

UTILIZZO DEL GLICEROLO SOTTOPRODOTTO DEL BIODIESEL IN CAMPO ENERGETICO

CARATTERIZZAZIONE E STATO DELL'ARTE

E. VIOLA, V. VALERIO, F. ZIMBARDI, G. BRACCIO

ENEA - Unità Tecnica Tecnologie
Laboratorio Tecnologie e Impianti per l'uso energetico delle Biomasse e Solare termico
Centro Ricerche Trisaia, Matera



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

UTILIZZO DEL GLICEROLO SOTTOPRODOTTO DEL BIODIESEL IN CAMPO ENERGETICO

CARATTERIZZAZIONE E STATO DELL'ARTE

E. VIOLA, V. VALERIO, F. ZIMBARDI, G. BRACCIO

ENEA - Unità Tecnica Tecnologie
Laboratorio Tecnologie e Impianti per l'uso energetico delle Biomasse e Solare termico
Centro Ricerche Trisaia, Matera

I Rapporti tecnici sono scaricabili in formato pdf dal sito web ENEA alla pagina
<http://www.enea.it/it/produzione-scientifica/rapporti-tecnici>

I contenuti tecnico-scientifici dei rapporti tecnici dell'ENEA rispecchiano l'opinione degli autori e non necessariamente quella dell'Agenzia.

The technical and scientific contents of these reports express the opinion of the authors but not necessarily the opinion of ENEA.

UTILIZZO DEL GLICEROLO SOTTOPIRODOTTO DEL BIODIESEL IN CAMPO ENERGETICO

CARATTERIZZAZIONE E STATO DELL'ARTE

E. VIOLA, V. VALERIO, F. ZIMBARDI, G. BRACCIO

Sommario

Nei processi di produzione di biodiesel per transesterificazione di oli vegetali o grassi, il glicerolo è prodotto al tasso del 10%. Questo prodotto, negli ultimi anni, a causa della maggiore produzione di biodiesel, soffre di un eccesso di offerta sul mercato tradizionale cosmetico e farmaceutico, e molti produttori di biodiesel stanno valutando di considerarlo come refluo piuttosto che come coprodotto. In considerazione di ciò, col presente lavoro si è cercato di verificare l'eventualità di applicazioni alternative in campo energetico. In primo luogo è stata effettuata una caratterizzazione chimica del glicerolo grezzo, proveniente da un impianto industriale di produzione di biodiesel, e alcuni esperimenti sono stati condotti sulla sua purificazione mediante resine ioniche in miscela con etanolo. Nella seconda parte di questo lavoro è stato presentato lo stato dell'arte dell'uso energetico del glicerolo da biodiesel, verificando che la maggior parte degli studi sono sperimentazioni su scala laboratorio.

Parole chiave: Glicerolo, energia, biodiesel.

Summary

In the processes of biodiesel production by transesterification of vegetable oils or fats, glycerol is produced at rate of 10%. This product in recent years, due to the increased production of biodiesel, is suffering from an oversupply on the traditional cosmetic and pharmaceutical market, and many producers of biodiesel are considering glycerol as waste rather than co-product. In view of this, with the present work, alternative applications of the glycerol in the energy field are been taken in account. First was performed a chemical characterization of crude glycerol, coming from an industrial plant of biodiesel production, and some experiments were carried out on its purification by means ionic resins in mixtures with ethanol. In the second part of this work was presented a state of the art of the energetic use of glycerol from biodiesel, verifying that most of the studies are laboratory-scale trials.

Keywords: Glycerol, energy, biodiesel.

INDICE

INTRODUZIONE	7
CARATTERIZZAZIONE CHIMICA DEL GLICEROLO GREZZO	9
1. MATERIALI E METODI DI CARATTERIZZAZIONE	9
1.1 IL GLICEROLO GREZZO ED I REATTIVI IMPIEGATI	9
1.2 DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO DI ACQUA	9
1.3 ANALISI DEL CONTENUTO DEI METALLI	9
1.4 DETERMINAZIONE DEGLI ANIONI	10
1.5 DETERMINAZIONE DELLE CENERI	10
1.6 DETERMINAZIONE DEL GRADO DI PUREZZA MEDIANTE HPIC	10
2. PROVE DI MISCELAZIONE DEL GLICEROLO GREZZO CON ALCOLE ETILICO	11
2.1 PREPARAZIONE DI MISCELE CON ALCOLE ETILICO	11
2.2 DETERMINAZIONE DELLA VISCOSITÀ CINEMATICA	11
2.3 DETERMINAZIONE DELLA DENSITÀ	11
3. RISULTATI SPERIMENTALI	12
3.1 LA COMPOSIZIONE CHIMICA DEL GLICEROLO GREZZO	12
3.2 STUDIO DELLA VISCOSITÀ CINEMATICA IN MISCELE GLICEROLO GREZZO/ETANOLO	13
3.3 POTERE CALORIFICO	14
3.4 PURIFICAZIONE DELLA MISCELA ETANOLO/GLICEROLO GREZZO	14
STATO DELL'ARTE SULL'IMPIEGO ENERGETICO DEL GLICEROLO	18
1. PRODUZIONE DI IDROGENO MEDIANTE STEAM REFORMING DEL GLICEROLO	18
1.1 METODO CON CATALIZZATORE DI RUTENIO	18
1.2 METODO CON CATALIZZATORE DI NICHEL	18
1.3 METODO CON CATALIZZATORE Ni/Al ₂ O ₃	19
2. PRODUZIONE DI IDROGENO MEDIANTE PROCESSI IN <i>BATCH</i> DI FERMENTAZIONE ANAEROBICA	20
3. COMBUSTIONE DIRETTA DEL GLICEROLO	20
4. GLICEROLO COME ADDITIVO PER COMBUSTIBILE SOLIDO (PELLETS)	22
5. METODI DI PURIFICAZIONE DEL GLICEROLO GREZZO	23
CONCLUSIONI	25
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	26

Introduzione

Il glicerolo è un composto organico costituito da tre gruppi –OH con formula chimica $C_3H_8O_3$. A temperatura ambiente è un liquido incolore piuttosto denso, viscoso e dolciastro. È miscibile con l'acqua in ogni proporzione. In Tabella 1 sono riportate le proprietà chimico-fisiche di questo composto.

Industrialmente è ottenuto soprattutto come sottoprodotto della lavorazione del sapone e trova impiego nella produzione di sciroppi, creme per uso farmaceutico e cosmetico. Esso è impiegato anche come additivo alimentare, identificato dalla sigla E422. Tra le applicazioni storiche del glicerolo si può annoverare la produzione di triacetina (filtri per sigarette), polieteri ed esplosivi (nitroglicerina), tra le applicazioni nuove ed in via di sviluppo abbiamo il propilenglicole, il glicerolo carbonato ed esteri impiegati in campo alimentare.

Il glicerolo è anche un sottoprodotto della produzione del biodiesel. Il biodiesel è un combustibile alternativo al gasolio e può essere commercialmente prodotto mediante transesterificazione d'oli vegetali o grassi animali impiegando alcool e catalizzatore alcalino. La reazione è schematizzata in figura 1, dal punto di vista ponderale, da 1 kg di olio vegetale e 100 g di metanolo si ottengono circa 1 kg di biodiesel e circa 100 g di glicerolo. Il glicerolo costituisce quindi il 10% del biodiesel prodotto e la sua valorizzazione contribuirebbe all'abbattimento dei costi di produzione del biocombustibile rendendolo maggiormente competitivo nei confronti dei combustibili liquidi di origine petrolifera.

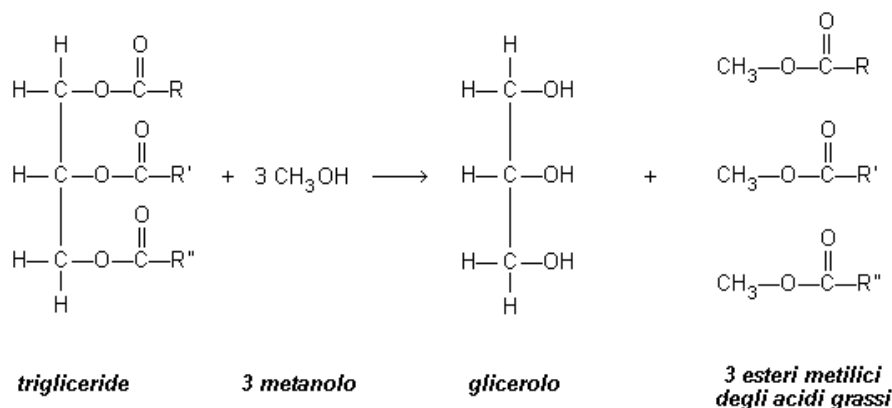


Fig. 1 – Reazione di transesterificazione impiegata nel processo di conversione degli oli vegetali a biodiesel.

Il glicerolo prodotto dal processo di transesterificazione si presenta come un liquido altamente viscoso e con un grado di purezza del 50-90%, poiché inquinato da metanolo, acque di lavaggio e dal catalizzatore impiegato nella reazione (generalmente idrossido di sodio). Il glicerolo grezzo risulta essere dunque poco appetibile dal mercato farmaceutico, cosmetico e alimentare, soprattutto considerando gli alti costi per la sua purificazione. Attualmente i produttori di biodiesel riescono a smerciare il sottoprodotto glicerolo grezzo ad un costo di circa 4 €cent/kg, mentre il valore del prodotto purificato riesce ad arrivare a circa 80 €cent/kg. Mentre il mercato del glicerolo purificato sembrerebbe stabile in futuro, il mercato del glicerolo grezzo sembra destinato alla saturazione dato il crescente aumento della produzione del biodiesel, cosicché da rappresentare un problema di smaltimento [1].

