



BIOLUBRIFICANTI: buone pratiche ed esempi concreti

Paolo Bondioli
INNOVHUB - SSI - Divisione SSOG

Cremona, 25 Febbraio 2015



Le dimensioni del problema -1

Il mercato dei biolubrificanti

Germania	30.000 ton/y	(3-4 % del totale)
Europa	100.000 ton/y	(2 % del totale)

Lubrificanti in genere

Mercato Europeo	5.000.000 ton/y
Mercato Mondiale	40.000.000 ton/y

R. Luther: Making Ecolabels a reality. Standardisation Activity regarding biolubricants.

Workshop on biolubricants marketing chemistry and utilization, Milano 9-10 Ottobre 2014

Ripartizione delle quote di mercato in funzione dell'impiego

Fluidi idraulici	15 % di cui il 10 % bio → 2020	X 3
Chainsaw	1 % di cui il 50 % bio → 2020	80 %
Calcestruzzo	2 % di cui il 10 % bio → 2020	30 %
Altre applicazioni	1 % bio → 2020	x 4



Le dimensioni del problema - 2

Stime di dispersione nell'ambiente

Mercato totale mondiale / anno

40.000.000 Tonnellate

Non ritornano per il recupero/riciclo

- 25 - 35 % in Europa
- 35 % Stati Uniti



Una stima della dispersione può essere fatta nell'intorno delle

10.000.000 tonnellate /anno



Il sistema Italiano di recupero/riciclo oli minerali è tra i più efficienti del mondo

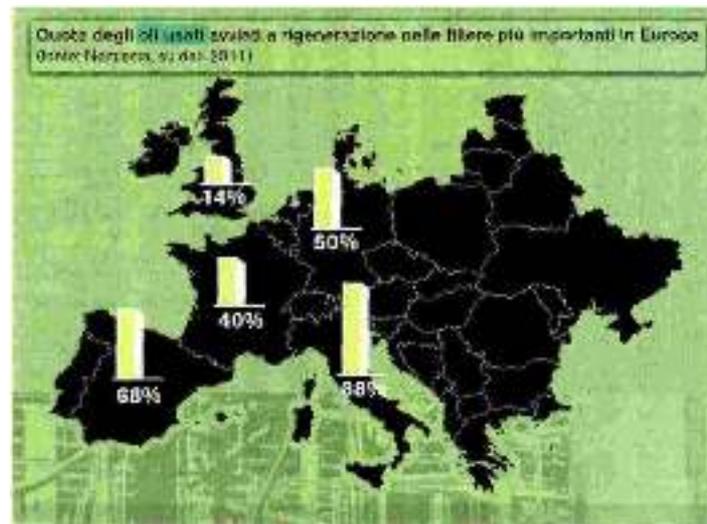
Il Messaggero	Indirizzo	Data	07-11-2014
		Pagina	20
		Foglio	1 / 2

Il **Cassa**, il **Consorzio Obbligatorio** del settore, festeggia 30 anni di vita. In tre decenni il nostro Paese ha raggiunto una posizione leader nello scenario europeo con grandi vantaggi per la bilancia energetica e il rispetto ambientale

Oli usati, eccellenza italiana

2013

**NELLA PENISOLA
SI RECUPERA IL 98%
DEI LUBRIFICANTI
UTILIZZATI E IL 90%
VIENE RIGENERATO:
UNA FILIERA VIRTUOSA**



Biolubrificanti, è come giocare con il Lego ?

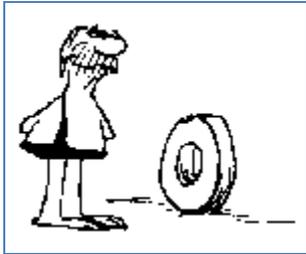


I mattoni fondamentali

- Acidi Grassi
- Glicerolo
- Monoalcoli
- Neo-glicoli
- Acidi bicarbossilici
- Acidi grassi funzionalizzati

Scegliendo e combinando in modo diverso questi composti si possono ottenere prodotti con caratteristiche chimico-fisiche completamente diverse

Evoluzione dei lubrificanti



Oli e Grassi vegetali o animali

Lubrificanti di origine petrolifera



Biolubrificanti



Oli allo stato nativo

Table 4.2 Main properties of vegetable oils

Oil	Iodine value (g I ₂ /100 g) (approx.)	40°C viscosity (mm ² /s)	100°C viscosity (mm ² /s)	Viscosity index	Pour point (°C)	Average. MW of fatty acids
Olive	79–88	38.5	8.4	202	0	280
Peanut	85–100	42.6	9.1	202	-2	278
Soybean	125–140	32.4	7.8	225	-9	276
Castor	81–90	256.9	19.8	88	-10	290
<i>Crambe abyssinica</i>	85–92	51.5	10.5	199	-9	315
Rapeseed (low erucic)	108–120	33.9	8.0	222	-15	279
Rapeseed (high erucic)	95–105	46.7	10.2	214	-12	310
Sunflower	120–136	41.3	8.8	200	-6	278
Sunflower (high oleic)	80–90	41.6	8.8	198	-12	280

