

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

DOMANDA NUMERO	102006901433691
Data Deposito	19/07/2006
Data Pubblicazione	19/01/2008

Sezione	Classe	Sottoclass	Gruppo	Sottogruppo
С	10	L		

### Titolo

PROCEDIMENTO INTEGRATO PER LA PRODUZIONE DI BIOCOMBUSTIBILI E BIOCARBURANTI DA DIVERSE TIPOLOGIE DI MATERIE PRIME E RELATIVI PRODOTTI

### DESCRIZIONE

a corredo di una domanda di brevetto per invenzione industriale avente

per titolo:

"Procedimento integrato per la produzione di biocombustibili e

biocarburanti da diverse tipologie di materie prime e relativi pro-

dotti"

a nome: Nazzareno DE ANGELIS

Inventori: Lo stesso Richiedente

La presente invenzione riguarda un procedimento integrato per

la produzione di biocombustibili e biocarburanti da diverse tipologie di

materie prime e i relativi prodotti. Più in particolare, l'invenzione concer-

ne un processo che consente di ricavare nuove miscele biocombustibili

dal trattamento di oli vegetali raffinati o grezzi, compresi quelli estratti

da alghe marine, e dal trattamento di grassi animali e di oli alimentari

esausti, nonché dal dosaggio nella miscela a base di olio di proporzioni

calibrate di alcoli o bioalcoli a basso peso molecolare, così da ottenere

prodotti combustibili e carburanti ecologici adatti alle varie condizioni

ambientali e ai tipi di impianti o motori in cui devono essere utilizzati.

Come è noto, la domanda di energia rinnovabile ed ecologica-

mente compatibile si presenta attualmente in termini sempre più strin-

genti in vista della progressiva riduzione delle riserve di combustibili

fossili e dei rischi ambientali rappresentati dall'aumento dell'inquina-

mento atmosferico e dall'effetto serra. Per questo, lo studio e lo svilup-

po di combustibili e carburanti di origine biologica ha subito negli ultimi

decenni un notevole incremento. Due dei più diffusi e consolidati metodi per produrre energia a partire da biomassa sono rappresentati appunto dalla produzione di bioetanolo e dalla produzione di biodiesel.

In generale, si intende per biomassa qualsiasi sostanza o materiale organico che derivi direttamente o indirettamente dalla fotosintesi clorofilliana. Attraverso questo processo le piante assorbono dall'ambiente acqua e anidride carbonica, che vengono trasformate, con l'apporto dell'energia solare e di nutrienti presenti nel terreno, in materiale organico utile per la crescita della pianta. Le più importanti tipologie di biomassa, sotto il profilo produttivo, sono i residui forestali e gli scarti di lavorazione dell'industria del legno e della carta, gli scarti delle aziende zootecniche, i rifiuti solidi urbani, ma anche i materiali vegetali originati da colture apposite, come le bietole e la canna da zucchero, cereali e scarti della produzione cerealicola, alghe e colture acquatiche, semi oleaginosi di piante come la soia, la colza, il girasole. È evidente che, nel caso in cui i materiali prodotti direttamente o indirettamente da tali colture agricole vengono usati per applicazioni energetiche comportanti una combustione, da una parte l'energia generata non incide sulle riserve di combustibili fossili, e dall'altra l'anidride carbonica che da tale combustione si sviluppa viene compensata, nel bilancio atmosferico globale, da quella consumata dalla relativa pianta di origine nella sintesi clorofilliana.

Il bioetanolo viene prodotto dalla fermentazione anaerobica di biomasse contenenti zuccheri e/o amidi, come cereali vari e scarti di questi, residui vari di coltivazioni e lavorazioni agroalimentari, canna da zucchero e bietole da zucchero. In modo specifico, la canna da zucchero è coltivata appositamente per la produzione di bioetanolo da autotrazione in modo particolare in Brasile, dove l'alcool etilico rappresenta la maggiore fonte di carburante comunemente utilizzato nei motori a combustione interna. Anche in Europa il bioetanolo è stato preso in considerazione come potenziale sostituto della benzina, anche se il suo rendimento energetico è inferiore a quello della benzina e se una sostituzione totale richiederebbe l'uso di motori appositamente realizzati. Attualmente, il bioetanolo deve essere usato, in base alle normative comunitarie, in una quota dell'1% in miscela con la benzina, tale quota essendo destinata a crescere fino al 5%, e ciò non richiede alcuna modifica ai motori esistenti. Inoltre, in alcuni Stati europei, come Francia e Spagna, un etere butilico terziario derivato dal bioetanolo (ETBE, ethyl tertiary buthyl ether) viene usato correntemente in miscela al 15% con la benzina. Infine, in paesi del nord Europa come la Svezia sono già in circolazione autovetture di nuova costruzione che possono essere alimentate con miscele all'85% in bioetanolo e 15% benzina.

Il biodiesel è invece un combustibile/carburante inteso per la sostituzione del gasolio da autotrazione e da riscaldamento, che viene ricavato da piante oleaginose di ampia diffusione, appositamente coltivate, quali in primo luogo la colza e il girasole. Altre materie prime potrebbero però anche essere oli di soia, mais, cotone, cocco, palma, lino, o anche oli derivati da alghe marine, oppure oli alimentari esausti, come gli oli di frittura, nonché grassi animali. Gli oli contenuti in tali prodotti (in generale denominati "oli vegetali combustibili" o "pure vegetable oil")

sono trigliceridi di acidi grassi, in cui le catene alchiliche degli acidi grassi legati alla molecola di glicerina contengono normalmente 12-18 atomi di carbonio. A causa della loro elevata viscosità, tali prodotti devono essere trattati per scomporre le molecole dei trigliceridi in tre molecole separate, derivate dagli acidi grassi, e nella molecola della glicerina. In sostanza il trattamento sostituisce il triestere della glicerina con tre monoesteri di un alcool inferiore, normalmente metanolo o etanolo, secondo la reazione di seguito indicata, dove R, R' e R" rappresentano catene alchiliche sature o insature, normalmente con 12-22 atomi di carbonio, e nel caso indicato l'alcool che sostituisce la glicerina è metanolo.

Esistono tre vie di base per la produzione di esteri alchilici utili come biocarburanti a partire da oli e grassi di origine biologica (biolipidi):

- la transesterificazione diretta del biolipide catalizzata da basi;
- la transesterificazione diretta del biolipide catalizzata da acidi;
- la conversione del biolipide prima nei propri acidi grassi e quindi in esteri alchilici inferiori.

