



di Paolo Bondioli
Stazione Sperimentale Oli e Grassi - Milano. bondioli@ssog.it



Glicerolo grezzo da biodiesel (sinistra) e glicerolo raffinato F.U. (destra)

GLICEROLO E INDUSTRIA OLEOCHIMICA

Quasi tutte le operazioni che vengono realizzate in oleochimica per la preparazione di acidi grassi e loro derivati generano glicerolo. Questo polialcool, un tempo considerato di ottimo valore per la positiva chiusura del conto economico di un processo, sta ora divenendo eccedentario rispetto alla richiesta, a causa delle notevoli quantità di biocarburanti e bio lubrificanti che vengono prodotti nel mondo. Questo articolo passa in rassegna le problematiche presenti e future della produzione e dell'utilizzo del glicerolo, esaminando gli usi consolidati del glicerolo e le sue nuove possibilità di impiego.

Il glicerolo (1,2,3-propantriolo) è sicuramente il coprodotto di maggiore impatto economico nella moderna industria oleochimica. La produzione industriale di glicerolo può essere realizzata utilizzando processi e materie prime alternative:

- per scissione idrolitica sotto pressione dei gliceridi;
- per transesterificazione, mediante alcoolisi dei gliceridi, come nella preparazione degli esteri metilici degli acidi grassi da utilizzare quali intermedi per la preparazione degli alcoli grassi o come combustibile diesel alternativo (biodiesel);
- per saponificazione dei gliceridi con alcali caustici, nel processo di preparazione dei saponi da toaletta;
- per sintesi dal propilene;
- per fermentazione di zuccheri semplici, attraverso la fermentazione alcoolica, opportunamente indirizzata verso la produzione di glicerolo.

Allo stato attuale solo le prime quattro tecnologie di produzione elencate sono attive a livello industriale e, tra queste quattro, le prime due giocano un ruolo sempre più importante. In effetti la produzione di glicerolo da sottoliscivia quale sottoprodotto dei saponi da toaletta, ottenuti per mezzo della reazione di saponificazione con alcali, sta perdendo sempre più importanza a causa delle profonde modifiche che ha subito negli ultimi

anni la tecnologia di produzione del sapone stesso. Da diversi decenni, infatti, si preferisce produrre saponi da toaletta non più per saponificazione diretta dei gliceridi, bensì per neutralizzazione con alcali di acidi grassi distillati. In questo modo si ottiene una maggiore costanza di composizione e di qualità dei prodotti, è possibile meglio dosare la quantità di alcali aggiunto e si può infine ottenere una migliore purificazione delle materie prime mediante l'operazione di distillazione.

La produzione di glicerolo di sintesi, in tutto e per tutto identico a quello che si ottiene da fonti rinnovabili, sta perdendo di importanza a causa della disponibilità elevata di glicerolo coprodotto dell'industria oleochimica. In pratica da alcuni anni gli impianti di produzione del glicerolo sintetico vengono utilizzati per tamponare picchi di domanda di glicerolo e per stabilizzare i prezzi quando questi tendono a crescere in modo eccessivo. La produzione di glicerolo per via fermentativa, infine, ha interesse esclusivamente storico, in quanto il glicerolo ottenibile per questa via, di più elevato costo e di più difficile purificazione, è stato prodotto per l'ultima volta durante la seconda guerra mondiale in Germania per scopi bellici e per fare fronte alla carenza di glicerolo da sostanze grasse. La produzione mondiale di glicerolo era valutata nel 1998 (1)

TABELLA 1
Disponibilità mondiale di glicerolo per tecnologia di produzione, in migliaia di tonnellate (da (1))

Tecnologia di produz.	1992	1995	1998
Produzione saponi*	210	210	199
Industria oleochimica			
- Acidi grassi	268	286	199
- Biocombustibili	6	40	304
- Alcoli grassi	78	99	55
- Altri esteri	-	15	109
- Sostituti di oli e grassi	-	-	20
Da sintesi	78	80	95
Da fermentazione	-	-	15
Totale	640	730	800

