



INNOVHUB
STAZIONI SPERIMENTALI
PER L'INDUSTRIA

SSOG

STAZIONE SPERIMENTALE
PER LE INDUSTRIE DEGLI OLI E DEI GRASSI

Innovazione e ricerca

BIODIESEL: vent'anni dopo

20 anni di storia italiana del biodiesel

Paolo Bondioli

INNOVHUB - Stazioni Sperimentali Industria

Divisione SSO6

Milano

Pisa, 6 Novembre 2012



Oli vegetali come combustibili diesel

"Il fatto che gli oli vegetali possano essere utilizzati (nei motori, ndr) può apparire oggi privo di significato, ma questi oli forse diverranno nel corso degli anni importanti come alcuni prodotti petroliferi"

"In ogni caso gli oli vegetali rendono certo il fatto che forza motrice possa essere prodotta utilizzando il calore del sole, che è sempre disponibile per il suo impiego agricolo anche quando tutte le altre fonti di combustibili liquidi e solidi saranno esaurite"

Rudolf Diesel, presentazione a Institution
of Mechanical Engineers, U.K., 1912



Aprile 1991: l'inizio della storia

Dott. Bondioli,
d'ora in poi lei
si occuperà di
biodiesel !

Direttore, è una
impresa senza
speranza !!



Settembre 2011: produzione mondiale: 10.000.000 MT/y

Da quel giorno:

- 3 progetti Europei poliennali (GEIE Eurobiodiesel, BIOSTAB, BIOSCOPES)
- 14 anni di attività normativa nazionale (CTG-SSOG, UNI, UNICHIM)
- 10 anni di normativa internazionale (CEN TC 307, CEN TC 19)
- 45 pubblicazioni scientifiche e comunicazioni a congresso
- 2 patent applications





BIODIESEL

FAME

Fatty Acid Methyl Esters

Il biodiesel è una miscela di Esteri Metilici degli Acidi Grassi, derivati da oli e grassi, che possono essere di origine vegetale o animale.

Gli esteri metilici di acidi grassi non esistono in natura in quantità apprezzabile, ma possono essere preparati a partire dalle sostanze grasse.



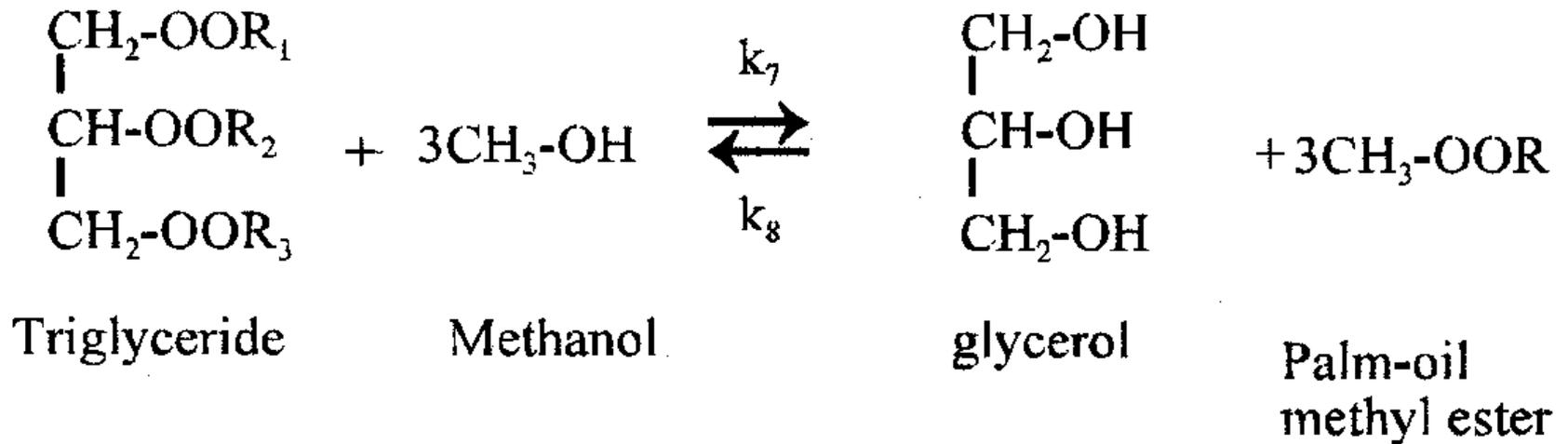
BIODIESEL Perché ?

- Combustibile rinnovabile
- Non contribuisce all'aumento della concentrazione di CO_2 nell'aria
- Fonte energetica autarchica
- (Emissioni ridotte rispetto al diesel fuel)
- Opportunità per l'agricoltura
- Presidio del territorio
- Biodegradabile
- Minore rischio di incendio (minori premi assicurativi)



LA REAZIONE DI TRANSESTERIFICAZIONE

(alcoolisi)





LA REAZIONE

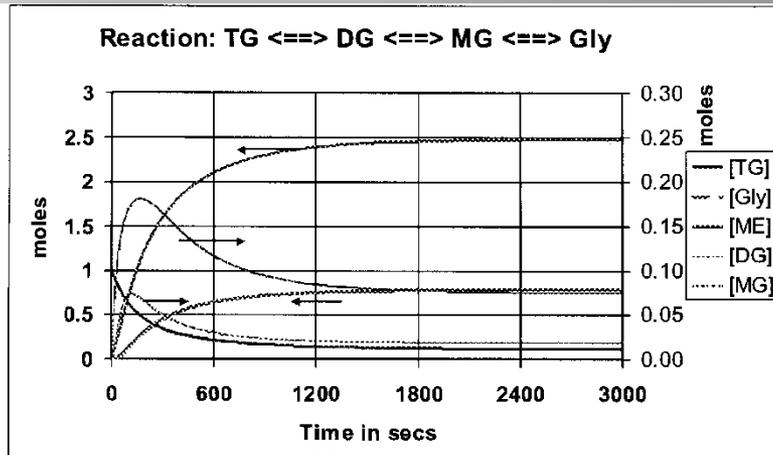


Figure 4 - Transesterification of soybean oil at 50°C with a molar ratio of 6:1 for methanol:oil

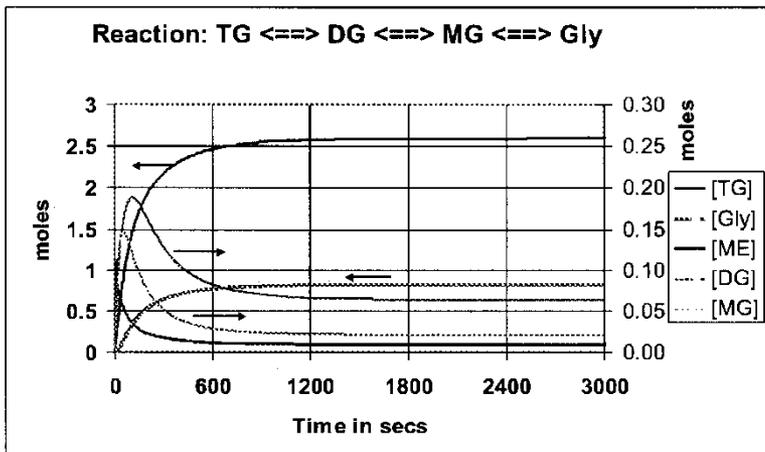
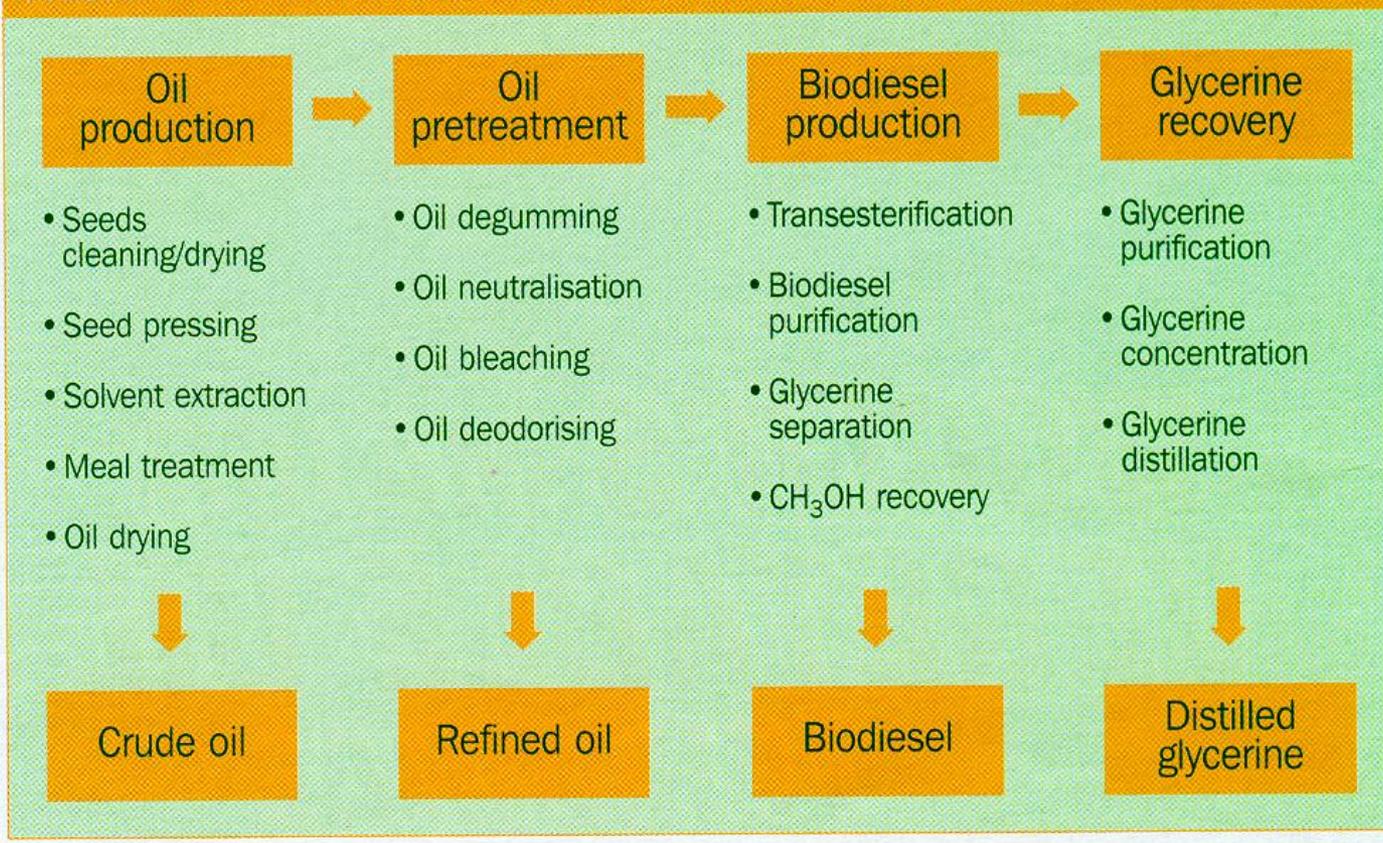


