



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102019000014778
Data Deposito	14/08/2019
Data Pubblicazione	14/02/2021

Classifiche IPC

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	10	L	1	02

Titolo

PROCESSO PER IL PRETRATTAMENTO DI ALIMENTAZIONI DESTINATE ALLA PRODUZIONE DI BIO-CARBURANTI, MEDIANTE IDROLISI DI GRASSI AD ALTA TEMPERATURA E PRESSIONE

Descrizione del brevetto per invenzione dal titolo:
PROCESSO PER IL PRETRATTAMENTO DI ALIMENTAZIONI
DESTINATE ALLA PRODUZIONE DI BIO-CARBURANTI,
MEDIANTE IDROLISI DI GRASSI AD ALTA TEMPERATURA E
PRESSIONE; a nome della NEXTCHEM Srl, con sede in
Via Guido Polidoro, 1 - 67100 L'AQUILA (AQ).

Inventore designato: Antonio Zarli.

La presente invenzione si colloca nell'ambito della produzione di biocarburanti come green diesel e green jet-fuel che utilizzano processi di hydro-treatment e isomerizzazione di materie prime seconde di origine biologica, contenenti esteri di acidi grassi.

Più in particolare, il trovato è relativo ad un processo per il pre-trattamento di tali materie secondarie, quali olii di frittura, grassi animali di categoria 1, olii residui o sottoprodotti composti di monogliceridi, digliceridi, trigliceridi ed acidi grassi liberi, che permette di inviare al successivo processo di hydrotreating una corrente in cui le impurezze non desiderate, costituite da composti contenenti fosfati e quindi rilevabili come fosforo, da cloruri, da ioni calcio e magnesio, nonché da metalli pesanti, sono eliminate.

Vantaggiosamente, in aggiunta alla rimozione delle impurezze non desiderate nel processo di hydrotreating, il trovato permette di inviare a tale processo una corrente che, nello sviluppo delle reazioni di hydrotreating consente di ottenere anche una minore produzione di sottoprodotti quali, ad esempio, propano.

I processi di hydrotreatment e di isomerizzazione per la produzione di biocarburanti negli ultimi cinque anni vantano un sempre maggior numero di applicazioni nei contesti industriali dove le esigenze del mercato ed il supporto europeo alla produzione degli stessi hanno reso possibile la conversione di complessi industriali per il “crude oil refining” in bioraffinerie, che utilizzano trigliceridi sia come principale materia prima, sia in aggiunta ad alimentazioni convenzionali ricavate da crude oil.

Ad oggi i processi di hydro-treatment ed isomerizzazione richiedono, in molti casi, un processo di pre-trattamento, sia per utilizzo di oli vegetali categorizzati come alimentari (quindi alimentazioni per biofuel di prima generazione) sia per tutte le materie prime secondarie ad oggi considerate idonee per la produzione di

biocarburanti di seconda generazione.

Ad esempio, in US2009/0300970 viene descritto un processo per la produzione di frazioni idrocarburiche che possono essere usate come combustibile diesel o come un componente di combustibile diesel a partire da una miscela di origine biologica contenenti esteri di acidi grassi possibilmente con quantità di acidi grassi liberi.

Questo processo comprende una fase di deossigenazione della miscela di origine biologica, eventualmente preceduta da un pretrattamento, ed una fase di idroisomerizzazione della corrente risultante dalla fase di deossigenazione, eventualmente preceduta da un trattamento di purificazione comprendente una fase di separazione ed una fase di lavaggio della corrente .

Prima della fase di deossigenazione tale processo prevede opzionalmente un pretrattamento della carica, effettuato mediante assorbimento su apposito materiale (ad esempio in questo caso le tecniche di percolazione note possono essere utilizzate su una colonna riempita con terra acida o argille quali ad esempio montmorillonite, bentonite, smectiti, sepiolite acida) o trattamento con resine a scambio ionico, o ancora lavaggio leggermente

acido ottenuto utilizzando acido solforico o acido nitrico o anche acido idrocloridrico preferibilmente a temperatura ambiente e pressione atmosferica.

Sostanzialmente il processo di pretrattamento è volto ad eliminare dalla carica i metalli alcalini ed i metalli alcalino-terrosi.

In generale, i processi attualmente utilizzati per la fase di pretrattamento sono essenzialmente gli stessi utilizzati per la raffinazione degli olii vegetali o dei grassi animali per l'industria alimentare.

