

# Gli oli vegetali come combustibili diesel

di Enzo Fedeli, Alberto Girelli

Questa rassegna ripercorre il cammino della produzione del "biodiesel", nelle sue numerose tappe, brevemente considerate. Dalle operazioni agronomiche ai processi bioingegneristici, fino all'utilizzo del combustibile nei motori ad accensione spontanea per autoveicoli, con le sue implicazioni tecniche, economiche e "ambientali".

**L**e piante oleaginose sono un'importante fonte alimentare per l'uomo sia come fornitori di nutrienti lipidici (oli alimentari) sia per l'allevamento di animali da carne (mangimi proteici). Negli anni settanta una delle ricorrenti crisi petrolifere portò alla ribalta una serie di ricerche su eventuali fonti alternative e tra esse l'idea di utilizzare gli oli vegetali come combustibili diesel. La prospettiva di un cospicuo sbocco alternativo alla produzione alimentare interessò allora fortemente gli Stati nordamericani (Minnesota, N. e S. Dakota, Ohio, Iowa ecc.) dove la produzione di oleaginose è più intensa grazie ai costi minori consentiti da climi favorevoli, disponibilità di terreni coltivabili, tecnologie agronomiche avanzate.

Si svilupparono quindi su questo filone, negli Usa ed altrove, importanti congressi scientifico-tecnici con la partecipazione di istituti universitari, stazioni del Dipartimento dell'Agricoltura Usa, imprese costruttrici di mezzi di trasporto o di lavoro (trattori agricoli ed altre macchine), dove si dibatterono i temi e si riferirono i risultati di ricerche e sperimentazioni in corso [1, 2]. Potenzialmente ogni sostanza grassa, anche di origine animale, opportunamente elaborata è atta ad essere utilizzata come combustibile diesel; vanno ovviamente considerate somiglianze e differenze tra idrocarburi di origine minerale, acidi grassi saturi dove la differenza di struttura è legata alla sola presenza del carbossile, quelli monoinsaturi e poliinsaturi con una, due, tre insaturazioni e presenza del carbossile ed infine i gliceridi, unità di base degli oli, esteri del glicerolo.

Le comunicazioni presentate a quei convegni riguardavano più materie prime, ma l'interesse era soprattutto focalizzato sulle specie vegetali che hanno migliori prospettive economiche e di rinnovabilità, tenendo conto che i prodotti dell'estrazione dei semi sono due: l'olio utilizzato per fini alimentari umani e per prodotti industriali ed il pannello, essenzialmente costituito da proteine valorizzabili come mangimi per l'allevamento animale.

I dati sperimentali riferiti erano concordanti nel confermare,

fatto da tempo noto, come negative le esperienze di utilizzazione degli oli tal quali come combustibili diesel, per un insieme di ragioni che portano ad incrostazioni nella camera di scoppio, al bloccaggio degli iniettori, alla diluizione del lubrificante. In modo praticamente unanime quindi le ricerche s'indirizzarono verso la preparazione, a partire dagli oli vegetali, di esteri degli acidi grassi con alcoli monoidrici (metanolo ed etanolo) e la loro utilizzazione nelle condizioni di maggiore semplicità possibili, cioè senza apportare modifiche ai motori.

## La produzione delle oleaginose e degli oli

La produzione di semi per produrre oli e farine proteiche riguarda vastissime estensioni agricole in tutti i continenti, milioni di tonnellate di prodotti, come risulta dalla Tabella 1 riferita solo alle principali oleaginose di potenziale interesse per la presente utilizzazione [3].

La Tabella 1 sottolinea una situazione di variabilità nelle estensioni dedicate all'una o all'altra oleaginosa, produzioni complessive in generale crescenti, condizioni di resa per ettaro notevolmente diversificate che riflettono, tranne quest'ultima, tendenze e necessità derivanti dalla domanda alimentare. Ovviamente l'interesse nell'utilizzazione degli oli vegetali come combustibili diesel è strettamente legato non solo ai fattori di resa in seme per ettaro, ma alla resa per ettaro in olio ed in farine proteiche, queste ultime utilizzate per mangimi di animali da carne in quanto legati da fattori economici convergenti.

Per esempio [3], il seme di arachide dà un elevato rendimento sia in olio (coefficiente 1 rispetto al seme di maggior rendimento in olio = arachide) che in farine (coefficiente 0,58 rispetto al seme di maggior rendimento = soia); la soia produce più farine (coefficiente 1) e dà un quantitativo medio di olio (coefficiente 0,50), colza e girasole hanno rendimenti abbastanza rilevanti in olio (coefficiente rispettivamente 0,61 e 0,60) e medi in farine (coefficiente rispettivamente 0,40 e 0,33); infine i coefficienti per il seme di cotone sono 0,22 e 0,26 (olio, farina).