La transesterificazione, che in pratica è un'alcoolisi del trigliceride operata con un alcool monofunzionale a catena corta, principalmente metanolo o etanolo, è il più conveniente metodo di trasformazione. In particolare, la transesterificazione catalizzata da basi (con catalizzatore omogeneo, cioè in soluzione nella miscela di reazione) è il processo più economico, e attualmente il più diffuso. Esso richiede normalmente temperature dell'ordine dei 70-130 °C e pressioni di 1-1,5 bar, con una resa di conversione di circa l'85%.

Il biodiesel prodotto per transesterificazione da olio vegetale combustibile è costituito pertanto da una miscela di esteri alchilici, in particolare metilici o etilici, di acidi grassi, ed ha quindi una composizione complessiva più omogenea di quella del gasolio fossile, con una maggiore biodegradabilità e un maggiore contenuto di ossigeno, in quanto in ogni molecola è presente una funzione esterea, -O-CO-.

Come sarà più chiaro nel seguito, l'uso del biodiesel, se confrontato con quello dei combustibili di origine fossile, permette la riduzione delle emissioni gassose prodotte dai motori e ritenute pericolose per la salute. Inoltre, come già notato, tale uso consente l'azzeramento del bilancio dell'anidride carbonica, contribuendo così a limitare l'effetto serra globale nell'atmosfera. Ciò perché la CO<sub>2</sub> prodotta durante la combustione di una certa quantità di biodiesel corrisponde quantitativamente a quella utilizzata per la fotosintesi nelle colture di produzione degli oli vegetali destinati all'uso come biocombustibili.

Attualmente il biodiesel viene utilizzato, in base alla normativa europea, in quote dell'1% in miscela con il carburante diesel conven-

zionale per autotrazione, ma tali quote dovranno raggiungere e superare in breve il 5%. Quote maggiori, anche del 30%, vengono già usate nelle flotte vincolate, come ad esempio i mezzi di trasporto pubblico. Anche in questo caso, l'utilizzo in motori diesel di quote fino al 30% circa di biodiesel non richiede particolari modifiche o accorgimenti tecnici, mentre i motori di recente concezione potrebbero essere alimentati anche con biodiesel puro al 100%.

Gli impianti per la produzione di biodiesel da olio vegetale combustibile che risalgono a più vecchia data elaborano il processo in modo discontinuo. Generalmente trattano una sola tipologia di materia prima, ed il processo di transesterificazione avviene in una sola fase. Come già notato, negli impianti tradizionali la transesterificazione avviene ad una temperatura relativamente alta (ad es. 130 °C), e si ha un limitato recupero del catalizzatore e un recupero del metanolo solo nella fase finale del processo. Particolare cura è necessaria per monitorare la quantità di acqua e di acidi grassi liberi nel biolipide di partenza. Se il livello di acidi grassi liberi o di umidità è troppo elevato possono insorgere processi di saponificazione e di separazione della glicerina al termine del processo.

Con gli impianti tradizionali si ha come prodotto finale una miscela di esteri metilici con un'elevata umidità e contenuto di glicerina: la glicerina ottenuta come sottoprodotto di lavorazione ha purezza che varia dal 75 all'80 %.

Gli impianti di più recente costruzione lavorano in continuo e a più bassa temperatura (intorno ai 70 °C), e in questo caso la transeste-

rificazione avviene in più fasi, con il recupero del metanolo o dell'etanolo, che può essere riciclato al processo. Per accelerare il processo, oltre che avvalersi di opportuni catalizzatori che aumentano la velocità e l'efficienza della reazione, si opera in eccesso di alcool (normalmente 1:6, espresso in moli, cioè il doppio del rapporto stechiometrico) e si elimina la glicerina formata.

L'alcool nella soluzione di alchilestere può essere separato per distillazione, mentre una piccola parte rimane nella soluzione acquosa dalla quale può essere ugualmente estratto.

Un esempio di processo continuo per la produzione di esteri alchilici (in particolare esteri metilici) di acidi grassi derivati da oli vegetali che si avvale di tecniche di catalisi omogenea con catalizzatori basici solubili, come idrossido di sodio e sodio metilato, e in cui la reazione è condotta in almeno due stadi successivi, è descritto nel brevetto europeo EP 0523767 (Metallgesellschaft AG).

Il carburante di origine biologica che viene correntemente definito biodiesel, di cui si è appena riportata una descrizione sintetica, non presenta le caratteristiche adatte per determinate utilizzazioni finali, tra cui, in particolare, le utilizzazioni alle basse temperature. Questo è il caso, ad esempio, delle applicazioni aeronautiche, dove il motore può doversi trovare a lavorare a temperature dell'ordine di -70 °C.

Come è noto, i motori a turbina vengono utilizzati sia nel campo della produzione di energia che nel settore aeronautico. Le loro caratteristiche positive consistono nel pronto avviamento degli impianti, e quindi nell'immediata disponibilità di potenza, nonché in una buona affidabi-

affidabilità di funzionamento. Per contro, si ha un notevole consumo ed un elevato inquinamento, maggiore soprattutto in fase di richiesta di massima potenza. Nel caso aeronautico, questa fase coincide con decolli e atterraggi, e ciò incide negativamente sull'inquinamento atmosferico.

Gli impianti di produzione di energia a turbina, per le loro caratteristiche, dovrebbero essere attivati solo per la copertura dei picchi di consumo e per le emergenze, ma in Paesi in cui la richiesta di energia è sempre elevata rispetto alla disponibilità l'utilizzazione di tali impianti si protrae per tempi molto prolungati.

Sia nell'utilizzazione in aviazione che nell'uso terrestre per la produzione di energia, oltre alla riduzione dei consumi di carburante sarebbe estremamente vantaggioso poter disporre di carburanti/combustibili in grado di ridurre le emissioni inquinanti, ed è per questo che anche in questi campi la disponibilità di adatti carburanti o combustibili di origine biologica si presenta di estrema importanza. La possibilità di diluire il normale carburante avio con un prodotto biocompatibile del tipo del biodiesel, ma che possa essere calibrato a presentare le caratteristiche funzionali adatte per un uso in condizioni estreme come quello nei motori di aviazione, soddisferebbe importanti esigenze economiche e di tutela dell'ambiente anche in questo settore.