*da saponificazione diretta

in circa 800.000 t/anno e ripartita per tecnologia di produzione secondo il prospetto riportato in Tabella 1. In Tabella 2, ripresi dalla stessa fonte bibliografica, si riportano i consumi di glicerolo per lo stesso periodo. Il sostanziale equilibrio domanda/offerta si è incrinato in questi ultimi anni a causa del successo dell'introduzione del biodiesel come combustibile alternativo per i motori a ciclo diesel e per la produzione di calore. Con un buon grado di approssimazione si può affermare che dalla reazione di transesterificazione degli oli e grassi naturali si ottiene glicerolo come sottoprodotto nella misura del 10% circa, rispetto alla massa della sostanza grassa trasformata. Se consideriamo che la produzione mondiale di biodiesel per l'anno 2003 (2) può essere valutata in circa 3 milioni di t, la produzione di glicerolo ad esso correlata può essere stimata in 300.000 t.

Si noti che soltanto cinque-sei anni fa il contributo del glicerolo da biodiesel al totale prodotto poteva essere considerato trascurabile. A peggiorare le cose inoltre, resta il fatto che i consumi di glicerolo restano stabili nel tempo e probabilmente lo resteranno, in assenza di sbocchi di mercato alternativi. Si deve anche considerare che le industrie che utilizzano glicerolo per fini industriali hanno sviluppato e messo a punto modifiche alle tecnologie che consentono di sostituire agevolmente il glicerolo nelle formulazioni, quando questo dovesse troppo aumentare di prezzo. Succedanei consolidati del glicerolo nel settore industriale sono considerati il trimetilolpropano, la pentaeritrite, i glicoli propilenico ed etilenico, il sorbitolo (3). A complicare ulteriormente il già difficile quadro esistente nel mercato del glicerolo è intervenuto anche il problema legato alla BSE (encefalopatie spongiforme bovina), che ha creato allarme per tutti i prodotti di origine animale e quindi anche per i grassi animali dai quali, anche in tempi recenti si ricava la maggior parte del glicerolo disponibile sul mercato.

Il risultato è stato quindi che per tutti gli usi che prevedano un contatto umano (alimentare, farmaceutico, cosmetico ecc.) la domanda si sia concentrata verso il glicerolo di certificata origine vegetale, se non addirittura "vegetale, Kosher grade", ossia glicerolo non solo prodotto da materie prime di sicura origine vegetale, ma all'interno di una unità produttiva dedicata o profondamente bonificata in precedenza, nella quale il contatto con prodotti di origine animale non è neppure teoricamente ipotizzabile.

TABELLA 2
Domanda di glicerolo per area geografica in migliaia di tonnellate (da (1))

	1992	1995	1998
Europa	200	232	275
Nord America	185	230	230
Resto del Mondo	253	268	295
Totale	638	730	800

tori di biodiesel.

Come si diceva poc' anzi non si intravede nessun pericolo potenziale dall'utilizzo umano di glicerolo derivante anche da tessuti a rischio, considerata la natura proteica del prione ed essendo tutto il glicerolo in commercio prodotto per distillazione sotto vuoto a temperature sicuramente superiori ai 150 °C. A questo quadro tutt'altro che ottimistico, riguardo al mercato del glicerolo nel prossimo futuro, si deve aggiungere anche l'auspicato sviluppo della produzione e dell'impiego dei biolubrificanti derivati da sostanze grasse, che una recente stima indicava per la sola Europa in 250.000 t/anno previste per il 2006 (4).

A onore del vero si deve ricordare che i biolubrificanti a base olio vegetale non generano nuovi volumi di glicerolo, come al contrario accade quando si ricorre alla preparazione di derivati degli oli vegetali, quali ad esempio gli esteri di sintesi. Le previsioni per il prossimo futuro sono però per un mercato dei biolubrificanti basato per l'80% su prodotti di sintesi e per il restante 20% su oli vegetali non trasformati (5).