Figure 5 - Transesterification of soybean oil at 65°C with a molar ratio of 6:1 for methanol:oil



COMPLESSITA' DELLA FILIERA BIODIESEL

FIGURE 1: BALLESTRA BIODIESEL PRODUCTION TECHNOLOGY



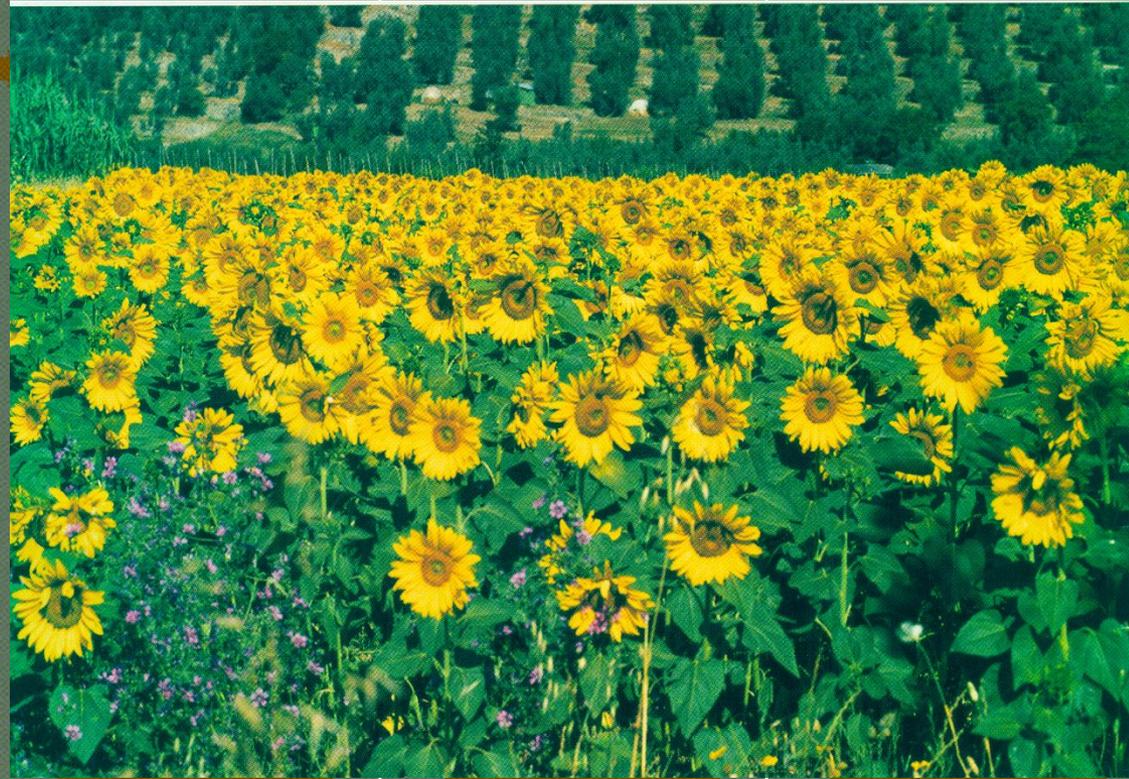


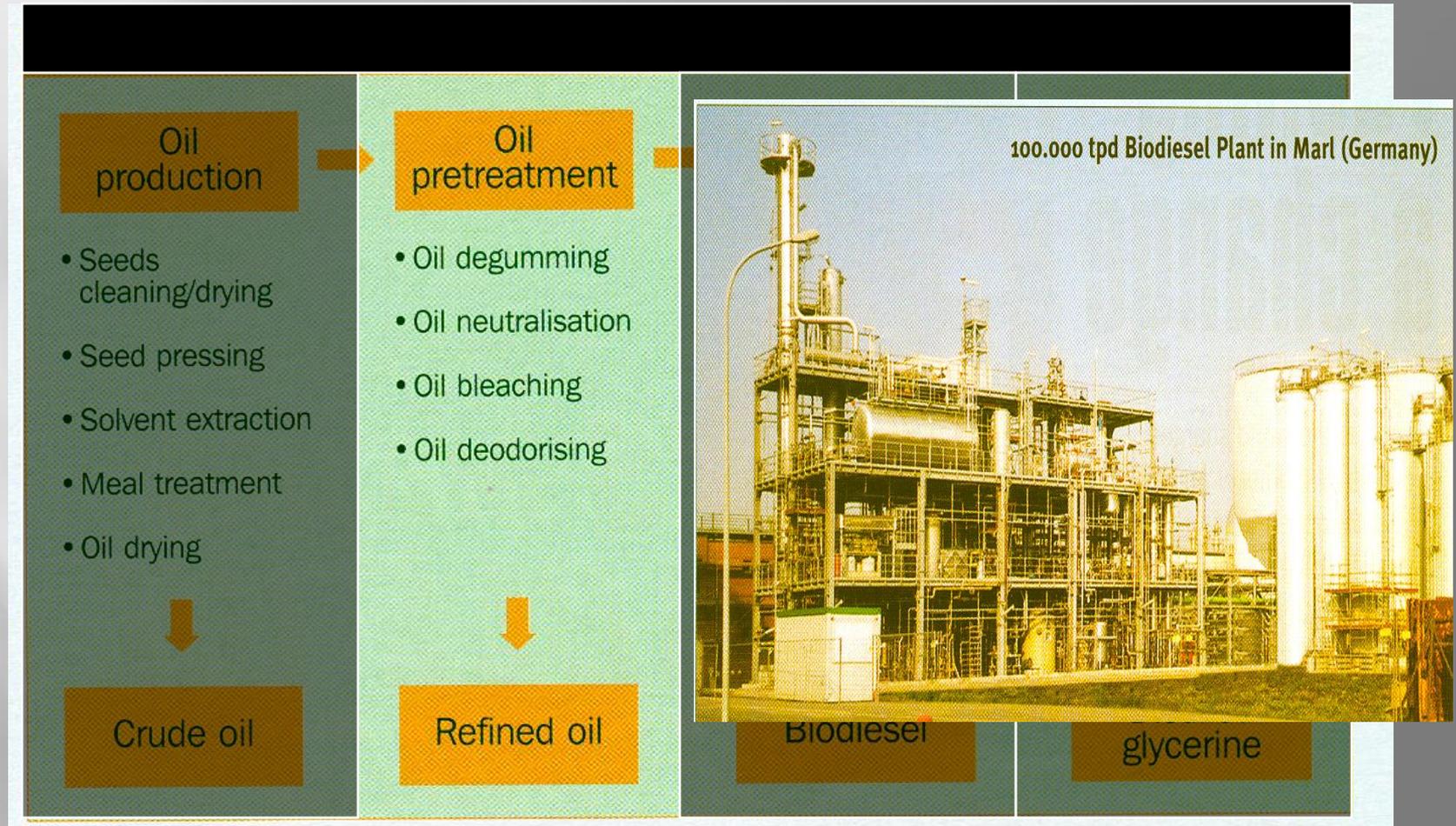
Oil production

- Seeds
cleaning/drying
- Seed pressing
- Solvent extraction
- Meal treatment
- Oil drying



Crude oil







Biodiesel production

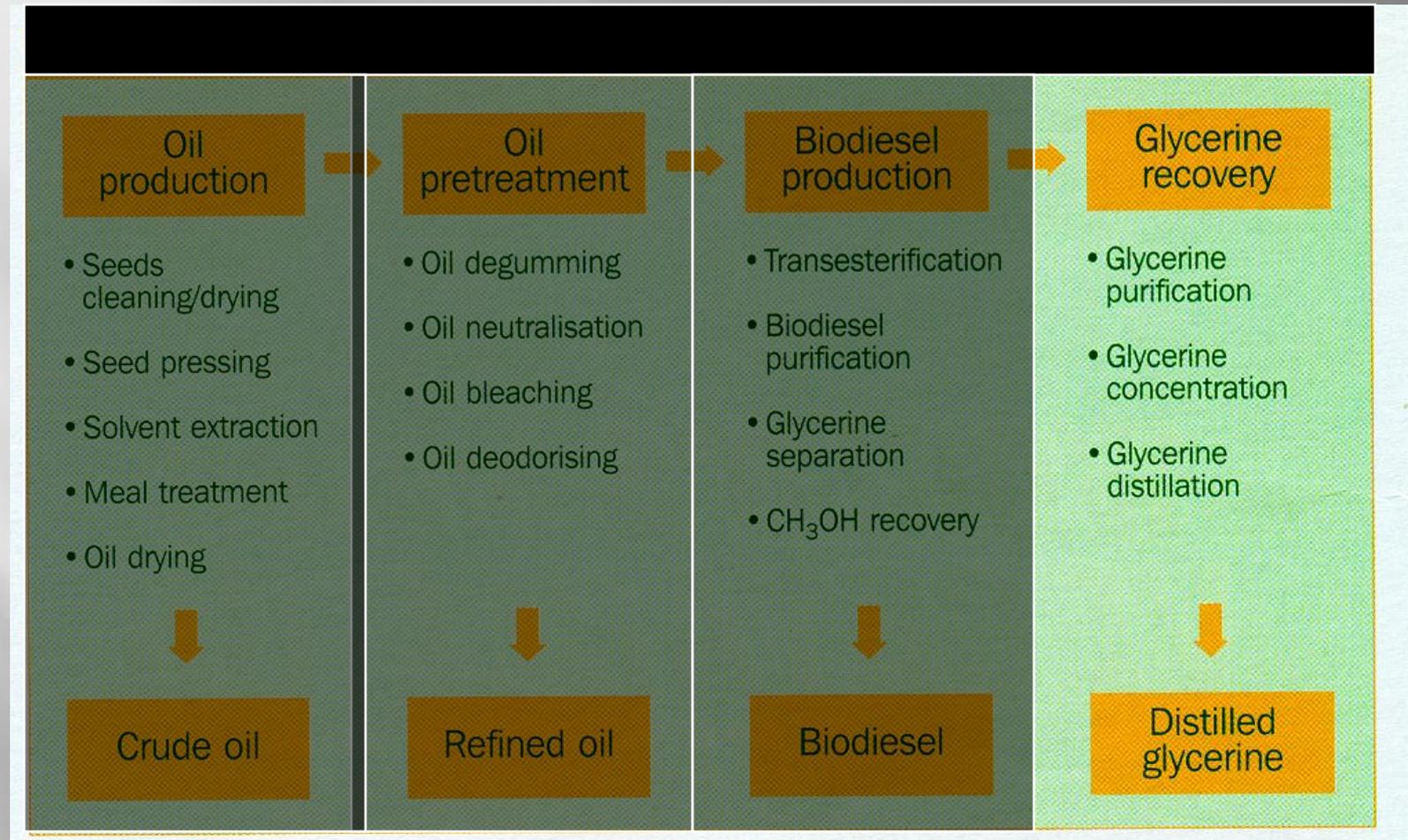
- Transesterification
- Biodiesel purification
- Glycerine separation
- CH₃OH recovery

