

Tecnologie innovative per la valorizzazione di oli di scarto

Nicoletta Ravasio
CNR ISTM - Milano



ISTM

Master EBB

Transesterificazione con MeOH → Biodiesel

Idrolisi + esterificazione
Transesterificazione → Lubrificanti
Fluidi idraulici

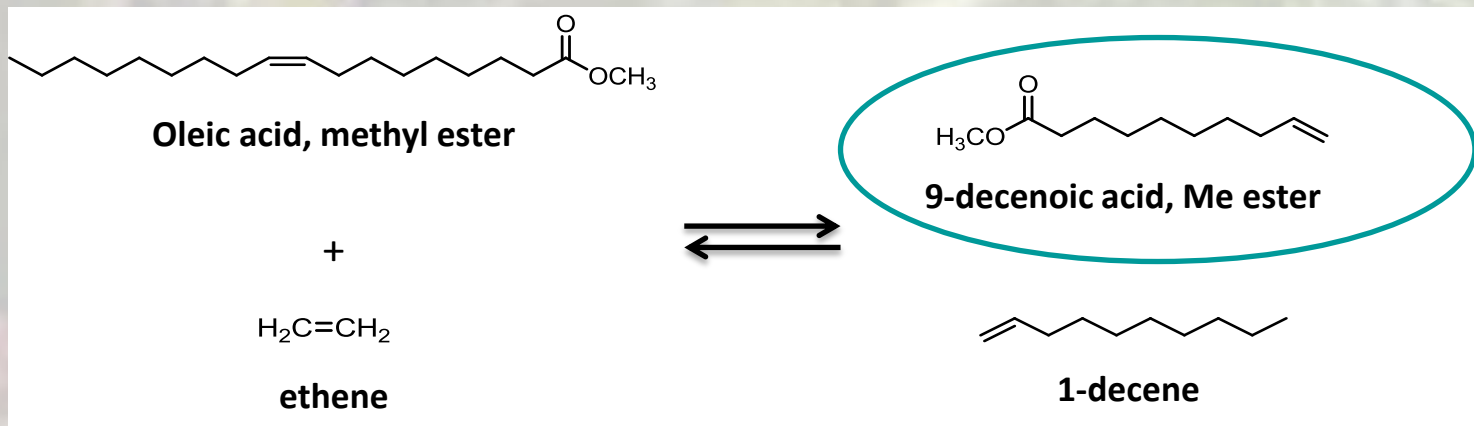
Epossidazione
Ring opening → Polioli → Poliuretani