Evoluzione dei lubrificanti

Oli naturali **ossidazione, idrolisi, degradazione termica, freddo**
rinnovabili, biodegradabili, resistenti all'ignizione

Esteri sintetici **ossidazione, idrolisi, freddo**
rinnovabili, biodegradabili, resistenti
all'ignizione e alla degradazione termica



Esteri complessi **idrolisi**
rinnovabili, biodegradabili, resistenti
all'ignizione e alla degradazione termica
al freddo e all'ossidazione

Estolidi **complementari agli esteri**
complessi

Un esempio di versatilità – Effetto del sostituente alcolico

Table 4.1 Main properties of esters prepared from *Crambe abyssinica* fatty acids

Alcohol in ester	Iodine value (g I ₂ /100 g)	40°C viscosity (mm ² /s)	100°C viscosity (mm ² /s)	Viscosity index	Pour point (°C)	Cloud point (°C)
Methanol	89.8	5.8	2.1	199	-6.0	+10.3
Ethanol	86.2	6.1	2.2	207	+3.0	+9.9
Isopropanol	82.8	6.0	2.3	214	-27.0	-10.9
2-Ethylhexanol	69.3	10.5	3.2	190	-18.0	-9.9
Neopentylglycol	84.7	32.2	7.3	203	-6.0	-6.0
Trimethylolpropane	86.6	56.9	11.0	190	-12.0	-12.0
Pentaerythritol	89.3	78.7	14.8	198	+10.3	0.0
Glycerol	91.0	51.5	10.5	199	-9.0	-

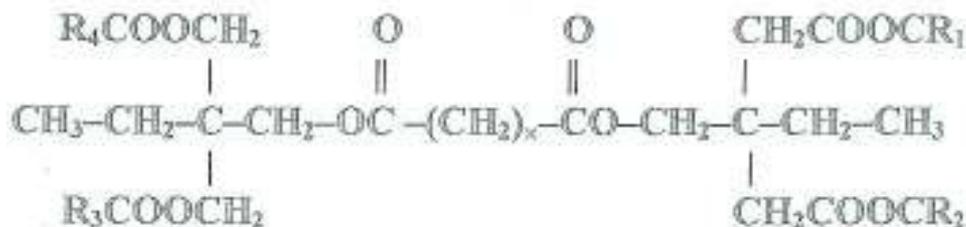
Source: Bondioli *et al.* [15].

Un esempio di versatilità Effetto della composizione acidica

Table 4.5 Properties of esters prepared from fatty acids and mono-, di- and polyalcohols

Ester	Physical form	40°C viscosity (mm ² /s)	100°C viscosity (mm ² /s)	Pour point* (°C)	Flash point (°C)
Methyl					
cocoate	liquid	2.9	1.2	-3	128
palmitate	paste	5.0	1.8	+26 ^(MP)	150
stearate	paste	6.2	2.3	+28 ^(MP)	165
oleate	liquid	4.7	1.8	-26	180
rapeseed oil	liquid	4.2	N.D.	-10	180
Glycerol					
trioleate	liquid	45.0	9.0	-18	290
tri C ₈ /C ₁₀	liquid	16.0	3.4	-12	240
trierucate	solid	64.7	12.8	+25	310
Trimethylolpropane					
tri C ₈ /C ₁₀	liquid	17.1	4.0	-59	260
trioleate	liquid	51.0	9.8	-37	305
trierucate	liquid	57.0	11.0	-11	310

Esteri Complessi

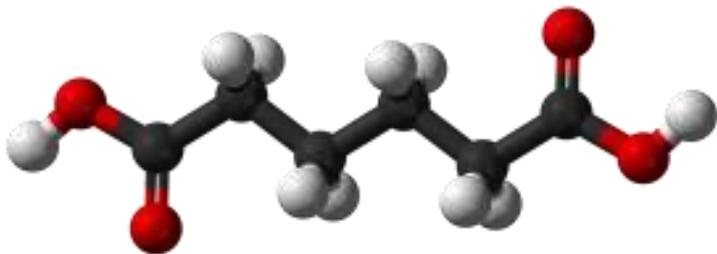


	Ester with adipic acid	Ester with azelak acid	Ester with seback acid
40 °C Kinematic Viscosity, mm ² /sec	86.00	82.90	93.43
100 °C Kinematic Viscosity, mm ² /sec	14.47	13.00	13.08
Viscosity Index	176	157	138
Pour Point, °C	< - 50	ND	ND
Flash Point, °C	264	ND	ND
Fire Point, °C	298	ND	ND

Esteri Complessi: Vantaggi e Svantaggi

VANTAGGI

Ottima resistenza all'ossidazione
Ottimo comportamento al freddo
Ottima stabilità termica
Versatilità confermata



SVANTAGGI

Complessità della sintesi
Analitica da adattare
Resistenza all'idrolisi

Definizione di estolidi

Gli estolidi sono derivati ad alto peso molecolare degli acidi grassi.