Biodiesel

Glycerine recovery

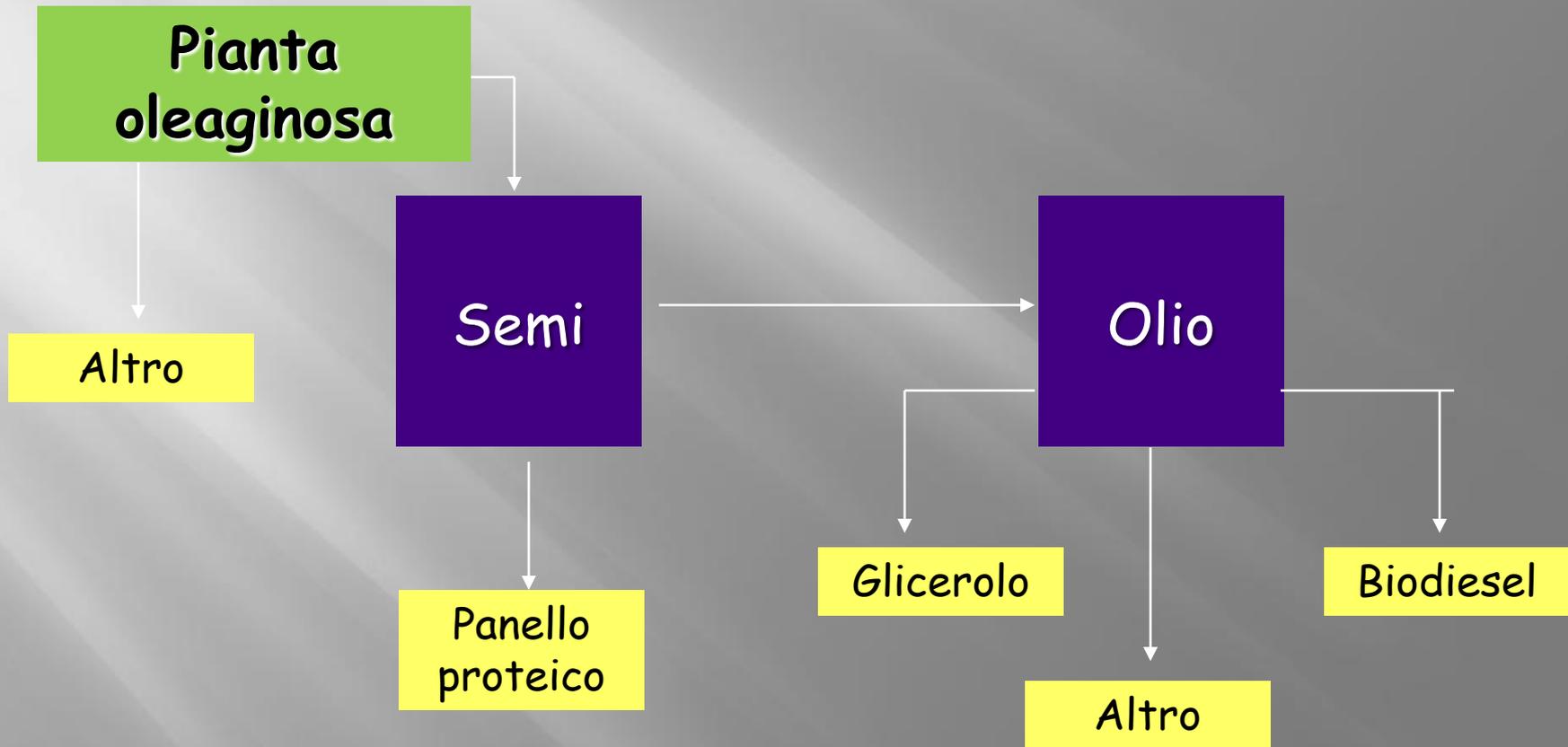
- Glycerine purification
- Glycerine concentration
- Glycerine distillation

Distilled glycerine





BIODIESEL E CO-PRODOTTI





Il biodiesel:

Esteri metilici di acidi grassi

Preparati per transesterificazione dei gliceridi naturali con alcool metilico in presenza di una catalizzatore omogeneo o eterogeneo.

Effetto della trasformazione chimica sulle proprietà fisiche

Viscosità

Curva distillazione





OLI E GASOLI

Table 5.3 Fuel-related properties and iodine values of various fats and oils^a

Oil or Fat	Iodine value	CN	HG (kJ/kg)	Kinematic viscosity 37.8°C (mm ² /s)	CP (°C)	PP (°C)	FP (°C)
Babassu	10–18	38					
Castor	82–88		39500	297	–	31.7	260
Coconut	6–12						
Corn	103–140	37.6	39500	34.9	–1.1	40.0	277
Cottonseed	90–119	41.8	39468	33.5	1.7	–15.0	234
Crambe	93	44.6	40482	53.6	10.0	–12.2	274
Linseed	168–204	34.6	39307	27.2	1.7	–15.0	241
Olive	75–94						
Palm	35–61	42					
Peanut	80–106	41.8	39782	39.6	12.8	–6.7	271
Rapeseed	94–120	37.6	39709	37.0	–3.9	–31.7	246
Safflower	126–152	41.3	39519	31.3	18.3	–6.7	260
High-oleic safflower	90–100	49.1	39516	41.2	–12.2	–20.6	293
Sesame	104–120	40.2	39349	35.5	–3.9	–9.4	260
Soybean	117–143	37.9	39623	32.6	–3.9	–12.2	254
Sunflower	110–143	37.1	39575	37.1	7.2	–15.0	274
Tallow	35–48	–	40054	51.15 ^b	–	–	201
No. 2 Diesel Fuel		47	45343	2.7	–15.0	–33.0	52

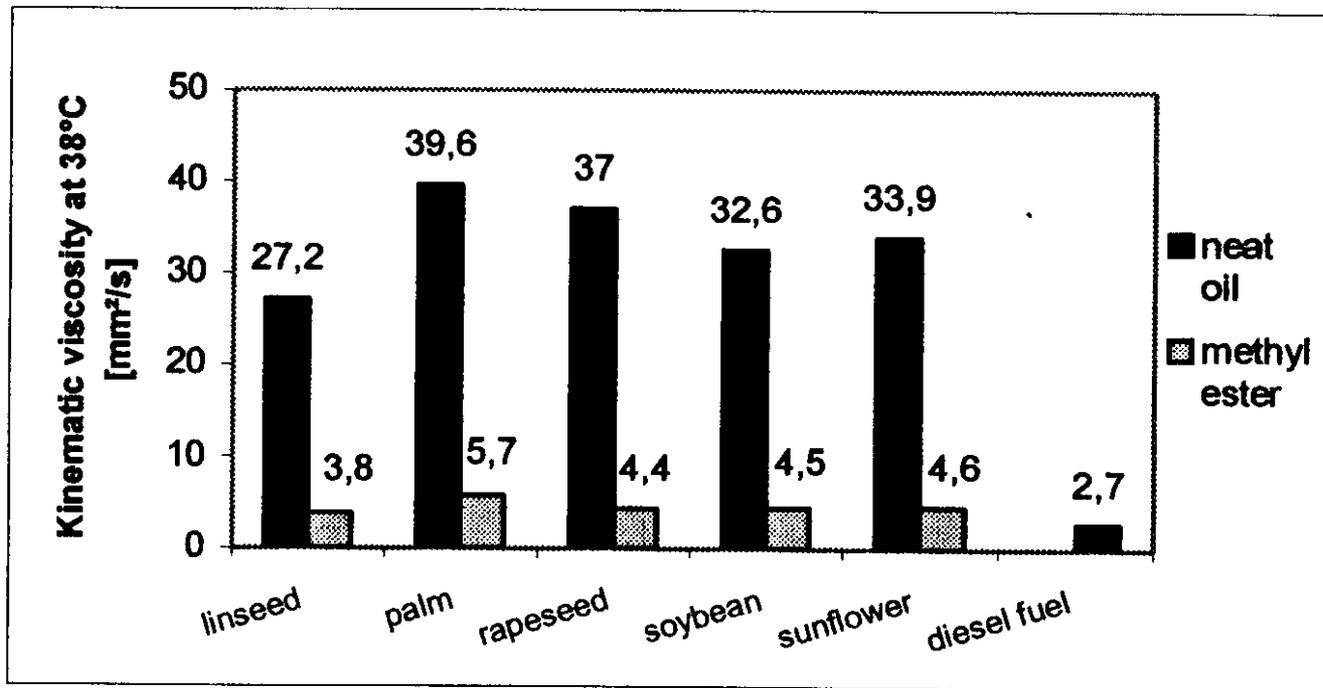
^aIodine values combined from Applewhite (1980) and Gunstone *et al.* (1994). Fuel properties from Goering *et al.* (1982b). All tallow values from Ali *et al.* (1995b) (no CN given, calcd. cetane index 40.15). CN = cetane number, CP = cloud point, FP = flash point, HG = gross heat of combustion, PP = pour point.

^bDetermined at 40°C.