Dal punto di vista energetico, il glicerolo può essere sfruttato sia come fonte di carbonio nei processi di digestione anaerobica, sia come vettore energetico nei processi catalitici di “steam reforming” per la produzione di idrogeno; in quest’ultimo caso è però richiesta una costosa purificazione per evitare l’avvelenamento dei catalizzatori.

Lo scopo del presente lavoro è stato quello di caratterizzare un glicerolo proveniente dal processo industriale di produzione di biodiesel (Ital Bi Oil di Monopoli, BA). Questo glicerolo grezzo è stato poi miscelato con alcool etilico con lo scopo di aumentarne la fluidità e di conseguenza migliorare l’atomizzazione nella camera di combustione per valutarne l’impiego come combustibile (in MCI o bruciatore). In seguito sono state effettuate prove su resine cationiche per purificare il glicerolo grezzo dal sodio proveniente dal catalizzatore impiegato nel processo di transesterificazione.

Infine è stato riportato quanto sperimentato in letteratura a proposito dell’impiego energetico del glicerolo.

Tabella 1 – proprietà chimico-fisiche del glicerolo

Formula bruta o molecolare	$C_3H_8O_3$
Massa molecolare (u)	92,10
Aspetto	liquido incolore
Numero CAS	56-81-5
Proprietà chimico-fisiche	
Densità (g/cm^3)	1,26
Solubilità in acqua	completa a 20° C
Temperatura di fusione (°C)	18
Temperatura di ebollizione (°C)	>290 °C con decomposizione
Tensione superficiale a 20°C (mN/m)	64,00
Tensione di vapore (Pa) a 200 °C	6130
Proprietà termochimiche	
$\Delta_f H^0$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	-669,6
S_m^0 ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)	206,3
$C_{p,m}^0$ ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)	218,9
Indicazioni di sicurezza	
Flash point (°C)	180
Temperature di autoignizione (°C)	400

Caratterizzazione chimica del glicerolo grezzo

1. Materiali e metodi di caratterizzazione

1.1 *Il glicerolo grezzo ed i reattivi impiegati*

Il glicerolo studiato proviene dagli stabilimenti di Monopoli (BA) dell'azienda "Ital Bi Oil". Esso si presenta come un materiale gelatinoso leggermente ambrato il cui aspetto è mostrato in figura 2. I reattivi utilizzati per la chimica preparativa e per le determinazioni analitico-strumentali sono stati acquisiti dalla Sigma-Aldrich.

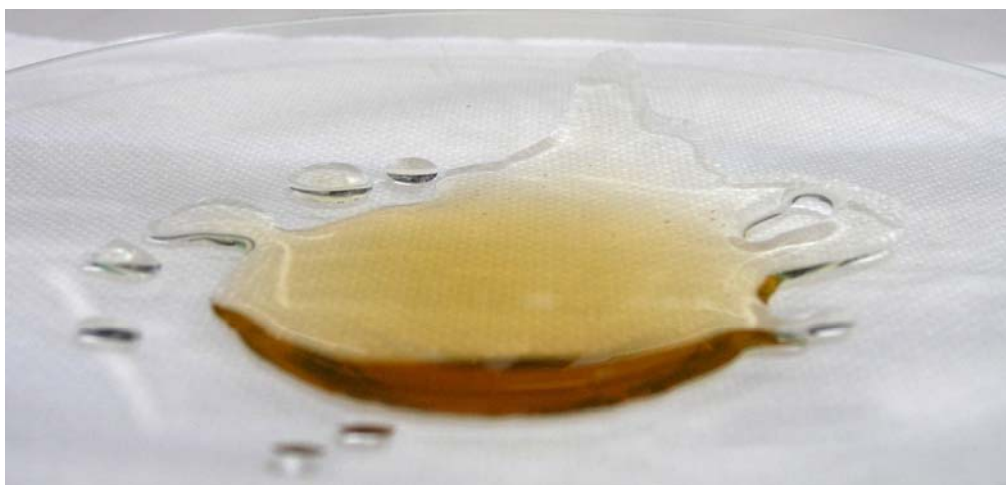


Fig. 2 – Aspetto visivo del glicerolo grezzo

1.2 *Determinazione del contenuto di acqua*

La determinazione del contenuto di acqua è stata effettuata tramite un'analisi diretta sul campione impiegando il metodo di Karl-Fisher, mediante lo strumento automatico Mettler DL18. Lo strumento è stato calibrato con una quantità esatta di 10 mg di acqua. Il contenuto d'acqua nel glicerolo grezzo è stato misurato su quantitativi di campione tal quale compresi tra i 300 e 500 mg; le prove sono state condotte in triplo.

Rif. EN ISO 5381:1994

1.3 *Analisi del contenuto dei metalli*

L'analisi dei metalli è stata effettuata su soluzioni acquose di glicerolo grezzo tramite uno spettrometro ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry) mod. Varian 720ES. I parametri di impostazione dello strumento sono mostrati in tabella 2. Previa effettuazione di una curva di calibrazione, lo strumento restituisce i risultati in ppm.

Tabella 2 – Parametri strumentali per l’analisi dei metalli mediante ICP

Parametro	Valore
Potenza del plasma	1,2 Kw
Flusso del gas del plasma	15 L/min
Flusso del gas ausiliario	1,50 L/min
Tipo di spray chamber	Ciclonica in vetro
Torcia	Ceramica assiale
Tipo di nebulizzatore	Seaspray
Flusso del nebulizzatore	0,75 L/min
Velocità della pompa	15 rpm
Tempo di lettura delle repliche	10 sec.
Numero di repliche	3

1.4 Determinazione degli anioni

Per la determinazione degli anioni ci si avvale di due strumentazioni: un calorimetro (mod. IKA C4000) per la preparazione del campione e un cromatografo ionico (mod. DIONEX DX300, composto da pompa isocratica IP20, forno termostato LC20 con soppressore ionico ASRS-ULTRA II 4 mm, rivelatore a conduttimetria e colonna Ion Pac AS12A) per la determinazione degli anioni.

La preparazione del campione consiste nell’introdurre all’interno della bomba del calorimetro una quantità nota di glicerolo, più una quantità nota di $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 2,7mM/0,3mM (soluzione utilizzata come eluente per l’HPIC), più 1 ml di H_2O_2 (agente ossidante); quindi è stato caricato O_2 a 30 Bar. A combustione ultimata, tutti gli alogenuri organici e inorganici contenuti nella sostanza esaminata sono stati rispettivamente trasformati negli acidi corrispondenti. Questi ultimi sono abbattuti nella soluzione carbonato/bicarbonato per la determinazione degli anioni mediante cromatografia ionica. Prima di effettuare l’iniezione nel cromatografo, ogni campione viene filtrato (GF/A Whatman da 0,45 μm) per l’eliminazione di residui solidi.

1.5 Determinazione delle ceneri

La procedura prevede la combustione a 600 °C del campione e l’espressione in percentuale del residuo ottenuto. La combustione avviene in muffola (rampa di 100°C/h fino a 600 °C, quindi 8 ore a 600 °C) utilizzando crogioli in porcellana dentro i quali è stata pesata una quantità nota di glicerolo grezzo. A fine combustione, i crogioli contenenti le ceneri sono stati raffreddati in essiccatori, quindi pesati.

1.6 Determinazione del grado di purezza mediante HPIC

La determinazione del grado di purezza del glicerolo grezzo è stata effettuata mediante l’analisi cromatografica (cromatografo ionico HPIC mod. DIONEX DX300, con pompa GP50, campionatore AS50, forno LC30 e rivelatore a indice di rifrazione SHODEX) usando come eluente una soluzione 10 mM di acido solforico e utilizzando una colonna Nucleogel Ion 330-OA per la separazione. La calibrazione viene effettuata su tre livelli con delle soluzioni a titolo noto di glicerolo. Il rapporto espresso in percentuale, fra i ppm strumentali e i mg/Kg di glicerolo grezzo nella soluzione analizzata, dà il grado di purezza del campione.

2. Prove di miscelazione del glicerolo grezzo con alcole etilico

La preparazione di miscele etanolo/glicerolo è stata effettuata con lo scopo di ottenere un combustibile a base di glicerolo con viscosità cinematica inferiore, condizione necessaria per avere una buona atomizzazione all'interno della camera di combustione di un MCI. Il target di viscosità cinematica è stato quello previsto dai limiti di accettabilità del biodiesel (EN ISO 3104 – 3104, viscosità 40 °C: 3,5 – 5,0 cSt). Sono state preparate diverse miscele a differente contenuto di etanolo e per ognuna sono state misurate la viscosità e la densità come di seguito riportato.

2.1 Preparazione di miscele con alcole etilico

La preparazione delle miscele etanolo glicerolo è stata eseguita pesando una quantità fissa di glicerolo ed aggiungendo una quantità variabile di etanolo. Quindi è stato calcolato il rapporto in peso dei componenti, determinandone la frazione come:

$X_e = W_e / (W_g + W_e)$ dove W è il peso in grammi del componente, X_e e X_g rispettivamente le frazioni in peso di etanolo e glicerolo.

I campioni a diversa miscelazione sono stati conservati in frigo e utilizzati per le prove di misura della viscosità e della densità.

2.2 Determinazione della viscosità cinematica

La determinazione della viscosità cinematica è stata effettuata impiegando un viscosimetro Cannon-Fenske idoneo per misure di viscosità da 1,6 cSt a 8,0 cSt.

Sono state preparate una serie di soluzioni a diverse frazioni molari di glicerolo ed etanolo assoluto e su queste sono state eseguite le misure di viscosità.