Anche i costi di produzione dei semi [3] sono diversi per le di-

E. Fedeli, Via Biancamano, 12 - 20052 Monza (MI) - enzofede@tin.it.

A. Girelli, Via F. D'Ovidio, 3 - 20131 Milano - a.girelli@mclink.it.

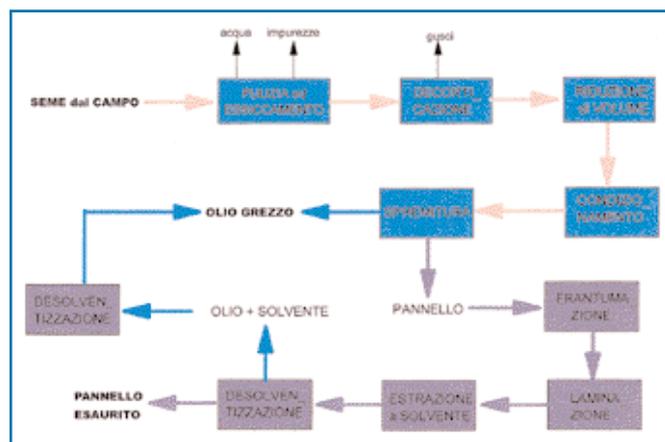
Tabella 1- Produzione di alcune importanti oleaginose

| Anni     | m 86-91   | 92-93  | 93-94  | m 86-91  | 92-93  | 93-94  | 93-94 |
|----------|-----------|--------|--------|----------|--------|--------|-------|
| Seme     | Superfici |        |        | Quantità |        |        | t/ha  |
| Arachide | 19,45     | 19,34  | 19,57  | 22,16    | 23,08  | 22,36  | 1,14  |
| Colza    | 18,23     | 19,70  | 20,11  | 24,24    | 25,93  | 26,58  | 1,32  |
| Cotone   | 32,73     | 32,39  | 31,69  | 32,87    | 31,55  | 31,88  | 1,01  |
| Girasole | 31,04     | 17,54  | 18,58  | 21,51    | 21,43  | 23,40  | 1,26  |
| Soia     | 55,49     | 56,78  | 59,19  | 103,67   | 116,76 | 113,00 | 1,91  |
| Totali   | 156,94    | 145,75 | 149,14 | 204,45   | 218,75 | 217,22 |       |

Superfici in milioni di ettari; Quantità in milioni di tonnellate; m=media

verse materie prime, come si può constatare dai valori di R, rapporto tra il costo di produzione del seme indicato rispetto al costo di produzione del seme di colza e sono molto più elevati per il seme di arachide, seguito dai semi di cotone, soia, girasole ed infine colza.

In linea generale, sebbene i diversi semi comportino varianti specifiche, la separazione olio/seme è realizzata attraverso lo Schema 1: il seme proveniente dal campo è essiccato fino ad un'umidità compresa tra 8 e 12% che assicura la conservazio-



Schema 1

ne senza i problemi derivanti dalle azioni degli enzimi, e infine ripulito.

Dai silos il seme è successivamente prelevato e pesato procedendo quindi, se necessario e possibile, alla separazione dell'epicarpo in quanto questo, privo di olio e di proteine, abbasserebbe le rese di estrazione dell'olio e la concentrazione proteica del pannello.

Con i semi piccoli come quello di colza la decorticatura è impossibile, mentre l'epicarpo del girasole, ricco in cere che sarebbero estratte dall'olio, viene in genere allontanato.

Tabella 2 - Rapporti % tra gusci e mandorle

| Materia Prima | Gusci | Mandorle | G/t   |
|---------------|-------|----------|-------|
| Arachide      | 25    | 75       | 500   |
| Cotone        | 32    | 68       | 1.280 |
| Girasole      | 30    | 70       | 600   |
| Soia          | 9     | 91       | 500   |

G/t=kg di gusci prodotti/ton di seme trattato

La decorticatura è un'operazione relativamente complessa data l'opportunità di separare completamente l'epicarpo dall'endocarpo per ridurre al minimo le perdite in olio ed in proteine. La Tabella 2 indica le quantità di gusci ottenuti nei trattamenti di decorticatura.

Il loro potere calorifico è di circa 3.500 kcal/kg e potrebbero essere utilizzati per la generazione di calore. Parimenti complessa è la riduzione di volume dalle dimensioni del seme originale a pezzature dell'ordine del millimetro di diametro che favoriscono sia il successivo

condizionamento, operazione fondamentale per le rese di estrazione, sia la spremitura, realizzabile con presse idrauliche o continue; ovviamente grandi produzioni richiedono queste ultime.