OLI E BIODIESEL

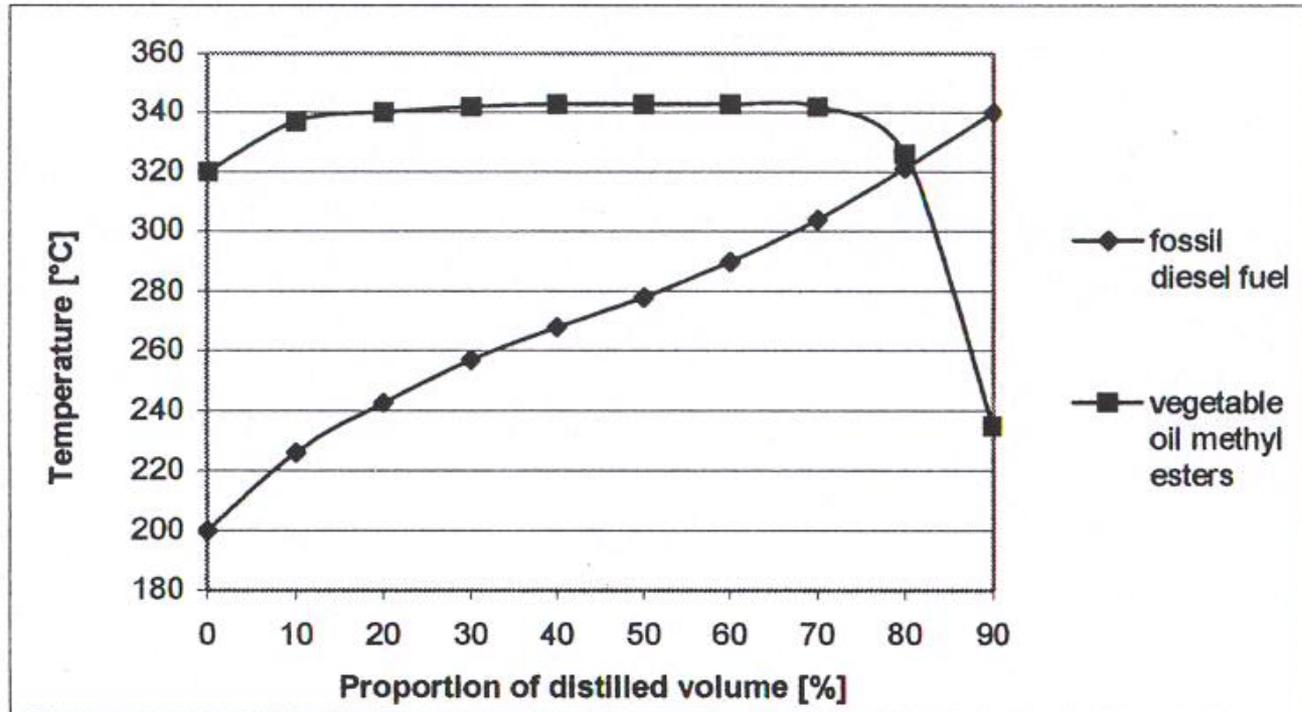
- viscosità -





BIODIESEL E GASOLIO

- curva di distillazione -





OLI E GASOLI

Table 5.3 Fuel-related properties and iodine values of various fats and oils^a

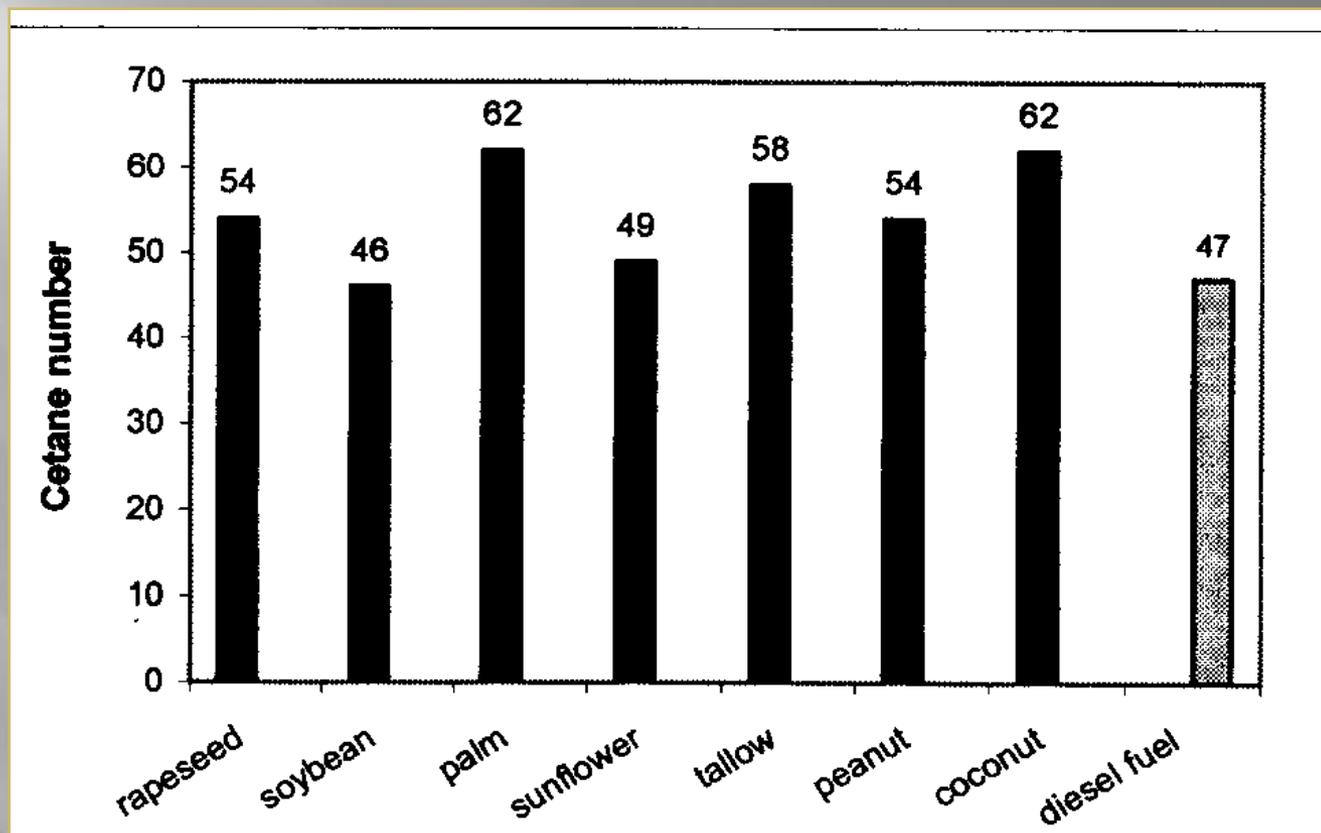
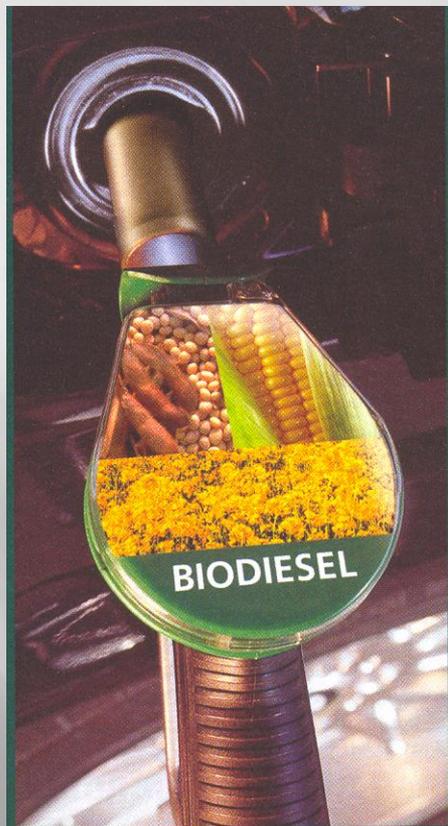
Oil or Fat	Iodine value	CN	HG (kJ/kg)	Kinematic viscosity 37.8°C (mm ² /s)	CP (°C)	PP (°C)	FP (°C)
Babassu	10–18	38					
Castor	82–88		39500	297	–	31.7	260
Coconut	6–12						
Corn	103–140	37.6	39500	34.9	–1.1	40.0	277
Cottonseed	90–119	41.8	39468	33.5	1.7	–15.0	234
Crambe	93	44.6	40482	53.6	10.0	–12.2	274
Linseed	168–204	34.6	39307	27.2	1.7	–15.0	241
Olive	75–94						
Palm	35–61	42					
Peanut	80–106	41.8	39782	39.6	12.8	–6.7	271
Rapeseed	94–120	37.6	39709	37.0	–3.9	–31.7	246
Safflower	126–152	41.3	39519	31.3	18.3	–6.7	260
High-oleic safflower	90–100	49.1	39516	41.2	–12.2	–20.6	293
Sesame	104–120	40.2	39349	35.5	–3.9	–9.4	260
Soybean	117–143	37.9	39623	32.6	–3.9	–12.2	254
Sunflower	110–143	37.1	39575	37.1	7.2	–15.0	274
Tallow	35–48	–	40054	51.15 ^b	–	–	201
No. 2 Diesel Fuel		47	45343	2.7	–15.0	–33.0	52

^aIodine values combined from Applewhite (1980) and Gunstone *et al.* (1994). Fuel properties from Goering *et al.* (1982b). All tallow values from Ali *et al.* (1995b) (no CN given, calcd. cetane index 40.15). CN = cetane number, CP = cloud point, FP = flash point, HG = gross heat of combustion, PP = pour point.

^bDetermined at 40°C.