Alla luce di quanto sopra, la presente invenzione si propone pertanto lo scopo di fornire un processo produttivo per ottenere miscele combustibili di origine biologica che possa da una parte presentare la massima flessibilità in quanto a fonti di approvvigionamento della mate-

ria prima, essendo in grado di elaborare qualsiasi materiale a base di olio o grasso animale o vegetale, ivi inclusi gli scarti di lavorazione alimentare e gli oli esausti di frittura, e dall'altra offrire altrettanta flessibilità per quanto riguarda le caratteristiche di utilizzabilità del prodotto risultante. Tale prodotto, in particolare, deve poter essere utilizzato nelle stesse condizioni di un normale biodiesel, puro o diluito con quote prefissate di combustibile di origine fossile, ma deve anche poter essere utilizzato, nei dosaggi più opportuni e con le opportune proporzioni dei suoi componenti, come carburante o combustibile, o come diluente di carburanti e combustibili convenzionali, in condizioni estreme, e in particolare alle basse temperature, o in situazioni dove l'estrema purezza delle emissioni è un requisito critico.

A tale scopo la presente invenzione propone un processo basato sostanzialmente sulla transesterificazione di oli vegetali di varia origine, sia grezzi che raffinati, di biolipidi di origine animale o anche di scarti di lavorazione alimentare a base lipidica, come gli oli di frittura, i quali, prima di essere sottoposti al processo di transesterificazione, vengono opportunamente pretrattati a seconda del tipo di materia prima e della sua origine, e vengono opportunamente essiccati, in modo da fornire in alimentazione al processo di transesterificazione un olio raffinato essiccato di caratteristiche il più possibile costanti e riproducibili. A valle della transesterificazione, nel processo proposto secondo l'invenzione, l'alcool inferiore che viene utilizzato, in eccesso, per la transesterificazione può essere integralmente separato dalla miscela di reazione e recuperato, oppure ne può essere recuperata solo una parte, o anche

può essere integrato nella miscela finale con una quota di alcool aggiuntivo, dello stesso tipo o di tipo diverso, in modo di ottenere nel prodotto finale una quota calibrata di uno o più diversi alcoli inferiori in miscela con gli esteri alchilici di acidi grassi risultanti dalla transesterificazione.

Il nuovo prodotto che risulta dal processo sopra citato viene denominato sinteticamente "Bio-olio", per caratterizzarne la differenza (sia in termini di costituzione intrinseca che in termini di prestazioni) dal biodiesel convenzionale.

Forma pertanto oggetto specifico della presente invenzione un procedimento per la produzione di miscele biocombustibili e biocarburanti adattabili a diverse condizioni di utilizzazione, comprendente le seguenti operazioni fondamentali:

- a) produzione di miscele di esteri alchilici di acidi grassi e di glicerina per transesterificazione, a partire da materiali vegetali o animali a base lipidica e da alcooli o bioalcooli inferiori in eccesso:
- separazione delle miscele derivanti dall'operazione a) di transesterificazione in una fase a base di glicerina grezza e una fase contenente dette miscele di esteri alchilici di acidi grassi e detto eccesso di alcooli o bioalcooli inferiori,

caratterizzato dal fatto che detti materiali vegetali o animali a base lipidica di partenza comprendono uno o più dei seguenti ingredienti:

- i. olio vegetale grezzo,
- ii. olio vegetale raffinato,
- iii. olio alimentare esausto e/o grassi animali,

e dal fatto che detti ingredienti vengono sottoposti ai seguenti trattamenti preliminari a monte dell'operazione a) di transesterificazione:

- detto ingrediente i), olio vegetale grezzo, viene sottoposto ad un trattamento preliminare di depurazione e raffinazione per l'eliminazione di impurità e per la neutralizzazione e la demargarinazione, e ad un trattamento di essiccamento dell'olio raffinato ottenuto dal trattamento precedente;
- detto ingrediente ii), olio vegetale raffinato, viene sottoposto ad un trattamento preliminare di essiccamento; e
- 3) detto ingrediente iii), olio alimentare esausto e/o grassi animali, viene sottoposto ad un trattamento preliminare di depurazione, ad un trattamento di essiccamento e quindi ad un trattamento di esterificazione degli acidi grassi liberi in esso contenuti, mediante aggiunta di alcooli o bioalcooli inferiori, e il prodotto a base di esteri alchilici di acidi grassi ottenuto viene miscelato in una quota non superiore al 20% con olio raffinato essiccato ottenuto dai trattamenti 1) o 2) precedenti. Preferibilmente, detta quota è del 15%.

Secondo la presente invenzione, dopo l'operazione b) di separazione della miscela di reazione proveniente dalla transesterificazione, la fase contenente le miscele di esteri alchilici di acidi grassi e l'eccesso di alcooli o bioalcooli inferiori può essere sottoposta ad un ulteriore trattamento per la separazione di quote variabili tra lo 0 ed il 100%, preferibilmente tra il 10 e il 100%, di alcooli o bioalcoli presenti dopo l'operazione b) di separazione. In pratica, detta fase può non essere

sottoposta ad ulteriori trattamenti di separazione, e può mantenere nel prodotto finale l'intera quota in eccesso di alcooli o bioalcooli inferiori.

In alternativa, a seconda degli usi previsti per il prodotto e delle condizioni ambientali di utilizzazione, alla fase contenente le miscele di esteri alchilici di acidi grassi e l'eccesso di alcooli o bioalcooli inferiori può essere aggiunta un'ulteriore quota di alcooli o bioalcooli inferiori.

Da quanto precede risulta che il Il Bio-olio è un nuovo biocombustibile, ottenuto da opportune combinazioni delle percentuali dei suoi principali componenti oli esterificati e alcooli/bioalcooli.

Esso può essere utilizzato assoluto o come principale componente di una miscela, o come un diluente biocompatibile, in percentuali variabili, in relazione alle caratteristiche e all'uso degli impianti in cui viene utilizzato, e delle relative condizioni ambientali di utilizzo (ad es. basse temperature), siano essi turbogas, motori a combustione interna, celle a combustibile, bruciatori, per applicazioni nei settori dei trasporti terrestri, navali o aerei, nei settori della produzione di energia elettrica, meccanica o del riscaldamento.

Di preferenza, detti alcooli o bioalcooli inferiori sono scelti tra metanolo, etanolo, biometanolo, bioetanolo e loro miscele, ma la definizione di alcool inferiore abbraccia alcooli con fino a 4 atomi di carbonio.