Con la spremitura si separa l'olio dalla matrice proteica, lasciando tuttavia in questa una frazione abbastanza rilevante di olio; la Tabella 3 mostra il confronto dei rendimenti di estrazione, a parità di seme, tra pressa idraulica, pressa continua ed estrazione con solvente, a dimostrazione del fatto che quest'ultima è indispensabile al completo recupero dell'olio.

Tuttavia l'operazione di spremitura potrebbe anche prescindere dall'utilizzo del solvente, lasciando nella farina un contenuto lipidico maggiore, se si avessero vantaggi economici nel maggior ricavo conseguibile dalla vendita delle farine; in genere questo vantaggio non esiste.

Tabella 3 - Rese in olio con diversi mezzi di estrazione

| Mezzo            | kg/t | %      |
|------------------|------|--------|
| Pressa idraulica | 308  | 83,24  |
| Pressa continua  | 327  | 88,38  |
| Estr. solvente   | 370  | 100,00 |

L'estrazione con solvente implica la disaggregazione del pannello proveniente dalle presse, la trasformazione dei granuli originali in lamine che favoriscano il contatto con il solvente e quindi le rese; la soluzione olio-solvente (generalmente esano; il termine tecnico della soluzione è "miscella") ottenuta nei complicati estrattori a solvente, è distillata in corrente di vapore acqueo per recuperare il solvente e riciclarlo dopo separazione dell'acqua, proveniente per la maggior parte dal vapore diretto dello stripping.

Anche in questo caso siamo di fronte ad un'operazione complessa, nei costi di impianto, nella manutenzione richiesta, nelle perdite di solvente immesso nell'ambiente, da 1,4 a 2,8 kg/t di seme trattato, nonostante i molteplici accorgimenti usati e riguarda separatamente tutta la massa trattata, olio e farina poiché anche quest'ultima, impregnata di solvente, deve subire trattamenti di stripping del solvente a caldo.

Semi poveri in olio, come quello di soia, sono in genere convenientemente estratti solo utilizzando impianti a solvente, senza previa spremitura.

Gli oli che si ottengono dalle materie prime considerate sono miscele di esteri della glicerina con acidi grassi accompagnati da una serie di componenti minori di varia natura, compresi i fosfolipidi indicati nella Tabella 4.

Tabella 4 - Componenti minori degli oli vegetali

| Materia Prima | Plipidi | Pcorr | AL  | impurezze | Fito |
|---------------|---------|-------|-----|-----------|------|
| Arachide      | 1       | 400   | 1,5 | 0,4       | 600  |
| Colza         | 1,5     | 500   | 1,2 | 0,3       | 650  |
| Cotone        | 1,5     | 500   | 1,4 | 0,5       | 750  |
| Girasole      | 1       | 400   | 1,5 | 0,3       | 600  |
| Soia          | 2,1     | 700   | 1,5 | 0,4       | 700  |

*Plipidi=fosfolipidi; Pcorr =fosforo corrispondente; AL=acidi liberi; Impurezze=fosfoproteine; Fito=fitosteroli*

**La transesterificazione e la preparazione di derivati**

Per quanto precede, data l'impossibilità di utilizzare gli oli tal quali come combustibili diesel, l'alternativa a suo tempo concordemente indicata dai ricercatori [1, 2] fu di utilizzare in loro vece gli esteri di alcoli monoidrici a basso peso molecolare (metil- o etil-esteri), preparati mediante la notissima reazione di interesterificazione.

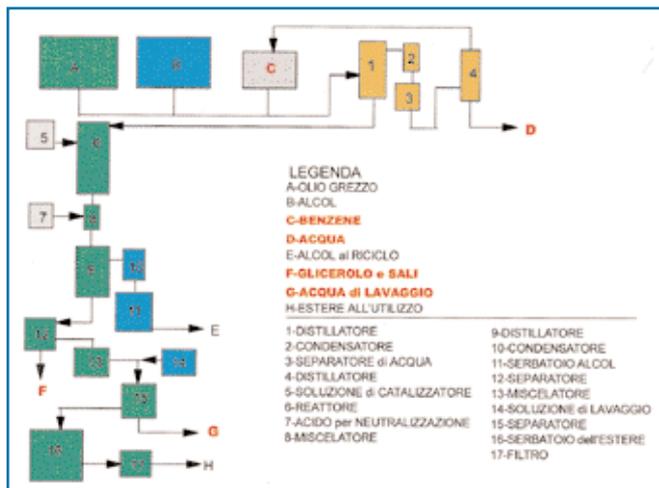
Il termine "interesterificazione" si riferisce ad una classe di reazioni, generale per i lipidi, in cui un olio o un grasso o ogni altro materiale formato da esteri di acido grasso reagisce con acidi grassi, alcoli od altri esteri con interscambio dei gruppi acilici [5-14].