Cross metatesi
Self metatesi → Polimeri
oleochemicals

Scissione ossidativa → Monomeri



Master EBB





VeLiCa: Da antiche colture materiali e prodotti per il futuro



✓ **Biodiesel**



✓ **Triglycerides**



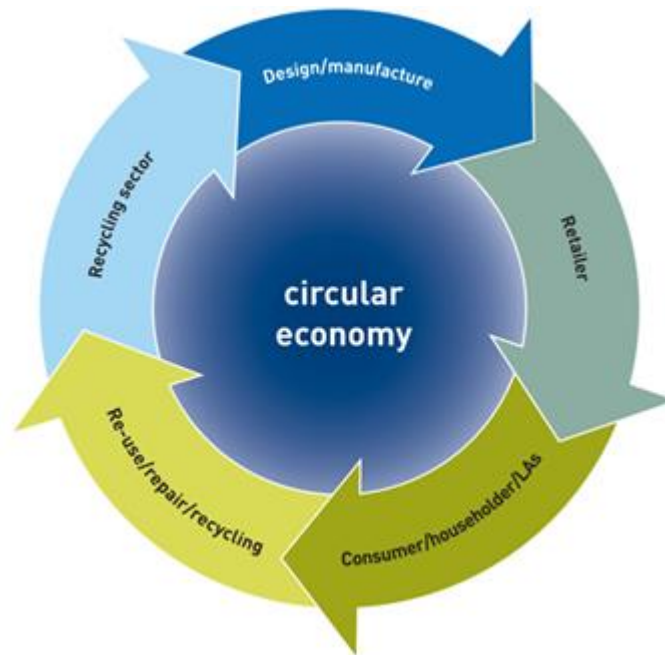
✓ **Lubricants**



✓ **Monoglycerides**



Linear economy



Master EBB

Oli e grassi ad elevata acidità

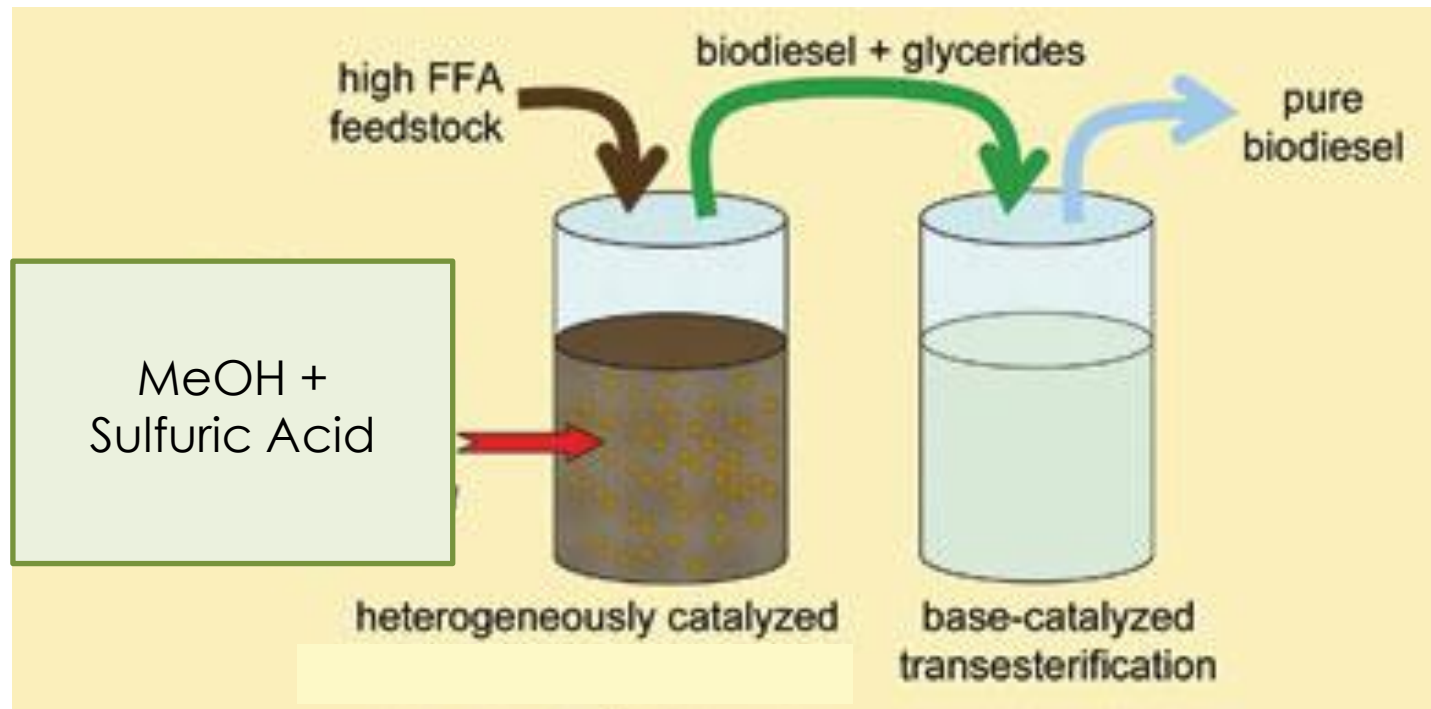
- grassi animali 6%
- Acidi grassi da raffinazione di olio di oliva
oli di semi
olio di palma
- PFAD cca 100%
- Tall oil
- UCO
- Yellow grease fino al 15%
- Brown grease > 15%