Numero di Cetano e caratteristiche del biodiesel

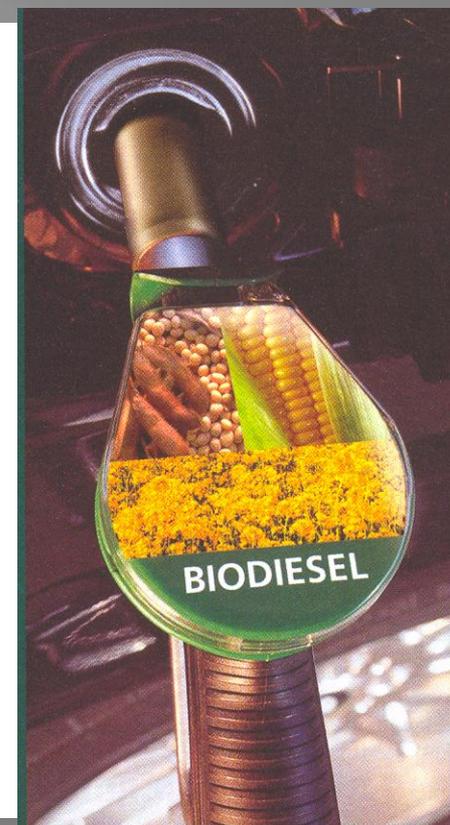




Numero di Cetano

Effetto della composizione in acidi grassi

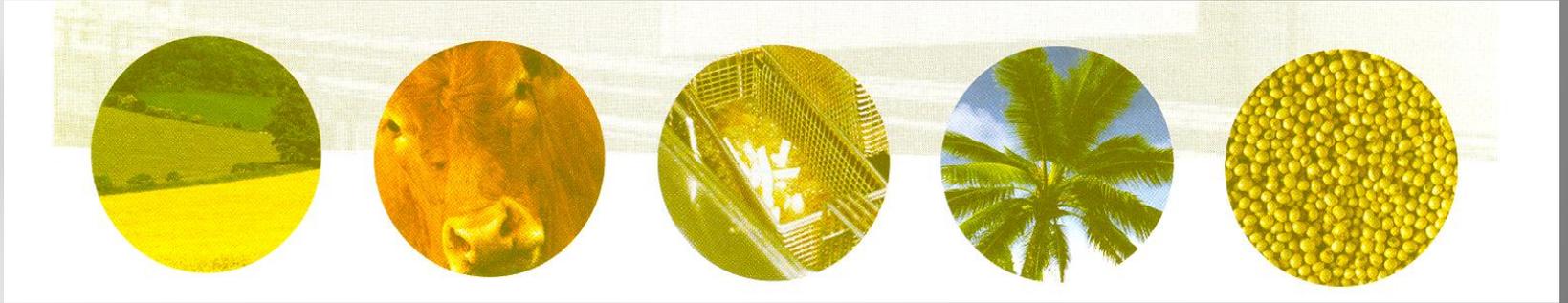
	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
Fatty acid methyl esters								
Cetane number	47,9	60,8	73,5	74,3	75,7	55,0	42,2	22,7
Fatty acid ethyl esters								
Cetane number	-	-	-	-	76.8	53.9	37.1	26.7
Fatty acid 1-propyl esters								
Cetane number	-	-	-	-	69.9	55.7	40.6	26.8
Fatty acid 2-propylesters								
Cetane number	-	-	-	82.6	96.5	86.6	-	-





Oli per produzione biodiesel

Anno 2000

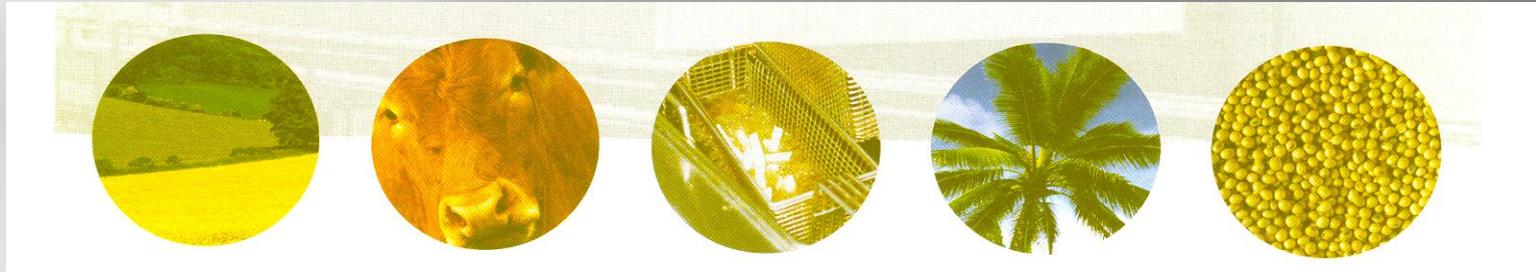


- Olio di Girasole
- Olio di Soia
- Olio di Colza
- Olio di Palma
- (Grassi Animali)
- (Oli di recupero)



Oli per produzione biodiesel

Anno 2000 - 2008



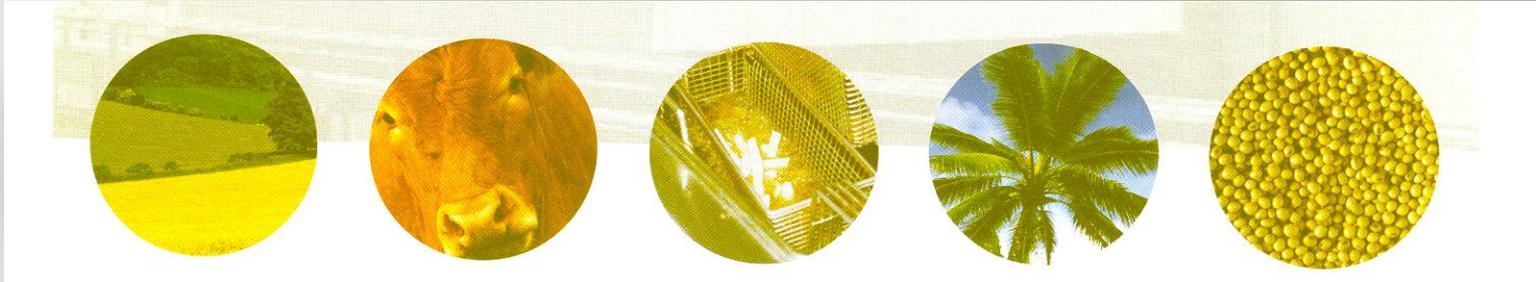
- Facilmente disponibili in quantità industriali
- Bassa acidità e ben conservati
- Sufficientemente stabili al freddo e all'ossidazione

BASSO PREZZO



Oli per produzione biodiesel

Anno 2012 requisiti aggiuntivi



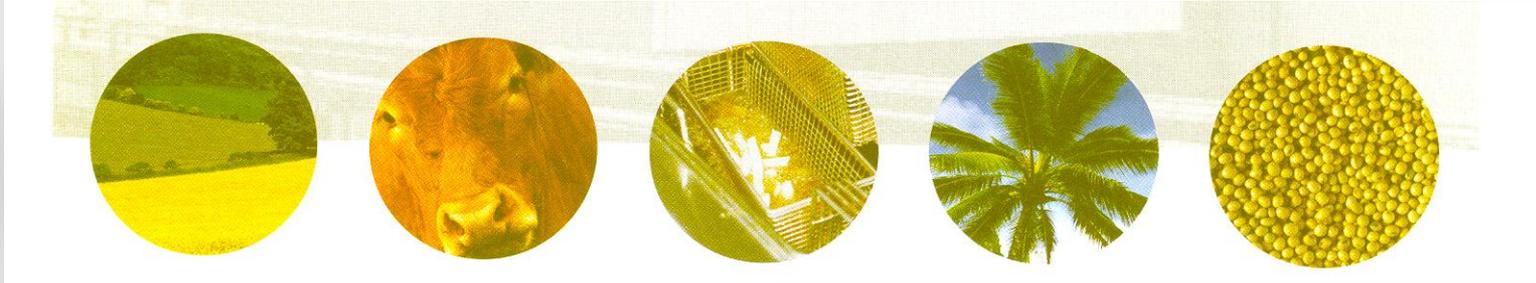
- Non competono con gli usi alimentari
- Riduzione effettiva dei GHG
- Sostenibilità
- Stabilità al freddo
- Compatibilità con gasolio

BASSO PREZZO



Oli per produzione biodiesel

Anno 2012



- PFAD - Palm oil Fatty Acids Distilled
 - Oli esausti di frittura
- Sostanze grasse animali non edibili
 - Olio di Jatropha curcas
 - Olio da Nicotiana tabacum
 - Oli da alghe
 - Oli da insetti



Alge fotosintetiche, il progetto MAMBO

Micro **A**lge **M**ateria Prima per
Bio **O**lio





Vantaggi dei lipidi a alghe

- Coltivazione su aree marginali/degradate
- Alghe fotosintetiche / fissatrici CO₂ - Collegamento con centrali a combustione
- Alghe di origine marina, non serve acqua potabile
- Produttività per ettaro 2- 5 volte maggiore oleaginose





INNOVHUB
STAZIONI SPERIMENTALI
PER L'INDUSTRIA

SSOG

STAZIONE SPERIMENTALE
PER LE INDUSTRIE DEGLI OLII E DEI GRASSI

Innovazione e ricerca



www.aocs.org

inform

AOCS*

International News on Fats, Oils,
and Related Materials

261-320

and Related Materials

Insects: New source of oil?





Insect Oils, il futuro ?

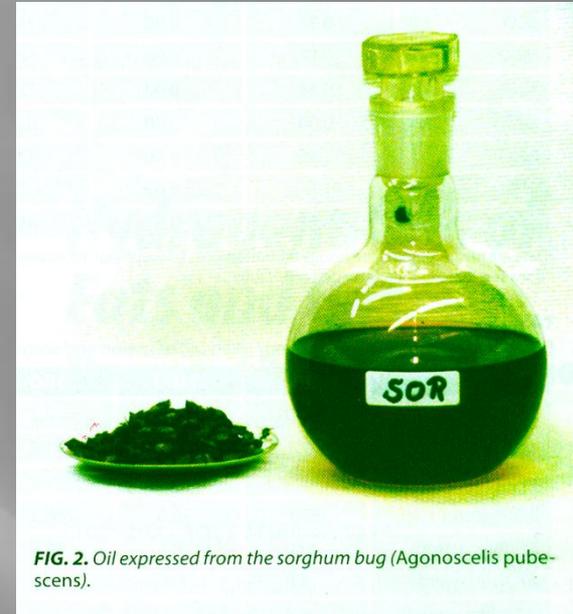


TABLE 1. Fatty acid composition (% of total) of melon and sorghum bug oils compared with oils commonly used in Sudan^a

Oil	12:0	14:0	16:0	16:1	17:0	18:0	18:1 Δ 9	18:1 Δ 11	18:2	18:3	20:0	20:1	22:0
MBO	0.02	0.33	30.95	10.7	2.43	3.47	46.63	0.46	3.90	0.09	0.23	0.17	0.00
SBO	0.00	0.21	12.22	1.04	0.14	7.27	40.97	0.73	34.53	1.14	0.77	0.23	0.23
SEO	n.d	0.02	9.76	0.17	0.10	6.17	39.83	0.97	41.43	0.34	0.68	0.17	0.19
GNO	n.d	0.03	10.95	0.10	0.10	3.55	45.83	0.64	29.85	0.10	1.61	1.20	3.43
SFO	n.d	n.d	n.d	15.2	n.d	n.d	33.1	n.d	51.52	n.d	n.d	n.d	n.d
CSO	0.02	0.92	23.63	0.61	0.20	2.61	17.46	0.92	48.82	0.16	0.31	1.34	0.22

^aData are means of triplicate results. Abbreviations: n.d, not determined; MBO, melon bug oil; SBO, sorghum bug oil; SEO, sesame oil; GNO, groundnut oil; SFO, sunflower oil; CSO, cottonseed oil. Source: Mariod *et al.* (2009).