Tuttavia la loro applicazione su materie prime secondarie non risulta efficace per ridurre le impurezze presenti nella carica ai livelli ottimali richiesti per il successivo trattamento di hydrotreating.

Le impurezze principali presenti in queste alimentazioni, mal tollerate dai catalizzatori in uso nei reattori di hydrotreating, sono tutti i composti contenenti fosfati (e quindi rilevabili come fosforo), cloruri, ioni calcio e magnesio, nonché metalli pesanti.

In tabella 1 sono presentati i tipici valori limite richiesti per il processo di HVO (Hydrotreated Vegetable Oil); come si può vedere i

valori risultano essere più stringenti rispetto ai valori richiesti dalle tecnologie basate su processi di trans-esterificazione per produzione di FAME (Fatty Acids Metilesters), già largamente presenti nel panorama mondiale.

Specification Type	P (ppm)	Ca + Mg (ppm)
FAME	< 5-10	< 5-7
HVO	< 3	< 2-3

Tabella 1 - Valori limite

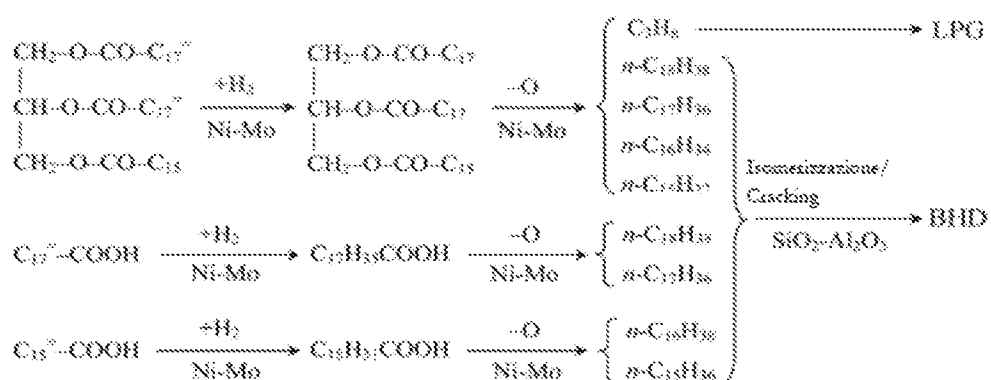
La tecnologia convenzionale prevede l'utilizzo del processo industriale di dry degumming and bleaching che utilizza delle terre bentoniche per ridurre i componenti indesiderati ai valori riportati nella detta tabella 1.

Tale tecnologia non risulta essere efficace quando si utilizzano, come materia prima, olii vegetali quali palma, colza, soia, ed altri che presentano particolari difficoltà nel pretrattamento. Se ne evince che per poter utilizzare tali alimentazioni sono necessari dei processi di pretrattamento specifici, funzionali, ed efficienti.

Per di più, nei processi noti, durante la fase di hydrotreating, generalmente successiva ai pretrattamenti tradizionali, si producono percentuali crescenti di idrocarburi leggeri, come

ad esempio propano, che costituiscono un sottoprodotto della reazione di deossigenazione.

La resa in prodotti leggeri è proporzionale alla percentuale di trigliceridi presenti nella alimentazione al reattore di hydrotreating, in accordo alle reazioni qui di seguito riportate in cui si fa riferimento, a titolo esemplificativo, a trigliceridi composti da acidi grassi di catena C16 e C18:



Questa resa aggiuntiva in sottoprodotti leggeri è svantaggiosa, sia perché limita la quantità di prodotto principale desiderato, sia perché solitamente gli impianti di hydrotreating sono ubicati in raffinerie di “crude oil” dove già esiste una resa consistente di tali sottoprodotti leggeri derivanti in altre unità di impianto; pertanto la produzione aggiuntiva di propano potrebbe essere economicamente svantaggiosa, generando sottoprodotti di scarso interesse

commerciale.

Il presente trovato propone un processo per il pre-trattamento di materie secondarie, quali olii di frittura, grassi animali di categoria 1, olii residui o sottoprodotti composti di mono-gliceridi, di-gliceridi, trigliceridi ed acidi grassi liberi.

