



INNOVHUB
STAZIONI SPERIMENTALI
PER L'INDUSTRIA

SSOG

STAZIONE SPERIMENTALE
PER LE INDUSTRIE DEGLI OLI E DEI GRASSI

Innovazione e ricerca

Stabilità Ossidativa e Qualità del Biodiesel

Paolo Bondioli

**INNOVHUB - Stazioni Sperimentali Industria
Divisione SSOG - Milano**

Milano, 9 Novembre 2011



Sommario

1. Due parole sull'ossidazione delle sostanze grasse
2. Le prime esperienze sul biodiesel
3. Il progetto BIOSTAB
4. Valutazione della stabilità ossidativa
5. Conclusioni



Due parole sull'ossidazione delle sostanze grasse

Tutte le catene alifatiche (sature, monoinsature, polinsature, coniugate) sono sensibili all'autossidazione.

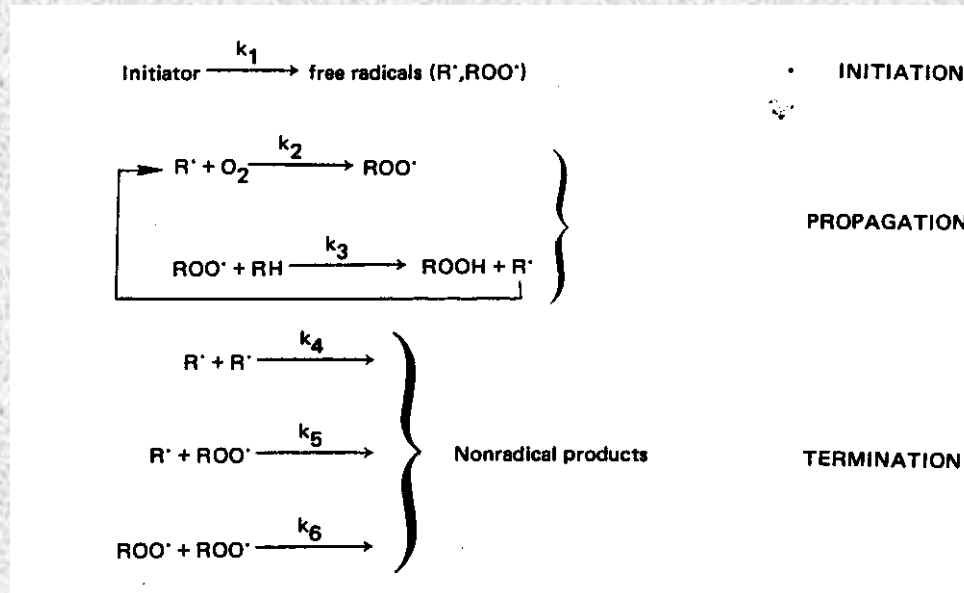
La presenza, l'assenza e la natura delle insaturazioni determinano la velocità alla quale il fenomeno avviene.

La scala della reattività

$\text{CH}_3 < \text{CH}_2 < \text{CH} < \text{CH}_2$ allilico o benzilico



Due parole sull'ossidazione delle sostanze grasse



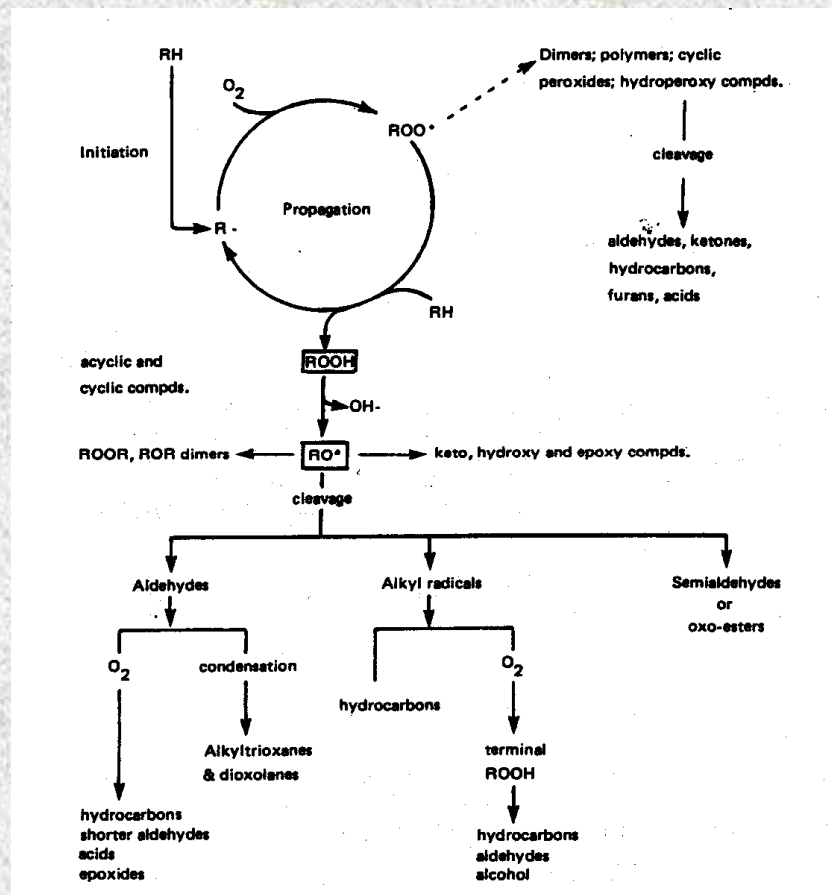
La reazione di iniziazione

- Non utilizza ossigeno atmosferico
- E' facilitata da fattori esterni (metalli Fe, Co, Ni, Cu, etc., radiazioni UV)
- E' inibita dagli antiossidanti che catturano i radicali liberi



Due parole sull'ossidazione delle sostanze grasse

Dal processo di autossidazione si possono generare molecole a più basso ed a più elevato peso molecolare





Due parole sull'ossidazione delle sostanze grasse

Ossidazione primaria → Formazione degli idroperossidi

Valutazione analitica: numero di perossidi

Ossidazione secondaria → Degradazione degli idroperossidi
verso molecole a MW inferiore o superiore

**Valutazione analitica: numero di p-anisidina, aldeidi volatili
(DNPH), HPLC dei prodotti di ossidazione**



Le prime esperienze sul biodiesel

Storage Stability of Biodiesel

Paolo Bondioli^{a*}, Ada Gasparoli^a, Armando Lanzani^a,
Enzo Fedeli^a, Sergio Veronese^b and Maura Sala^c

J. Am. Oil Chem. Soc. 72, 699-703 (1996)

1 campione biodiesel in spec

2 contenitori (vetro e ferro)

2 temperature (20 e 40 °C)

6 mesi di prova

TABLE 3
Storage Test in Different Containers^a

		T = 20°C									
		Time (days)									
Container		0	17	32	47	60	90	120	150	180	
Iron	AV	0.32	0.33	0.32	0.33	0.32	0.32	0.32	0.33	0.32	
	PV	2.3	3.2	3.4	3.4	3.9	4.2	5.2	4.8	5.2	
Glass	AV	0.32	0.33	0.31	0.31	0.32	0.31	0.33	0.34	0.34	
	PV	2.3	4.7	9.7	7.1	11.9	13.7	15.6	16.9	18.6	

		T = 40°C									
		Time (days)									
Container		0	17	32	47	60	90	120	150	180	
Iron	AV	0.32	0.31	0.31	0.32	0.31	0.30	0.31	0.33	0.30	
	PV	2.3	0.4	0.7	1.1	0.5	0.7	0.8	0.6	0.9	
Glass	AV	0.32	0.32	0.32	0.33	0.32	0.33	0.33	0.33	0.32	
	PV	2.3	5.4	7.2	9.9	8.4	9.2	10.1	10.5	11.6	

^aResults expressed as peroxide value (PV, meq O₂/kg) and acid value (AV, mg KOH/g).