3-20%



< 0.5% FFA



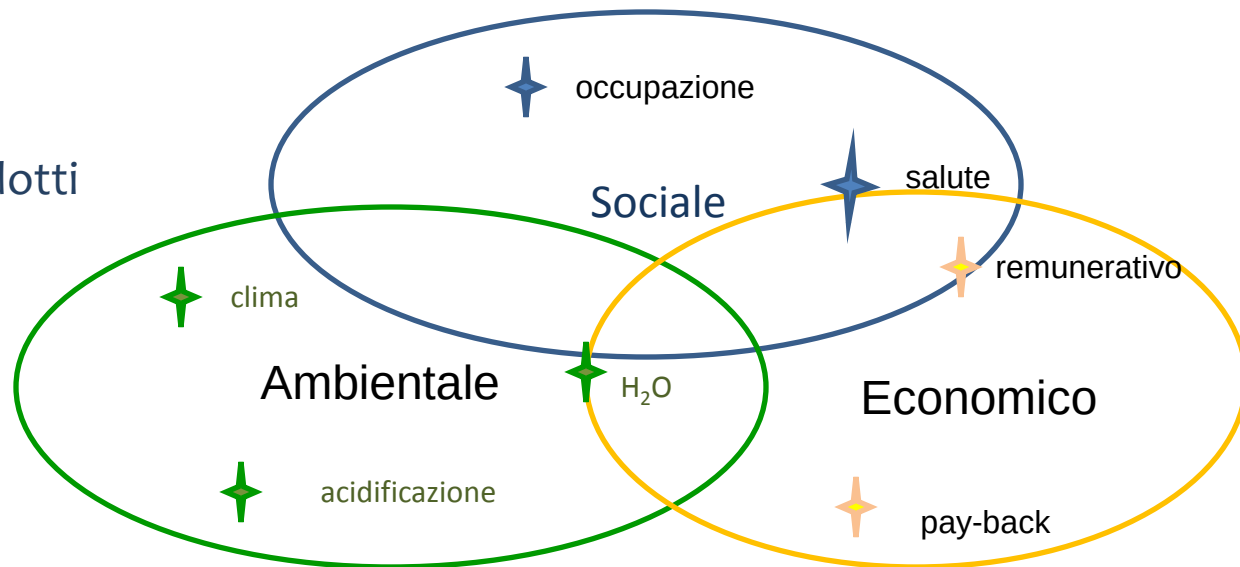
IEA Bioenergy Task 42:

Biorefinery is the sustainable processing of biomass into a spectrum of marketable products

Sistema integrato

Diversificazione dei prodotti

Sostenibilità



Deacidificazione di oli acidi su $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$



Olio	Starting acidity	Final acidity
1% oleic acid in rapeseed	0.98	0.16
3% oleic acid in rapeseed	3.33	0.27
<i>Tobaccoseed</i>	3.33	0.50
<i>Raw fish oil</i>	4.53	0.34
5% oleic acid in rapeseed	5.64	0.32
13% oleic acid in rapeseed	12.85	0.39
20% oleic acid in rapeseed	19.60	0.59
30% oleic acid in rapeseed	29.06	1.59

1h, 180°C, MeOH/oil = 10/1

R. Psaro, N.Ravasio, F.Zaccheria, PCT/EP2008/062255 (2008); WO 2009037226 A1



Olio	Start FFA	Final Ac
<i>Acidi grassi di oliva</i>	53.67	7.44
<i>Olio di pula di riso</i>	67.60	6.80
<i>PFAD 1</i>	76.70	13.50
<i>PFAD 2</i>	94.60	9.90
<i>Tall Oil</i>	98.10	8.53