Influenza della composizione in acidi grassi sulle caratteristiche del biodiesel

Acidi Grassi	Effetto Positivo	Effetto negativo
Saturi	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Numero di Cetano ◆ Stabilità ossidativa 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Stabilità a freddo
Poliunsaturi	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Stabilità a freddo 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Stabilità ossidativa
Corta catena	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Curva di distillazione 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Flash point
Lunga catena		<ul style="list-style-type: none"> ◆ Viscosità ◆ Stabilità a freddo



Effetto delle nuove materie prime

Ogni volta che una nuova materia prima viene utilizzata, nuovi problemi si pongono in produzione ed handling



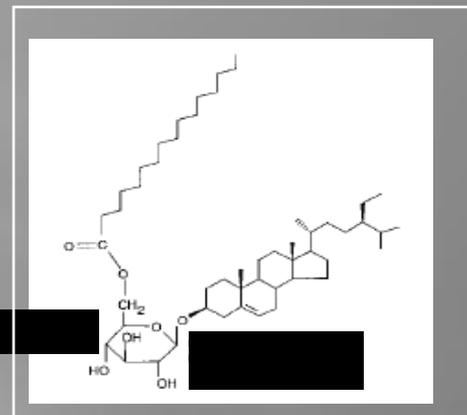
Depositi nei tank stoccaggio

Occlusione filtri

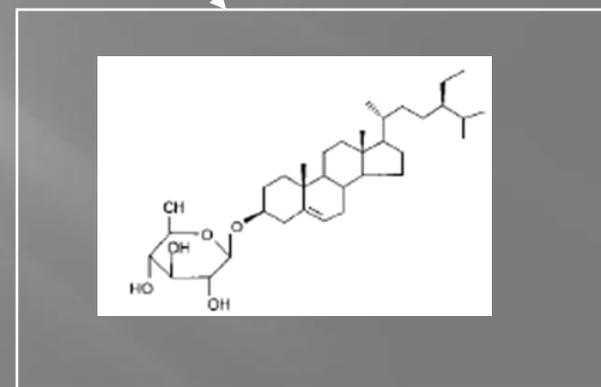




Effetto delle nuove materie prime



ASG



SG

Steryl glucosidi → Olio di palma, olio di soya

Monogliceridi saturi → Olio di palma, Grassi animali

Zolfo → Grassi animali

Questioni non tecniche ma nemmeno trascurabili

Etica: è corretto che un Paese sviluppato sottragga sostanze grasse edibili (o terreni agricoli) ad un Paese in via di sviluppo per soddisfare la sua sete di energia ?

El Biodiesel es la gasolina del diablo !





Questioni (macro)ambientali

Tutti gli studi scientifici concordano nell'affermare che il biodiesel può contribuire alla riduzione delle emissioni di gas serra, ma

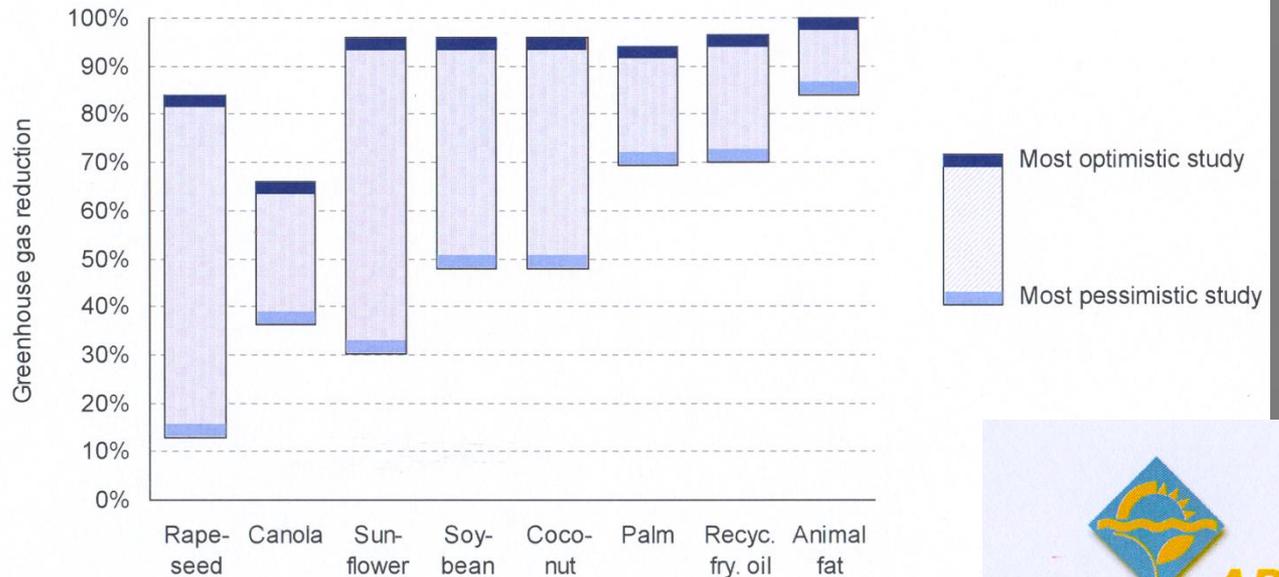
CH₄

CO₂

N₂O

Greenhouse gas savings achieved by substituting a liter of diesel with biodiesel

by raw material, including all life-cycle emissions except the one time carbon release due to land use change



Source: Institute for Energy and Environmental Research Heidelberg, analysis of all published studies worldwide



Biodiesel e qualità

EUROPEAN STANDARD

EN 14214

NORME EUROPÉENNE

EUROPÄISCHE NORM

November 2008

ICS 75.160.20

Supersedes EN 14214:2003

English Version

Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods

Table 1 — Generally applicable requirements and test methods

Property	Unit	Limits		Test method ^a (See Clause 2)
		minimum	maximum	
FAME content ^a	% (m/m)	96,5 ^b	–	EN 14103
Density at 15 °C ^c	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosity at 40 °C ^d	mm ² /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Flash point	°C	101	–	EN ISO 2719 ^e EN ISO 3679 ^f
Sulfur content	mg/kg	–	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Carbon residue (on 10 % distillation residue) ^g	% (m/m)	–	0,30	EN ISO 10370
Cetane number ^h	–	51,0	–	EN ISO 5165
Sulfated ash content	% (m/m)	–	0,02	ISO 3987
Water content	mg/kg	–	500	EN ISO 12937
Total contamination	mg/kg	–	24	EN 12662
Copper strip corrosion (3 h at 50 °C)	rating	class 1		EN ISO 2160
Oxidation stability, 110 °C	hours	6,0	–	prEN 15751 ⁱ EN 14112
Acid value	mg KOH/g	–	0,50	EN 14104
Iodine value	g iodine/100 g	–	120	EN 14111
Linolenic acid methyl ester	% (m/m)	–	12,0	EN 14103
Polyunsaturated (≥ 4 double bonds) methyl esters	% (m/m)	–	1	^k
Methanol content	% (m/m)	–	0,20	EN 14110
Monoglyceride content	% (m/m)	–	0,80	EN 14105
Diglyceride content	% (m/m)	–	0,20	EN 14105
Triglyceride content ^a	% (m/m)	–	0,20	EN 14105
Free glycerol	% (m/m)	–	0,02	EN 14105 ^l EN 14106
Total glycerol	% (m/m)	–	0,25	EN 14105
Group I metals (Na+K)	mg/kg	–	5,0	EN 14108 ^l EN 14109 EN 14538
Group II metals (Ca+Mg)	mg/kg	–	5,0	EN 14538
Phosphorus content	mg/kg	–	4,0	EN 14107

^a See 5.6.1.
^b The addition of non-FAME components other than additives is not allowed, see 5.2. When C17-methyl esters naturally appear in FAME this can result in a lower measured fatty acid methyl ester content. In this situation reference should be made for verification to a modified determination procedure [4], until a modified method is established within CEN.
^c Density may be measured by EN ISO 3675 over a range of temperatures from 20 °C to 60 °C. Temperature correction shall be made according to the formula given in Annex C. See also 5.6.2.
^d If CFPP is -20 °C or lower, the viscosity shall be measured at -20 °C. The measured value shall not exceed 48 mm²/s. In this case, EN ISO 3104 is applicable without the precision data owing to non-Newtonian behaviour in a two-phase system.
^e Procedure A to be applied. Only a flash point test apparatus equipped with a suitable detection device (thermal or ionization detection) shall be used. See also 5.6.2.
^f A 2 ml sample and apparatus equipped with a thermal detection device shall be used.
^g ASTM D 1160 shall be used to obtain the 10 % distillation residue. See also 5.3.4.
^h See 5.6.3.
ⁱ See 5.6.2.
^k A suitable test method is under development by CEN [3].
^l See 5.6.2. See Annex A for precision data for sum of Na + K.

COMBUSTIBILI UGUALI E DIVERSI

- GASOLIO
- B7 (gasolio 7 % biodiesel)
- B10 (gasolio 10 % biodiesel)
- B30 (gasolio 30 % biodiesel)
- BIODIESEL
- OLIO VEGETALE



EN 590 - Diesel Fuel / Diesel Fuel max 7 % biodiesel

CUNA NC 637-02 - Diesel Fuel 20-30 % biodiesel

EN 14214 - BIODIESEL PURO

UNI/TS 11163- OLI VEGETALI PER PRODUZIONE DI ENERGIA

QUESTI COMBUSTIBILI NON SONO INTERCAMBIABILI !!