Vantaggiosamente tale pretrattamento consente di ottenere una corrente in cui le impurezze non desiderate, identificabili in composti contenenti fosfati (e quindi rilevabili come fosforo), cloruri, ioni calcio e magnesio, nonché metalli pesanti, sono eliminate prima del successivo processo di hydrotreating.

Inoltre, in aggiunta alla rimozione delle impurezze non desiderate, il trovato permette di inviare a tale processo di hydrotreating una corrente che, nel corso delle reazioni che intervengono nello stesso, consente una minore, se non nulla, produzione di sottoprodotti quali, ad esempio, propano.

Secondo l'invenzione, la soluzione che si descrive consiste in un pre-trattamento dell'alimentazione con acqua ad alta temperatura ed alta pressione.

L'idea è quella di far avvenire una reazione

continua di idrolisi delle materie prime in eccesso d'acqua, permettendo sia un completa idrolisi dei fosfolipidi presenti nelle proteine di origine sia animale che vegetale, sia una parziale o totale conversione dei trigliceridi in acidi grassi.

Nei disegni:

La figura 1 mostra uno schema a blocchi degli attuali processi di raffinazione di olii vegetali in cui il pretrattamento si basa su neutralizzazione, dry-degumming and bleaching o de acidificazione.

La figura 2 mostra uno schema a blocchi generale in cui è visibile il processo di pre-trattamento e la rotazione dei prodotti secondo la presente invenzione.

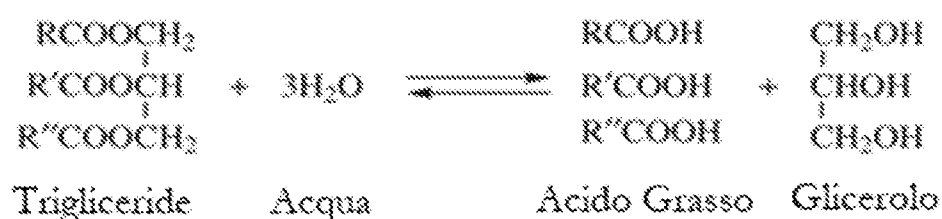
L'oggetto dell'invenzione consiste in un processo atto al trattamento di materie prime idonee a produrre carburanti di seconda generazione.

Il trovato prevede di applicare un processo di idrolisi alla materia prima producendo, parzialmente o totalmente, acidi grassi da alimentare agli impianti di hydrotreated vegetable oil (HVO).

L'alimentazione in ingresso al processo è costituita da olii di frittura, grassi animali di categoria 1, olii residui o sottoprodotti composti di mono-gliceridi, di-gliceridi, trigliceridi ed

acidi grassi liberi, POME, od una miscela di questi.

Il processo di idrolisi di un trigliceride in eccesso d'acqua genera glicerolo e acidi grassi come prodotti di reazione, in accordo alla reazione di seguito riportata:



Durante la reazione di idrolisi dei trigliceridi, indipendentemente dal grado di avanzamento della stessa reazione, e quindi indipendentemente dalla percentuale di conversione della carica, si sfrutta l'eccesso d'acqua per avere un lavaggio a caldo ed in pressione della materia prima.

In questo modo, nelle condizioni di alta temperatura e alta pressione, l'acqua agisce da solvente per le impurezze di varia natura presenti in forma ionica, permettendo quindi la rimozione efficace di gran parte dei metalli pesanti, nonché dei cloruri presenti nell'alimentazione.

Vantaggiosamente, facendo avvenire la reazione continua di idrolisi in eccesso d'acqua in un range

di condizioni operative corrispondenti ad una pressione compresa tra 10 e 60 barg, ad una temperatura compresa tra 150-260°C e con un rapporto in peso acqua/trigliceride compreso tra 0.1-1, si ottiene una completa idrolisi dei fosfolipidi presenti nelle proteine di origine sia animale che vegetale, ed una parziale o totale conversione dei trigliceridi ad acidi grassi.

Inoltre, agendo nelle condizioni sopra citate, è possibile idrolizzare tutti i composti presenti sotto forma di fosfati, principalmente proteine, che vengono rimossi con la fase acquosa e quindi allontanati dalla materia prima.

Ne consegue pertanto una efficace riduzione del contenuto di fosforo al di sotto dei limiti tollerati dal processo di HVO.

Quanto generalmente osservato alimentando olii di frittura è riassunto nella seguente tabella 2.