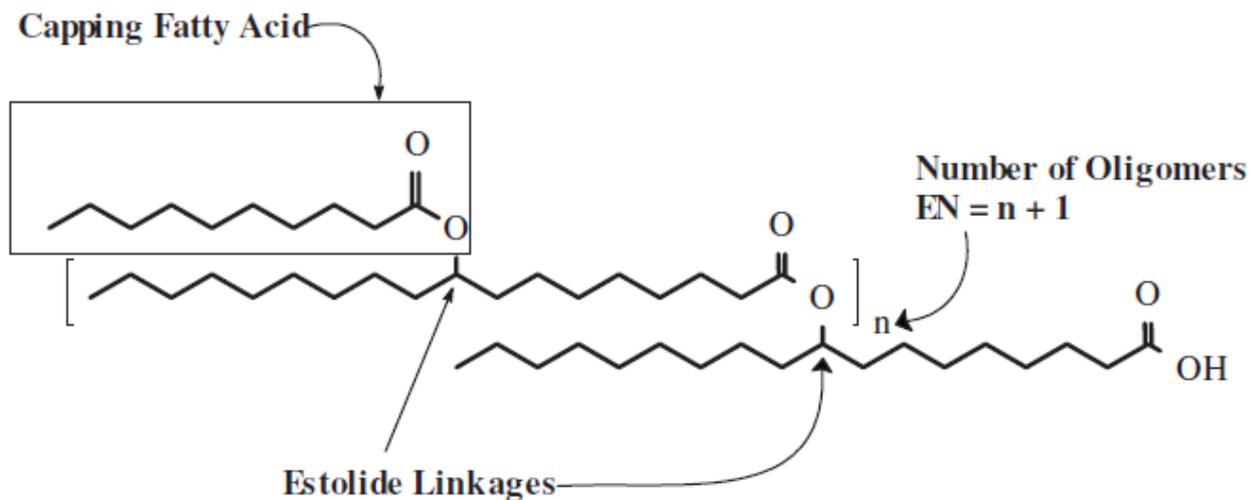
Tipicamente gli estolidi sono una classe di esteri che derivano dalla reazione tra un gruppo carbossilico di un acido grasso e una insaturazione di un altro acido grasso, a formare, appunto, un legame estere.

Il numero di questi legami determina struttura e proprietà degli estolidi.

Diversi parametri strutturali (MW, ramificazioni, ...) e fisici (viscosità, punto di congelamento, etc...) possono essere ottenuti disegnando opportunamente le molecole.

Gli estolidi non contengono glicerolo o altri polialcoli.