Le prime esperienze sul biodiesel

TABLE 4
Storage Test in Different Containers—Changes in HPLC Parameters
as a Function of Time^a

		T = 20°C									
		Time (days)									
Container		0	17	32	47	60	90	120	150	180	
Iron	I ^b	95	93	82	79	131	135	228	169	133	
	II ^c	6	32	49	59	83	106	138	138	149	
Glass	I ^b	95	145	250	286	423	453	660	603	557	
	II ^c	6	14	10	11	16	18	17	16	23	

		T = 40°C									
		Time (days)									
Container		0	17	32	47	60	90	120	150	180	
Iron	I ^b	95	90	50	50	17	20	119	64	0	
	II ^c	6	40	70	83	133	115	119	140	147	
Glass	I ^b	95	157	182	246	273	379	427	388	366	
	II ^c	6	13	13	13	14	36	31	38	54	

^aResults expressed as 1000 × area of significant peaks/peak area of unaltered products; HPLC, high-performance liquid chromatography.

^bPrimary oxidation products.

^cSecondary oxidation products.

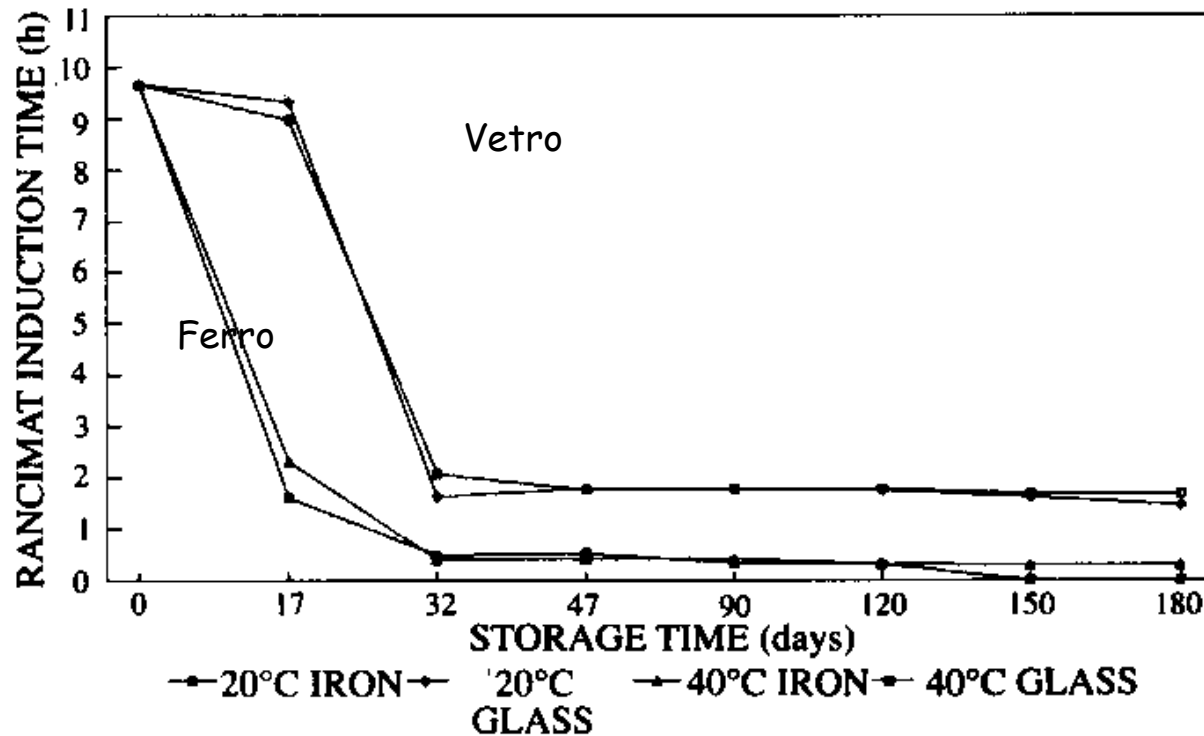
Prodotti di ossidazione
primaria e secondaria

Metodo HPLC



Le prime esperienze sul biodiesel

Variazioni del tempo di induzione Rancimat





INNOVHUB
STAZIONI SPERIMENTALI
PER L'INDUSTRIA

Innovazione e ricerca

SSOG

STAZIONE SPERIMENTALE
PER LE INDUSTRIE DEGLI OLI E DEI GRASSI

Il progetto BIOSTAB

Progetto Europeo 2001 -2003

9 Partners di Austria, Germania, Francia, Irlanda,
Italia

2 Università, 4 Centri di Ricerca, 1 Azienda
Petroliera
2 produttori biodiesel

5 Workpackages

- WP1 - Metodi di prova
- WP2 - Prove di stoccaggio
- WP3 - Antiossidanti
- WP4 - Biodiesel in autotrazione e riscaldamento
- WP5 - Disseminazione

Co-ordinator:



Partners:



Novaol



Il progetto *BIOSTAB*

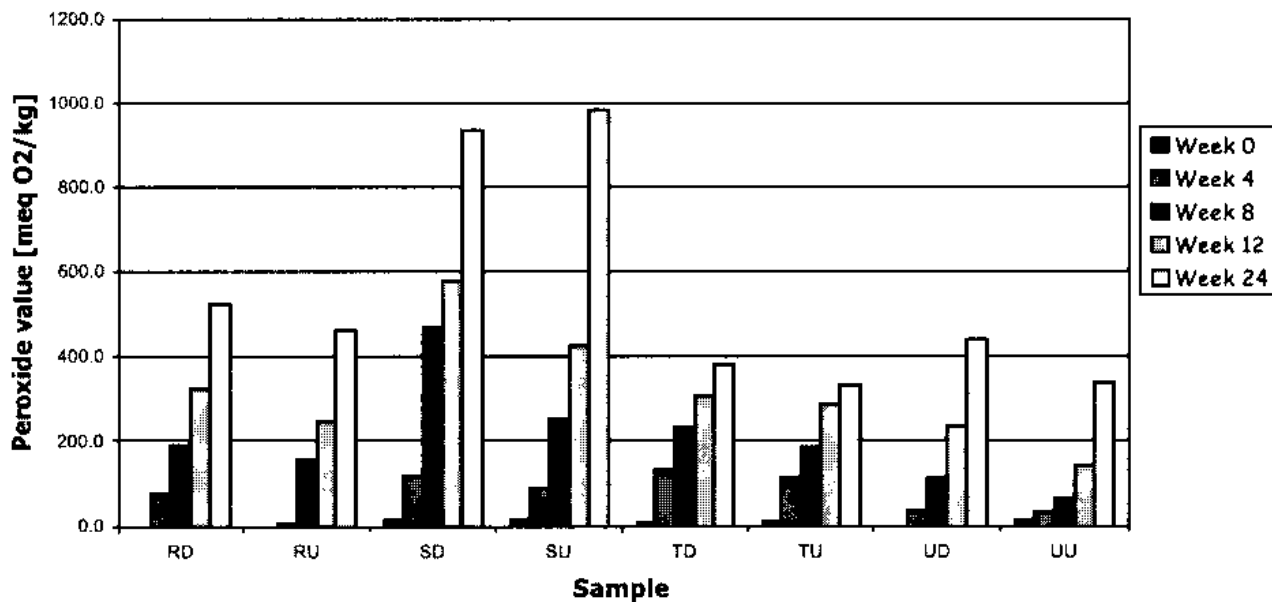
Eur. J. Lipid Sci. Technol. **104** (2002) 777–784