La reazione di alcolisi di un gliceride con un alcol alifatico monoidrico di basso peso molecolare è catalizzata sia da acidi che da basi e avviene prontamente anche a temperature relativamente basse; in presenza di metilato od etilato di sodio si raggiunge l'equilibrio, in condizioni equimolecolari, a temperatura ambiente in circa due ore; il problema maggiore per la completezza della reazione è rappresentato dalla rimozione del glicerolo dal sistema per consentire lo spostamento dell'equilibrio verso destra [5, 9].

Quest'ultimo si consegue anche in eccesso di alcol: con un fattore di 1,2 volte il teorico la reazione deve essere condotta in più stadi, separando di volta in volta il glicerolo formato; con un fattore di 1,6 volte la reazione procede in un solo stadio e si completa con una conversione del 98% in una sola ora. Rapporti maggiori di 1,6 non hanno influenza sulla completezza della reazione e sulla velocità e comportano inconvenienti nella separazione per gravità del glicerolo.

In generale si preferisce operare con catalizzatori alcalini se l'acidità dell'olio è bassa. Oli acidi richiedono almeno due stadi di reazione. La conversione da trigliceride ad estere metilico o etilico si può condurre in recipiente aperto, preferibilmente con relativo condensatore dei vapori, riscaldando la miscela a 80 °C ed aggiungendo alcol anidro (99,7%) contenente da 0,1 a 0,5% di soda o di potassa. Spesso si utilizza una soluzione della corrispondente concentrazione di metilato od etilato di sodio, a seconda dell'estere desiderato. Dopo l'aggiunta dell'alcol, la miscela è mantenuta in agitazione per pochi minuti e si lascia quindi a riposo; il glicerolo si separa per gravità quasi immediatamente, formando uno strato sottostante che ne contiene non meno del 90% del teorico [5]. Lo strato superiore è formato da esteri, alcol non reagito, il restante glicerolo ed una quantità di saponi che corrispondono all'acidità inizialmente presente, più esteri parziali del glicerolo.

Per questa ragione appare evidente l'opportunità di operare con oli neutri o di bassa acidità, anidri e privi di impurezze per evitare problemi di inquinamento alle due fasi e perdite nelle



Schema 2

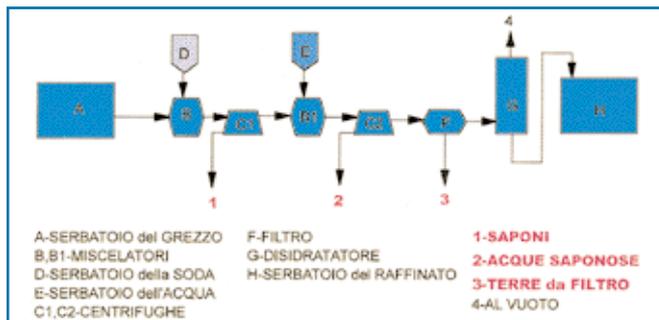
rese. La fase estere richiede in ogni caso ripetuti lavaggi con piccole quantità di acqua calda, per asportare le impurezze idrosolubili.

La concentrazione di acqua presente nella reazione è un punto realmente critico; valori superiori a 0,3% possono essere compensati sino a 0,5-0,6% aumentando la quantità del catalizzatore e dell'alcol reagente [5].

La transesterificazione può essere realizzata in impianti continui, descritti e brevettati negli anni quaranta [10,11]; uno di questi, piuttosto macchinoso e di notevole impatto ambientale, è descritto nello Schema 2: si disidrata l'olio grezzo asportando l'acqua mediante l'azeotropo acqua-benzene-alcol, cui seguono la reazione per miscelazione dell'alcol, dell'olio e dell'etilato di sodio, la neutralizzazione continua con acido solforico, la distillazione dell'alcol in eccesso che è riciclato, la separazione della glicerina mediante centrifugazione, il lavaggio dell'estere ed il suo essiccamento. Dopo la filtrazione l'estere è pronto per l'erogazione.

Nel processo sono inseriti diversi punti di impatto ambientale, segnati in grassetto nello Schema 2 che riguardano innanzitutto l'utilizzo del benzene, gli scarichi acquosi certamente inquinati della disidratazione, le acque di lavaggio dell'estere ed infine gli inquinamenti derivanti dalla purificazione delle acque glicerinose.