Il viscosimetro è stato posto in un bagno termostato a 40,0 °C e riempito con una quantità di campione pari a 6,7 cm³. Raggiunto l'equilibrio termico (ca 20 min) è stata effettuata la misurazione del tempo di scorrimento del campione. Mediante la costante del viscosimetro C (mm²/s²), precedentemente verificata con un olio standard, è stato possibile calcolare la viscosità cinematica: $\nu = C * t$, dove t è il tempo di scorrimento in secondi.

La viscosità dinamica viene calcolata conoscendo la viscosità cinematica e la densità di ogni singola miscela.

Rif. UNI-EN-ISO-3104.

2.3 Determinazione della densità

La determinazione della densità è stata eseguita tramite un densimetro Paar Physica modello DMA 48. La misura è correlata alla variazione del numero di oscillazioni di un capillare termostato e riempito con il campione da analizzare.

Lo strumento è stato calibrato dapprima in aria e poi con acqua distillata. Prima di inserire il campione è necessario asciugare il capillare insufflando aria. Dopo l'iniezione del campione nel capillare, lo strumento restituisce la lettura della densità in modo automatico.

3. Risultati sperimentali

3.1 La composizione chimica del glicerolo grezzo

Le determinazioni analitiche, effettuate come descritto nel capitolo dei materiali e metodi, ci hanno permesso di determinare la composizione chimica del glicerolo grezzo. I dati di composizione sono stati riportati in figura 3.

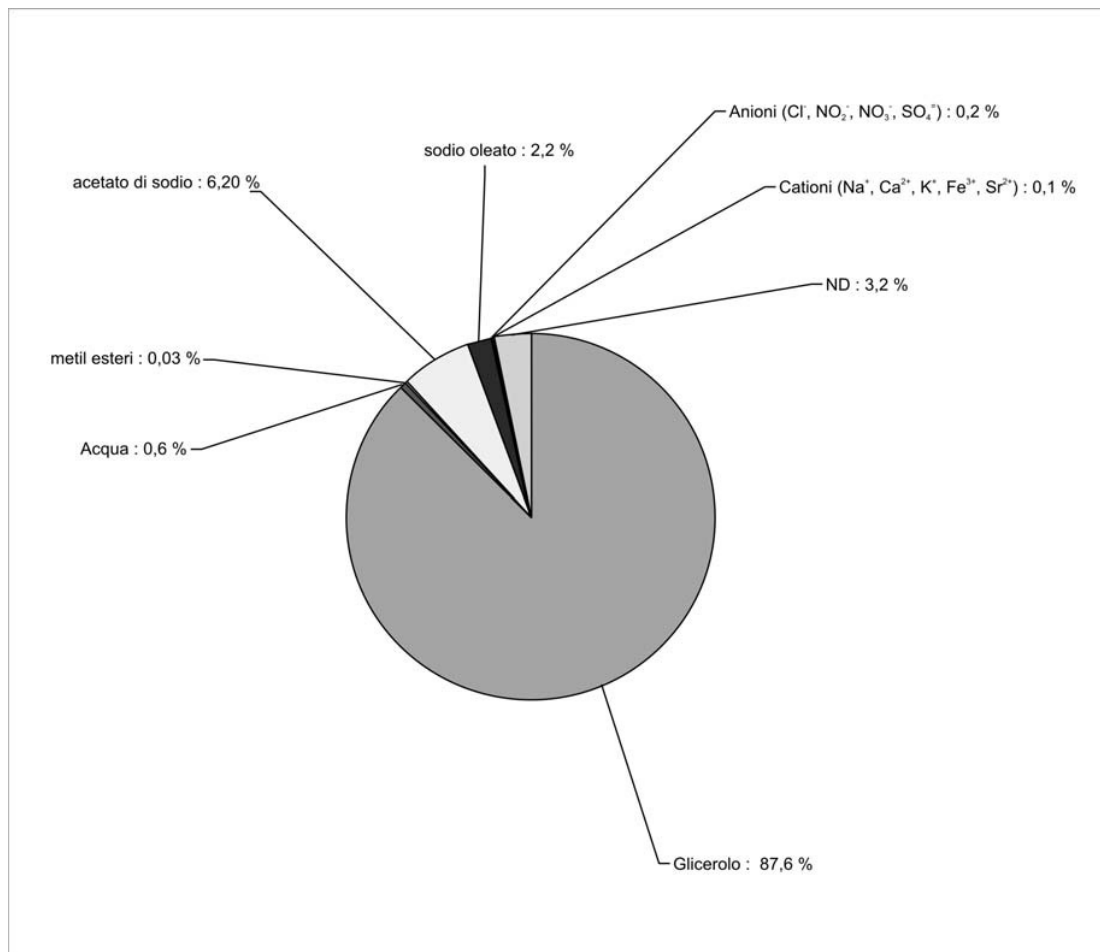


Fig. 3 – composizione chimica del glicerolo grezzo (ND = materiale non identificato)

Il grado di purezza del glicerolo è risultato 87,6% (+/- 0,2), in linea con quanto riportato in letteratura nel caso di glicerolo ottenuto da processi di transesterificazione di oli vegetali [2]. Il basso contenuto di acqua e l'assenza di metanolo indicano che la fase del glicerolo ha subito un processo termico per l'allontanamento di queste sostanze; tale processo viene generalmente eseguito per il recupero ed il reimpiego del metanolo nel processo di transesterificazione. Un quantitativo consistente di sodio acetato deriva certamente dall'impiego dell'idrossido di sodio come catalizzatore e dall'uso di acido acetico come agente di neutralizzazione. Le restanti tracce di sali minerali, suddivisi tra anioni e cationi, provengono certamente dalle acque impiegate nelle fasi di lavaggio delle correnti di processo. Mentre la presenza del biodiesel (metilestere) è da considerarsi assolutamente trascurabile, sostanziale risulta essere la presenza di metiloleato (sapone) derivato dal contenuto di acidi grassi liberi presenti nell'olio vegetale di partenza. Dalla figura 3 si

evinces come vi sia un quantitativo superiore al 3% di materiale non identificato, che ipoteticamente potrebbe essere costituito da materiale proteico idrosolubile o da prodotti vegetali derivati dalla degradazione termica in seguito al processo industriale di transesterificazione. Il contenuto di ceneri è risultato essere del 5% in peso, risultando leggermente superiore a quello corrispondente al contenuto di sodio (2%) nella forma ossidata (3,4 %).

3.2 Studio della viscosità cinematica in miscela glicerolo grezzo/etanolo

Dal grafico di figura 4 si evince che occorre avere un quantitativo minimo in miscela di etanolo pari al 58% in peso per avere un valore di viscosità pari a 5 cSt. I punti sperimentali possono essere interpolati con una curva di tipo esponenziale con un ottimo grado di correlazione ($R^2 = 0,999$), che ci consente di prevedere il valore di viscosità in un ampio intervallo di rapporto etanolo/glicerolo (relativamente al glicerolo esaminato). La figura 4 riporta anche il confronto con una miscela etanolo/glicerolo puro. È possibile osservare che il glicerolo grezzo presenta una viscosità più elevata rispetto al glicerolo puro. Questo può essere attribuito alla presenza di contaminanti in forma ionica (sali minerali o saponi) confermata dal consistente quantitativo di sodio trovato. La presenza di ioni accresce l'interazione attrattiva delle molecole rendendo il fluido maggiormente viscoso.

Il grafico di figura 5 mostra la variazione della densità al variare della frazione in peso del glicerolo grezzo. È possibile osservare un andamento lineare, tipico di miscele ad elevata affinità molecolare. I valori della densità sono indispensabili per la determinazione della viscosità dinamica.

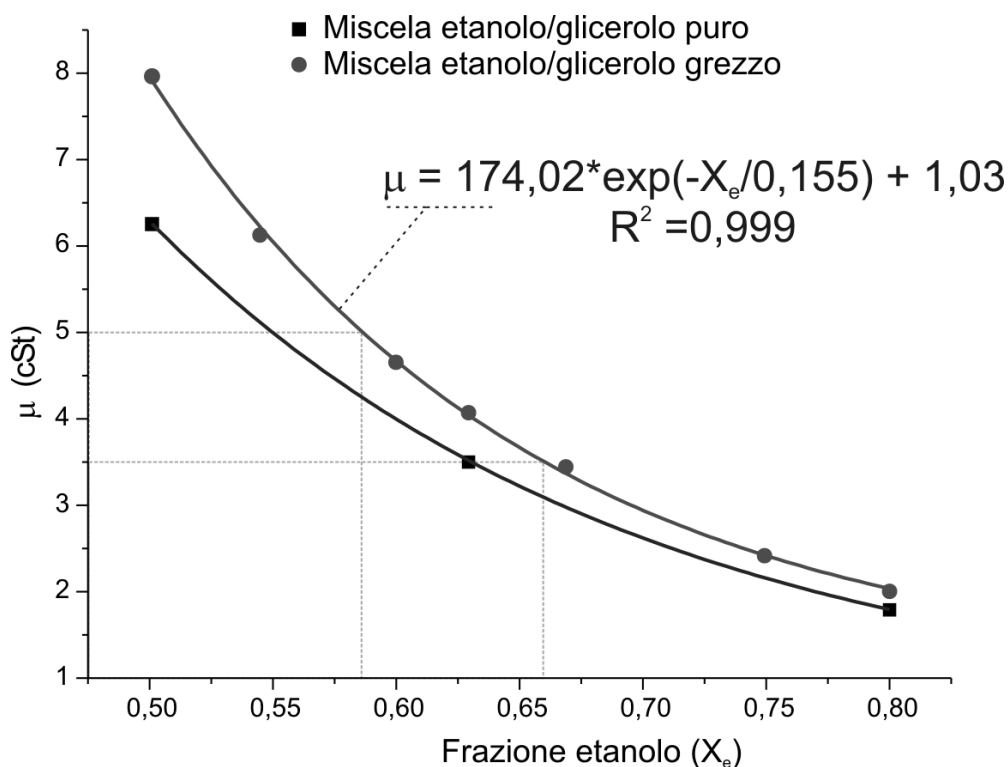


Fig. 4 – Viscosità cinematica di miscele etanolo/glicerolo a 40 °C.