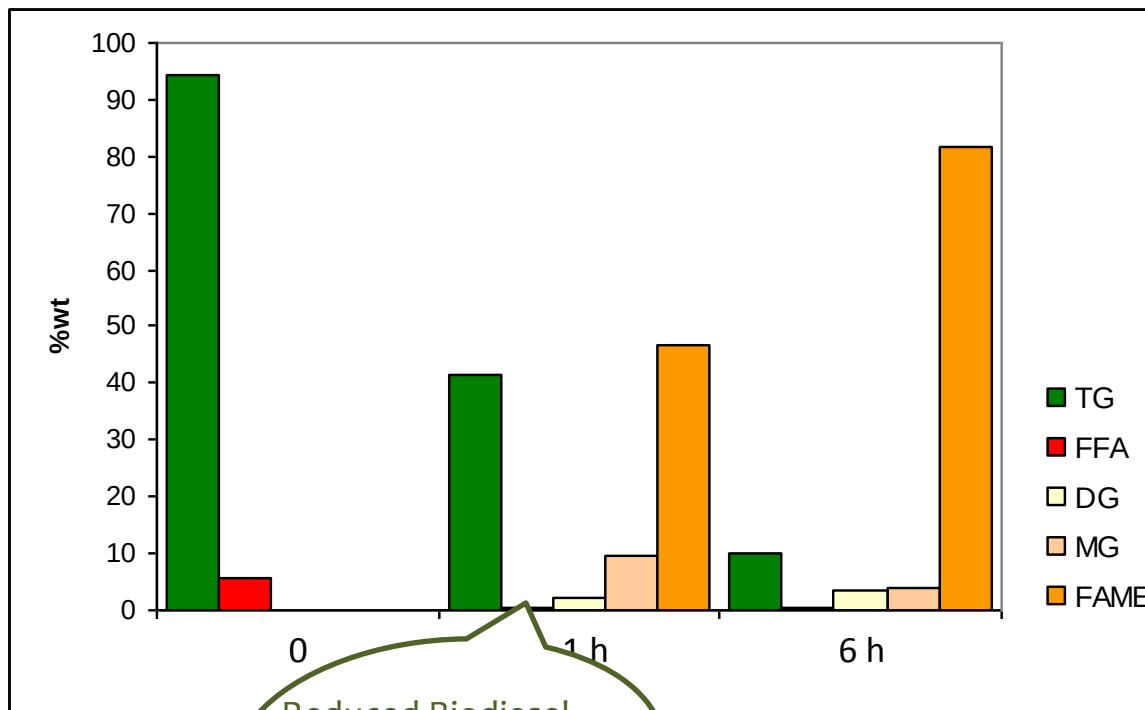


F.Zaccheria et al.
ChemSusChem, 2, **2009**, 535-537





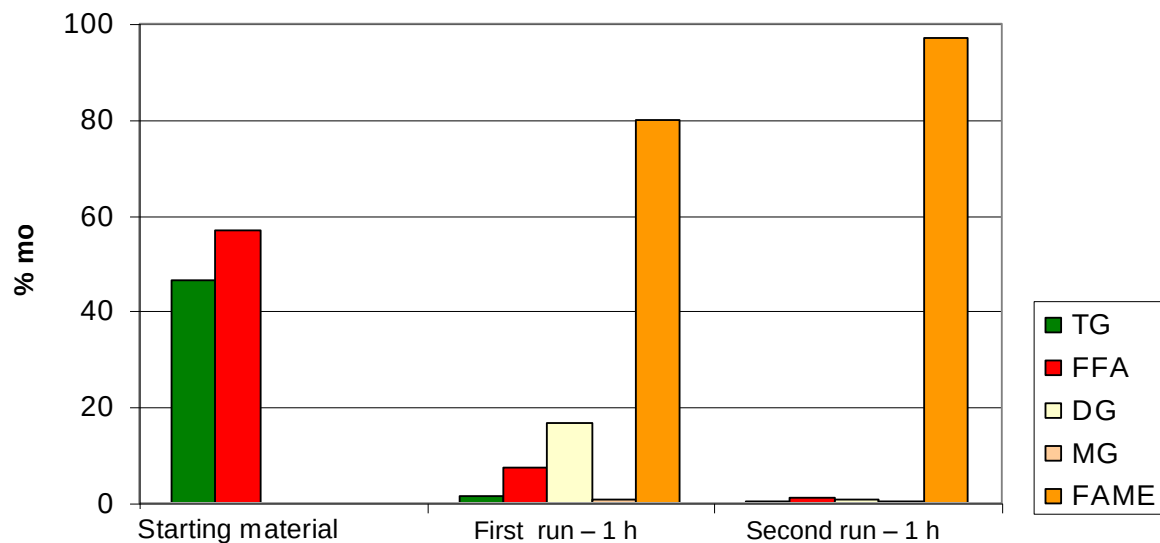
Esterification+transesterification with MeOH over $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$