Meno problematico per l'ambiente è il sistema proposto nello Schema 3, dove si procede ad una preraffinazione dell'olio con eliminazione dell'acidità libera attraverso la formazione di saponi e l'asportazione parziale o totale di varie impurezze, per esempio dei fosfolipidi; l'acqua è completamente eliminata per essiccamento sotto vuoto ed in continuo dopo filtrazione



Schema 3

**Tabella 5 - Dati nella produzione di 1.000 litri di esteri metilici da olio da colza**

|                                 |           |
|---------------------------------|-----------|
| <i>Materie entranti</i>         | <i>kg</i> |
| Terreno, ha                     | 1,90      |
| Olio grezzo                     | 1.017,11  |
| Olio neutro                     | 996,20    |
| Seme                            | 2.564,66  |
| Metanolo                        | 174,90    |
| Soda                            | 4,94      |
| Acido solforico                 | 6,46      |
| <i>Prodotti finali</i>          |           |
| Farina proteica                 | 1.492,40  |
| Prodotto di reazione (litri)    | 1.000,00  |
| Gliceridi parziali del prodotto | 9,51      |
| Metanolo nel prodotto           | 1,52      |
| Glicerolo grezzo                | 91,25     |
| Impurezze glicerolo             | 11,41     |
| Metanolo da recuperare          | 62,74     |
| Metanolo recuperato             | 60,84     |
| <i>Inquinanti</i>               |           |
| Scarto                          | 49,43     |
| Solvente all'ambiente           | 5,27      |
| Acque saponose                  | 35,17     |
| Perdite metanolo                | 1,90      |
| Impurezze del prodotto          | 1,60      |

prossimamente simili in esteri metilici o etilici per impiego combustibile, solo gli oli di colza, girasole e soia presentano maggiori fattori di economicità; l'olio di arachide si esclude per l'elevato costo del grezzo mentre il seme di cotone presenta basse produttività per ettaro e quindi implica un maggiore impegno di area coltivata.

Proponendo l'olio di colza, la produzione di 1.000 litri di esteri metilici comporta i dati riassunti nella Tabella 5. Come reagenti

su silice, che riduce ancora le impurezze ed elimina ogni traccia di saponi. I punti inquinanti sono segnati in grassetto nello Schema 3 e sono soprattutto legati alla formazione dei saponi nella neutralizzazione. La transesterificazione può, in caso di piccole produzioni, essere realizzata a lotti, in impianti molto semplici.

#### Vantaggi e svantaggi degli esteri rispetto al gasolio diesel

Dei cinque oli considerati nelle tabelle, tutti suscettibili di essere trasformati, con rese ap-

sono previsti metanolo, soda, acido solforico, olio.

L'utilizzo dell'uno piuttosto che dell'altro alcol non è indifferente per la definizione di "biodiesel", infatti esterificando con metanolo, un atomo di C su 19 (5,26%) è di origine fossile (carbone, petrolio, gas naturale) mentre utilizzando bioetanolo tutti i 20 atomi di C sono di origine non minerale.

Supponendo che la frazione diesel di origine petrolifera sia composta come un biodiesel, relativamente alle lunghezze di catena, i contenuti di carbonio, idrogeno e (per i soli oli vegetali) di ossigeno sono indicati nella Tabella 6; per combustione (vedi "combusti" nella Tabella) si ottiene CO<sub>2</sub> ed acqua nelle quantità rispettivamente segnalate e cioè 4,09-5,75 di CO<sub>2</sub> che rappresenta il composto "inquinante", in più, e 7,40-8,34 di acqua che rappresenta il prodotto di combustione "non inquinante", in meno.

Se è vero che il bilancio teorico su scala globale, ignorando gli inquinamenti dal processo, è di equilibrio (CO<sub>2</sub> sottratta all'ambiente=CO<sub>2</sub> prodotta nella combustione), localmente si ha una concentrazione maggiore dell'inquinante CO<sub>2</sub>, per non parlare dei consumi maggiori cui dà luogo il biodiesel, essendo il suo potere calorifico (9.200 kcal/kg) minore di quello del gasolio (10.250 kcal/kg) del 10,24%.

Tenendo conto del valore di mercato e del quantitativo di olio grezzo richiesto, la sola materia prima (colza), secondo i dati della Tabella 7 avrebbe un costo di 1.220 lire/litro per litro di carburante prodotto e nel complesso, senza tenere conto dei costi di lavorazione e del recupero del glicerolo, il totale assomma a circa 1.240 lire/litro.

Per l'olio di girasole il dato corrispondente è leggermente superiore, quello per l'olio di soia leggermente inferiore.