Estolidi





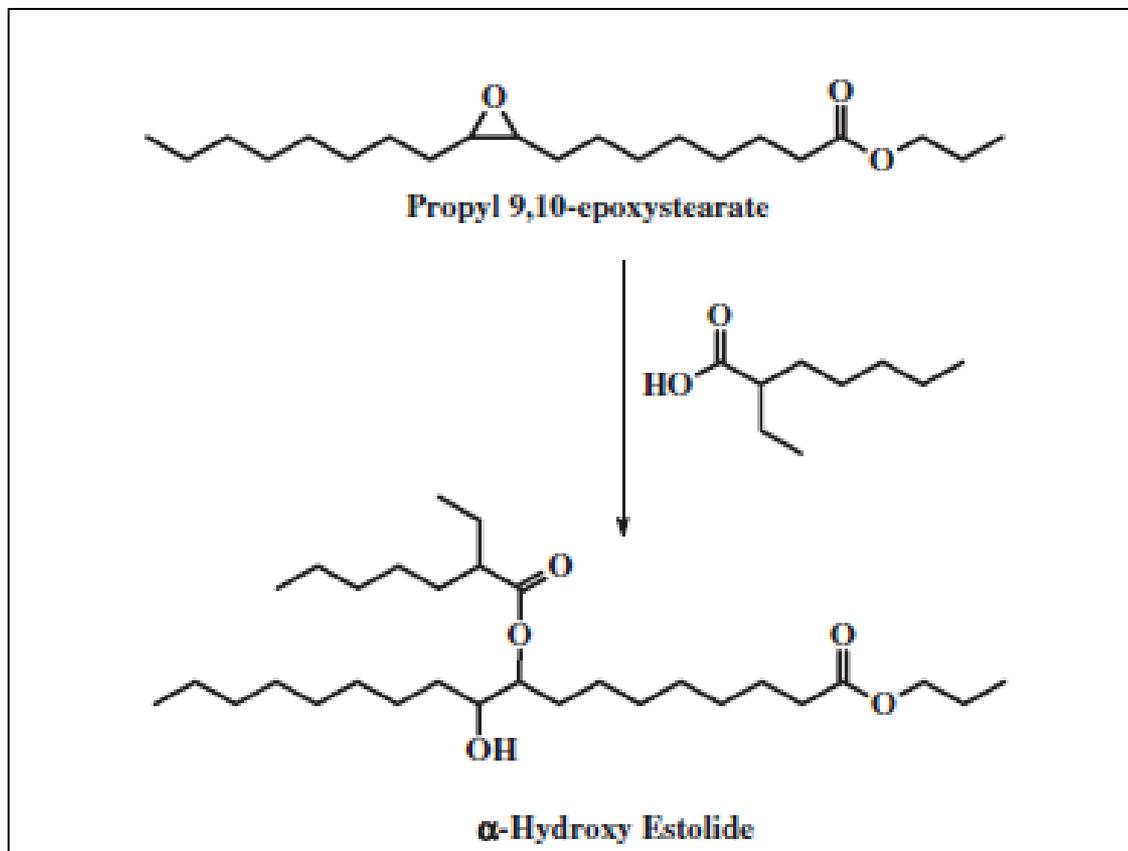
Estolidi

Physical properties of lesquerolic and ricinoleic estolide 2-Ethylhexyl esters

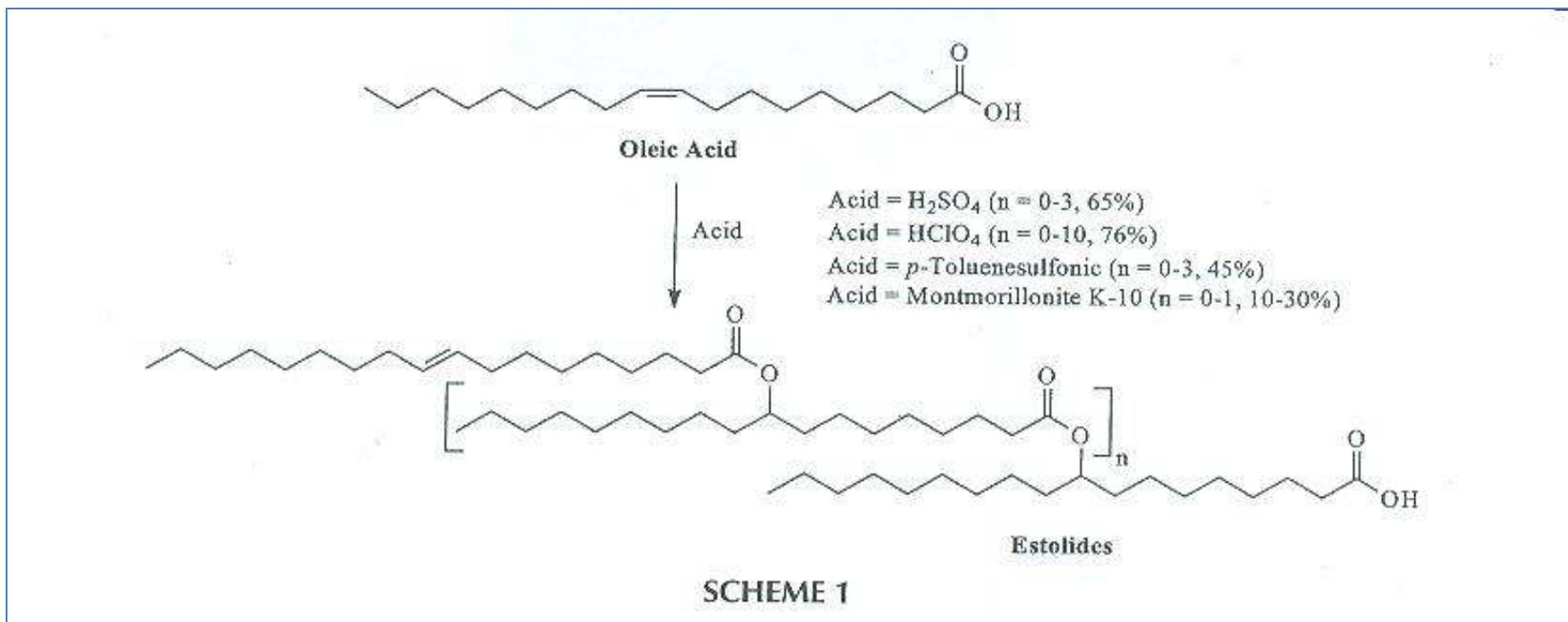
Hydroxy Fatty Acids	Capping Fatty Acids	Pour Point (°C)	Cloud Point (°C)	Viscosity @ 40°C	Viscosity @ 100°C
Hydroxystearic	Acetic	-63	NA	NA	NA
Hydroxystearic	Propanoic	-62	NA	NA	NA
Hydroxystearic	Butanoic	-31	NA	NA	NA
Ricinoleic	Oleic	-54	<-54	34.5	7.6
Ricinoleic	Stearic	3	23	41.7	8.6
Ricinoleic	Coconut Fatty Acids	-36	-30	29.0	6.5
Ricinoleic	2-Ethylhexanoic	-51	<-51	70.6	11.8
Lesquerolic	Oleic	-48	-35	35.4	7.8
Lesquerolic	Stearic	3	12	38.6	8.2
Lesquerolic	Coconut Fatty Acids	-24	<-24	40.4	8.4
Lesquerolic	2-Ethylhexanoic	-54	<-54	51.1	10.1