Paolo Bondioli,
Ada Gasparoli,
Laura Della Bella,
Silvia Tagliabue

Evaluation of biodiesel storage stability using reference methods

Prova di
invecchiamento
accelerato a 43°C
su 8 campioni, 4
tq e 4 distillati

ASTM D4625



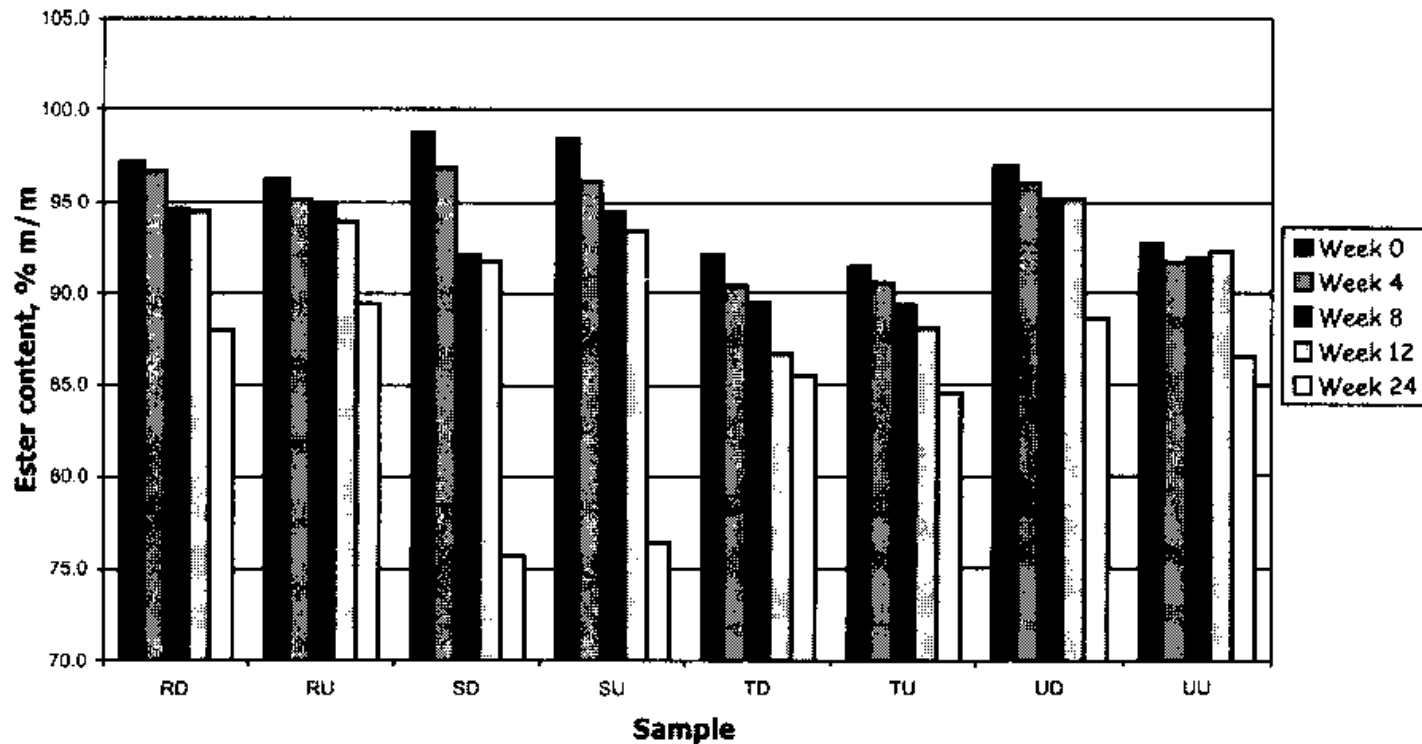
Evoluzione del numero di perossidi



Il progetto *BIOSTAB*

Prova di
invecchiamento
accelerato a 43°C
su 8 campioni, 4
tq e 4 distillati

ASTM D4625



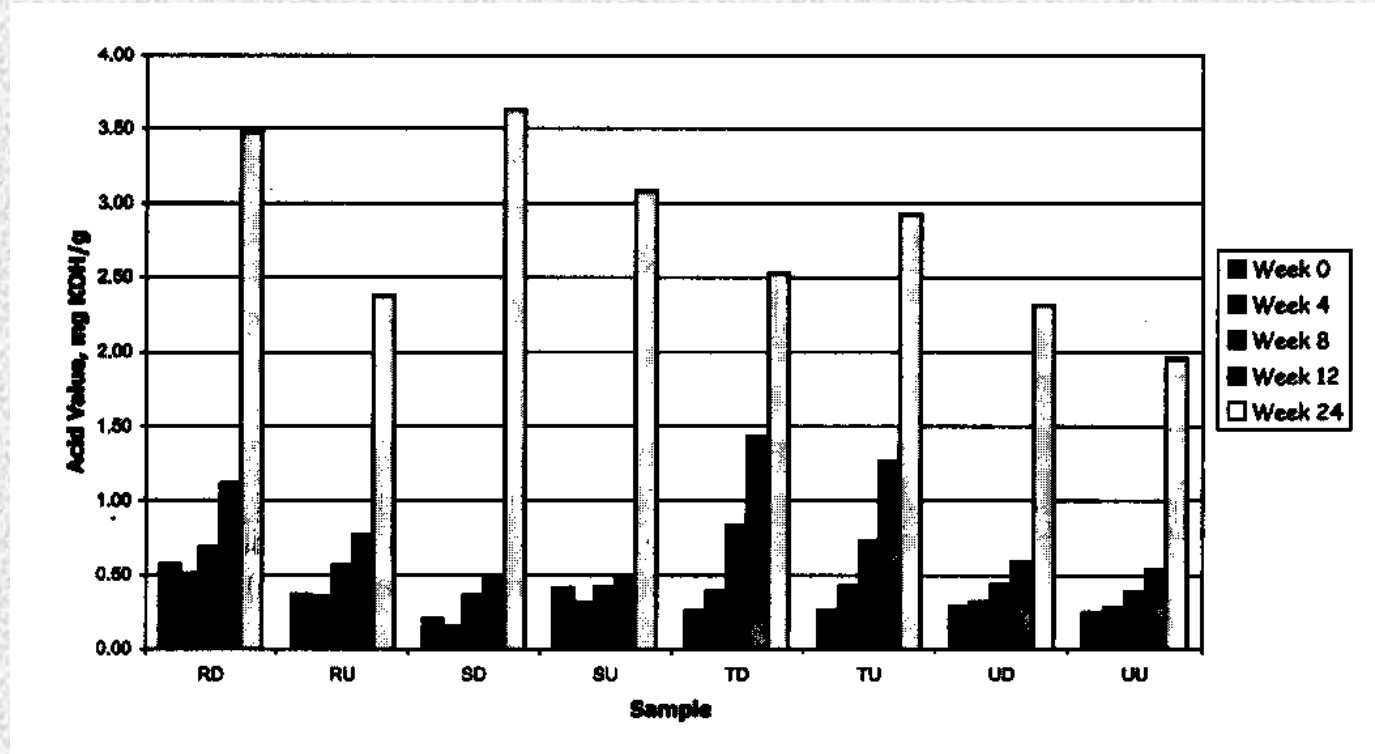
Evoluzione del contenuto in estere



Il progetto *BIOSTAB*

Prova di
invecchiamento
accelerato a 43°C
su 8 campioni, 4
tq e 4 distillati

ASTM D4625



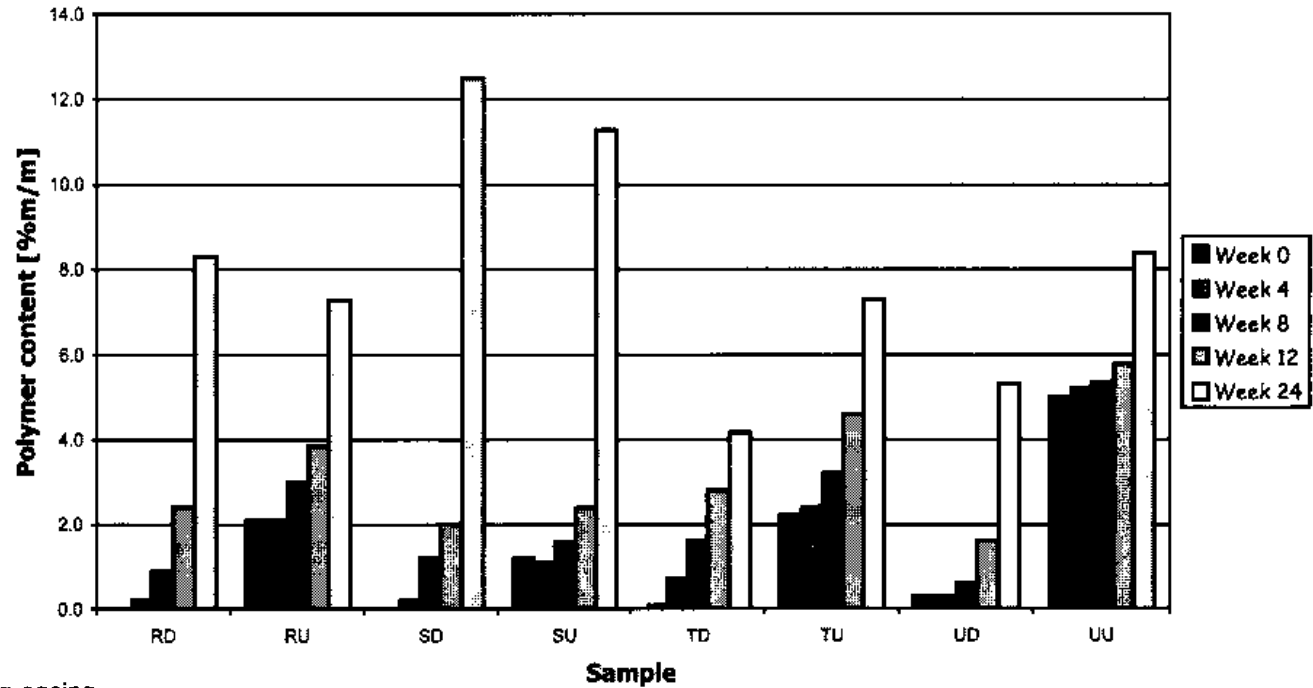
Evoluzione del numero di acidità



Il progetto BIOSTAB

Prova di
invecchiamento
accelerato a 43°C
su 8 campioni, 4
tq e 4 distillati

ASTM D4625



Tab. 4. Rancimat induction time changes during ageing (according to prEN 14112, results reported in hours, n.d. - not detectable).

	week 0	week 4	week 8
RD	3.35	1.08	n.d.
RU	9.07	4.06	1.00
SD	2.02	0.64	n.d.
SU	3.40	0.95	n.d.
TD	2.00	0.77	n.d.
TU	2.00	0.77	n.d.
UD	3.50	1.65	n.d.