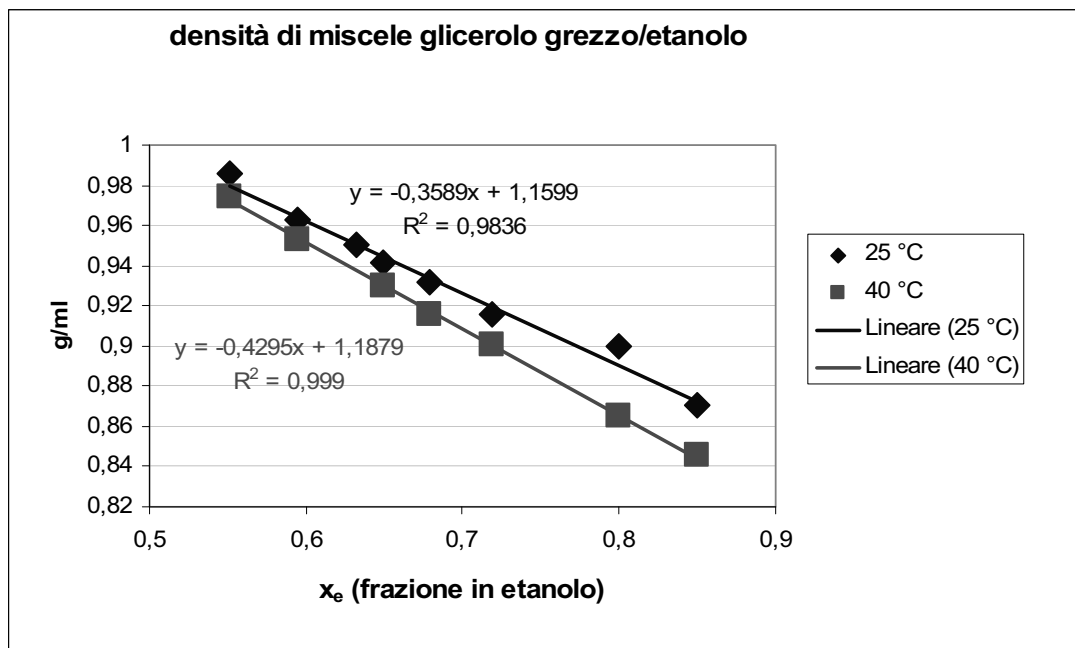


Fig. 5 – Densità misurate di miscele di glicerolo grezzo/etanolo (x_e = frazione in peso di etanolo).

3.3 *Potere calorifico*

Il potere calorifico superiore del glicerolo grezzo è risultato essere pari a 17,6 MJ/kg, più basso di quello della glicerina pura che è di 19 MJ/kg (spiegabile per la presenza di Sali minerali e impurezze che abbassano il contenuto energetico). Miscelando il glicerolo all'etanolo nel rapporto etanolo/glicerolo 1,1/1 (tale rapporto è il minimo necessario per ottenere una viscosità cinematica pari a 5 cSt) è stato misurato un valore del potere calorifico H_s pari a 23 MJ/kg, che è all'incirca un valore medio tra quello dell'etanolo puro (29,7 MJ/kg) e quello trovato del glicerolo grezzo.

3.4 *Purificazione della miscela etanolo/glicerolo grezzo*

Con lo scopo di ridurre i sali minerali nella miscela etanolo/glicerolo sono state effettuate prove sperimentali di purificazione su resine a scambio ionico. Per l'eliminazione degli ioni sodio è stata impiegata una resina della Dow, modello Dowex cationica forte di tipo MSC-1C (H). La resina è stata precedentemente condizionata e funzionalizzata impiegando una soluzione di acido cloridrico al 6%, utilizzando un quantitativo di soluzione acida pari a 4 volte il volume del letto (per un contatto resina/soluzione acida di minimo 45 minuti).

Le prove di adsorbimento del sodio da parte della resina sono state condotte a temperatura ambiente utilizzando come substrato una miscela etanolo/glicerolo 1:1. La scelta di utilizzare la miscela, piuttosto che il glicerolo puro, deriva dal fatto che questa presenta una fluidità nettamente superiore e ciò rende la cinetica di assorbimento del sodio sulla resina ragionevolmente più veloce, senza ricorrere ad innalzamento della temperatura. Le prove sono state condotte in beuta e la sospensione (resina/miscela) è stata mescolata mediante agitazione magnetica. Le condizioni sperimentali per lo studio della captazione di Na^+ da parte della resina sono riassunte in tabella 3.

Tabella 3 – Condizioni operative per l'adsorbimento del sodio su resina

Volume miscela (etanolo/glicerolo 1:1), L	1
Contenuto iniziale di Na ⁺ , ppm	9753 +/- 13
Quantità di resina secca, Dowex MSC-1C, g	100
Temperatura, °C	20
Agitazione, rpm	50

La miscela è stata monitorata nel tempo per la misura della concentrazione di Na⁺ residua, mediante spettrometro di assorbimento atomico (Perkin Elmer 3100). Il grafico di figura 6 riporta i dati sperimentali. Esso mostra la variazione del contenuto di sodio che decresce in maniera esponenziale nel tempo, arrivando ad una concentrazione di 5 ppm dopo circa 12 ore di agitazione.

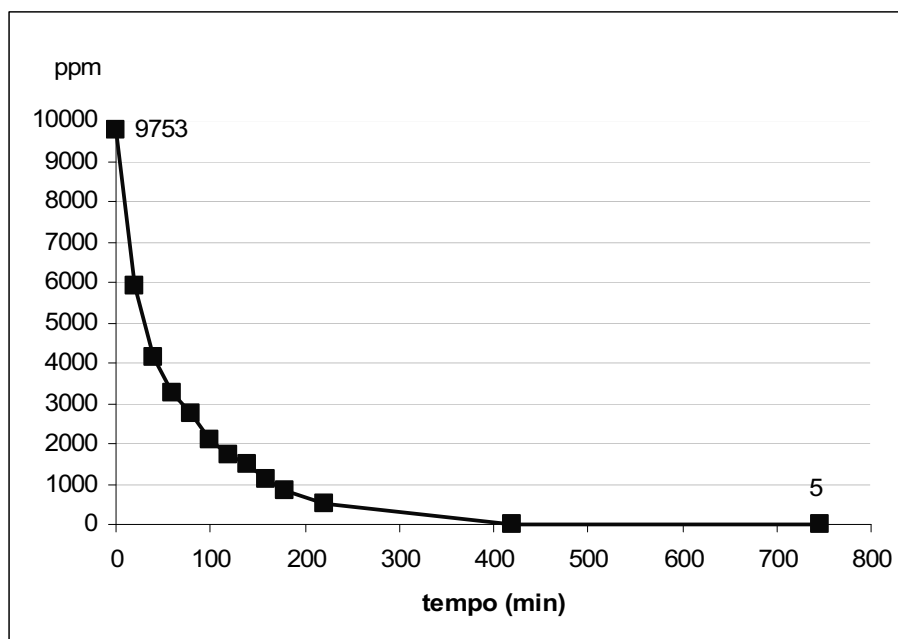


Fig. 6 – Abbattimento del sodio nella miscela glicerolo grezzo/etanolo mediante resina a scambio ionico (Dowex MSC-1C).

La concentrazione di 5 ppm è stata considerata la minima accettabile per ritenere la miscela purificata dallo ione sodio. Infatti, per quanto riguarda il biodiesel, lo Standard europeo EN 14214 pone come limite massimo un contenuto di metalli alcalini pari a 5 mg/kg. Inoltre, sono state eseguite prove a differente rapporto resina/miscela, con lo scopo di misurare il tempo necessario per ridurre il contenuto di sodio a 5 ppm. Le prove sono state condotte similmente alla prova descritta in tabella 3, ma aumentando di volta in volta la quantità di resina impiegata in maniera che il rapporto resina/miscela (res/mix) aumentasse progressivamente. Il grafico di figura 7 mostra i tempi necessari a ridurre il contenuto di Na⁺ a 5 ppm, impiegando differenti rapporti res/mix.