Estolides synthesized from either castor fatty acids or lesquerella fatty acids as their 2-ethylhexyl ester. Data summarized from Cermak *et. al.*, (2006) and Teeter *et. al.*, (1953).

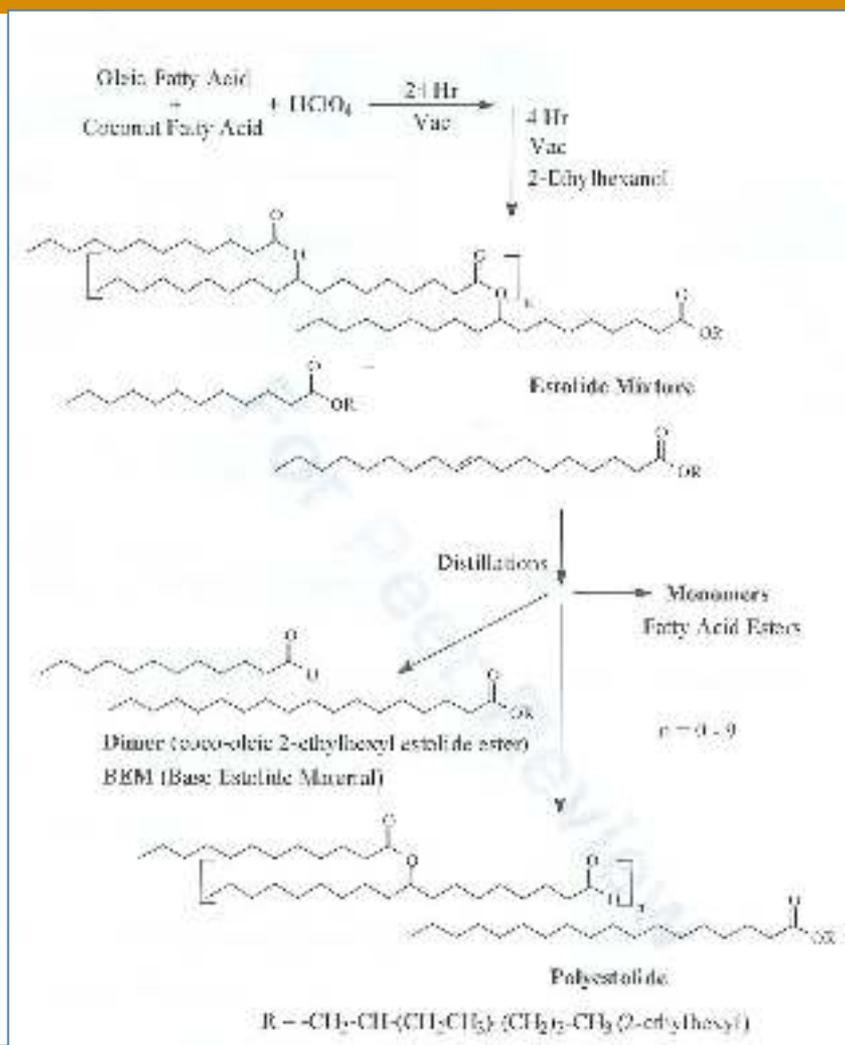
Sintesi di Estolidi via Epossido



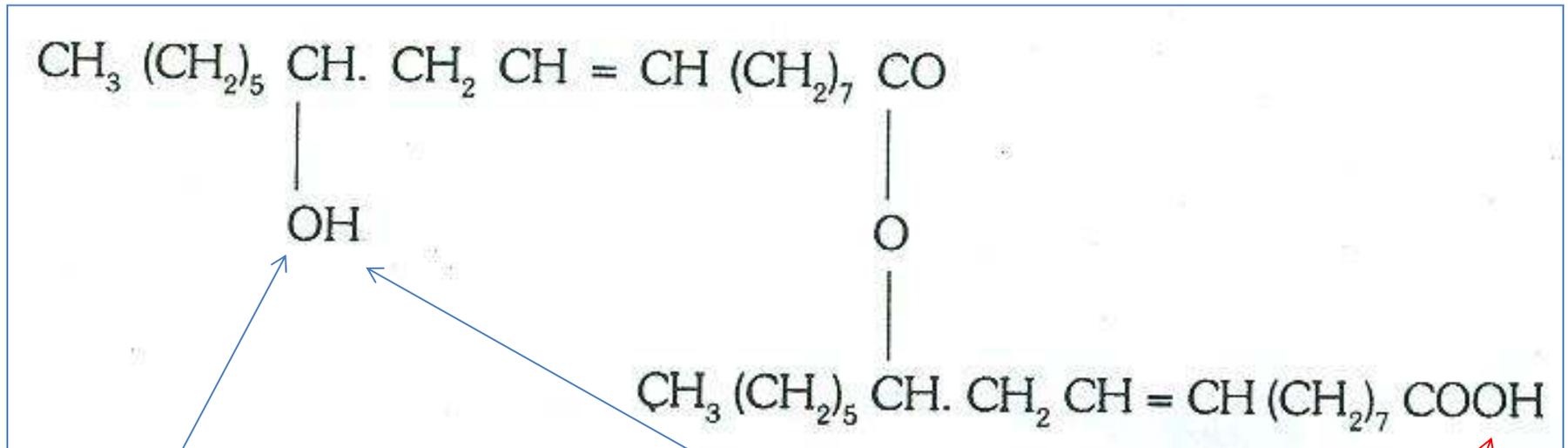
Sintesi di Estolidi via Acido Oleico



Complessità della reazione di sintesi



Estolide dell'acido ricinoleico



Acido grasso
saturato
(capping)

Acido Ricinoleico
(continua)

Bloccare
con
monoalcol



REAZIONE DI PREPARAZIONE DI ESTOLIDI A BASE DI METILE RICINOLEATO

Condizioni reazione

T = 200 °C residua = 200 mbar

Reattore con agitatore, condensatore verticale caldo per acido caprilico, condensatore diagonale freddo per acqua di esterificazione.

Controlli

Acidità residua / Gascromatografia previa metilazione del non reagito con diazometano.

Acidità partenza = 160 mg KOH/g

Acidità target = 53 mg KOH/g

REAZIONE DI PREPARAZIONE DI ESTOLIDI A BASE DI METILE RICINOLEATO

Reattivi

Metile Ricinoleato P.M. 312

Acido caprilico (C8) P.M: 144

SnO (cat.)