UU	5.90	3.65	1.43

Evoluzione Polimeri e RIP



Il progetto *BIOSTAB*

Eur. J. Lipid Sci. Technol. **105** (2003) 735–741 DOI 10.1002/ejlt.200300783

Paolo Bondioli,
Ada Gasparoli,
Laura Della Bella,
Silvia Tagliabue,
Guido Toso

Biodiesel stability under commercial storage conditions over one year

Prova in campo in
condizioni reali

11 campioni
1 anno stoccaggio

Tab. 3. Changes in PV recorded during twelve months of storage (according NF T 60-220, results expressed as meq O₂/kg).

Ageing time, month	0	1	2	3	5	7	9	12
TBHQ blank	7.3	8.9	8.7	8.8	9.5	9.2	13.5	11.4
TBHQ additivated	2.3	3.4	3.6	3.9	5.3	3.9	4.3	5.4
Low stability	10.2	14.9	20.7	25.4	28.6	33.6	37.5	20.5
Rape	3.4	5.1	5.2	6.7	9.9	9.2	9.2	13.3
Rape-distilled	18.9	19.3	20.1	21.2	21.9	15.6	15.4	17.7
Sun-distilled	79.0	78.8	80.6	83.6	87.1	66.6	65.4	68.5
Rape/sun	2.5	5.3	6.9	12.2	13.7	14.4	15.4	17.6
Used frying oils	9.3	10.6	11.5	12.4	14.4	12.8	11.9	16.9
Pyro blank	5.8	7.9	6.5	7.3	8.8	7.4	9.4	9.4
Pyro additivated	6.9	7.7	6.8	5.9	4.6	4.9	6.0	7.1
Tallow	n.d.	28.9	24.7	23.3	22.2	21.6	24.8	22.0

n.d. – not determined.