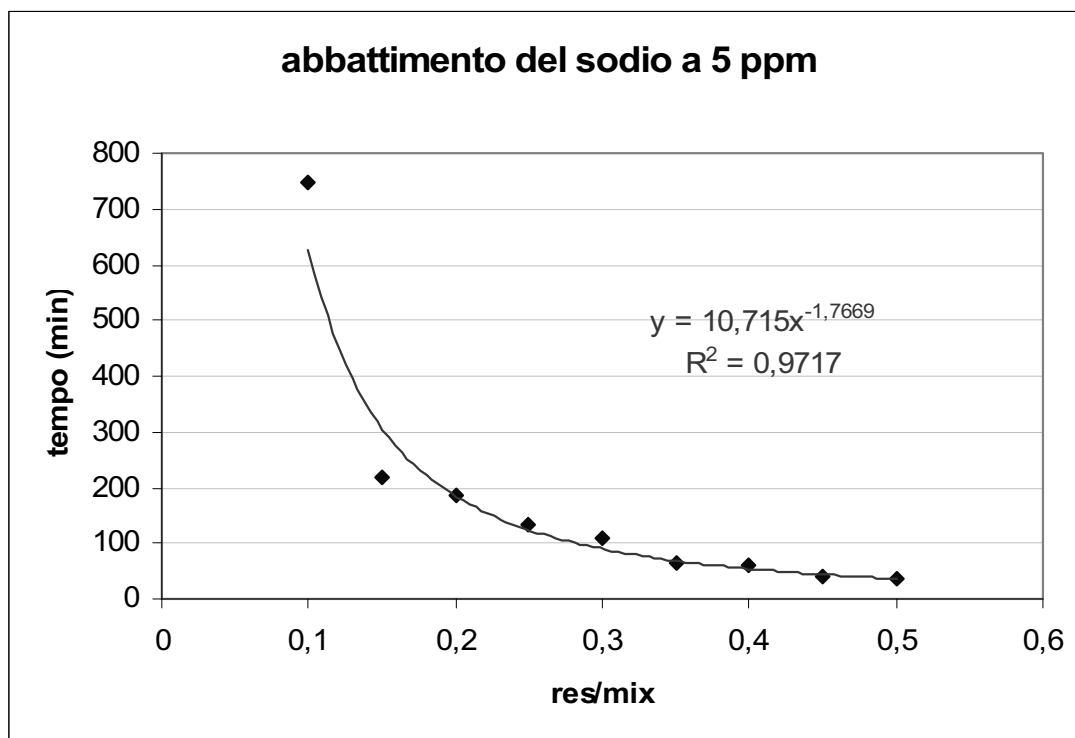


Fig. 7 – Tempi necessari a ridurre il contenuto a 5 ppm di sodio, partendo da concentrazioni iniziali di circa 10000 ppm di Na⁺ ed impiegando differenti quantitativi di resina cationica Dowex MSC-1C (H); res/mix = g di resina su g di miscela glicerolo/etanolo 1/1.

Dal grafico di figura 7 è possibile osservare che tempi accettabili di circa 3 ore sono necessari per l'abbattimento del sodio, impiegando 20 g di resina per 100 di miscela.

Il trattamento con resina a scambio protonico genera tuttavia la formazione di acido acetico, dal momento che il sodio era presente nel glicerolo come acetato (figura 3).

La rimozione dell'acido acetico è stata effettuata mediante resina anionica IRA 402, funzionalizzata con gruppi OH⁻ (la procedura di funzionalizzazione è simile a quella effettuata sulla Dowex MSC-1C, impiegando NaOH per la sostituzione dei Cl⁻).

La quantità di acido acetico è stata rilevata mediante cromatografo ionico Dionex GP50 con rivelatore a indice di rifrazione e colonna Nucleogel ion 330-OA. La captazione dello ione acetato è stata eseguita in batch secondo le modalità riportate in tabella 4. La cinetica di captazione dello ione acetato è mostrata in figura 8.

Tabella 4 – condizioni operative per l'adsorbimento dello ione acetato su resina

Volume miscela (etanolo/glicerolo 1:1), g	100
Contenuto iniziale di acido acetico, ppm	13,1*10 ³ +/- 0,1*10 ³
Quantità di resina, IRA 402, g	40
Temperatura, °C	20
Agitazione, rpm	50

La normativa EN14214 prevede un contenuto massimo di acidità nel biodiesel pari a 0,50 mg KOH/g (equivalente ad un contenuto di acido acetico pari a 650 ppm). Nel caso in esame è risultato quindi accettabile un abbattimento dell'acetato fino ad ottenere un valore

in miscela di 500 ppm. Dalla cinetica di captazione, alle condizioni operative riportate in tabella 4, tali valori sono raggiunti dopo circa 3 ore. Tuttavia la rimozione dello ione acetato mediante questo procedimento comporta l'aggiunta di acqua che, aggiunta al contenuto di acqua iniziale del glicerolo grezzo (0,6%), porta da un contenuto totale nella miscela di circa 7 g/kg. Occorre inoltre considerare che l'impiego di etanolo assoluto sia costoso e che sarebbe auspicabile l'impiego di etanolo al 95,6% (azeotropo); in tal caso si aggiungerebbero alla miscela (glicerolo/etanolo 1:1) altri 22 g/kg di acqua per un totale di 29 g/kg. Tale quantitativo di acqua è da tenere in considerazione nell'impiego della miscela purificata come combustibile.

La decolorazione della miscela glicerolo grezzo/etanolo può essere effettuata mediante l'impiego di carboni attivi; prove su campioni pretrattati con resina, aventi un colore giallino (figura 2), hanno verificato la possibilità di rendere incolore la miscela agitando per 3 ore una sospensione contenente il 3% in peso di carboni attivi (Charcoal animal powder).

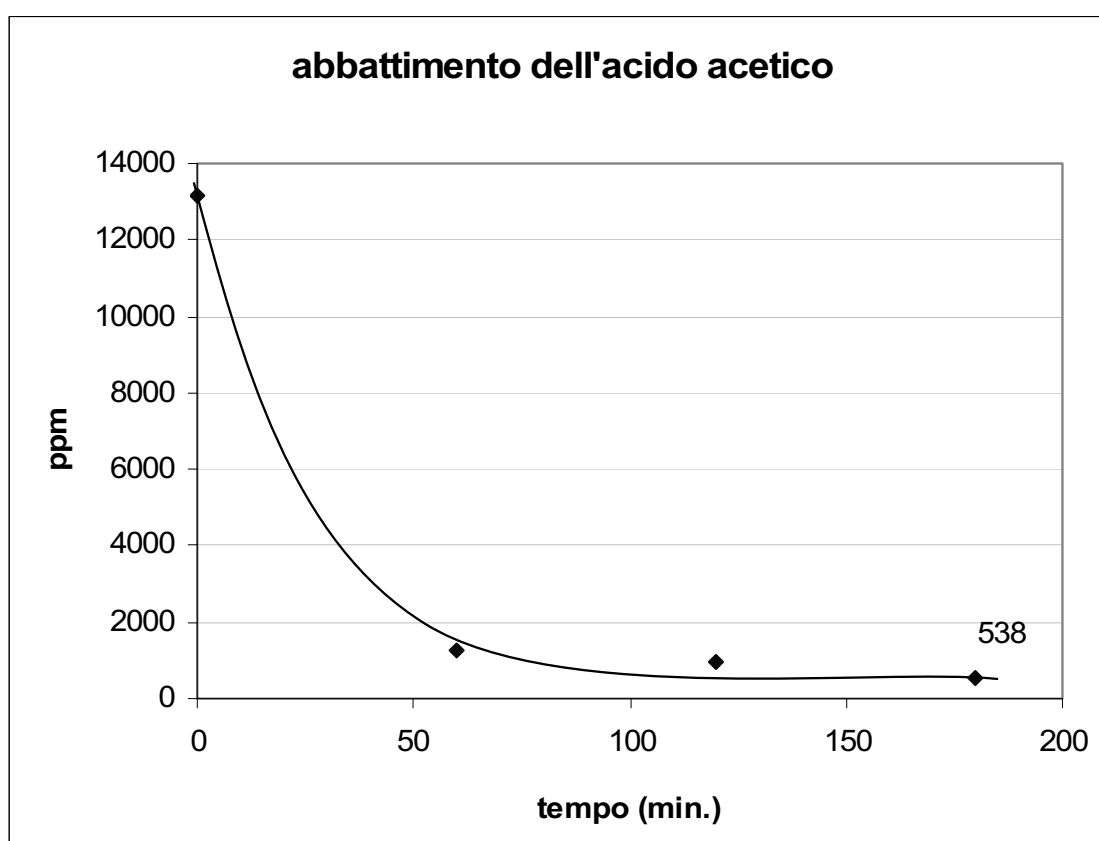


Fig. 8 – Cinetica di abbattimento dello ione acetato nella miscela etanolo/glicerolo grezzo impiegando la resina a scambio ionico IRA 402 (OH).

Stato dell'arte sull'impiego energetico del glicerolo

1. Produzione di idrogeno mediante steam reforming del glicerolo

La domanda di idrogeno è crescente grazie agli avanzamenti tecnologici nell'impiego delle fuel-cells. Mediante lo steam reforming della glicerina è possibile sintetizzare gas contenente monossido di carbonio e idrogeno. Da questo gas di sintesi può essere inoltre ottenuto metanolo che rientrerebbe nel ciclo di sintesi del biodiesel, facendo sì che il 100% della biomassa originaria diventi biofuel.

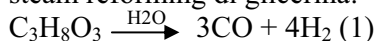
1.1 Metodo con catalizzatore di rutenio

Questo metodo è stato proposto da Toshihide Hirai et All (2005) [3]. Il sistema è assemblato impiegando un letto fisso costituito da un cilindro d'acciaio inossidabile contenente il catalizzatore impregnato su supporto di Y_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , La_2O_3 , SiO_2 , MgO , oppure Al_2O_3 . Il reattore è di tipo *plug flow* e lavora a pressione atmosferica.

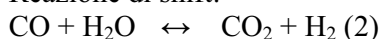
La procedura sperimentale è eseguita nel modo seguente: una soluzione acquosa di glicerina (pura) è introdotta mediante micropompa (HPLC) nel reattore in continuo. Per preriscaldare la soluzione di glicerina si inseriscono sopra il letto del catalizzatore delle palline di allumina (1 mm di diametro). La quantità di catalizzatore impiegato è pari a 100 mg per prova, (il catalizzatore è preventivamente ridotto con H_2 a $600^\circ C$ per 1 h; si impiega argon come gas di trasporto per allontanare i gas prodotti). La reazione di reforming è condotta alla temperatura di $500-600^\circ C$, il rapporto molare vapore/carbonio $V/C_1 = 3,3$ e W/F (tempo di contatto) per la glicerina di 13,4 g-cat h/mol. Il catalizzatore impiegato è Ru/ Y_2O_3 3% wt.