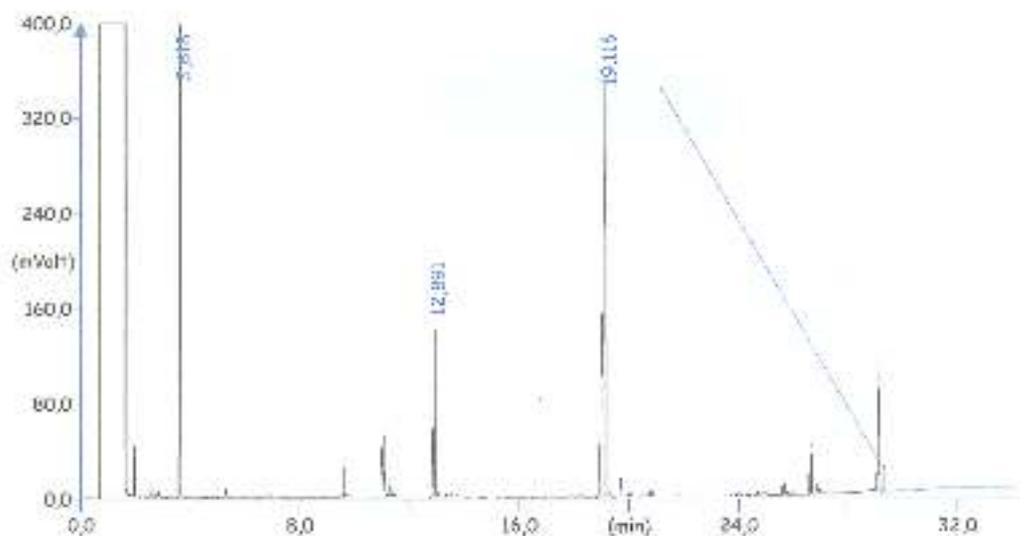
Ricetta di reazione

Metile Ricinoleato g 10,0 mmoli 32.05

Acido Caprilico g. 4.6 mmoli 32.05 + eccesso 50 % g 7.0

SnO (cat.) g.0.2

REAZIONE DI PREPARAZIONE DI ESTOLIDI A BASE DI METILE RICINOLEATO Evoluzione della composizione della miscela di reazione



+ 4h x 180 °C

Acidità 92 mg KOH/g

Partenza 160 mg KOH/g

Target 53 mg KOH/g

Grado avanzamento 64 %

Acido grasso
C8

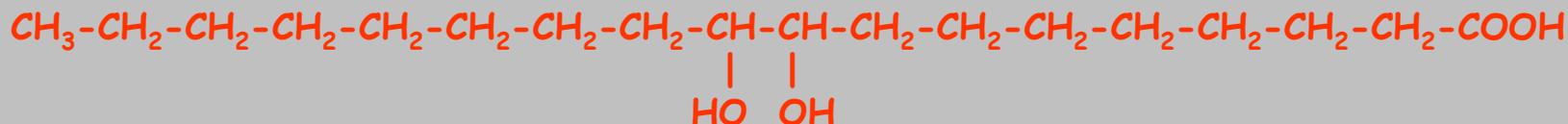
Me ricinoleato

Estolide
EN=1

Acido 9, 10 diidrossistearico

Può essere preparato a partire dall'acido oleico

- Via epossidazione con acqua ossigenata e successiva apertura dell'anello ossiranico (processo due step)
- Per reazione con acqua ossigenata e contemporanea apertura dell'anello (processo single step)

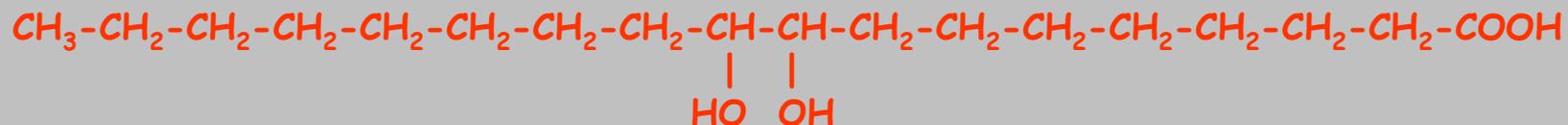




Acido 9, 10 diidrossistearico

Scissione ossidativa con produzione di acido pelargonico e azelaico (alternativa al processo EMERY)

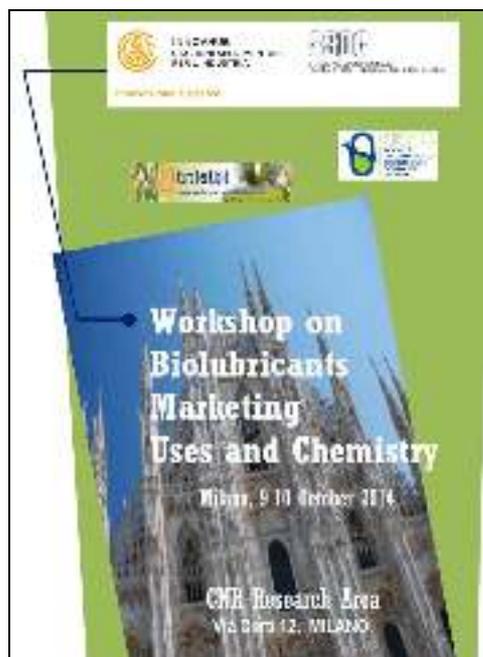
Preparazione di diesteri dell'acido diidrossistearico





Conclusioni

- I biolubrificanti non potranno mai sostituire completamente i lubrificanti di origine fossile per ragioni di operatività e di disponibilità
- I biolubrificanti dovranno essere impiegati in modo selezionato, ove maggiore è il rischio di dispersione nell'ambiente o ove alcune proprietà sono premianti
 - . Forestry
 - . Fluidi idraulici
 - . Motori a due tempi
 - . Navigazione in ambienti sensibili
- Si devono evitare le commistioni naturale/minerale, che ostacolano il recupero a fine ciclo di vita
- I biolubrificanti discussi sono delle basi da additivare per renderle idonee allo scopo: anche gli additivi possono avere un impatto pesante sulle performances ambientali. (Maura Sala, WS on biolubricants etc.)