Nessuna variazione osservata per: ester content, linolenic acid methylester, iodine value, monogliceridi, digliceridi, trigliceridi, esteri polimeri, glicerolo libero, tocoferoli (ove presenti)



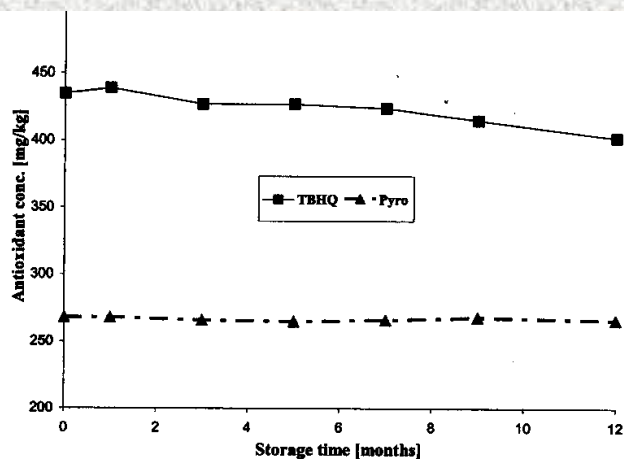
Il progetto BIOSTAB

Tab. 5. Changes in RIP recorded during 12 months of storage (according EN 14112, results expressed as h).

Ageing time, month	0	1	2	3	5	7	9	12
TBHQ blank	7.51	6.93	6.75	6.64	6.55	6.50	6.19	6.20
TBHQ additivated	36.00	35.85	35.00	34.17	33.05	33.18	33.73	32.77
Low stability	6.30	5.92	5.00	4.47	2.27	1.04	1.04	1.24
Rape	9.20	8.84	8.35	7.65	7.37	7.22	7.08	6.83
Rape-distilled	4.16	4.21	4.23	4.25	4.11	4.02	4.01	3.89
Sun-distilled	1.31	1.37	1.38	1.40	1.45	1.34	1.44	1.43
Rape/sun	7.24	6.77	6.45	6.00	5.65	5.49	5.28	5.22
Used frying oils	7.98	7.59	7.10	6.88	6.65	6.35	5.94	5.83
Pyro blank	7.75	7.40	n.d.	7.21	7.15	7.09	6.98	7.00
Pyro additivated	22.42	22.25	n.d.	22.25	22.33	21.82	21.54	20.85
Tallow	0.7	0.68	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. – not detected.

TBHQ blank	7.51	6.93	6.75	6.64	6.55	6.50	6.19	6.20
TBHQ additivated	36.00	35.85	35.00	34.17	33.05	33.18	33.73	32.77
Low stability	6.30	5.92	5.00	4.47	2.27	1.04	1.04	1.24





Il progetto BIOSTAB

Cosa succede nel RANCIMAT

Eur. J. Lipid Sci. Technol. **105** (2003) 149–155

Florence Lacoste,
Lionel Lagardere

Quality parameters evolution during biodiesel oxidation using Rancimat test

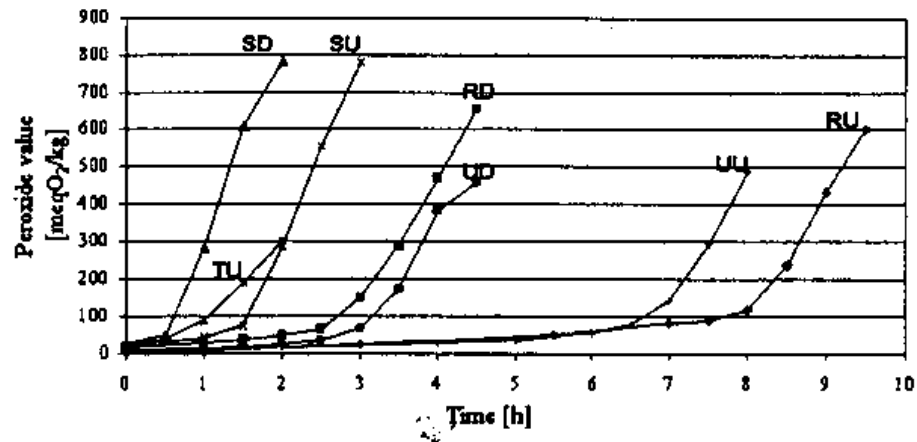


Fig. 1. Peroxide value determination along Rancimat test, according to NF T 60-220.



Il progetto BIOSTAB

Cosa succede nel RANCIMAT

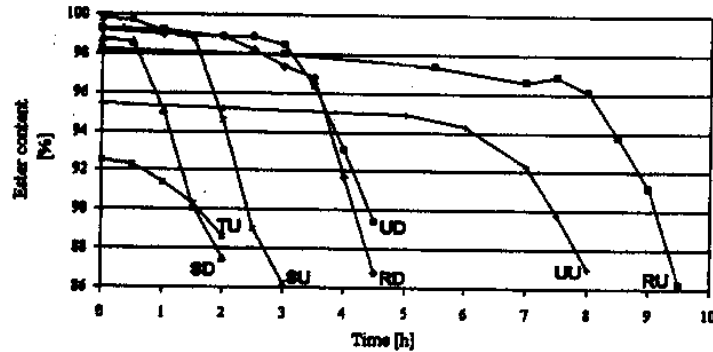


Fig. 5. Ester content determination along Rancimat test, according to pr EN 14103.

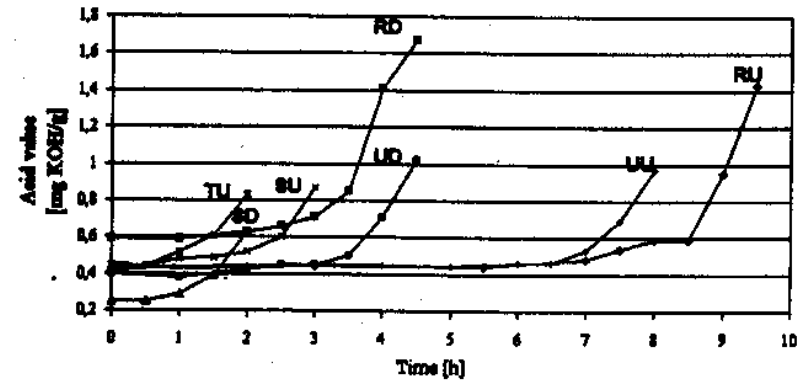


Fig. 3. Acid value determination along Rancimat test, according to pr EN 14104.

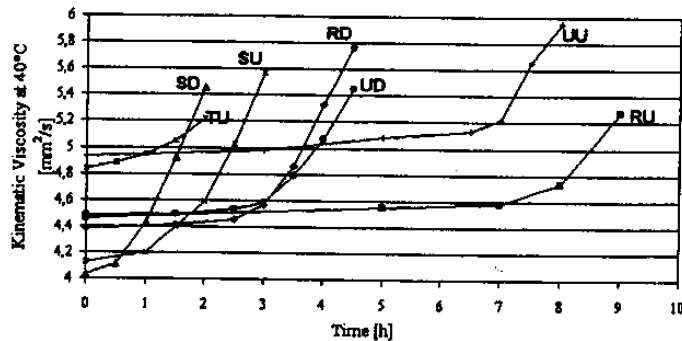


Fig. 4. Kinematic viscosity at 40 °C determination along Rancimat test, according to EN ISO 3104.