Preferibilmente, l'operazione a) di transesterificazione è realizzata con catalizzatore alcalino, secondo quanto già consolidato nella produzione del biodiesel, ad esempio idrossido di sodio o di potassio, o sodio metilato. Tale operazione è condotta, secondo alcune forme di realizzazione preferite dell'invenzione, in tre fasi successive, nelle quali

detti alcooli o bioalcooli e detto catalizzatore vengono dosati e riciclati ad ogni passaggio. Tale soluzione operativa si presenta vantaggiosa sotto il profilo delle rese, perché permette di "tirare" di più la transesterificazione.

Nel processo secondo l'invenzione, la transesterificazione avviene in continuo, preferibilmente con temperatura massima di 50 °C e pressione relativa di 0,5 bar. Il recupero dell'alcool in eccesso, come già notato, avviene in continuo. In modo specifico, l'alcool indesiderato nella soluzione di alchilestere può essere separato per distillazione. Una piccola parte rimane nella soluzione acquosa di glicerina grezza, dalla quale può essere ugualmente recuperato successivamente.

Come risulta da quanto precede, il processo integrato proposto secondo la presente invenzione prevede, nel caso in cui la materia prima alimentata non sia già olio raffinato, il pretrattamento di depurazione e raffinazione dell'olio di partenza, che ha lo scopo di arrivare, sia nel caso si parta da olio grezzo vergine, sia nel caso si parta da oli esausti di frittura e/o grassi animali, ad un olio raffinato essiccato. Nel caso in cui la materia da elaborare sia già un olio vegetale puro, già raffinato, l'unico trattamento preliminare previsto prima della transesterificazione è l'essiccamento.

I trattamenti preliminari citati sono interventi finalizzati alla rimozione delle sostanze estranee (proteine, gomme, resine, fosfatidi, chetoni, aldeidi) che possono essere presenti sia in sospensione che in soluzione e che possono avere influenza negativa sul processo di transesterificazione o sulla combustione. In modo specifico, nel pretratta-

mento di raffinazione dell'olio è opportuno eliminare le lecitine ed eventuali acidi grassi liberi, per ottenere una materia prima con caratteristiche costanti.

Secondo una forma preferita di realizzazione della presente invenzione, detto trattamento preliminare 1) di depurazione dell'ingrediente i), olio vegetale grezzo, comprende operazioni di centrifugazione, filtrazione e demucillaginazione. Con il trattamento di depurazione si elimina gran parte dell'acqua, le impurità in sospensione, le mucillagini che possono generare delle gomme. In particolare, con la centrifugazione si eliminano i residui di acqua e impurità grossolane, frammenti di semi, farine, residui carboniosi, e si inibisce l'insorgere di reazioni enzimatiche. La filtrazione, ottenuta con filtropresse, trattiene tutte le sostanze in sospensione non separate con le centrifughe. La demucillaginazione o degommaggio rimuove lipidi polari idratabili (fosfolipidi, lipoprotidi, glicolipidi), resine e gomme.

Sempre secondo una forma preferita di realizzazione della presente invenzione, il trattamento preliminare 1) di depurazione dell'olio vegetale grezzo comprende operazioni di neutralizzazione e demargarinazione. Con la raffinazione si ha innanzitutto la neutralizzazione o deacidificazione dell'olio di partenza, che permette l'eliminazione degli acidi grassi liberi che si formano nel materiale grezzo con l'attività delle lipasi. Tale trattamento viene condotto aggiungendo opportune quantità di basi, in particolare idrossido di sodio, all'olio grezzo, e dalla neutralizzazione degli acidi grassi liberi in parte si formano saponi che trattengono anche frazioni rilevanti di olio neutro.

Come già notato, il processo integrato secondo l'invenzione può utilizzare biometanolo al posto del metanolo o bioetanolo al posto dell'etanolo, per ottenere un prodotto con la massima compatibilità ambientale. La miscelazione del Bio-olio con carburante tradizionale, nelle opportune percentuali, in funzione del tipo di utilizzazione e di impianto permette di attribuire nelle stesse percentuali le caratteristiche di compatibilità ambientale del Bio-olio alla miscela risultante.

Secondo un suo ulteriore aspetto, la presente invenzione ha ad oggetto una nuova miscela biocombstibile o biocarburante costituita da quote variabili di:

- esteri alchilici di acidi grassi ottenibili per transesterificazione a
  partire da materiali vegetali o animali a base lipidica sottoposti a
  trattamenti preliminari che comprendono l'essiccamento, e da alcooli o bioalcooli inferiori;
- II) alcooli o bioalcooli inferiori o loro miscele.

Secondo una prima possibilità, detta quota II) di alcoli o bioalcoli inferiori corrisponde all'eccesso di alcoole o bioalcoole presente inizialmente in detta operazione di transesterificazione. In questo caso,
non sono necessarie operazioni di separazione dell'alcool dalla fase di
alchilestere prodotta con la transesterificazione.

A seconda delle necessità di utilizzazione la quota II) di alcoli o bioalcoli inferiori può anche essere minore dell'eccesso di alcoole o bioalcoole presente inizialmente in detta operazione di transesterificazione, ciò che comporterà nella produzione una almeno parziale separazione dell'alcool contenuto nella miscela di alchilesteri prodotta, ad

esempio mediante una evaporazione rapida (flash) dell'alcool, più leggero, dalla miscela di prodotto.

In alternativa, quando la miscela secondo l'invenzione deve essere utilizzata, ad esempio, in applicazioni aeronautiche in condizioni estreme, per mantenere la fluidità del Bio-olio ed evitare separazioni la quota II) di alcoli o bioalcoli inferiori può essere maggiore dell'eccesso di alcoole o bioalcoole presente inizialmente in detta operazione di transesterificazione, nel qual caso, come notato, la miscela finale è ottenibile per aggiunta di ulteriore acool o bioalcool successivamente all'operazione di transesterificazione.

Come sarà evidente dai dati presentati in seguito, il processo secondo l'invenzione offre un prodotto di qualità e purezza superiore rispetto ai processi tradizionali, con minore contenuto di glicerolo residuo e di umidità, avendo come sottoprodotto glicerina di purezza direttamente al 95-98%.