Le reazioni coinvolte sono le seguenti:

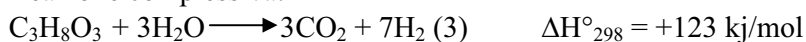
steam reforming di glicerina:



Reazione di shift:



Reazione complessiva:



Reazione di metanazione:



È da considerare che senza catalizzatore la reazione avviene con resa del 16%.

Per questo tipo di reazione il catalizzatore di rutenio sembra essere uno dei migliori. Confrontato con altri catalizzatori l'ordine di efficacia è di seguito elencata:

$Ru \approx Rh > Ni > Ir > Co > Pt > Fe$.

I migliori materiali di supporto risultano essere Y_2O_3 e ZrO_2 . Le rese di conversione sono quasi quantitative e sono pressoché costanti nell'arco di 24 ore. Le rese di H_2 sono prossime al 90%.

1.2 Metodo con catalizzatore di nichel

In questo metodo proposto da Sushil Adhikari et All. (2008) [4], il catalizzatore è preparato nel seguente modo: il commerciale nitrato di nichel $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ è impregnato su

supporto di MgO (nitrato/ossido 15% wt), seccato a 110 °C per 12h e calcinato a 500 °C per 6 h in aria. Il prodotto è raccolto e setacciato per selezionare granuli tra 16 e 35 mesh. L'esperimento è condotto in una fornace a tubo che raggiunge i 1100 °C. La glicerina e l'acqua nel rapporto molare di 6:1 sono introdotti nel reattore mediante pompa HPLC. Si lavora a flusso costante di 1 ml al minuto. La polvere di catalizzatore (1,5 g) è introdotta nella parte centrale del reattore e trattenuta mediante lana di quarzo. In precedenza il catalizzatore è stato ridotto con H₂ (50 ml/min) a 700 °C per 1 h.

Il reattore consiste in un tubo d'acciaio inox di mezzo pollice di diametro esterno e 0,083 pollici di spessore. Il gas è raccolto a valle mediante raffreddamento con ghiaccio tritato e acqua. Il gas in uscita è determinato mediante gascromatografia, mentre i liquidi di condensa, sui quali determinare la glicerina non reagita, mediante HPLC. Le seguenti equazioni possono essere utilizzate per determinare l'efficienza del sistema:

$$\% \text{ selettività H}_2 = (\text{H}_2 \text{ moli prodotto}) / (\text{C atomi prodotti in fase gassosa}) \times 1 / \text{RR} \times 100$$

(RR = rapporto di reforming H₂/CO₂ = 7/3 nel caso della glicerina)

$$\text{Resa in H}_2 = (\text{moli di H}_2 \text{ prodotti}) / (\text{moli teoriche} = 7) \times 100$$

I risultati di questo metodo sono una selettività del 66% ed una resa di idrogeno del 57%.

1.3 Metodo con catalizzatore Ni/Al₂O₃

In questo metodo (Sushil Adhikari et All, 2007; [5]) il catalizzatore metallico (sottoforma di nitrato) è adsorbito su Al₂O₃ (contenente 8% di SiO₂) in quantità pari al 3,5% wt (metallo/supporto). Il preparato è seccato a 125 °C per 1h e calcinato a 700 °C per 5h in aria. La prova è condotta in un reattore inserito in una fornace tubolare capace di raggiungere i 1100 °C. La velocità di flusso è pari a 0,15 ml/min. Il reattore è un tubo di allumina (99,8%) con diametro interno di 19 mm. Il rapporto molare acqua/glicerina è pari a 9:1. Lo schema sperimentale è illustrato in figura 9: il gas in uscita dal reattore è raffreddato con bagno di acqua e ghiaccio tritato, i liquidi trasportati dal gas sono condensati e raccolti, l'umidità nel gas viene intrappolata prima dell'analisi del syngas al gascromatografo.

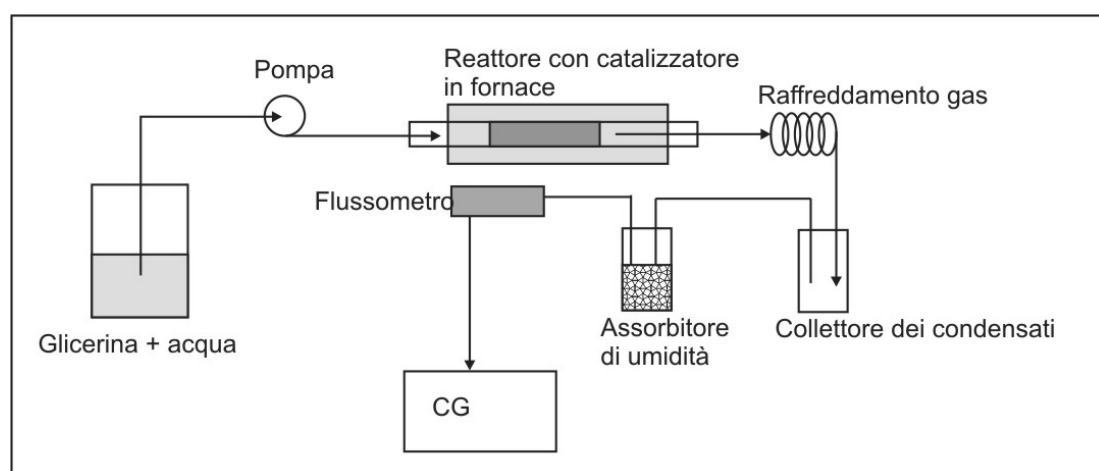


Fig. 9 – Schema sperimentale per la produzione di idrogeno mediante steam reforming del glicerolo impiegando come catalizzatore Ni/Al₂O₃.

Le condizioni migliori si osservano alla temperatura di 900 °C con una selettività di H₂ pari a 80%. A questa temperatura la conversione della glicerina è pari al 94%. Il metodo funziona anche con altri catalizzatori metallici, sempre supportati su allumina, con efficienza differente e secondo il seguente ordine: Ni > Ir > Pd > Rh > Pt > Ru.

2. Produzione di idrogeno mediante processi in *batch* di fermentazione anaerobica

Mentre il glicerolo purificato può trovare spazio nel mercato della cosmesi o farmaceutico, il glicerolo proveniente dal processo di transesterificazione per la produzione del biodisel, purificato in maniera blanda (95%), è un buon substrato per la produzione di idrogeno mediante fermentazione anaerobica. In questo processo i prodotti principali sono H₂ e CO₂. Metaboliti secondari, come 1,3 propandiolo, etanolo, acido acetico e lattico, possono essere altresì prodotti.

In questo metodo, proposto da Seifert et All. (2009) [6], il fango biologico impiegato è quello prelevato da un depuratore municipale, bollito per 15 min (con lo scopo di eliminare i batteri metanogenici), quindi congelato a -20 °C (per la conservazione prima dell'uso). Nel caso esaminato il contenuto di azoto nel fango è risultato di 0,899 g/l, mentre il contenuto di carbonio 12,51 g/l e l'ammontare di solidi volatili sospesi (VVS) 23,16 g/l. Prima dell'utilizzo viene scongelato e mantenuto a 4 °C per 2h.

Il brodo di fermentazione è preparato nel seguente modo: la glicerina è aggiunta in quantità che va dai 5 ai 30 g/l; poi è aggiunto NaHCO₃ (1 g/l), KH₂PO₄ e K₂HPO₄ (0,25 g/l), MgSO₄·7H₂O (0,32 g/l), estratto di lievito (5,0 g/l). L'esperimento è condotto in reattori di vetro da 60 cm³ con volume di lavoro pari a 30 cm³. L'inoculo aggiunto contiene quantità di VVS nell'intervallo 1,2-11,6 g/l. Il pH è aggiustato a 6. Il reattore viene areato con argon, quindi sigillato e si incubato a 37 °C, agitando a 150 rpm. I gas prodotti sono esaminati mediante GC. Con questo esperimento la resa migliore è stata di 0,41 mol H₂/mol glicerolo. Questa resa è stata ottenuta con 1,2 g VSS/l ed è indipendente dal carico iniziale di glicerolo. La resa non è limitata dal contenuto totale di idrogeno nel mezzo.

3. Combustione diretta del glicerolo

Una tesi universitaria ha dimostrato la possibilità di impiegare un bruciatore appositamente modificato per la combustione diretta del glicerolo. Il glicerolo, infatti, presenta degli inconvenienti che lo rendono poco idoneo per una combustione diretta: in primo luogo la sua elevata viscosità pari a 450 centistokes (non si deve superare una viscosità massima di 16 cSt per una buona atomizzazione), l'elevato punto di auto accensione (400 °C), la bassa densità energetica, 16 MJ/kg, che è circa un terzo di quella del kerosene (42.8 MJ/kg) ed infine la formazione di sostanze altamente tossiche in seguito alla sua combustione (p. es. l'acroleina, che si forma per decomposizione termica sopra i 280 °C, tossica a concentrazioni intorno ai 2 ppm). Il lavoro svolto da Brian Metzger [7] ha portato alla realizzazione di un bruciatore che consente di bruciare il glicerolo in maniera efficiente con bassa emissione di acroleina.

Il bruciatore è schematizzato in figura 10. Esso è tipo "swirl burner" modificato, nel quale dell'aria viene insufflata dal basso verso l'alto e tangenzialmente in modo da generare un vortice. Il flusso è caratterizzato da un numero adimensionale definito come:

$$S = \frac{G_{\phi}}{G_z \frac{d}{2}}$$

Dove G_φ è il flusso di massa assiale e G_z quello tangenziale.