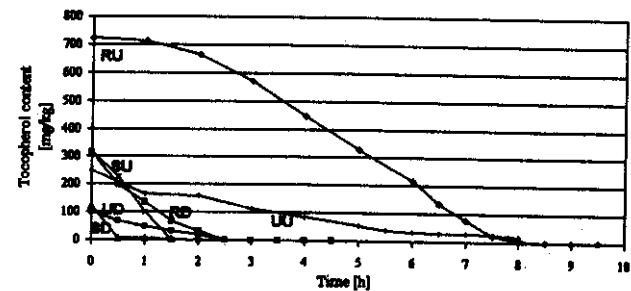


Fig. 6. Tocopherol content determination along Rancimat test, according to ISO 9936.



INNOVHUB
STAZIONI SPERIMENTALI
PER L'INDUSTRIA

SSOG

STAZIONE SPERIMENTALE
PER LE INDUSTRIE DEGLI OLI E DEI GRASSI

Innovazione e ricerca

*E' possibile predire la vita di
un campione di biodiesel ?*

Paolo Bondioli^a
Ada Gasparoli^a
Laura della Bella^a
Silvia Tagliabue^a
Florence Lacoste^b
Lionel Lagardere^b

**The prediction of biodiesel storage stability.
Proposal for a quick test**

Eur. J. Lipid Sci. Technol. 106 (2004) 822-830

Invecchiamento accelerato in
cella RANCIMAT modificata
80 °C x 24 ore

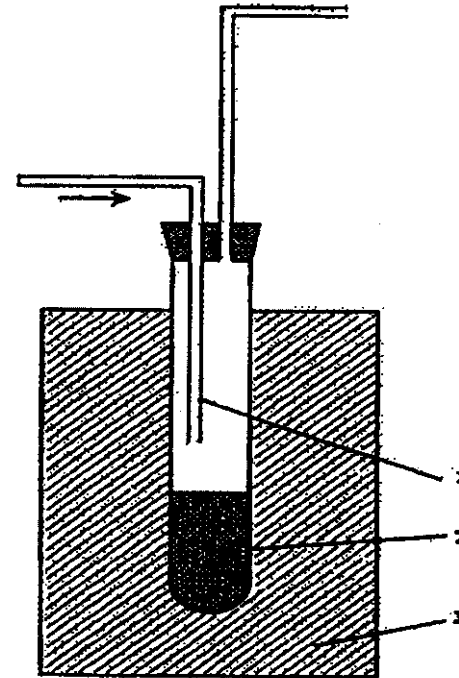
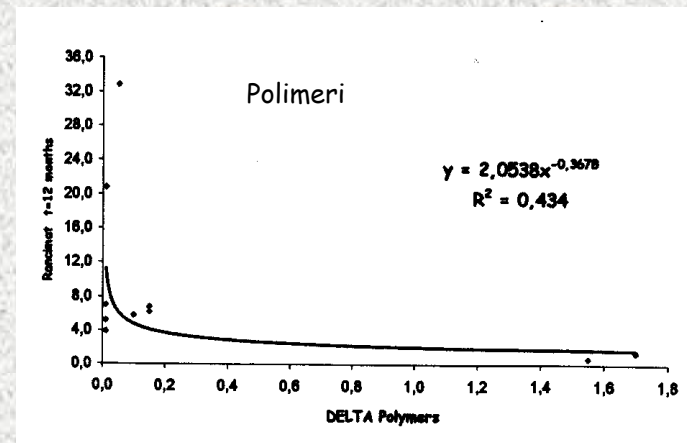
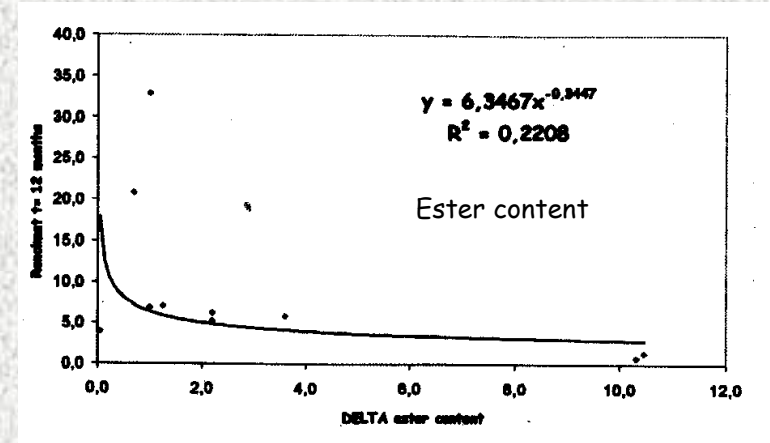
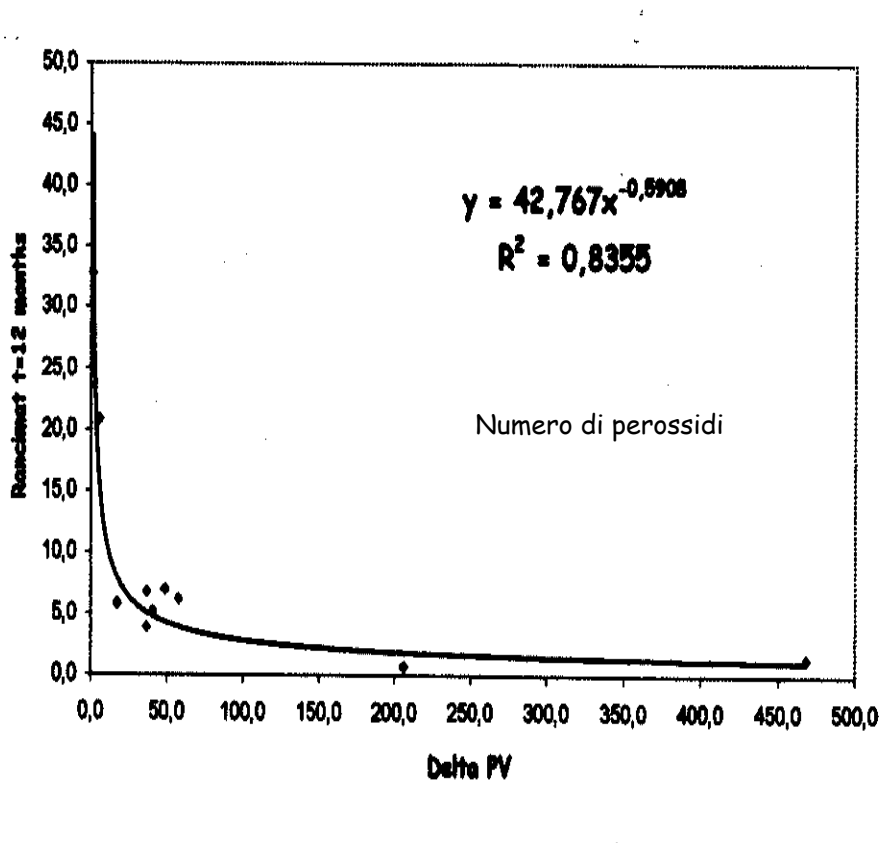


Fig. 1. Rancimat modified oxidation tube. (1) Air inlet pipe. The pipe stops at 2.5 cm from the sample surface; (2) Biodiesel sample, 3 g; (3) Heating block, capable to reach and maintain the temperature of 80 °C (accuracy ± 0.1 °C).



E' possibile predire la vita di un campione di biodiesel ?