La Tabella 8 presenta i dati nell'ipotesi di sostituire con biodiesel il 5% il gasolio negli Usa e in Italia.

Gli ettari necessari per coltivare la colza in Italia sarebbero pari al 73% della superficie dedicata all'olivicoltura, tanto per fornire un termine di riferimento. Nel processo si genererebbero 1,22 milioni di t di farine, 75 mila t di glicerolo, 40 mila t di scarti organici, scaricando nell'ambiente circa 4.300 t di idrocarburi usati per l'estrazione dell'olio. Si tratta di cifre impressionanti sia per l'Italia che per gli Usa, soprattutto se messe in relazione all'esiguità della sostituzione operata.

#### Esperienze italiane nell'impiego di miscele esteri-gasolio in autovetture commerciali

Il Ministero dell'industria finanziò, nei primi anni ottanta, un progetto di ricerca sull'impiego di esteri di acidi grassi quali fuel extender del gasolio di origine petrolifera. Motivazione principale dell'iniziativa era quella di accertare la possibilità di affrontare una protratta "crisi petrolifera" nazionale con le sole "scorte intangibili", assicurando quanto

**Tabella 7 - Costi degli oli vegetali grezzi**

|                                     |               |
|-------------------------------------|---------------|
| <i>Materia prima</i>                | <i>Lit/kg</i> |
| Arachide                            | 1.549         |
| Colza                               | 1.200         |
| Cotone                              | 1.100         |
| Girasole                            | 1.160         |
| Soia                                | 1.016         |
| <i>Media 2000, piazza di Milano</i> |               |

**Tabella 6 - Rapporti teorici nella combustione**

|  | <i>arachide</i> | <i>colza</i> | <i>cotone</i> | <i>girasole</i> | <i>soia</i> |
|--|-----------------|--------------|---------------|-----------------|-------------|
| <i>Oli vegetali</i>  |                 |              |               |                 |             |
| Carbonio   | 33,46           | 33,81        | 33,59         | 33,90           | 33,98       |
| Idrogeno   | 62,83           | 62,49        | 62,60         | 62,31           | 62,21       |
| Ossigeno   | 3,71            | 3,71         | 3,81          | 3,79            | 3,81        |
| <i>Oli minerali</i>  |                 |              |               |                 |             |
| Carbonio   | 32,15           | 32,16        | 32,12         | 32,14           | 32,13       |
| Idrogeno   | 67,85           | 67,84        | 67,88         | 67,86           | 67,87       |
| <i>Combusti</i>  |                 |              |               |                 |             |
| CO <sub>2</sub> ag   | 1.226,21        | 1.238,89     | 1.230,73      | 1.242,40        | 1.245,16    |
| CO <sub>2</sub> hy   | 1.178,00        | 1.178,43     | 1.176,93      | 1.177,64        | 1.177,45    |
| H <sub>2</sub> O ag  | 5.614,96        | 5.584,09     | 5.594,29      | 5.568,23        | 5.559,25    |
| H <sub>2</sub> O hy  | 6.063,72        | 6.062,66     | 6.066,32      | 6.064,60        | 6.065,06    |
| %  |                 |              |               |                 |             |
| +% CO <sub>2</sub>   | 4,09            | 5,13         | 4,57          | 5,50            | 5,75        |
| -% H <sub>2</sub> O  | 7,40            | 7,89         | 7,78          | 8,18            | 8,34        |
| <i>CO<sub>2</sub> ag, CO<sub>2</sub> hy=anidride carbonica dalla combustione di 100 parti di esteri e di idrocarburi rispettivamente</i> |                 |              |               |                 |             |
| <i>H<sub>2</sub>O ag, H<sub>2</sub>O hy=acqua dalla combustione di 100 parti di esteri e di idrocarburi rispettivamente</i>              |                 |              |               |                 |             |

**Tabella 8 - Reagenti, prodotti, inquinanti, terreni, per una produzione di esteri pari al 5% dei consumi**

|  | Usa t/a    | Italia t/a |
|--|------------|------------|
| <i>Reagenti</i>                                    |            |            |
| Metanolo   | 954.922    | 90.466     |
| Soda   | 67.271     | 6.373      |
| Acido  | 55.786     | 5.285      |
| Olio   | 8.778.000  | 831.600    |
| <i>Prodotti</i>                                    |            |            |
| Estere   | 9.500.000  | 900.000    |
| Farina proteica                                    | 12.879.965 | 1.220.207  |
| Glicerolo grezzo                                   | 787.565    | 74.611     |
| <i>Inquinanti</i>                                  |            |            |
| Scarto organico                                    | 426.598    | 40.415     |
| Idrocarburi dispersi                               | 45.449     | 4.306      |
| Saponi e acque saponose                            | 303.541    | 28.756     |
| Impurezze saline                                   | 98.446     | 9.326      |
| Metanolo   | 29.534     | 2.798      |
| Impurezze varie                                    | 16.408     | 1.554      |
| Terreno (ha)                                       | 16.435.000 | 1.557.000  |
| Consumo gasolio Usa 190 miliardi litri/anno 1991   |            |            |
| Consumo gasolio Italia 18 miliardi litri/anno 1999 |            |            |

più a lungo possibile la mobilità al parco di automezzi diesel veloci dei servizi essenziali (Vvf, ambulanze, Cc e Polizia ecc.) senza interventi di adattamento dei motori.