Le caratteristiche specifiche dell'invenzione, così come i vantaggi della stessa e le relative modalità operative, risulteranno più evidenti con riferimento alla descrizione dettagliata presentata a titolo meramente esemplificativo nel seguito, relativa ad una sua forma preferita di realizzazione. La stessa è illustrata nei disegni allegati, in cui:

la Figura 1 mostra uno schema a blocchi complessivo di un processo integrato per la produzione di biocombustibili e biocarburanti secondo l'invenzione:

la Figura 2 mostra uno schema a blocchi della sola sezione del processo di Figura 1 che riguarda il trattamento preliminare degli oli

alimentari esausti e grassi animali; e

la Figura 3 mostra uno schema a blocchi della sola sezione del processo di Figura 1 che riguarda la produzione della miscela secondo l'invenzione a partire dall'olio pretrattato ed essiccato.

Come è mostrato nel diagramma a blocchi della Figura 1, il processo secondo l'invenzione si compone principalmente di tre sezioni di trattamento preliminare della materia prima, interconnesse tra loro e funzionanti sia in alternativa che contemporaneamente, a seconda del tipo di materia prima che deve essere elaborato e delle caratteristiche desiderate nel prodotto finale. Secondo l'invenzione, l'olio utilizzato per il processo di transesterificazione è ottenuto da oli vegetali grezzi, raffinati od esausti (oli di frittura) e da oli di derivazione animale. Gli oli vegetali grezzi sono estratti da piante oleaginose (colza, girasole, canapa, sorgo, cocco, soia, palma ecc.), o anche da alghe.

La terza sezione del processo, che opera il trattamento degli oli alimentari esausti, è anche mostrata più in dettaglio nello schema a blocchi della Figura 2.

Le linee produttive di tutte e tre le sezioni convergono nel punto, indicato con "Olio raffinato essiccato", da cui parte il processo di transesterificazione, con le successive operazioni di separazione e recupero delle varie correnti e l'eventuale dosaggio aggiuntivo di alcool inferiore al Bio-olio ottenuto dal processo.

L'identità e i dosaggi preferiti dei vari reagenti sono mostrati nella stessa Figura 1, mentre la sezione centrale dal processo, che opera la transesterificazione, la separazione delle correnti prodotte e l'eventuale miscelazione con alcooli o bioalcooli addizionali, è anche mostrata più in dettaglio nello schema a blocchi della Figura 3.

### **ESEMPIO**

Per l'ottenimento di un totale di 1000 kg di Bio-olio attraverso il processo dell'invenzione si opera il trattamento preliminare come segue.

### Olio vegetale grezzo

Nel caso di utilizzo, come materia prima, di olio vegetale grezzo vergine, partendo da kg 1040 si procede come segue:

- a) pretrattamento di depurazione;
- b) pretrattamento di neutralizzazione con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e NaOH, per l'estrazione di saponi e materia secca;
- c) trattamento di essiccamento, dal quale si ottiene olio raffinato essiccato.

L'olio raffinato essiccato è il punto nodale (nello schema, al centro della Figura 1) della produzione del Bio-olio, al quale si arriva da tutte le materie prime di partenza che si prendono in considerazione.

### Olio vegetale grezzo e olio alimentare esausto

Partendo da kg 1039 di materia prima, composta da kg 907 di olio vegetale grezzo miscelato con kg 132 di olio alimentare esausto, Used Frying Oil (U.F.O.), o olio ricavato da grasso animale, si procede come segue:

a) per l'U.F.O. e per l'olio da grasso animale, si opera un pretrattamento di centrifugazione e filtrazione, l'essiccamento e l'esterificazione con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e metanolo/biometanolo o etanolo/bioetanolo;

- b) per l'olio vegetale grezzo si opera un pretrattamento di neutralizzazione con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e NaOH, per l'estrazione di saponi e materia secca;
- c) trattamento di essiccazione dal quale si ottiene olio raffinato essiccato.

### Olio vegetale raffinato e olio alimentare esausto

Partendo da kg 1009 di materia prima composta da kg 877 olio vegetale raffinato e kg 132 di olio alimentare esausto (U.F.O.), o olio da grasso animale, si procede come segue:

- d) per l'U.F.O. e per l'olio da grasso animale, si opera un pretrattamento di centrifugazione e filtrazione, l'essiccamento e l'esterificazione con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e metanolo/biometanolo o etanolo/bioetanolo;
- a) trattamento di essiccamento dal quale si ottiene olio raffinato essiccato.

### Olio vegetale raffinato

Partendo da kg 1005 di materia prima olio vegetale raffinato si procede come segue:

 a) trattamento di essiccamento dal quale si ottiene olio raffinato essiccato.

Nel processo di produzione, partendo dalle varie combinazioni delle materie prime sopra riportate, dopo i trattamenti preliminari sopra riportati si passa alla transesterificazione e successivamente ai trattamenti di purificazione ed estrazione dei componenti indesiderati,

all'aggiunta di componenti necessari per usi particolari (metanolo e/o biometanolo, etanolo e/o bioetanolo) fino ad arrivare al Bio-olio, come riportato nello schema del processo.

Per la produzione di 1000 kg di Bio-olio, considerando l'intero processo, vengono impiegati i seguenti prodotti chimici e relative quantità:

PRODOTTI CHIMICI	MIN (kg)	MAX (kg)
Biometanolo	0 *	450
Metanolo	0*	450
Bioetanolo	0*	450
Etanolo	0*	450
Sodio metilato	5.0	10,5
Acido citrico	0,5	1,5
Acido solforico 96%	0,5	1,7
Acido cloridrico 36%	13,0	15,5
Acido fosforico 80%	1,5	3,00
Soda caustica 50%	10,5	13,7

<sup>\*</sup> I quattro prodotti sono combinati secondo le percentuali necessarie ed ottimali per il tipo di materia prima e per il tipo di Bio—olio che si intende produrre. Per avere il minimo dell'impatto ambientale si utilizzeranno il biometanolo e il bioetanolo nelle dovute proporzioni.

Nella Tabella 1 che segue sono riportate alcune caratteristiche del biodiesel da autotrazione secondo la norma UNI EN 14 424, in confronto con quelle del Bio-olio prodotto secondo la procedura della presente invenzione.