Diamo un po' di numeri

Consumo annuale prodotti petroliferi:

4.000.000.000 ton

Produzione annuale di sostanze grasse:

130.000.000 ton

Sostanze grasse usate per biodiesel:

10.000.000 ton

Sostituzione del 5 % combustibili fossili

200.000.000 ton



Martin Mittelbach

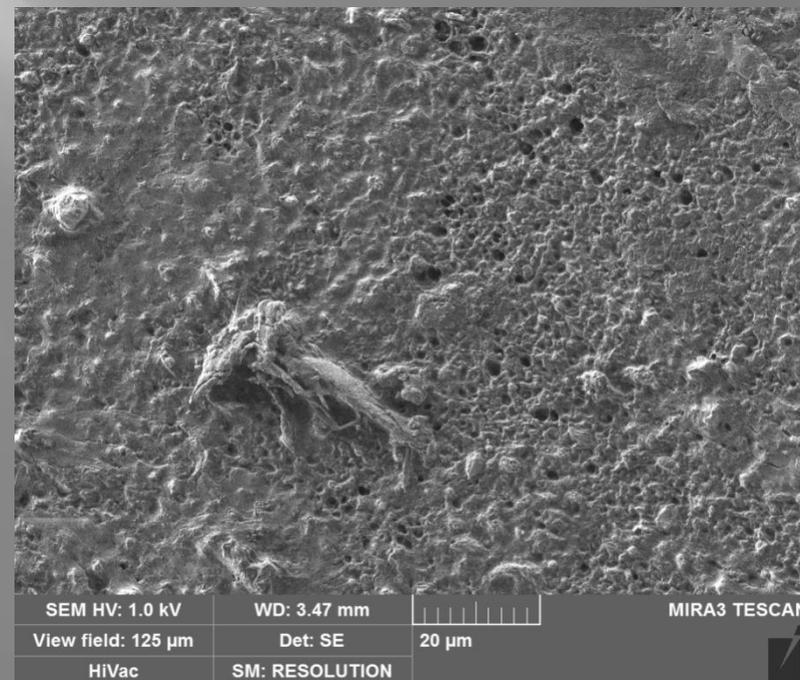
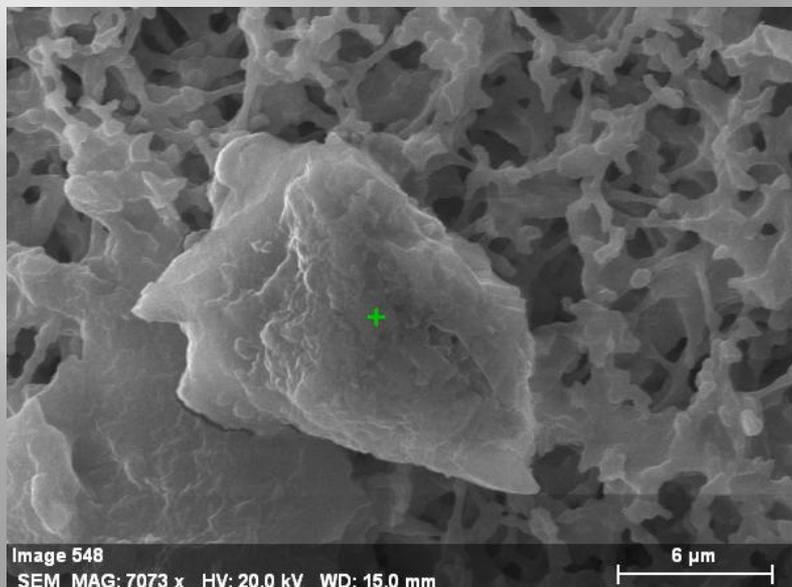


NUOVI PROGETTI DI RICERCA

“SOSTANZE INSOLUBILI IN BIODIESEL”

Divisione SSOG + Divisione SSS

SEM (microscopio elettronico a scansione)



Progetto BIAGIO

miscele di **B**iodiesel non convenzion**A**li in **G**asolio: **I**mpatto sulle emissioni
 da **f**onti fisse e mobili – **PROGETTO BIAGIO**

Obiettivi:

- **l'integrazione** delle competenze delle Div. **SSOG** e **SSC** di INNOVHUB-SSI
- la **valutazione dell'impatto ambientale** dei trasporti e della combustione in impianti di riscaldamento
- **l'incremento del know-how** su tematiche di interesse sia per i produttori di biodiesel (contribuenti SSOG) che per gli utilizzatori finali (contribuenti SSC)

Task/mesi	Lug 2012	Ago 2012	Set 2012	Ott 2012	Nov 2012	Dic 2012	Gen 2013	Feb 2013	Mar 2013	Apr 2013	Mag 2013	Giu 2013	Lug 2013	Ago 2013	Se 2013
1. Organizzazione team, analisi/gestione strumentazione e start-up progetto: ricerca bibliografica (WP1-WP2-WP3)															
2. Reperimento biodiesel/gasolio per la miscelazione WP1															
3. Caratterizzazione dei biodiesel WP1															
4. Realizzazione e caratterizzazione chimico/fisica delle miscele WP1															
6. Reperimento autovetture WP2															
7. Sperimentazione - WP2 emissioni autoveicoli															
8. Sperimentazione - WP3 emissioni fonti fisse residenziali															
9. Report avanzamento															
10. Elaborazione dati e stesura relazione finale WP2															
11. Elaborazione dati e stesura relazione finale WP3															
12. Rendi contazione e divulgazione (partecipazione conferenze e simposi, pubblicazioni scientifiche, web e new media)															

Progetto BIAGIO

WP1 (Resp. Paolo Bondioli)

- Reperire biodiesel prodotti da olio di colza, da oli fritti e da PFAD
- Determinare le caratteristiche fisico-chimiche dei tre prodotti in modo da stabilire se sottoporli ad additivazione
- Preparare e caratterizzare in laboratorio le miscele a diversa concentrazione dei tre biocombustibili con gasolio

WP2 (Resp. Simone Casadei - casadei@ssc.it)

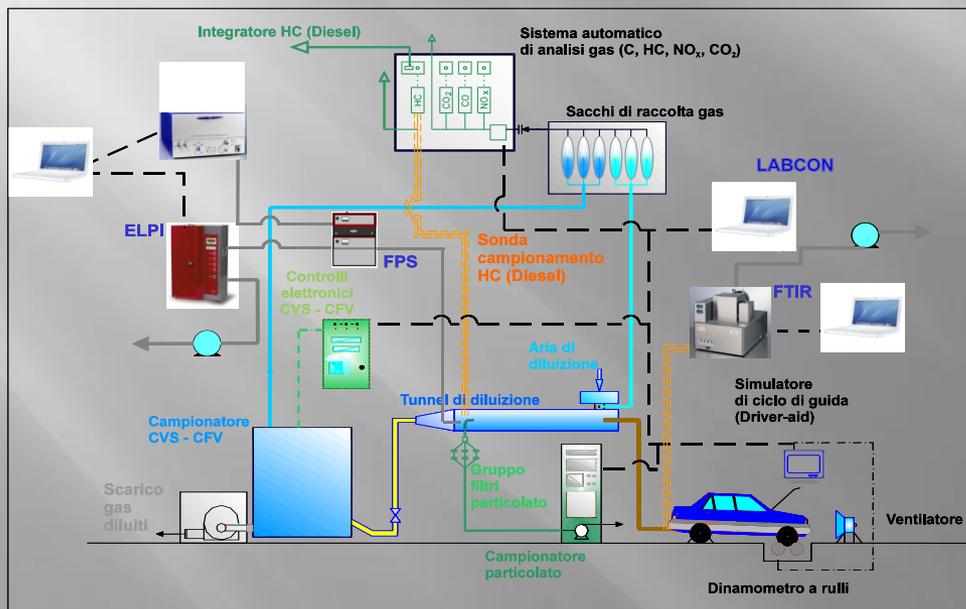
- Effettuare uno studio bibliografico volto a indirizzare la sperimentazione
- Determinare le emissioni degli inquinanti regolamentati e non allo scarico alimentando due autovetture (Euro 5 con DPF) con la miscela di rif. B7 e con le miscele B10 e B30 preparate con i biodiesel non convenzionali

WP3 (Resp. Francesca Hugony - hugony@ssc.it)

- Determinare le emissioni di inquinanti regolamentati e non e i rendimenti energetici con l'alimentazione a gasolio da riscaldamento convenzionale (B0-R) e con miscele B30 e B100 preparate con i biodiesel non convenzionali

Scopi delle attività di ricerca istituzionale:

- Fornire elementi di valutazione (in sede normativa e legislativa) del comportamento di autoveicoli **alimentati con biocombustibili** in vista di un loro **impiego crescente** nei trasporti come richiesto dalla Commissione Europea
- Approfondire le conoscenze dell'impatto del traffico autoveicolare sulla qualità dell'aria in ambiente urbano (emissione di specie inquinanti non convenzionali e di gas a effetto serra)



Attività sperimentale conto-terzi:

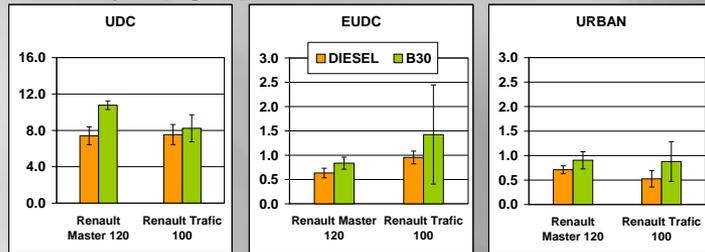
- Tests sull'efficacia di **biocombustibili** e combustibili alternativi, di dispositivi anti-inquinamento e additivi al combustibile nell'abbattimento dei consumi e delle emissioni regolamentate e non
- Omologazioni di veicoli importati, dispositivi anti-inquinamento, sistemi retrofit di alimentazione

I research topics del LEA: effetti del combustibile sulle emissioni

Effects of 30% v/v biodiesel/diesel fuel blend on regulated and unregulated pollutant emissions from diesel engines

A. Macor, F. Avella, D. Faedo. *Applied Energy* 88 (2011) 4989–5001

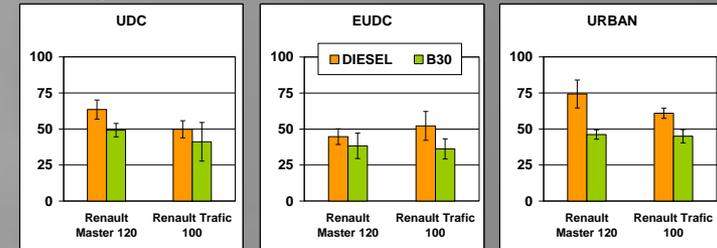
formaldehyde [mg/km]



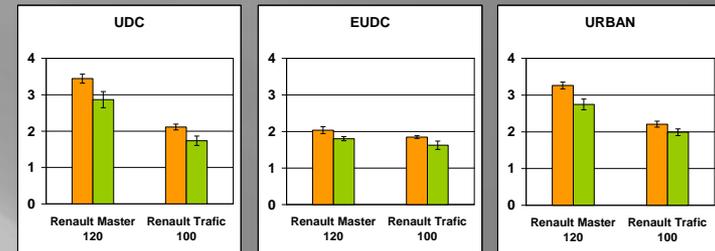
Effects of Ethanol/Gasoline Blends on Passenger Cars Performance and Unregulated Exhaust Emissions