Impieghi del glicerolo

Gli utilizzi consolidati del glicerolo sono riportati in Tabella 3 (da Claude *et al.*, (1)). Come si può notare gli utilizzi industriali del glicerolo sono estremamente polverizzati, ed in passato sono stati identificati 1.583 possibili impieghi diversi. Nonostante ciò la quan-

tità di glicerolo assorbita ogni anno dai diversi mercati rimane pressoché costante, così come costante rimane il prezzo negli ultimi 25 anni, valutato in termini assoluti. Questo quadro tutt'altro che confortante, che si poteva intravedere già dagli anni Novanta, ha fatto in modo che venissero promosse numerose iniziative per individuare nuovi sbocchi di utilizzo di quello che possiamo a buon titolo definire un sottoprodotto involontario. In particolare l'Unione Europea ha finanziato alcuni progetti che andremo di seguito ad esaminare:

- FAIR CT 96-1829 "Polyglycerol: chemistry, ecology and application of polyglycerol esters";

TABELLA 3
Utilizzi del glicerolo in Europa Occidentale (da (1), dati in % rispetto al consumo totale)

Tecnologia di produz.	1997	1993	1985
Farmaceutica	9,8	9,4	11,5
Cosmetici/Igiene person.	16,1	14,5	9,7
Esteri	10,7	13,1	15,4
Poligliceroli	11,7	10,6	12,2
Resine	5,7	7,1	9,9
Alimenti e bevande	8,5	7,0	5,9
Film di cellulosa	3,1	5,8	4,8
Altri impieghi chimici	8,2	3,5	4,5
Tabacco	3,6	3,3	3,5
Nitrazione	0,2	0,7	3,4
Industria della carta	0,9	1,1	1,8
Rivendita	17,3	18,5	14,6
Impieghi vari	4,2	5,4	2,8



- AIR3-CT94-2218 "Reactivity of fatty acid esters and glycerol: new methods";
- FAIR CT 97-3884 "Chemical technical utilisation of vegetable oils (CTVOnet), sector group by-products".

Di questa importante attività di ricerca svolta alla fine degli anni Novanta in Europa è rimasta traccia nelle pubblicazioni del settore e nel database dedicato alla ricerca della CE, www.cordis.lu e da questa sono scaturite nuove proposte per impieghi innovativi del glicerolo, quali la produzione di fine chemicals (diidrossiacetone, acido glicerico, idrossipiruvico, glicerol carbonato), la produzione di 1,3-propandiolo per via fermentativa e l'impiego del glicerolo per la produzione di poliuretani idrofilici. Purtroppo ognuna di queste proposte, seppur tecnicamente valida e sostenibile, si rivolge a nicchie di mercato che non sono in grado di assorbire i volumi attuali di glicerolo prodotto. A solo titolo di esempio delle difficoltà che si propongono nel settore, nel citato articolo di S. Claude (3) vengono riportate le prospettive di mercato per poligliceroli food-grade da impiegare nell'industria alimentare. Ebbene, da un utilizzo consolidato in Europa pari a 770 t/anno si pensa di potere raggiungere nel 2005 la cifra di 925 t/anno.

Prospettive future

Recentemente Djakowitch *et al.* (6) hanno proposto un sistema catalitico eterogeneo per la trasformazione di glicerolo in 1,3-propandiolo per la preparazione di polimeri lineari e come sostituto del glicole etilenico e alcuni ricercatori americani hanno rispolverato un brevetto degli anni Novanta per la preparazione del di-*tert*-butil etere del glicerolo (DBG) a partire da alcool *tert*-butilico o da isobutene (7), da utilizzare come additivo per il combustibile diesel. I risultati ottenuti non appaiono entusiasmanti, tuttavia i volumi in gioco in questo mercato sono così elevati da giustificare il proseguimento della ricerca. A ulteriore conferma dell'importanza strategica che riveste la soluzione di questo problema nell'ambito del settore oleochimico internazionale l'American Oil Chemist's Society, all'interno della sua divisione Industrial Oil Products, ha lanciato nel 2002 il Glycerin Innovation Award, dedicato all'individuazione di nuovi utilizzi del glicerolo. Il premio è stato recentemente assegnato proprio agli Autori del lavoro sul DBG (8) e nuovamente bandito per il 2003. Ricercatori meno ottimisti hanno invece valutato che, qualora il prezzo del glicerolo raffinato dovesse scendere al di sotto dei 300 USD/t, il glicerolo stesso potrebbe divenire competitivo per l'utilizzo in mangimistica o come fonte di carbonio per i brodi di fermentazione, quale sostituto dei carboidrati attualmente utilizzati. Chi poi eccede in pessimismo pensa addirittura di potere bruciare glicerolo per la produzione di energia, nonostante il potere calorifico non certo elevato (circa 18.000 kJ/kg). Al contrario questa molecola, ormai disponibile a prezzi che ne incoraggiano utilizzi finora impensabili, meriterebbe di essere valorizzata in preparazioni di chimica fine, come quelle suggerite da Pages *et al.* (9), che utilizzano glicerolo come reattivo per la condensazione con esteri metillici epossidati e per la preparazione di derivati polifunzionali degli acidi grassi epossidati. Un'altra affascinante sfida per la moderna oleochimica risiede nella possibilità di proporre il glicerolo ed i poligliceroli da esso preparati quali sostituti sicuri e rinnovabili dell'ossido di etilene e dei derivati poliossietilenici. Come l'ossido di etilene, il glicerolo può essere polimerizzato ottenendo catene più o meno lunghe e polari che possono essere attaccate ad esempio ad alcoli grassi, per la preparazione di tensioattivi non ionici prodotti da materie prime completa-