Il progetto - affidato alla Stazione Sperimentale per l'Industria degli Oli e dei Grassi (Ssog), Milano e alla Stazione Sperimentale per i Combustibili (Ssc), San Donato Milanese - fu portato a termine nel giro di due anni. La Ssog curò la scelta della materia prima e la preparazione e trattamento degli esteri per renderli idonei allo scopo, la Ssc svolse le attività di analisi dei componenti, di formulazione e caratterizzazione del combustibile diesel sperimentale e il suo uso in tre autovetture nuove Alfa Romeo "Alfetta 2,4 Td" dotate di motore Vm 4 cilindri, iniezione indiretta sovralimentato. L'unica modifica apportata alle tre autovetture fu l'aggiunta di un serbatoio supplementare, per garantire una lunga percorrenza, in modo da evitare sicuramente il ricorso sia pure sporadico al combustibile commerciale.

Le tre autovetture percorsero ciascuna 80 mila km su percorso misto; durante l'uso - ogni 5.000 km percorsi - vennero controllate secondo le procedure standard per verificare eventuali danni al motore e possibili conseguenti deterioramenti delle prestazioni.

I risultati della sperimentazione sono stati a suo tempo pubblicati [15-17] e sono qui brevemente riassunti.

Una volta caratterizzata la miscela di esteri del metanolo con gli acidi grassi fornita dalla Ssog, fu necessario ricondurre le caratteristiche di impiego nel motore diesel alle specifiche del gasolio motori dell'epoca, ricorrendo a miscela-

**Tabella 10 - Caratteristiche dei combustibili a confronto**

|   | Gasolio motori | Miscela |
|---|----------------|---------|
| Densità relativa a 15/4 °C (Astm D 1298)  | 0,840          | 0,854   |
| Viscosità a 100 °F (Astm D 445), cSt      | 3,26           | 3,18    |
| Punto di infiammabilità (Astm D 931), °C  | 64             | 40      |
| Numero di cetano (Astm D 613)             | 51             | 49      |
| Zolfo (Astm D 1552), % peso               | 0,21           | 0,10    |
| Residuo Conradson (Astm D 189), °C        | 0,08           | 0,1     |
| Punto di intorbidamento (Astm D 2500), °C | 2              | -3      |
| Punto di scorrimento (Astm D 971), °C     | -21            | -27     |
| PCS (Astm D 240), kcal/kg                 | 10.940         | 10.355  |
| H/C (atomico)                             | 1,86           | 1,90    |
| O/C (atomico)                             | 0,001          | 0,043   |

zioni con trementina e isobutanolo (Tabella 9). Alla Ssc si prepararono diverse miscele sperimentali, che per comportamento a bassa temperatura, viscosità, curva di distillazione mostrassero in linea di principio l'idoneità all'uso specifico, da confermare sia con analisi sia con prove delle caratteristiche di combustione (numero di cetano al motore Cfr).

Le caratteristiche della miscela utilizzata per la flotta di autovetture erano quasi del tutto conformi alle specifiche allora in vigore per il gasolio motori (Tabella 10). Il punto di infiammabilità della miscela è inferiore al limite di specifica del gasolio commerciale, per la presenza di isobutanolo; il PCS è sensibilmente inferiore.

### Recenti esperienze Usa su miscele esteri-gasolio

Un recente rapporto sull'uso come combustibile diesel di miscele esteri-gasolio [18] ne considera prevalentemente la sta-