Il combustibile è spruzzato tramite un ugello situato in cima, dove un cono a 60° crea una zona di espansione del flusso. Qui lo spray è miscelato al vortice di aria, necessario a tenere bassa la fiamma. Per atomizzare bene il glicerolo l'ugello presenta una doppia camera coassiale dove in quella esterna viene pressurizzata aria (nel caso del glicerolo il flusso di aria compressa deve essere sopra i 30 litri/min). Per assicurare il mantenimento di un ambiente caldo, è necessario piazzare un coperchio metallico attorno alla fiamma. Per consentire al glicerolo di essere spruzzato e bruciare con una fiamma che si autosostiene, l'ambiente all'interno del coperchio deve essere riscaldato ad una temperatura di circa 1000° C. Per questo il bruciatore necessita di un combustibile che funge da *starter*, il quale pre-riscalda l'ambiente sotto il coperchio e, quando quest'ultimo diventa rosso, il glicerolo può essere spruzzato (la sua viscosità è notevolmente diminuita) e combusto. È possibile impiegare metano o propano come *starter fuel*. Quando la combustione del glicerolo produce abbastanza calore da tenere il coperchio caldo a sufficienza, il propano può essere spento e il bruciatore funziona solo con glicerolo.

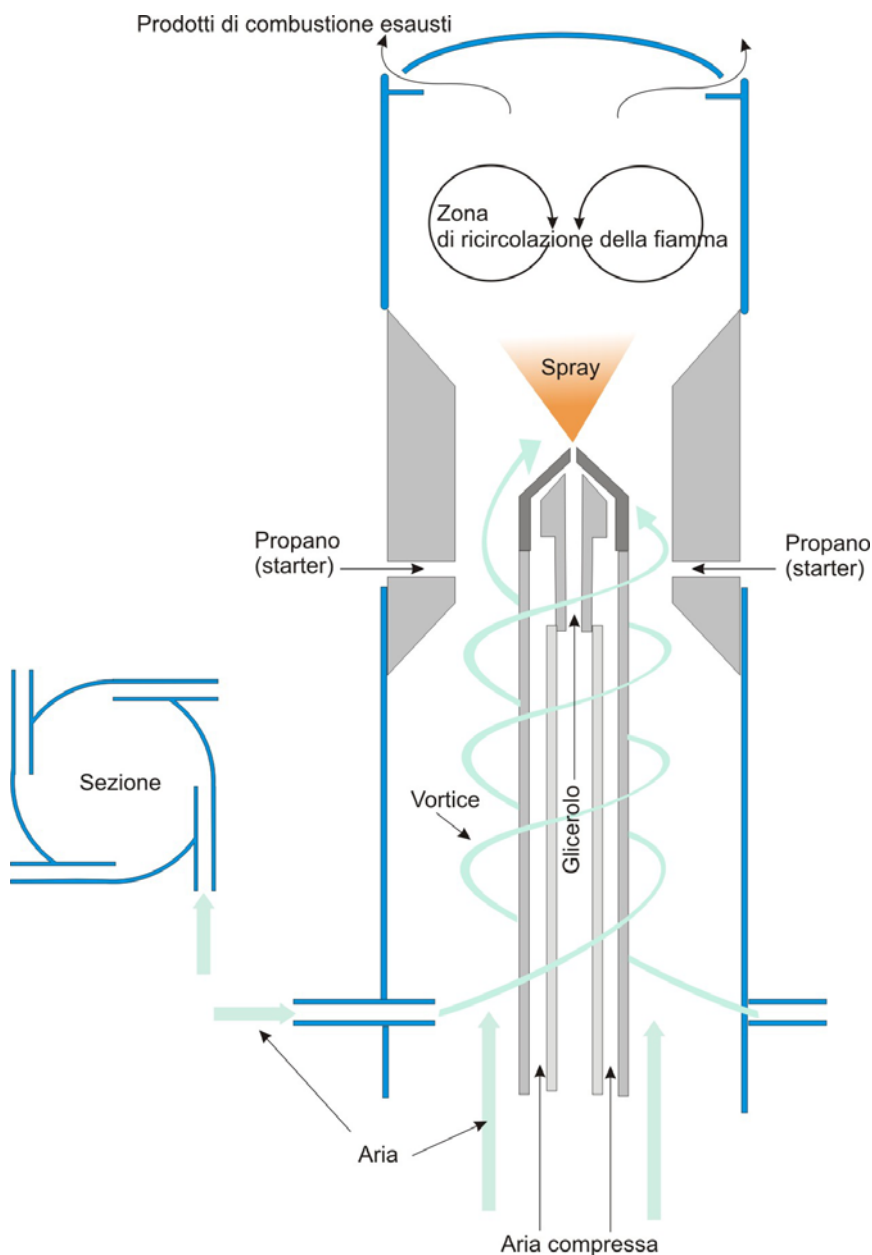


Fig. 10 – Schema del bruciatore a glicerolo proposto da Brian Metzger [7].

Le operazioni per l'accensione del bruciatore sono le seguenti:

- si inizia con un flusso assiale di aria pari a 30 l/min ed un flusso tangenziale di 150 l/min generando un vortice con $S = 17,6$ ed un numero di Reynolds di 22.
- Si apre la valvola di propano (fuel starter) e si accende la fiamma.
- Si apre il flusso d'aria all'ugello portandolo gradualmente a 18 l/min.
- Si piazza il coperchio sopra la fiamma di propano e si attende che si riscalda fino a diventare rosso (10 min).
- Si inizia a pompare il glicerolo a circa 1 g/s (si nota l'accrescimento della fiamma).
- Si aumenta il flusso di aria nell'ugello fino a 30 l/s.
- Si chiude il propano e la fiamma è ottenuta dalla combustione del solo glicerolo.

Gli autori hanno misurato i livelli di acroleina sviluppata durante la combustione che risultano essere pari a 17,5 ppb (comincia ad essere pericolosa a livelli di 90 ppb). Per quanto riguarda le emissioni di formaldeide, acetone e acetaldeide per la combustione del glicerolo sono stati riscontrati i seguenti livelli di emissione: formaldeide 15 ppm (nel caso della combustione del cherosene risulta 10 ppm), acetone 1,4 ppm (cherosene 1 ppm) e acetaldeide 2,4 ppm (cherosene 0,7). I livelli di ossidi di azoto o idrocarburi incombusti non sono rilevabili.

Il glicerolo grezzo proveniente dalla transesterificazione brucia bene, ma con una combustione meno efficiente rispetto al glicerolo puro (la temperatura di fiamma è lievemente inferiore ed il rapporto CO/CO₂ più elevato). Inoltre la combustione del glicerolo grezzo comporta la formazione di un deposito incombusto (residuo nero) in prossimità dell'ugello e sulla parete del Venturi. Tale residuo, dovuto alla presenza del catalizzatore disciolto nel glicerolo grezzo, a volte ottura l'ugello o il passaggio di aria.

4. Glicerolo come additivo per combustibile solido (pellets)

Gli autori di questo lavoro (K. Chaiyaomporn et All, 2010; [8]) hanno valutato la possibilità di sfruttare i residui del processo di produzione di biodiesel da palma, usando la fibra della palma ed il guscio del cocco per ottenere pellet combustibile; a quest'ultimo hanno pensato di aggiungere il glicerolo grezzo derivante dalla transesterificazione dell'olio di palma, impiegandolo come adesivo. Essi hanno pubblicato un lavoro in cui l'obiettivo è stato quello di trovare il rapporto ottimale degli ingredienti del pellet (materia prima fibrosa, acqua e glicerolo) e temperatura ottimale per l'adesione del glicerolo. Usando la fibra di palma, gli autori hanno ottenuto come rapporto ottimale 50:10:40, rispettivamente in fibra di palma, acqua, e glicerolo. Nelle condizioni migliori di pellettizzazione, sono state usate particelle di fibra con dimensioni inferiori a 2 mm ed il glicerolo è stato preriscaldato per ottenere un'adesione ottimale. Il rapporto di pellettizzazione è risultato 62,6%, con una densità di 982,2 kg/m³. Il potere calorifico dei pellets è risultato 22,5 MJ/kg; il contenuto di umidità del 5,9%; il carbonio fisso 1,5894%, e il contenuto di ceneri 4,2%, che risulta superiore alla norma. Il rapporto ottimale delle materie prime, che minimizza le ceneri, è stato 80:20 in fibra di palma/guscio di palma. L'aggiunta di guscio di palma ha ridotto il contenuto di ceneri fino a 2,5% che è comunque superiore a quello dei pellets standard, ma segue lo standard dei carburanti a dadini. A questo rapporto di materie prime, il rapporto di pellettizzazione è risultato 70,5%, la densità specifica 774,8 kg/m³, il potere calorifico 19,71 MJ/kg (che è superiore al valore della legna secca), il contenuto di umidità 9,8%, il contenuto di carbonio fisso 1,43%, e la forza necessaria di compressione 4,83 N. il costo del pellet è corrispondente a 0,02 €/kg. In questo lavoro tuttavia non sono riportati dati sull'emissione di acroleina durante la combustione.

Lo schema di produzione dei pellets addizionati di glicerolo è mostrato in figura 11.