Reduced Biodiesel
and glycerine washing
and purification steps



Transesterification + Esterification of Acidic Oils



FFA	FFA	FAME	MG	DG	TRI
53.7	7.4	79.8	16.6	0.9	1.6
7.4	1.2	97.2	0.7	0.5	0.5



Lubrificanti e fluidi idraulici



Rinnovabili

Elevata lubricità

Alto Indice di Viscosità

Elevato punto di infiammabilità

Assenza di PAH

Bassa tossicità acquatica



40 M tonn nel 2012

44 M tonn nel 2017



50% nell'ambiente



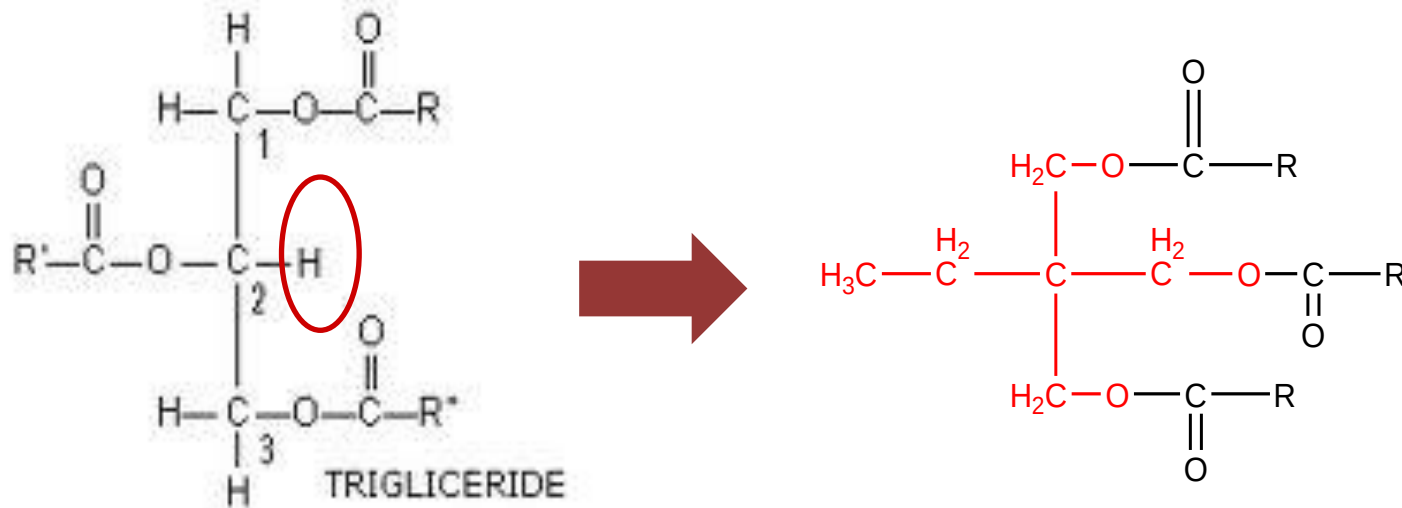
Scarsa stabilità ossidativa

Scarsa stabilità
termica/idrolitica





Stabilità termica ed idrolitica





❑ Transesterificazione base catalizzata di FAME con TMP

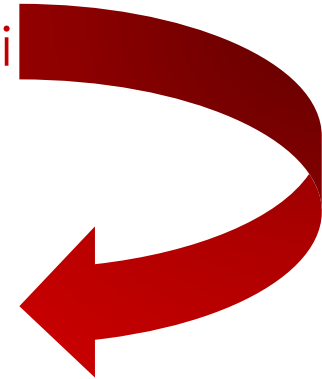
❑ Esterificazione