Come si vede in tabella 2, il fosforo viene ridotto ad una quantità inferiore ai 2 mg/kg, in linea con quanto precedentemente riportato in tabella 1 e richiesto nei processi di Hydrotreated Vegetable Oil (HVO).

		Olii di frittura	Acidi grassi ricavati
Densità @15°C	kg/m³	910 – 920	910 – 920
Fe	mg/kg	10 – 30	< 3
Na	mg/kg	1 – 5	< 0,5
K	mg/kg	1 – 5	< 0,5
Ca	mg/kg	1 – 5	< 2
Mg	mg/kg	< 0,5	< 0,5
P	mg/kg	5 – 10	< 2
Al	mg/kg	< 0,5	< 0,5
Sn	mg/kg	1 – 2	< 2
Zn	mg/kg	< 0,5	< 0,5
Totale Metalli	mg/kg	30,3	< 10
Cl	mg/kg	8	< 0,1

Tabella 2 - Valori ottenuti

Si può notare che anche il contenuto di calcio e magnesio è nel range precedentemente indicato in tabella 1 per i processi di Hydrotreated Vegetable Oil (HVO).

Pertanto, le correnti in uscita dal processo di idrolisi sono rispettivamente: una ricca di glicerolo (ed acqua) ed una ricca di acidi grassi.

La corrente ricca di acidi grassi può essere inviata o ad un processo di hydrotreating e ad un successivo processo di isomerizzazione e cracking volto alla produzione di biofuel.

Alternativamente, qualora il glicerolo prodotto durante l'idrolisi non trovi un vantaggioso impiego, la corrente ricca di acidi grassi può essere inviata ad un processo di esterificazione eseguito utilizzando il glicerolo prodotto dalla stessa reazione di idrolisi, concentrato e purificato; il prodotto in uscita dall'eventuale processo di

esterificazione sarà convenientemente aggiunto alla corrente di alimentazione del processo di idrolisi e, quindi, riprocessato.

La quantità di glicerolo prodotto durante l'idrolisi varia in un range compreso tra lo 0,5 ed il 15%, più specificatamente tra il 10 ed il 13% in peso rispetto alla massa di trigliceride alimentato e può essere utilizzato in molteplici settori industriali come intermedio, o come eccipiente; inoltre questo prodotto è qualificato come materia prima per la produzione di biofuels di seconda generazione.

La corrente di glicerolo prodotta in uscita dall'idrolisi è inviata ad un lavaggio comprendente un trattamento chimico con HCl, seguito da neutralizzazione (con NaOH o CaO) e filtrazione.

Dopo questo passaggio tale corrente può trovare vari impieghi:

- può essere destinata tal quale a processi di fermentazione volti alla produzione di bioetanolo;
- può essere dapprima concentrata, mediante un evaporatore multi - effetto, e successivamente distillata, permettendo una separazione tra il glicerolo raffinato (puro) ed un residuo

contenente le impurezze rimosse dall'acqua nel processo di idrolisi, costituite principalmente da materiale organico non glicerolo (MONG), sali (principalmente NaCl) e ceneri.

Il glicerolo concentrato e distillato che non dovesse trovare collocazione nei piani di produzione, può essere utilizzato, come già detto, in una unità di esterificazione acida assieme con la corrente di acidi grassi in uscita dall'idrolisi, al fine di produrre una miscela di mono-di e trigliceridi che può essere ricircolata al processo di idrolisi, permettendo quindi il riutilizzo di un sottoprodotto considerato non di interesse commerciale.

Per quanto riguarda la produzione di bioetanolo, la corrente in uscita dal trattamento con acido cloridrico e successiva neutralizzazione e filtrazione, contenente una quantità di glicerolo pari allo 0,5-15% in peso, più specificatamente compreso tra il 10% ed il 13%, può essere inviata ad una sezione di produzione di bioetanolo mediante fermentazione enzimatica all'interno di processi microbiologici.

Vantaggiosamente questa possibilità di impiego del glicerolo prodotto secondo la presente inven-

zione, consente di ottenere un prodotto a maggior valore aggiunto (bioetanolo) secondo una metodologia meno onerosa, in termini di costo, rispetto alla raffinazione tradizionale del glicerolo.