**Tabella 9 - Caratteristiche del gasolio motori e dei componenti non petroliferi delle miscele sperimentali**

|   | Gasolio*    | Me-esteri | Trementina | Isobutanolo |
|---|-------------|-----------|------------|-------------|
| Densità relativa a 15/4 °C (Astm D 1298)  | 0,820-0,860 | 0,879     | 0,58       | 0,808       |
| Punto di infiammabilità, °C (Astm D 93)   | >55         | 164       | 38         | 28          |
| Viscosità a 100 °F, cSt (Astm D 4451)     | <4,50**     | 4,68      | 1,19       | -           |
| Viscosità a 60 °F, cSt                    | -           | -         | 5,82       | -           |
| Punto di ebollizione, °C                  | -           | -         | -          | 107         |
| Distillazione (Astm D 86):                | ***         |           |            |             |
| Temperatura iniziale, °C                  |             | -         | 154        | -           |
| 10% in vol. evaporato a °C                |             | 320       | 158        | -           |
| 30% in vol. evaporato a °C                |             | 326       | 159        | -           |
| 60% in vol. evaporato a °C                |             | 330       | 160        | -           |
| 90% in vol. evaporato a °C                |             | 345       | 166        | -           |
| Temperatura finale, °C                    |             | -         | 186        | -           |
| PCS, kcal/kg (Astm D 240)                 |             | 9.580     | 10.845     | -           |
| Punto di intorbidamento, °C (Astm D 2500) |             | -5        | <-24       | -           |
| Punto di scorrimento, °C (Astm D 971)     |             | -15       | <-24       | -           |
| Filtrabilità a freddo, °C (IP 309)        |             | -16       | <-24       | -           |

\* v. specifiche En 590 (metodi di saggio Iso); \*\* viscosità a 40 °C; \*\*\* distillazione, % in vol., recuperato a: 250 °C <65, 350 °C >85, 370 °C >85

bilità all'immagazzinamento protratto. Miscele di gasolio contenenti dal 10% al 20% di esteri metilici di olio di soia sono state esaminate secondo il metodo Astm 5304.

## Conclusioni

Tutti coloro che hanno sperimentato oli vegetali come combustibili ne hanno escluso l'idoneità quali alimentazione ai motori diesel veloci (mezzi da trasporto pesante di merci, autobus di città o autocorriere, nonché autoveicoli leggeri quali furgoni e autovetture). L'impiego di oli vegetali tal quali non è proponibile, per ovvi motivi tecnici ed economici.

È possibile adattare all'uso specifico miscele opportunamente formulate, composte prevalentemente da esteri metilici o etilici ottenuti dagli oli mediante interesterificazione e da distillati medi di petrolio.

Tale soluzione è necessaria per abbassare la viscosità e adeguare la curva di distillazione alle specifiche del gasolio; il consumo chilometrico della miscela è comunque maggiore di quello del gasolio. Mentre l'idoneità tecnica all'impiego di tali miscele è confermata anche dalle recenti sperimentazioni citate [15-18], l'economicità è del tutto esclusa.

La coltivazione di vegetali, in particolare di piante oleaginose, a scopo energetico (fuel harvesting) urta contro l'esigenza di estensioni enormi di terreno fertile, che verrebbe sottratto alla sua logica e sostenibile destinazione a coltivazioni di vegetali destinati all'alimentazione umana e all'allevamento del bestiame.

## Bibliografia

- [1] Asae National Energy Symposium, Kansas City, 29 September 1980.
- [2] International Conference on Plants and Vegetable Oils as Fuels, Fargo, Nd, 2-4 August 1982.
- [3] D.D.Asbridge, in Practical Handbook of Soybean Oil Processing and Utilization, D.R.Erickson (Eds.), Aocs Press, Champaign, Illinois, 1995, 1.
- [4] D.R. Erickson, *ibid.*, 56.
- [5] A.E.Bailey, Industrial Oil and Fat Products, Interscience Publishers, Inc., New York, 1951,813.
- [6] A.Grun *et al.*, *Chem. Umschau*, 1917, **24**, 15, 31.
- [7] A. Grun *et al.*, *Ber.*, 1924, **B54**, 290.
- [8] G.K. Rowe, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1933, **52**, 49.
- [9] Y. Toyama *et al.*, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1933, **36**, 230.
- [10] G.B. Bradshaw, W.C. Meuly, *US Pat* 2,271,619, 1942.
- [11] G.B. Bradshaw, W.C. Meuly, *US Pat* 2,360,844, 1944.
- [12] H.J. Right *et al.*, *Oil & Soap*, 1944, **21**, 145.
- [13] R.O. Feuge, A. Gros, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1949, **26**, 97.
- [14] W.C. Eisenard, in Fatty Acids in Industry, R.W. Johnson, E. Fritz (Eds.), New York, 1989.
- [15] E. Fedeli, A. Girelli, Atti del XV Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana, Grado, 16-21 settembre 1984, 321.
- [16] F. Avella, A. Girelli, VIII European Automotive Symposium Agelfi, Roma, 1986.
- [17] F. Avella, *Riv. Combustibili*, 1987, **41**, 252.
- [18] G.W. Mushrush *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, **39**, 3945.