdf

European Committee for Standardization. Standard EN 14214. Automotive fuels – fatty acid methyl ester (FAME) for diesel engines – requirements and test methods

FAS –EU - https://ec.europa.eu/info/food-farming-fisheries/key-policies/common-agricultural-policy/income-support/cross-compliance/fas_en.)

<http://portale.regione.calabria.it/website/portaltemplates/view/view.cfm?7725>

<http://portale.regione.calabria.it/website/portalmidia/2018-05/RELAZIONE-ANNUALE-2017---ILSAP--.pdf>

Tabella Compatibilità chimica dei Fluidi - www.asconumatics.eu-

Materiali e Compatibilità - www.asconumatics.eu-