Una unità di pre-trattamento basata su la reazione di idrolisi offre una soluzione efficace per la purificazione delle alimentazioni, essendo in grado di rimuovere efficacemente le impurezze presenti, dannose per il processo di hydrotreating, nonché permettendo vantaggiosamente di inviare allo stesso processo di hydrotreating una corrente che massimizzi la resa in prodotti destinati all'isomerizzazione e, di conseguenza, alla produzione di biodiesel, minimizzando la produzione di componenti leggeri, quali ad esempio propano.

Infatti, a differenza degli impianti tradizionali in cui tutta la trasformazione dei trigliceridi era demandata a trattamenti con idrogeno che producevano, inevitabilmente, dei prodotti leggeri, come ad esempio propano, facendo sì che questo fosse contenuto nella carica destinata all'isomerizzazione e successivamente separato, nel trovato la trasformazione del trigliceride con acqua permette di ottenere anzitutto una scomposizione del trigliceride in acidi grassi e glicerolo; questa

scomposizione permette a sua volta di operare una separazione tra gli acidi grassi ed il glicerolo facendo sì che il contenuto di questo sia minimo, se non nullo, nelle successive operazioni di Hydrotreating, massimizzando, pertanto, i prodotti a maggior valore aggiunto per le successive fasi di lavorazione.

Lo schema di processo che il presente brevetto propone è sinteticamente riassunto in fig.2 in cui sono visibili:

- il blocco A che indica le materie prime, o una miscela di queste, utilizzabili nella presente invenzione e che costituiscono la corrente 1;
- il blocco B rappresentante il processo di pretrattamento, secondo la presente invenzione, in cui entrano l'alimentazione 1 e l'acqua 19 in eccesso, ad una pressione compresa nel range tra 10 e 60 barg e ad una temperatura compresa tra 150 e 260°C, e da cui escono una corrente 3 costituita da acidi grassi parzialmente o totalmente convertiti, ed una corrente 9 costituita da acqua e glicerolo;
- il blocco C relativo ad una fase di hydrotreating in cui entra una corrente 3, costituita da acidi grassi parzialmente o totalmente convertiti, ed

una corrente di idrogeno 23 per lo sviluppo delle reazioni;

- il blocco D relativo alla fase di isomerizzazione dei prodotti in uscita dal processo di hydrotreating 5 unitamente ad una corrente di idrogeno 23 in ingresso a detto blocco per lo svolgimento delle reazioni;
- il blocco E relativo alla/alle fase/i di frazionamento del prodotto in uscita dall'isomerizzazione, indicato dalla corrente 7, cui viene indirizzata tale corrente per produrre eco-fuel;
- il blocco F relativo alla fase di lavaggio della corrente 9 costituita da acqua e glicerolo in uscita dal blocco B, comprendente un trattamento chimico con acido cloridrico (HCl) seguito da neutralizzazione con NaOH o CaO e da una filtrazione, che produce una corrente purificata 11 idonea per i successivi trattamenti;
- il blocco J relativo alla fase di concentrazione della corrente 11 in uscita dalla fase di lavaggio del blocco F, che avviene mediante almeno un evaporatore multi effetto e che permette di separare l'acqua 21 da una corrente a maggior contenuto di glicerolo 13;

- il blocco L relativo alla fase di purificazione del glicerolo mediante distillazione della corrente 13 e da cui si ottiene una corrente di glicerolo concentrato e purificato 15, inviato a successivi impieghi rappresentati dal blocco H, ed una corrente di scarichi costituiti principalmente da materiale organico non glicerolo (MONG), sali (principalmente NaCl) e ceneri, indicati dalla corrente 17 ed inviati a scarico M;
- il blocco G relativo a una eventuale fase di esterificazione acida che avviene facendo reagire l'eccesso di glicerolo concentrato e purificato, indicato dalla corrente 15, non destinato ad altri impieghi, e parte della corrente di acidi grassi 3 in uscita dal blocco B; tale processo è volto a produrre esteri di acidi grassi, rappresentati dalla corrente 25, da reinviare al blocco di pretrattamento B assieme all'alimentazione 1;
- il blocco I relativo ad una eventuale fase di produzione di bioetanolo mediante fermentazione enzimatica cui può essere destinata la corrente 11 costituita da acqua e glicerolo qualora questa non trovasse altri impieghi.