Invecchiamento accelerato in cella RANCIMAT modificata
80 °C x 24 ore
- CORRELAZIONI -



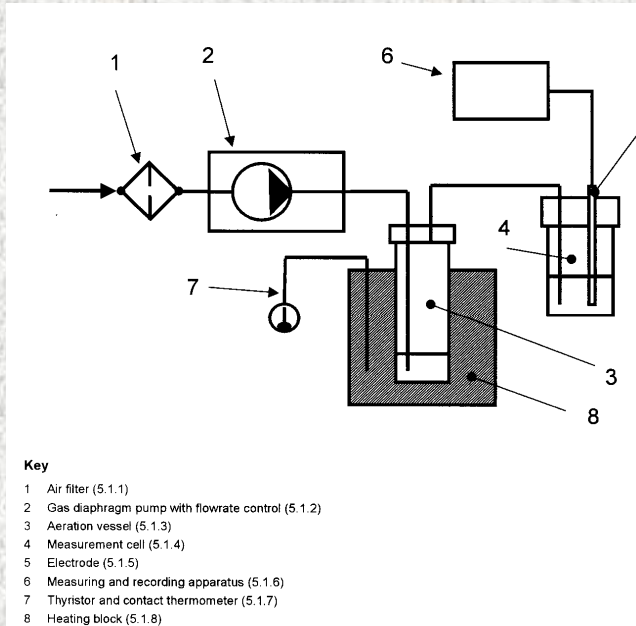


Le principali conclusioni

- Il biodiesel si trasforma in modo diverso a temperatura ambiente e a temperatura più elevata, come dimostrato dai test di stoccaggio
- I tests accelerati per predire la stabilità allo stoccaggio non sono realistici
- Il biodiesel puro, anche molto ossidato, non dà luogo a formazione di insolubili. Tutti i composti oligomerici derivanti da ossidazione sono solubili perfettamente nel biodiesel. Diverso è il discorso delle miscele con gasolio
- L'apparecchio RANCIMAT è utile per verificare lo stato di salute del biodiesel, mentre non può essere utilizzato per predire la vita di un prodotto, se non per via indiretta
- La prova RANCIMAT, al contrario, simula bene in modo accelerato quanto accade a diversi parametri quali acidità, viscosità, ester content, numero di perossidi, quando il prodotto inizia a degradare in modo incipiente



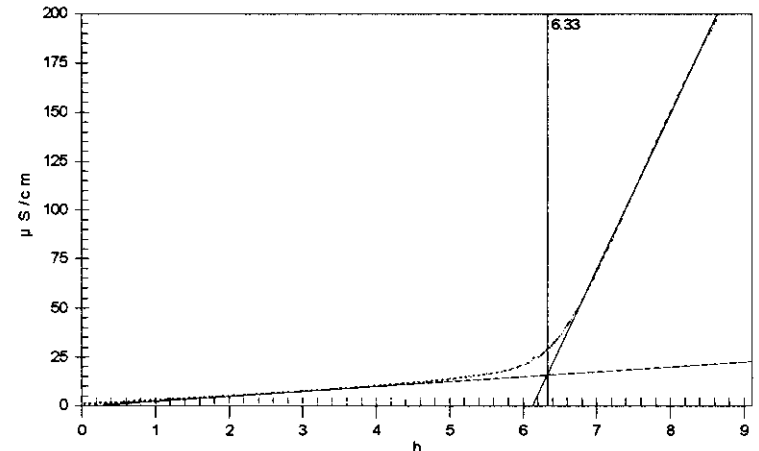
Valutazione della stabilità ossidativa - RANCIMAT



EN 14112 - EN 15751

Tempo di induzione: 6 ore

In prospettiva: 8 ore





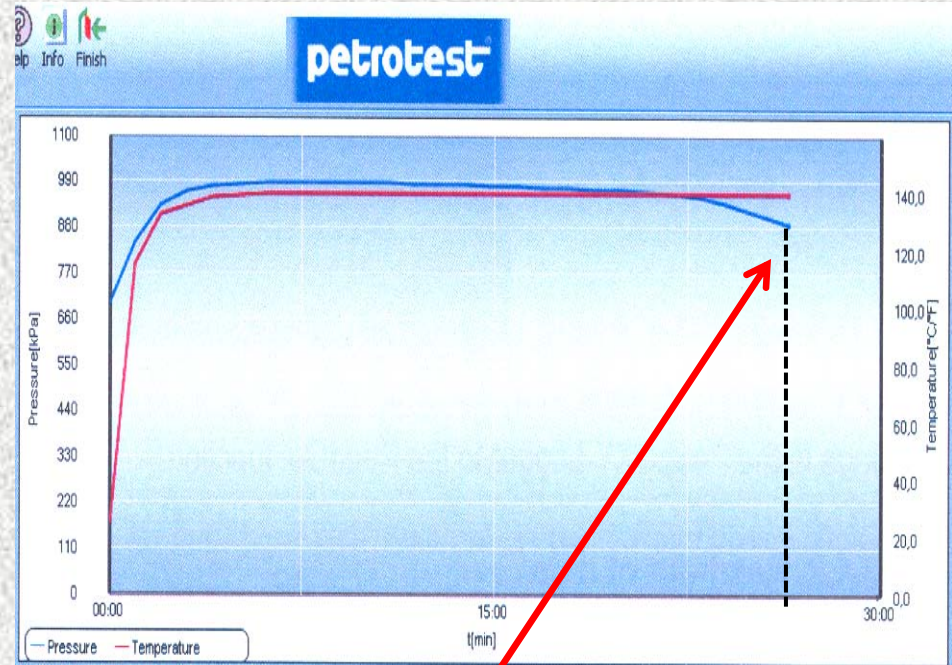
INNOVHUB
STAZIONI SPERIMENTALI
PER L'INDUSTRIA