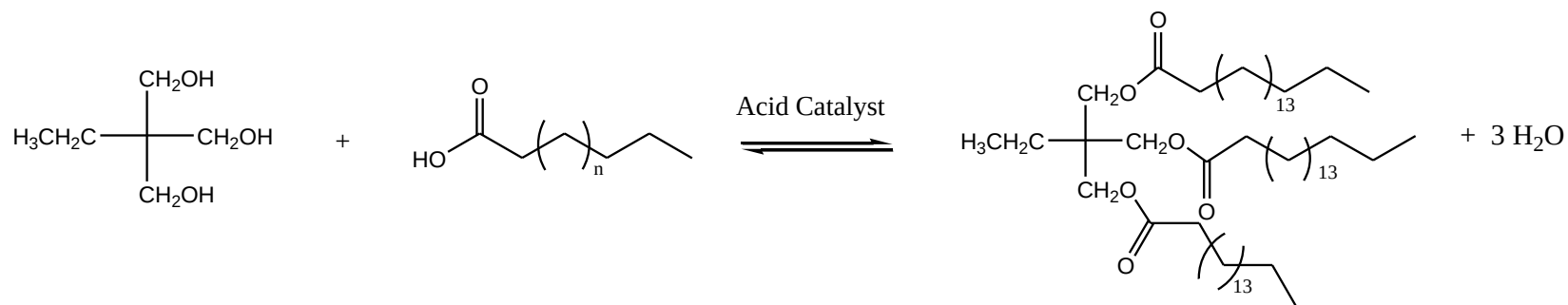
Acido solforico

Acidi organo solfonici

❑ SnO , Sali di Sn

Formazione di saponi





polyol	Cat (%)	Exp. Cond*	t (h)	Conv (%)	Sel (%)
TMP	10	5% exc FA	6	99.8	94.7
	5	"	6	99.3	96.3
	2.5	"	6	99.0	90.9
GLY	"	5% exc FA	6	95.3	
NPG	"	"	"	92.4	
PE	"	"	"	98.9	

*200°C, 400 mBar (or N₂ flow)

Domanda di Brevetto Italiana MI2012A001189 (06.07.2012);

PCT Application PCT/IB2013/055509 (05.07.2013)



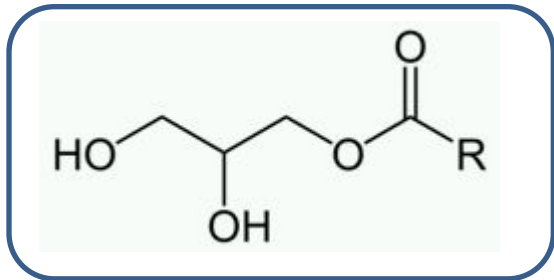
Proprietà fisiche degli esteri di TMP

	Viscosità 40°C (cSt)	Viscosità 100°C (cSt)	Viscosity Index	PP (°C)
SiO ₂ -TiO ₂	46,7	9,1	181	-25
SiO ₂ -ZrO ₂	46,5	9,3	188	-27

Migliore demulsività !!!

Catalizzatore riciclabile !!!