RIVENDICAZIONI

1. Un processo di pretrattamento in un impianto di produzione di biofuel mediante hydrotreating ed isomerizzazione, a partire da un'alimentazione costituita da una carica organica comprendente materie secondarie quali olii di frittura, grassi animali di categoria 1, olii residui o sottoprodotti composti di mono-gliceridi, di-gliceridi, trigliceridi ed acidi grassi liberi, caratterizzato dal fatto che avviene mediante idrolisi con acqua in eccesso, in condizioni controllate di pressione e temperatura, ottenendo la conversione parziale o totale dell'alimentazione in glicerolo e acidi grassi, l'acqua in eccesso introdotta nel processo di idrolisi agendo da solvente per le impurezze di varia natura presenti in forma ionica, rimuovendo così gran parte dei metalli pesanti, nonché dei cloruri presenti nella detta alimentazione.

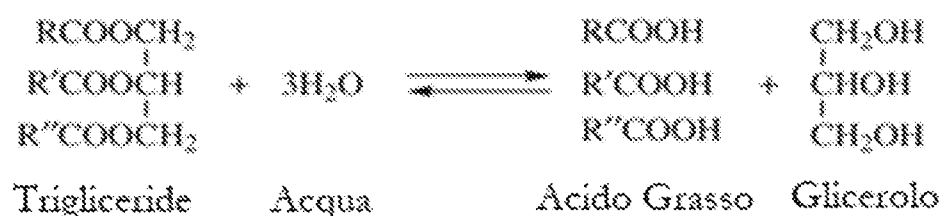
2. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui l'acqua inviata al pre-trattamento è in un range di pressioni compreso tra i 10 bar ed i 60 bar.

3. Processo secondo le rivendicazioni 1 e 2, in cui l'acqua inviata al pre-trattamento è in un range di temperature compreso tra i 150°C ed i

260°C.

4. Processo secondo le rivendicazioni precedenti, in cui l'acqua è inviata in eccesso al pre-trattamento con un rapporto acqua/trigliceride in un range compreso tra 0.1 ed 1.

5. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui l'alimentazione reagisce con l'acqua nel processo di idrolisi secondo le seguenti reazioni:



6. Processo secondo la rivendicazione precedente caratterizzato dal fatto che in uscita dal pre-trattamento mediante idrolisi, si ottiene una corrente di acidi grassi priva di componenti dannosi per i successivi processi, mentre la corrente costituita da glicerolo, acqua e impurezze viene allontanata dalla linea di produzione del biofuel.

7. Processo secondo le rivendicazioni 5 e 6 in cui il glicerolo nel prodotto in uscita dal pre-trattamento, concentrato mediante evaporazione e purificato mediante distillazione, viene o

commercializzato direttamente o inviato insieme a parte del prodotto costituito da acidi grassi uscente dal detto pre-trattamento, ad un processo di esterificazione.

8. Processo secondo le rivendicazioni 5, 6 e 7, caratterizzato dal fatto che il prodotto costituito da acidi grassi uscente dal pre-trattamento viene inviato totalmente o parzialmente alle successive fasi di hydrotreating ed isomerizzazione per la produzione di biofuel.

9. Processo secondo una delle rivendicazioni precedenti in cui il prodotto in uscita dall'esterificazione viene inviato al pre-trattamento di idrolisi.

10. Un apparato per la produzione di biofuel a partire un'alimentazione costituita da una carica organica comprendente materie secondarie quali olii di frittura, grassi animali di categoria 1, olii residui o sottoprodotti composti di mono-gliceridi, di-gliceridi, trigliceridi ed acidi grassi liberi, comprendente:

- almeno un reattore di pre-trattamento in cui effettuare una reazione di idrolisi dell'alimentazione mediante acqua in condizioni di pressione e temperatura controllate;

- almeno un reattore di hydrotreating per il trattamento della corrente in uscita dal pretrattamento, comprendente gli acidi grassi così ottenuti;
- almeno un reattore di isomerizzazione per la produzione di biofuel;
- un lavaggio della corrente costituita da acqua e glicerolo, in uscita dall'idrolisi, detto lavaggio comprendente almeno un trattamento con acido cloridrico (HCl), almeno una neutralizzazione (con NaOH o CaO) ed almeno una filtrazione;
- almeno un evaporatore per la concentrazione della corrente contenente glicerolo in uscita dal lavaggio;
- almeno una colonna di distillazione per la purificazione del glicerolo in uscita dall'evaporatore; e
- almeno un reattore di esterificazione per il trattamento del glicerolo e degli acidi grassi atto a ricevere l'eventuale eccesso di glicerolo purificato nella colonna di distillazione e non commercializzato e un'aliquota del prodotto costituito da acidi grassi uscente dal reattore di pre-trattamento.