# CONFRONTO TRA PROPRIETA' BIODIESEL E BIO-OLIO

		BIODIESEL	ESEL	80	BIO-0110	
Proprietà	25	7 200	Cup.	<b>.</b>	÷ E	Metodo di prova
		Minimo	Massimo		Minimo Massimo	
Contenuto di esteri	(m/m) %	96,5		98,5		EN 14103
Massa volumica a 15 °C	kg/m³	860	006	860	900	EN ISO 3675
						EN ISO 12185
Viscosità a 40 °C	mm²/s	3,50	5,00	1,50	4,00	EN ISO 3104
Punto di fiamma	ပ္	120	*	>110	da.	prEN ISO 3679
Contenuto di zolfo	mg/kg		10,0	2	≤10,0	EN ISO 20846
			et parties and the second			EN ISO 20884
Residuo carbonioso (sul 10% residuo di distillazione)	(m/m) %	998	0,30		≥ 0,30	EN ISO 10370
Numero di cetano		51,0				EN ISO 5165
Contenuto di ceneri solfatate	(m/m) %	636	0,02			ISO 3987
Contenuto d'acqua	mg/kg	gale.	200	ą	≥ 500	EN ISO 12937
Contaminanti solidi totali	mg/kg	dies	24		≥ 20	EN 12662
Corrosione su lamina di rame (3 h a 50 °C)	classificazione	classe	,e 1	Cag	classe 1	EN ISO 2160
Stabilità di ossidazione, 110 °C	ore	6,0	and the second	0,9	ges	EN 14112
Valore di acidità	mg KOH/g		0,50			EN 14104
Valore di iodio	g iodio/100 g		120		110	EN 14111
Estere metilico dell'acido linolenico	(m/m) %		12,0		11,0	EN 14103
Esteri metilici polinsaturi (≥4 doppi legami)	(m/m) %		<del>,</del>		_	
Contenuto di metanolo	(m/m) %		0,20		45,0	EN 14110
Contenuto di biometanolo	(m/m) %				45,0	

## Continua TABELLA 1

		BIODIESEL	ESEL	<u>Ö</u>	BIO-0110	:
Proprietà	-œ		,	a moon	1 mone 	Metodo di prova
		Z in	Massimo	Minimo	Massimo	
Contenuto di etanolo	(m/m) %	manatario de la compania de la comp			45,0	
Contenuto di bioetanolo	(m/m) %				45,0	
Contenuto di monogliceridi	(m/m) %		0,80		0,70	EN 14105
Contenuto di digliceridi	(m/m) %		0,20		0,19	EN 14105
Contenuto di trigliceridi	(m/m) %		0,20		0,20	EN 14105
Glicerolo libero	(m/m) %		0,02		0,02	EN 14105
						EN 14106
Contenuto di monogliceridi	(m/m) %		08'0		08'0	EN 14105
Contenuto di digliceridi	(m/m) %		0,20		0,20	EN 14105
Contenuto di trigliceridi	(m/m) %		0,20		0,20	EN 14105
Glicerolo libero	(m/m) %		0,02		0,02	EN 14105
						EN 14106
Glicerolo totale	(m/m) %		0,25		0,23	EN 14105
Metalli gruppo I (Na + K)	mg/kg		2,0		5,0	EN 14108
			-			EN 14109
Metalli gruppo II (Ca + Mg)	mg/kg		5,0		5,0	prEN 14538
Contenuto di fosforo	mg/kg		10,0		10,0	EN 14107

Dai dati che precedono, in combinazione con quanto già noto nel settore dei combustibili/carburanti ottenuti da biomassa, risulta che il le miscele secondo l'invenzione (Bio-olio) rappresentano un biocombustibile a bassissimo impatto ambientale. Anche se miscelato con gasolio minerale, questo non perde in biocompatibilità, ma la miscela stessa aumenta le proprie caratteristiche positive in funzione della percentuale di Bio-olio utilizzata.

Tra i vantaggi diretti e indiretti vi sono la sicurezza d'uso legata all'elevato punto di infiammabilità (flash-point), di oltre 110 C°, e l'alta biodegradabilità sul terreno o in acqua, che si mantiene nella percentuale corrispondente anche in una miscela con gasolio minerale.

Inoltre, la miscela biocarburante secondo l'invenzione consente di ottenere una riduzione di quasi tutti i livelli di emissione, anche rispetto al biodiesel, il quale già presenta notevoli vantaggi in questo senso. In particolare, il monossido di carbonio e i residui incombusti sono ridotti perché l'utilizzo di alcooli abbassa la temperatura di combustione, e la presenza di ossigeno nella molecola dell'alchilestere contribuisce ad una migliore combustione.

L'anidride carbonica prodotta dal Bio-olio, proprio per la sua origine vegetale, bilancia quella che viene assorbita dalle piante coltivate per la produzione dell'olio di partenza. Per quanto riguarda questo effetto vantaggioso, si ha, per esempio, una riduzione media di 2,5 tonnellate di CO<sub>2</sub> emessa per ogni tonnellata di gasolio minerale sostituito.

Come nel caso degli altri biocombustibili, l'origine vegetale del

Bio-olio garantisce l'assenza di metalli pesanti e, non contenendo zolfo, permette una riduzione degli inquinanti, non contribuisce alle piogge acide ed aumenta l'efficienza e la durata dei catalizzatori degli impianti o dei mezzi di trasporto. Sono anche assenti gli idrocarburi policiclici aromatici, che sono altamente cancerogeni.

Inoltre, si ha una notevole riduzione degli indici di mutagenicità delle emissioni di particolato fine, PM10, specialmente nella parte più nociva, quella carboniosa. La parte carboniosa è infatti quella più assorbibile durante la respirazione ed è difficilmente intrappolabile dai sistemi catalitici di abbattimento degli impianti e dei mezzi di trasporto.

In maniera diversa e più vantaggiosa rispetto al biodiesel, il Bioolio associa le note proprietà detergenti e lubrificanti dei combustibili
esteri alchilici (biodiesel) e le proprietà leggermente corrosive degli
alcoli, permettendo di aumentare la sicurezza, l'affidabilità e l'efficienza
di funzionamento degli impianti. Il potere detergente del Bio-olio, determinando una riduzione drastica dell'indice di imbrattamento degli impianti stessi, consente un allungamento dei tempi di manutenzione di
alcuni componenti, una maggiore sicurezza e affidabilità legata al migliore funzionamento degli impianti.