SSOG

STAZIONE SPERIMENTALE
PER LE INDUSTRIE DEGLI OLI E DEI GRASSI

Innovazione e ricerca

Valutazione della stabilità ossidativa - *PETROXY*



Punto finale: tempo al 10 %
pressure drop

prEN 16091



INNOVHUB
STAZIONI SPERIMENTALI
PER L'INDUSTRIA

SSOG

STAZIONE SPERIMENTALE
PER LE INDUSTRIE DEGLI OLI E DEI GRASSI

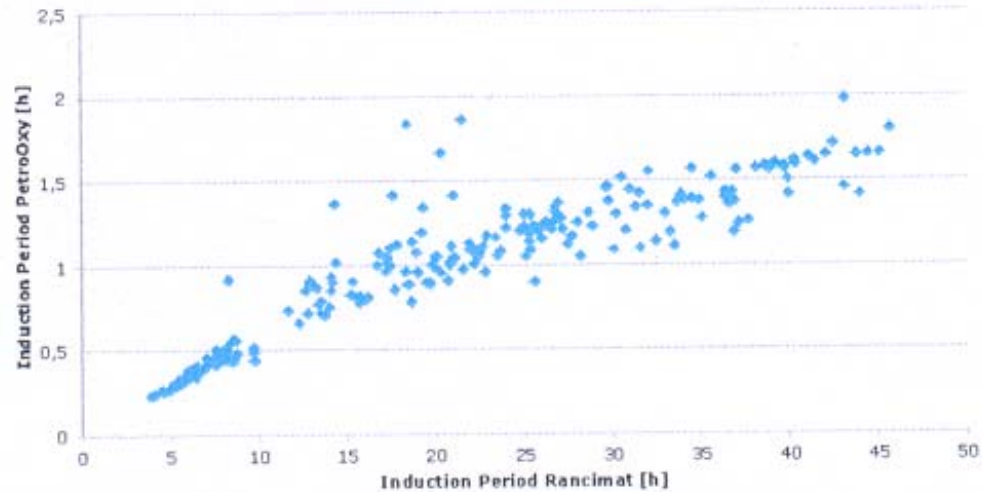
Innovazione e ricerca

Correlazione RANCIMAT vs. PETROXY

Collection of existing data

Appr. 240 sample sets

PetroOxy / Rancimat





Novità dalla prova RANCIMAT

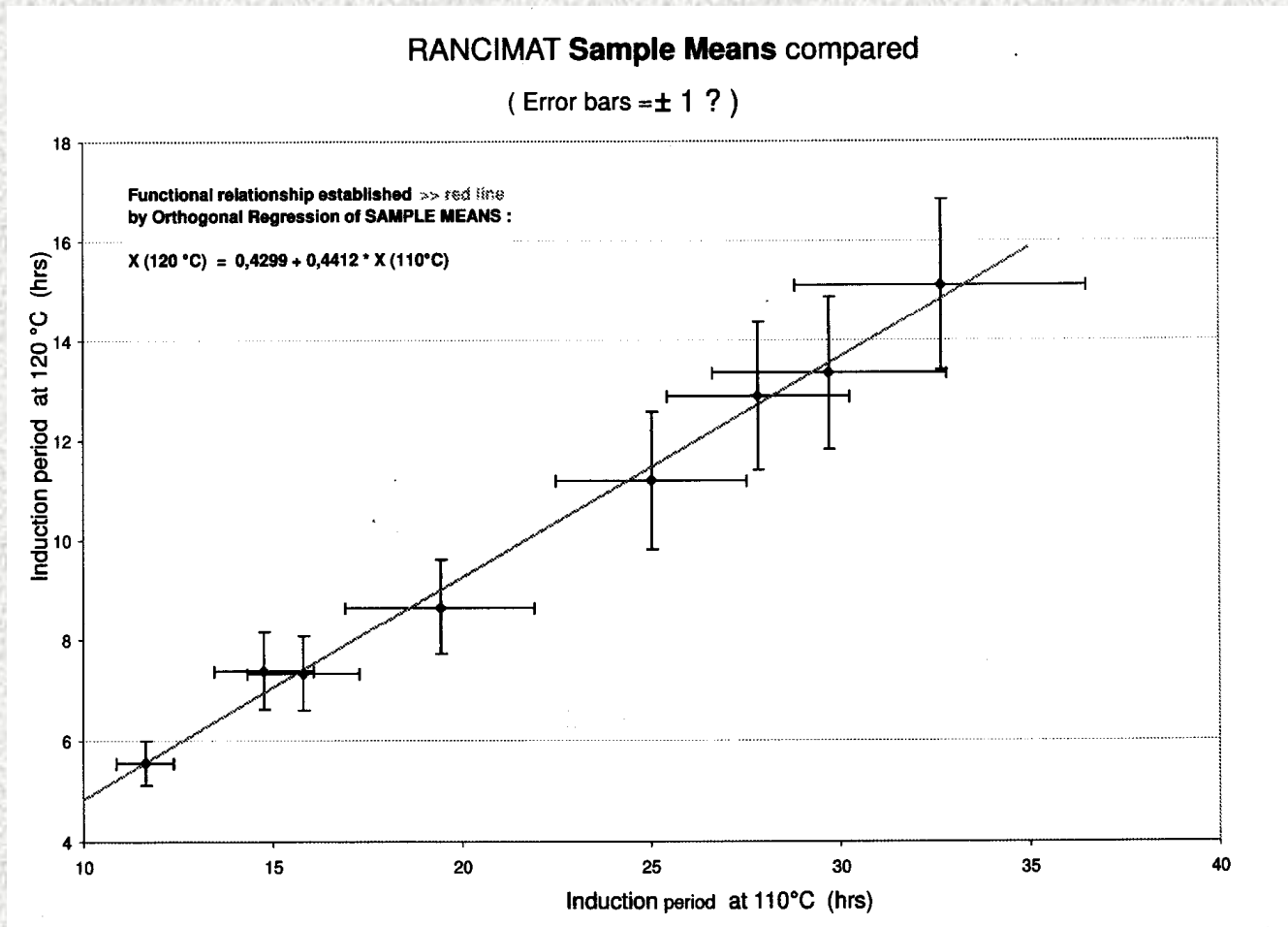
Prova a 120 °C vs prova a 110 °C

	110 °C EN 15751:2009-06	120 °C
Repeatability (Wiederholbarkeit)	$r = 0,22027 + 0,04344 * MW$ [Hrs]	$r = 0,1444 + 0,0456 * MW$ [Hrs]
Reproducibility (Vergleichbarkeit)	$R = 0,37269 + 0,19038 * MW$ [Hrs]	$R = 0,2888 + 0,1395 * MW$ [Hrs]
Reproducibility (Vergleichbarkeit) MW = 20 Hrs	$R = 4,18$ [Hrs] (~21 %)	$R = 3,08$ [Hrs] (~15 %)



Novità dalla prova RANCIMAT

Prova a 120 °C vs prova a 110 °C





CONCLUSIONI - 1 -

Il biodiesel come tutte le sostanze grasse, e più in generale, tutte le sostanze organiche è sensibile all'ossidazione

Il biodiesel, per il suo contenuto in acidi grassi insaturi, è particolarmente sensibile al fenomeno ossidativo

E' solo possibile rallentare il fenomeno, non impedirlo, con una scelta delle materie prime, con un corretto handling e, se del caso, utilizzando antiossidanti

Il biodiesel puro, anche fortemente ossidato, non genera composti insolubili, in quanto la polarità dei FAME li mantiene solubili



CONCLUSIONI -2-

La formazione di insolubili ha luogo dopo la miscelazione con un solvente idrocarburico, come ad esempio l'isottano in laboratorio o il diesel fuel nel comune impiego

Esistono metodi per determinare la stabilità ossidativa ATTUALE, non esistono metodi per valutare la stabilità allo stoccaggio

In tutte le esperienze condotte la stabilità idrolitica non ha mai rappresentato un problema.

Incremento di acidità può derivare da idrolisi o da ossidazione secondaria. I due fenomeni si possono discriminare analizzando la natura degli acidi liberati

Da idrolisi → Acidi grassi uguali ai FAME originari

Da ossidazione → Acidi a corta catena



INNOVHUB
STAZIONI SPERIMENTALI
PER L'INDUSTRIA

SSOG

STAZIONE SPERIMENTALE
PER LE INDUSTRIE DEGLI OLI E DEI GRASSI

Innovazione e ricerca



**Grazie
per
l'attenzione**



Paolo Bondioli

INNOVHUB - Stazioni Sperimentali Industria
Divisione SSOG - Milano

tel. 39 02 7064 9765

fax +39 02 2363 953

e-mail: bondioli@ssog.it