S. Casadei, D. Faedo, F. Avella.
Proceedings of the 20th European Biomass Conference and Exhibition (2012)

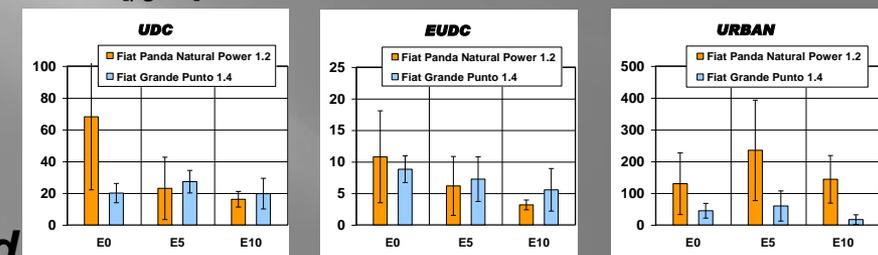
PM [mg/km]



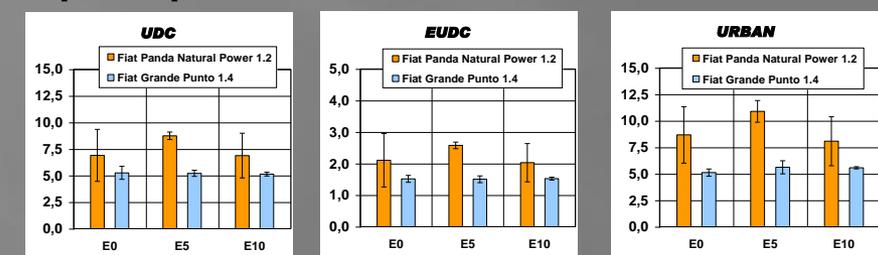
PM₁₀ [N*10¹⁴/km]



PM soot [μg/km]



PN [N*10¹²/km]



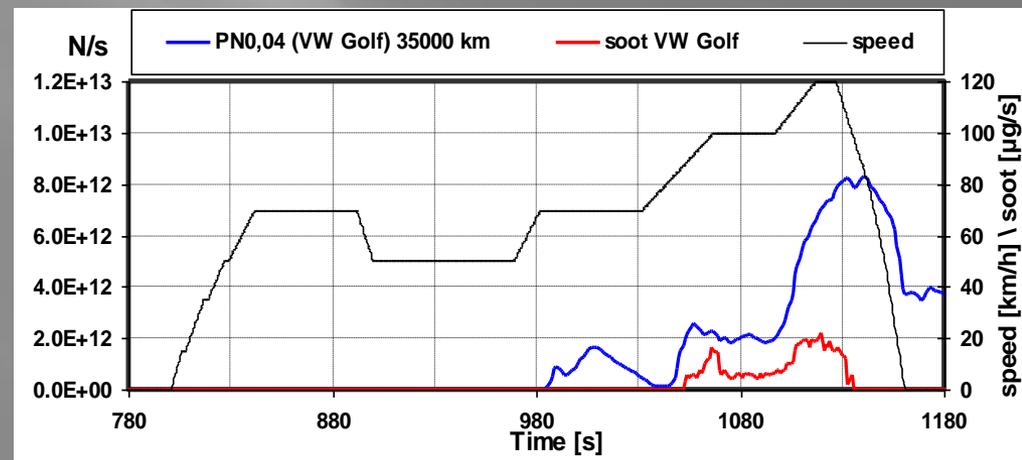
La ricerca sui biofuels del LEA *work in progress*

Progetto B10: Valutazione del comportamento a medio-lungo termine di due autovetture EURO 4 con DPF alimentate con una miscela al 10% vol. di biodiesel in gasolio

Controlli periodici in laboratorio ogni 5000 km per verificare: ogni 5000 km per verificare

- **La degradazione del lubrificante**
- **L'alterazione del combustibile residuo nel serbatoio**
- **Le emissioni inquinanti**
- **Il comportamento in generale del motore**

Rilevazione delle frequenze di rigenerazione del DPF e delle emissioni associate





UNA CORRETTA INFORMAZIONE

Biodiesel is prepared using RAPESEED oil as a starting material

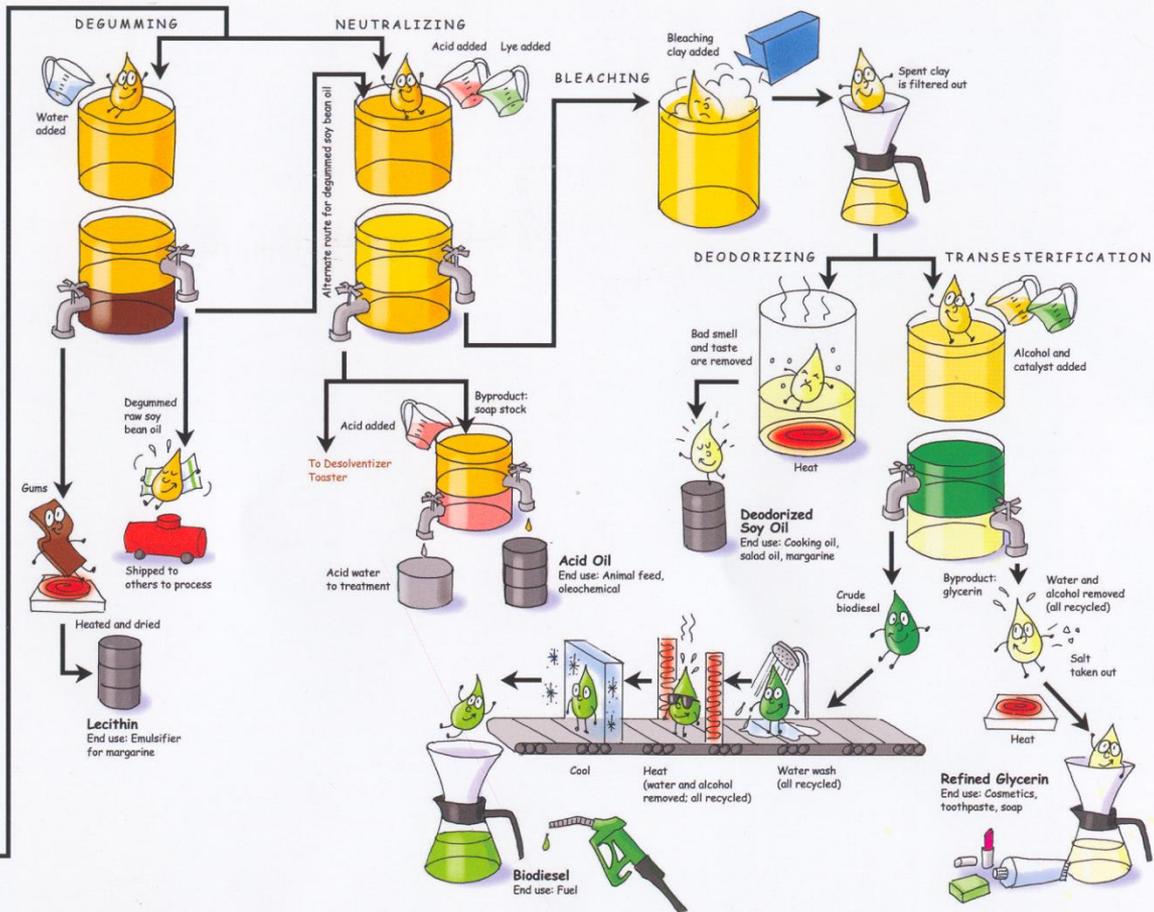
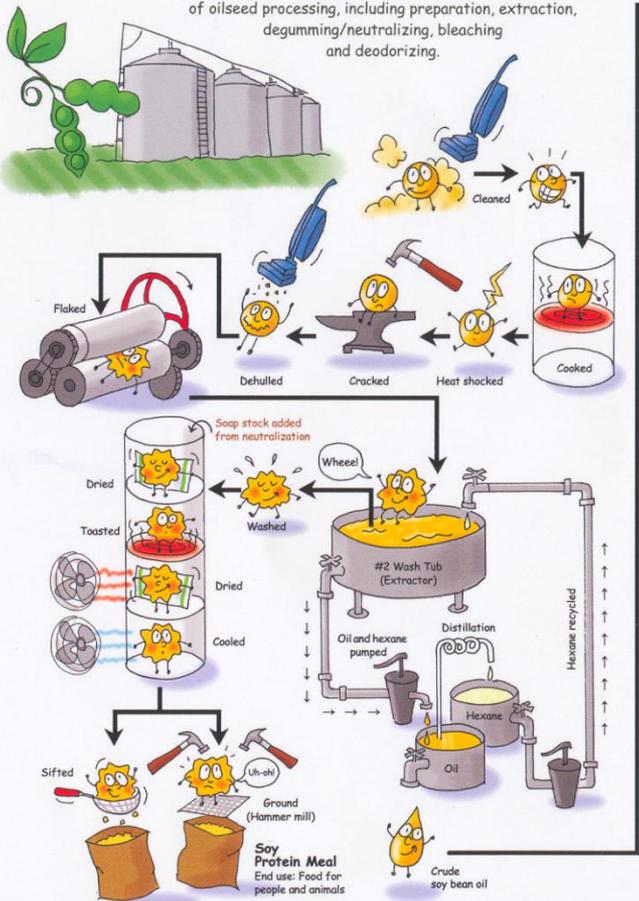
Il Biodiesel è preparato utilizzando olio di COLZA come materia prima

Il Biodiesel è preparato utilizzando olio di semi di RAPA come materia prima

Il Biodiesel è preparato utilizzando olio di COZZA come materia prima



Today, Crown applies its engineering expertise to all aspects of oilseed processing, including preparation, extraction, degumming/neutralizing, bleaching and deodorizing.



*Sam Soybean was created by Quincy Soybean Company in 1962.





INNOVHUB
STAZIONI SPERIMENTALI
PER L'INDUSTRIA

SSOG

STAZIONE SPERIMENTALE
PER LE INDUSTRIE DEGLI OLII E DEI GRASSI

Innovazione e ricerca



**Grazie
per
l'attenzione**



**Paolo Bondioli
Servizio Tecnologie**

tel. 39 02 7064 9765
fax +39 02 2363 953
e-mail: bondioli@ssog.it