11. Un prodotto ottenuto secondo il processo di

cui alla rivendicazione 5, costituito da acidi grassi in uscita dal pre-trattamento, in cui la concentrazione di fosforo è minore di 3 ppm e le concentrazioni di calcio e magnesio sono inferiori ai 3 ppm.

Per la Richiedente,
il Rappresentante.

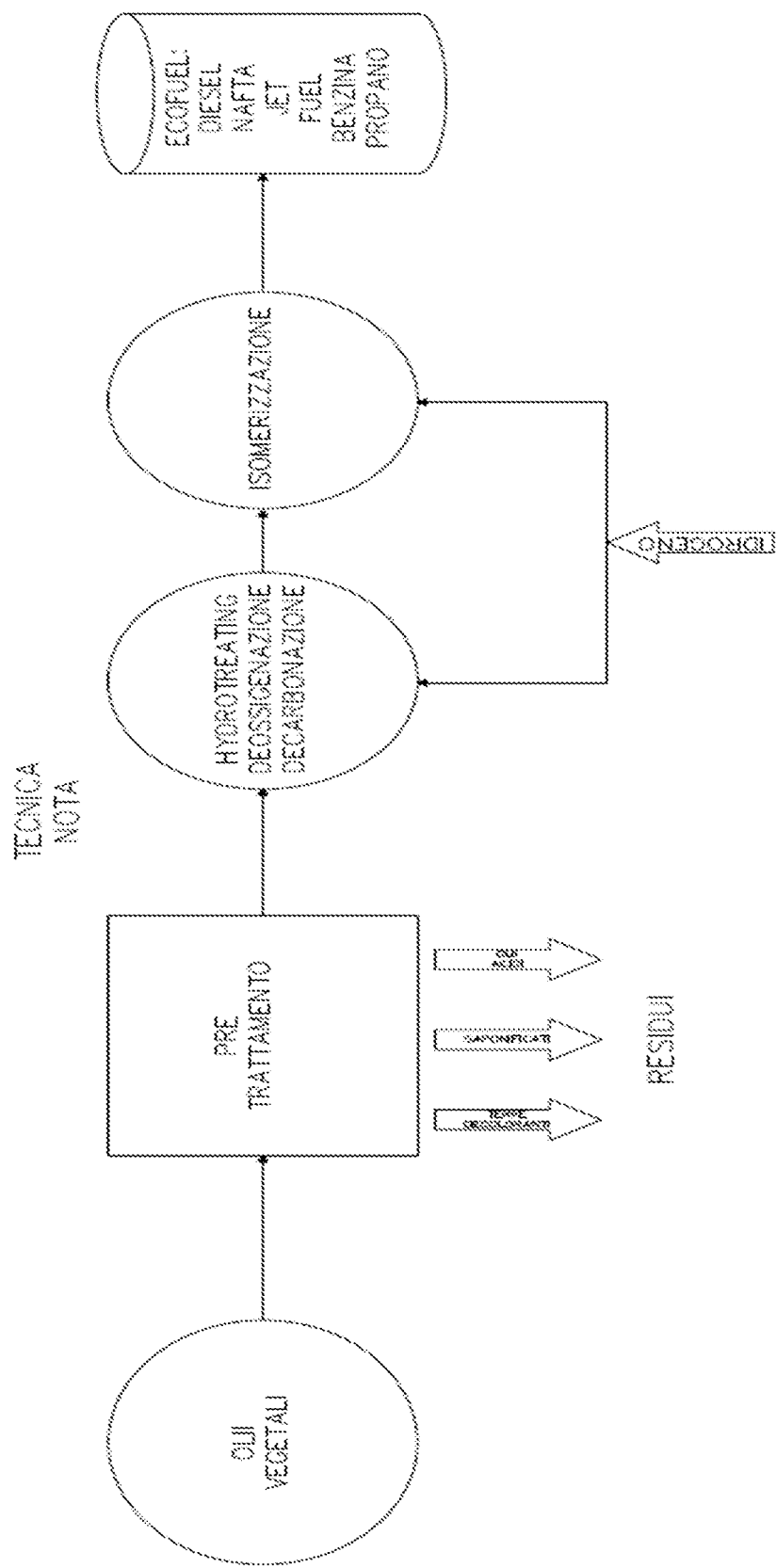


Figura 1

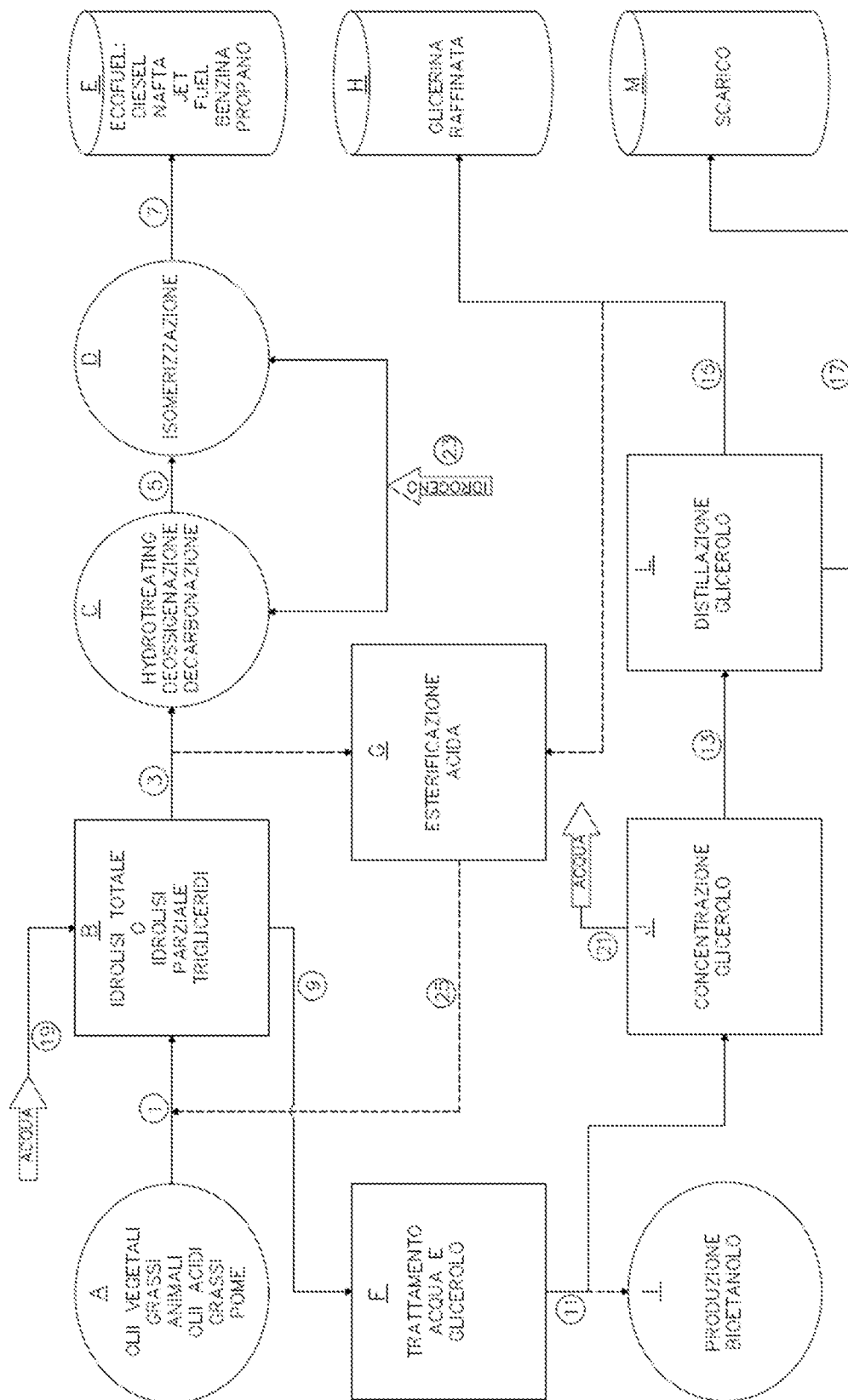


Figura 2