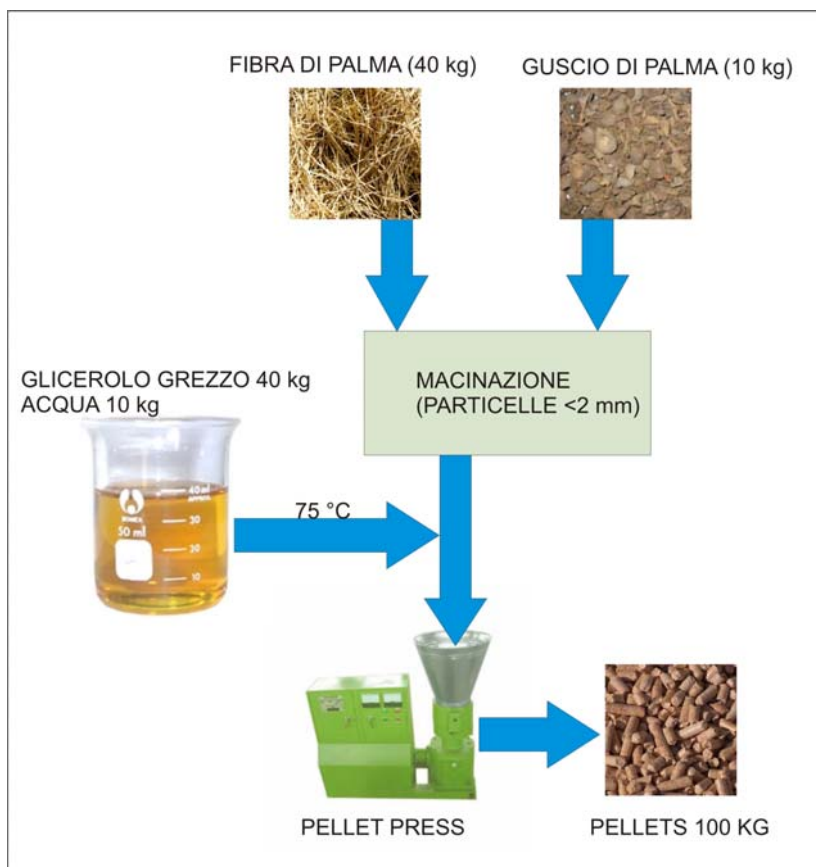


Fig. 11 - Schema di produzione dei pellets a partire dai residui della produzione di biodiesel da olio di palma; flusso delle materie prime per 100 g di pellets.

5. Metodi di purificazione del glicerolo grezzo

Molti dei metodi di purificazione impiegati su scala industriale sono coperti da brevetto e quasi la totalità prevede l'impiego di resine a scambio ionico per l'abbattimento dei sali minerali. Esistono tuttavia anche processi più costosi che prevedono la distillazione sottovuoto oppure l'impiego di membrane selettive, oppure una combinazione dei differenti metodi.

Nel processo di transesterificazione che parte dagli oli vegetali per ottenere biodiesel, si ottiene, come detto, inevitabilmente anche la glicerina grezza, contenente acqua e sale minerale derivante dal catalizzatore (il grado di purezza del glicerolo varia dal 50 al 90% ed il catalizzatore comunemente impiegato è l'idrossido di sodio come 1% in peso rispetto all'olio vegetale). È possibile purificare il glicerolo allontanando l'acqua in esso contenuta per distillazione e rimuovendo il sale mediante resine a scambio ionico: si ottiene così un glicerolo puro al 99,5-99,7%. Tuttavia questo processo di purificazione è costoso e non si giustifica, giacché l'eccessiva produzione del glicerolo, come conseguenza dell'aumento della produzione di biodiesel, ha causato un drammatico abbassamento del suo prezzo di mercato. Del resto il glicerolo grezzo non trova applicazioni, se non impiegato come additivo in mangimi animali.

Per la purificazione del glicerolo su piccola scala, l'impiego di metodi a scambio ionico sembra essere la via più percorribile per trattare liquidi a bassissimo contenuto di sali con costi relativamente bassi.

Per l'eliminazione di ioni sodio alcuni autori (Carmona et al 2008, [9-10]) propongono di impiegare la resina cationica acido forte Amberlite 252 nella forma protonica (resina

macroreticolare in polistirene-divinilbenzene solfonato). Questa resina ha come gruppo attivo il gruppo solfonico, il diametro delle particelle è di $\frac{1}{2}$ mm ed ha una capacità di catturare 4,83 moli di sodio per kg di resina secca (densità apparente $1,32 \text{ kg/m}^3$).

Prima dell'impiego, la resina deve essere condizionata, ovvero convertita nella forma protonica per lavaggio dapprima con NaOH 1,0 mol/l, quindi con HCl 1,0 mol/l.

Con questo tipo di resina gli autori hanno compiuto studi cinetici sulla capacità di assorbire gli ioni sodio partendo da soluzioni di glicerina contenente il 10% di acqua e 0,1 mol/l di sodio cloruro. Alle temperature di 45-60°C la resina va in equilibrio assorbendo tutto il sodio possibile dopo 1 ora e mezza circa.

Per la rimozione del cloruro, gli autori utilizzano la resina Amberlite IRA-420 funzionalizzata OH⁻, con capacità di assorbire 3,8 moli di cloruro per kg di resina. Questa resina risulta essere molto efficace nell'intervallo di temperatura compreso tra i 30 e i 60°C.

Conclusioni

Le applicazioni energetiche del glicerolo spaziano dal reforming catalitico per la produzione di H_2 , alla digestione anaerobica, fino all'impiego diretto come combustibile, tal quale o miscelato con biomassa nella produzione di pellets. L'ottenimento di idrogeno mediante reforming del glicerolo è stato studiato su scala laboratorio e bisogna partire da glicerolo sufficientemente puro da non inquinare i catalizzatori impiegati (a base di rutenio o nichel); le rese di conversione superano in alcuni casi il 90%. Meno problematico sembra essere la produzione di idrogeno mediante digestione anaerobica che richiede un glicerolo meno puro (95%), ma anche in questo caso sono disponibili solo risultati su scala laboratorio, con rese di 0,41 mol H_2 /mol glicerolo.

La combustione diretta del glicerolo grezzo sembrerebbe la via più semplice. A tal proposito sono stati studiati casi di combustione diretta impiegando bruciatori appositamente realizzati, che necessitano di un *fuel starter* per riscaldare la camera di combustione e consentire il sostenimento della combustione del glicerolo, con livelli di emissione di acroleina sotto la soglia di guardia. Altri studi hanno puntato alla combustione diretta del glicerolo previa miscelazione con pellets ottenendo un combustibile con potere calorifico di 19,71 MJ/kg, ovvero superiore a quello della legna secca; tuttavia essi non riportano dati sulle emissioni di acroleina che sembra essere il fattore critico della combustione diretta del glicerolo.

Un campione di glicerolo, proveniente da un impianto industriale di produzione di biodiesel, è stato chimicamente caratterizzato nei nostri laboratori constatando che la quasi totalità del catalizzatore impiegato nella transesterificazione è ritrovata nel glicerolo come sale in quantità pari al 6% in peso; altre impurità (saponi, acqua ecc.) costituiscono un altro 6% circa.

Sono state eseguite prove di miscelazione del glicerolo grezzo con etanolo per abbassare la viscosità cinematica, verificando la necessità di preparare miscele 1:1 per ottenere valori di viscosità di 5 cSt, previsti per una buona atomizzazione del combustibile.

Ulteriori prove sono state eseguite per rimuovere i sali minerali dal glicerolo grezzo utilizzando resine a scambio ionico per l'adsorbimento dei cationi e degli anioni in passaggi sequenziali. Le prove sono state condotte direttamente sulla miscela glicerolo/etanolo per sfruttare la sua maggiore fluidità e velocizzare la cinetica di adsorbimento. È possibile ridurre il contenuto di sodio (portandolo a valori di 5 ppm) impiegando una resina acida (Dowex MSC-1C) al 20% in peso rispetto alla miscela, per 3 ore; il controanione (acetato) può essere eliminato nello stesso tempo impiegando una resina basica (IRA 402) al 40% in peso. Il glicerolo, inoltre, può essere efficacemente decolorato utilizzando carbone attivo.

riferimenti bibliografici

- [1] www.biofuelstechnologyllc.com/Crude_Glycerine.html.
- [2] Van Gerpen J, Shanks B, Pruszko R, Clements D, Knothe G. Biodiesel Production Technology 2004. report NREL/SR-510-36244.
- [3] Toshihide Hirai et All. (2005) Production of Hydrogen by Steam Reforming of Glycerin on Ruthenium Catalyst. Energy & Fuels 19, 1761-1762.
- [4] Sushil Adhikari et All. Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalyst. Renewable Energy (2008) 1097-1100.
- [5] Adhikari et All. Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts. Catalysis Today 129 (2007) 355-364.
- [6] Seifert et All. Hydrogen generation from glycerol in batch fermentation process. (2009) International journal of Hydrogen energy 34:3671-3678.
- [7] Glycerol Combustion by Brian Metzger: A thesis submitted to the Graduate Faculty of North Carolina State University In partial fulfillment of the Requirements for the degree of Master of Science Mechanical Engineering Raleigh, NC August 1, 2007.
- [8] Chaiyaomporn et al, Fuel Pellets Production from Biodiesel Waste, 2010, Environment Asia 3(1) 103-110.
- [9] Riferimento: Carmona M, Valverde JL, Perez A, Warchol J, Rodriguez JF, Purification of glycerol/water solutions from biodiesel synthesis by ion exchange: sodium removal Part I, J Chem Technol Biotechnol 2009; 84: 738-744.
- [10] Carmona M, Lech A, de Lucas A, Perez A, Rodriguez JF, Purification of glycerol/water solutions from biodiesel synthesis by ion exchange: sodium and chloride removal Part II, J Chem Technol Biotechnol 2009; 84: 1130-1135.

Edito dall' **ENEA**
Unità Comunicazione

Lungotevere Thaon di Revel, 76 - 00196 Roma

www.enea.it

Stampa: Tecnografico ENEA - CR Frascati

Finito di stampare nel mese di febbraio 2011