In particolare si mantengono pulite quelle parti particolarmente critiche per i rendimenti degli impianti stessi, ossia quelle zone dove si hanno le reazioni chimiche e le ossidazioni legate allo sviluppo di energia, come nei casi delle celle a combustibile, le turbine, i motori a combustione interna, i bruciatori. Lo stesso effetto benefico detergente, lubrificante e leggermente corrosivo si ha sui componenti dell'impianto

dove il biocarburante passa o staziona, come nel caso degli ugelli,condotti, iniettori, tubazioni, serbatoi ecc..

Il Bio-olio presenta in sintesi le seguenti caratteristiche vantaggiose:

- elevato punto di infiammabilità (flash-point) oltre 110 C°;
- alta biodegradabilità sul terreno o in acqua, di oltre il 99,5% dopo
   20 giorni;
- riduzione di emissione media di CO<sub>2</sub> nel bilancio globale;
  - riduzione del particolato fine (PM10) del 58%; diminuzione del 76% della parte carboniosa del particolato fine, (soot) e conseguente riduzione dei relativi indici di mutagenicità per il particolato;
- maggiore contenuto di ossigeno, di circa l'11% rispetto al gasolio fossile;
  - assenza di idrocarburi policiclici aromatici, di metalli pesanti e di zolfo;
- riduzione delle emissioni di monossido di carbonio al 58% ad alti carichi;
- diminuzione dei composti aromatici al 68%
- azione detergente e lubrificante sui componenti degli impianti.

La presente invenzione è stata descritta con riferimento ad alcune sue forme di realizzazione specifiche, ma è da intendersi che variazioni o modifiche potranno essere ad essa apportate dagli esperti nel ramo senza per questo uscire dal relativo ambito di protezione.





### RIVENDICAZIONI

- 1. Procedimento per la produzione di miscele biocombustibili e biocarburanti adattabili a diverse condizioni di utilizzazione, comprendente le seguenti operazioni fondamentali:
  - a) produzione di miscele di esteri alchilici di acidi grassi e di glicerina per transesterificazione, a partire da materiali vegetali o animali a base lipidica e da alcooli o bioalcooli inferiori in eccesso;
  - separazione delle miscele derivanti dall'operazione a) di transesterificazione in una fase a base di glicerina grezza e una fase contenente dette miscele di esteri alchilici di acidi grassi e detto eccesso di alcooli o bioalcooli inferiori.

caratterizzato dal fatto che detti materiali vegetali o animali a base lipidica di partenza comprendono uno o più dei seguenti ingredienti:

- i. olio vegetale grezzo,
- ii. olio vegetale raffinato,
- iii. olio alimentare esausto e/o grassi animali,
- e dal fatto che detti ingredienti vengono sottoposti ai seguenti trattamenti preliminari a monte dell'operazione a) di transesterificazione:
  - 1) detto ingrediente i), olio vegetale grezzo, viene sottoposto ad un trattamento preliminare di depurazione e raffinazione per l'eliminazione di impurità e per la neutralizzazione e la demargarinazione, e ad un trattamento di essiccamento dell'olio raffinato ottenuto dal trattamento precedente;
  - 2) detto ingrediente ii), olio vegetale raffinato, viene sottoposto ad un trattamento preliminare di essiccamento: e

- 3) detto ingrediente iii), olio alimentare esausto e/o grassi animali, viene sottoposto ad un trattamento preliminare di depurazione, ad un trattamento di essiccamento e quindi ad un trattamento di esterificazione degli acidi grassi liberi in esso contenuti, mediante aggiunta di alcooli o bioalcooli inferiori, e il prodotto a base di esteri alchilici di acidi grassi ottenuto viene miscelato in una quota non superiore al 20% con olio raffinato essiccato ottenuto dai trattamenti 1) o 2) precedenti.
- 2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui, dopo detta operazione b) di separazione, la fase contenente dette miscele di esteri alchilici di acidi grassi e detto eccesso di alcooli o bioalcooli inferiori viene sottoposta ad un ulteriore trattamento per la separazione di quote variabili tra lo 0 ed il 100% di detti alcooli o bioalcoli presenti dopo detta operazione b) di separazione.
- 3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui, dopo detta operazione b) di separazione, la fase contenente dette miscele di esteri alchilici di acidi grassi e detto eccesso di alcooli o bioalcooli inferiori non viene sottoposta ad ulteriori trattamenti di separazione e mantiene nel prodotto finale l'intera quota in eccesso di alcooli o bioalcooli inferiori.
- 4. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui, dopo detta operazione b) di separazione, alla fase contenente dette miscele di esteri alchilici di acidi grassi e detto eccesso di alcooli o bioalcooli inferiori viene aggiunta una ulteriore quota di alcooli o bioalcooli inferiori.
- 5. Procedimento secondo ognuna delle rivendicazioni 1-4 in cui detti alcooli o bioalcooli inferiori sono scelti tra metanolo, etanolo, bio-

metanolo, bioetanolo e loro miscele.

- 6. Procedimento secondo ognuna delle rivendicazioni 1-5, in cui detta operazione a) di transesterificazione è realizzata con catalizzatore alcalino.
- 7. Procedimento secondo la rivendicazione 6, in cui detta operazione a) di transesterificazione è realizzata in tre fasi successive, nelle quali detti alcooli o bioalcooli e detto catalizzatore vengono dosati e riciclati ad ogni passaggio.
- 8. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui detto trattamento preliminare 1) di depurazione dell'ingrediente i), olio vegetale grezzo, comprende operazioni di centrifugazione, filtrazione e demucillaginazione.
- 9. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui detto trattamento preliminare 1) di raffinazione dell'ingrediente i), olio vegetale grezzo, comprende operazioni di neutralizzazione e demargarinazione.
- 10. Miscela biocombstibile o biocarburante costituita da quote variabili di:
  - I) esteri alchilici di acidi grassi ottenibili per transesterificazione a partire da materiali vegetali o animali a base lipidica sottoposti a trattamenti preliminari che comprendono l'essiccamento, e da alcooli o bioalcooli inferiori;
  - II) alcooli o bioalcooli inferiori o loro miscele.
- 11. Miscela secondo la rivendicazione 10, in cui detta quota II) di alcoli o bioalcoli inferiori corrisponde all'eccesso di alcoole o bioalcoole presente inizialmente in detta operazione di transesterificazione.