mente rinnovabili. Inoltre il glicerolo, liquido, non volatile, con elevato flash point, addirittura considerato ingrediente alimentare dotato di status GRAS (Generally Recognised As Safe), se dovesse dimostrare la propria efficienza nella preparazione di tensioattivi non ionici, avrebbe vita facile nel proporsi quale sostituto di un prodotto gassoso, velenoso, facilmente esplosivo ed ora probabilmente più costoso come l'ossido di etilene. Chi scrive ha condotto alcune prove per la preparazione di tensioattivi realizzando la condensazione di poligliceroli a diverso peso molecolare con esteri metillici epossidati, arrivando alla preparazione di tensioattivi non ionici oppure non ionici/anionici per saponificazione dell'estere metillico. A onore di verità questi ultimi prodotti non hanno mai suscitato l'interesse del mercato o delle industrie alle quali sono stati proposti.

Come si può vedere numerose idee sono state poste sul tavolo in questi ultimi anni e altre sicuramente ne verranno se efficacemente stimolate da risorse finanziarie che si possano rendere disponibili. Si potrebbe arrivare addirittura ad ipotizzare che la ricerca sui nuovi impieghi del glicerolo, per il suo carattere strategico per l'intera industria oleochimica e per i problemi che potrebbe creare sul mercato un'importante e costante eccedenza di glicerolo dovrebbe essere finanziata da un pool costituito da tutte le industrie interessate al problema, arrivando così a poter costituire la necessaria massa critica per la soluzione di un problema che potrebbe assumere dimensioni importanti. I ricercatori europei ed italiani sono pronti.

Bibliografia

- (1) S. Claude *et al.*, Commercialisation of Glycerol, Atti della conferenza finale CTVO-net, Bonn (DE), 20-21 giugno 2000, 129.
- (2) Anonimo, *Oils and Fats International*, 2002, **18**, 22.
- (3) S. Claude, *Corp Gras et Lipides*, 1997, **4**, 250.
- (4) C. Lea, *Oils and Fats International*, 2003, **19**, 26.
- (5) J. Legrand, Performing lubricants and solvents based on oleochemicals, European Conference on Renewable Raw Materials, 6-8 ottobre 1998, Gmunden (AT).
- (6) L. Djakowitch *et al.*, From glycerol to 1,3-propanediol via hydrogenolysis on heterogeneous catalysts, submitted to *Chem. Comm.*
- (7) *US Pat.* 530836, 3 May 1994.
- (8) Anonimo, *Inform*, 2003, **14**, 454.
- (9) X. Pages-Xatart-Pares *et al.*, Synthesis of new derivatives from vegetable oil methyl esters via epoxidation and oxirane opening, in G. Knothe, J.T.P. Derksen (Eds.), Recent developments in the synthesis of fatty derivatives, AOCs Press, Champaign (IL, Usa), 1998, 141.

Glycerol and Oleochemistry

Almost all operations carried out in oleochemistry lead to the production of the co-product glycerol. This polyalcohol, regarded as a valuable product in the past for the process economy, is now becoming a problem for oleochemistry, because of the exceeding amounts produced. The reason of this new great amount of glycerol on the market is a side effect of biofuels and biolubricants production. This paper is a review of the actual and future problems for glycerol production and use and provides an overlook of the known applications and of the future possibilities.

ABSTRACT 