PROGRAMME

Thursday, October 9, 2014

Chair: P. Bondioli and N. Sala

Session 1

- 13:50 - P. Bondioli (InnovHub) - Welcome address
Welcome address - Workshop presentation
- 14:00 - Production and refining of vegetable oils for industry purposes
M. V. BOURMESTER (MIRAMIRIO DELLA GRASSA - ITALY)
- 14:50 - New technologies for Alkylated synthesis
M. RAVASIO (CNR ISM - IT)
- 15:00 - The agricultural phase of oleaginous food crops in a perspective of sustainable bio-refinery
F. TAGHRI R. MATTOU (CNR - CNR - IT)
- 15:50 - Closing the life cycle: collecting and using waste vegetable oils for energy production
A. PARODI (PIU PARODI - IT)
- 16:00 - Coffee break
- 16:50 - The Italian regulation for bio-lubricants: Opportunities and critical aspects (A)
S. MARINELLI (CNR VERDEBIOMET - IT)
- 17:00 - Movement's models of 3rd Generation: Opportunities, Opportunities and new developments in biolubricants
L. CARLUCCI (InnovHub - IT)
- 17:30 - Renewable additive technology as a whole oilborne replacement for metal working applications
K. D. STWORTH (CNR SSOG - UK)

18:30 - Workshop dinner

Friday, October 10, 2014

Chair: P. Bondioli and N. Ravasio

Session 2

- 09:00 - Biodegradable & Bio-based - Standardization Activities regarding Bio-Lubricants
R. LUTHER (FUCHS LUBRICANTS - DE)
- 09:30 - Lubricants and chemical additives from renewable sources for industrial applications
F. BUCCELLI (InnovHub - IT)
- 10:00 - Tests and economics of an olefin free vegetable based metalworking fluids
M. BOLENA (CNR - IT)
- 10:30 - Greening your portfolio: Use the LIFE cycle for Lubricants (Development, production, criteria and future)
R. BIANCHI (INNOV - IT)
- 11:00 - Coffee break
- 11:30 - Metalworking fluids: an overview
L. BOLOGNINI (CNR ISM - IT)
- 12:00 - Evaluation of formulated what the market offers as selected Additives
M. SALLI (INNOVHUB ISI - DIVISIONE SSOG - IT)
- 12:30 - A case study: development and use of a biodegradable lubricant to solve specific issues of systems installed in hydroelectric power plants
R. CARBONI (FUCHS - IT)
- 13:00 - Closing remarks
P. BONDIOLO (INNOVHUB ISI - DIVISIONE SSOG - IT)

Le presentazioni autorizzate sono scaricabili all'indirizzo:

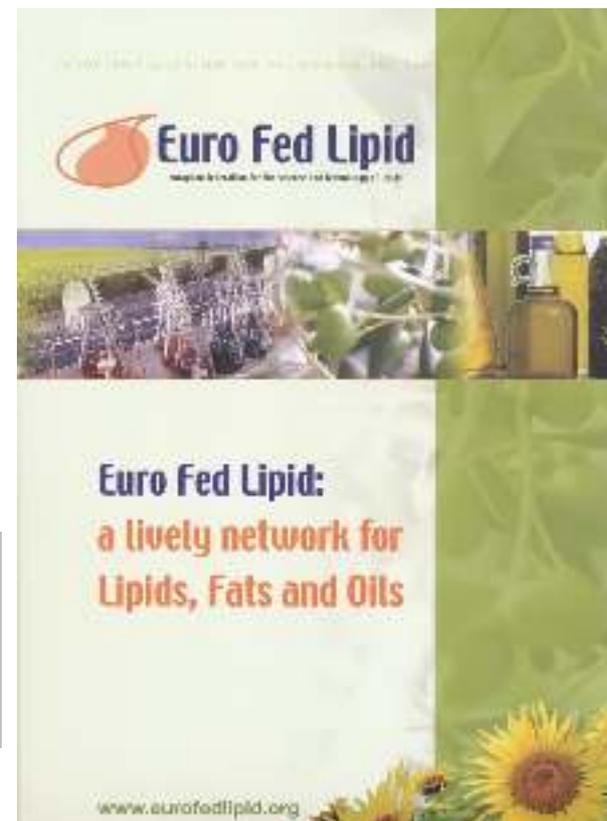
<http://www.innovhub-ssi.it/web/stazione-sperimentale-per-gli-oli-e-i-grassi/attivit>



Sessione Oleochemistry/Biodiesel

Chair: Carine ALFOS (ITERG)

Paolo BONDIOLI (INNOVHUB-SSI)



GRAZIE PER L'ATTENZIONE
paolo.bondioli@mi.camcom.it