- 12. Miscela secondo la rivendicazione 10, in cui detta quota II) di alcoli o bioalcoli inferiori è maggiore dell'eccesso di alcoole o bioalcole presente inizialmente in detta operazione di transesterificazione, ed è ottenibile in detta miscela per aggiunta successiva a detta opera-
- 13. Miscela secondo la rivendicazione 10, in cui detta quota II) di alcoli o bioalcoli inferiori è inferiore all'eccesso di alcoole o bioalcoole presente inizialmente in detta operazione di transesterificazione.

ROMA, 19 LUG, 2006

zione di transesterificazione.

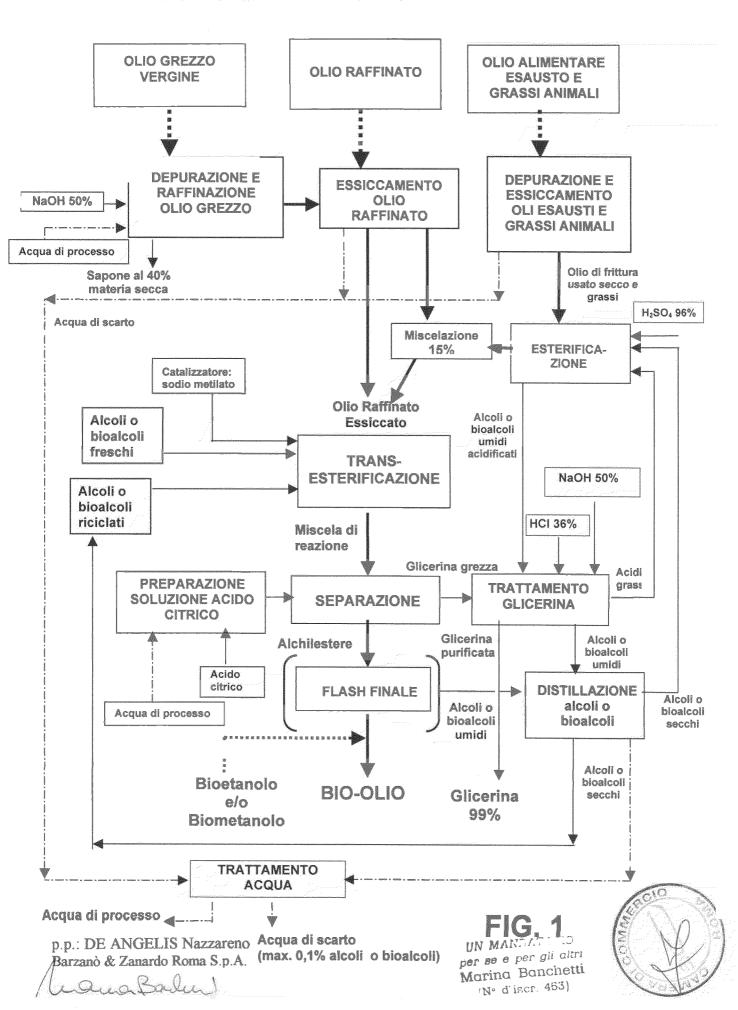
p.p. Nazzareno DE ANGELIS

BARZANO' & ZANARDO ROMA S.p.A.

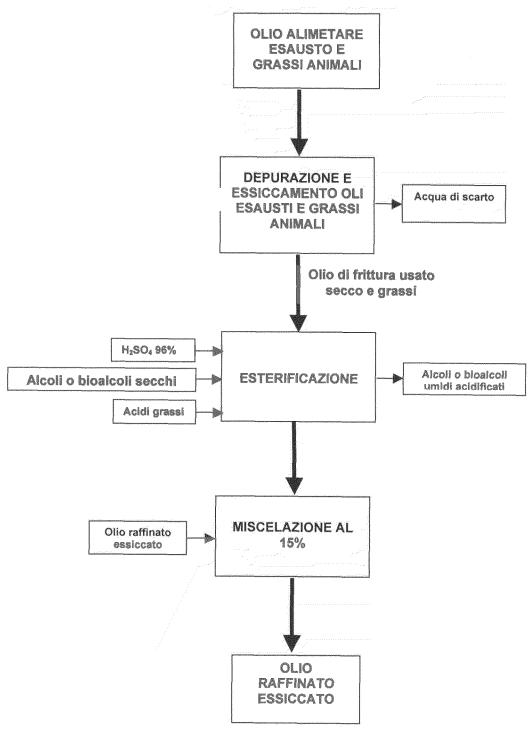
per se e per gii altri Marina Banchetti Ono d'istr 4631



MB



### RM 2006 A 000377



FG. 2

p.p.: DE ANGELIS Nazzareno Barzanò & Zanardo Roma S.p.A. on MANDA.....o per se e per gli altri Marina Banchetti Ne d'iscr. 463)



### RM 2006 A 000377

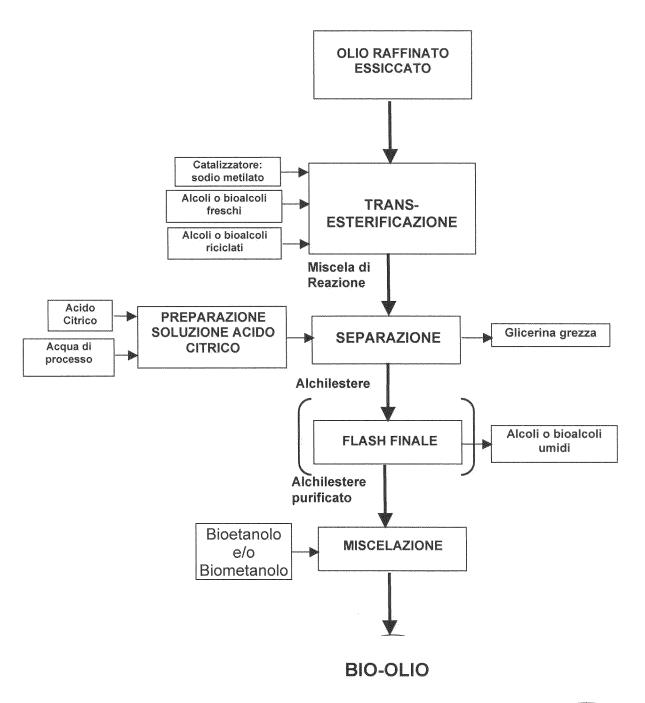


FIG. 3



p.p.: DE ANGELIS Nazzareno Barzanò & Zanardo Roma S.p.A. UN MANDATARIO per se e per gli altri Marina Banchetti No d'Iscr. 453)