Monogliceridi

Emulsionanti,
conservanti, additivi in

- alimentare
- cosmetica
- farmaceutica
- mangimistica
(antibatterici)



Master EBB

❑ Transesterificazione base catalizzata di trigliceridi con glicerolo a 250°C

❑ Esterificazione diretta Acido solforico

Acido fosforico

Acidi organo solfonici

35-60 % MG,
35-50 % DG,
1-20 % TG ,
1-10 % gly e FA

Distillazione molecolare

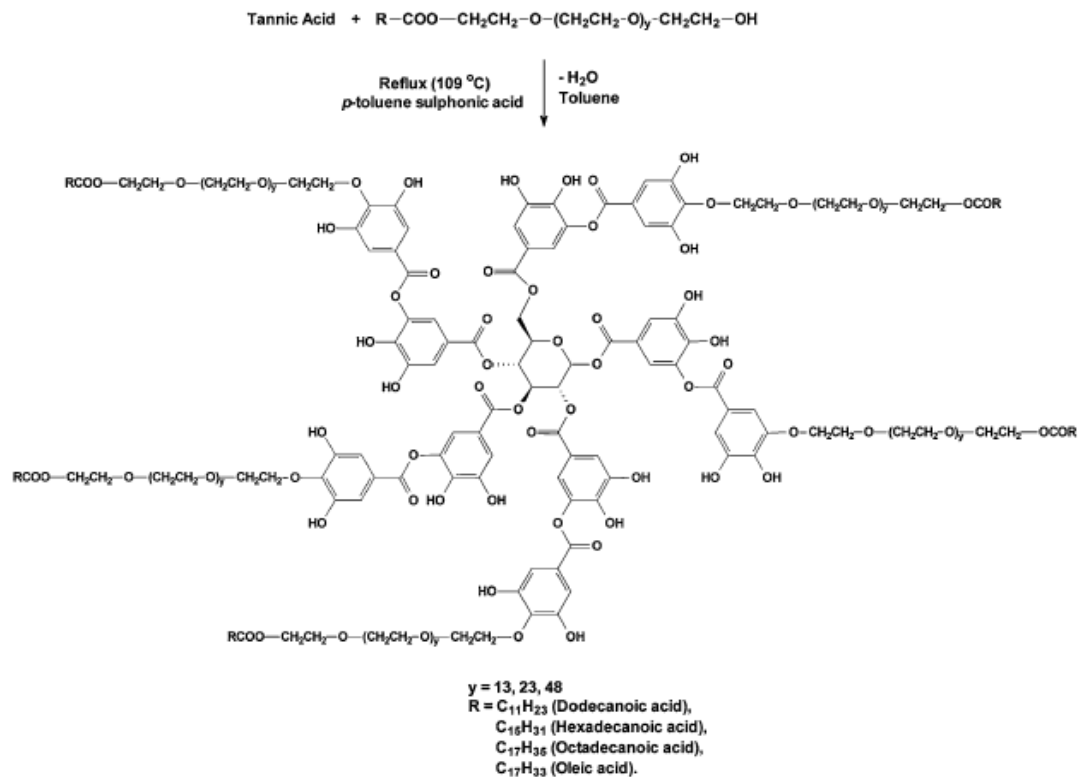
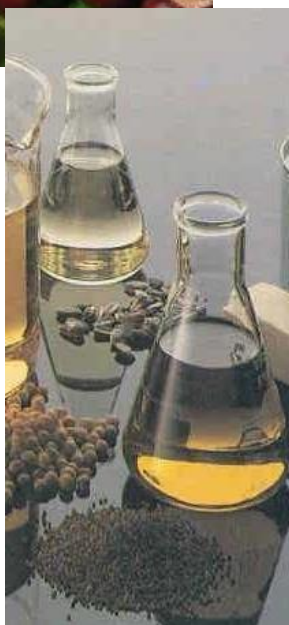
Selettività !!!



Master EBB



Tensioattivi non ionici da acido tannico e acidi grassi

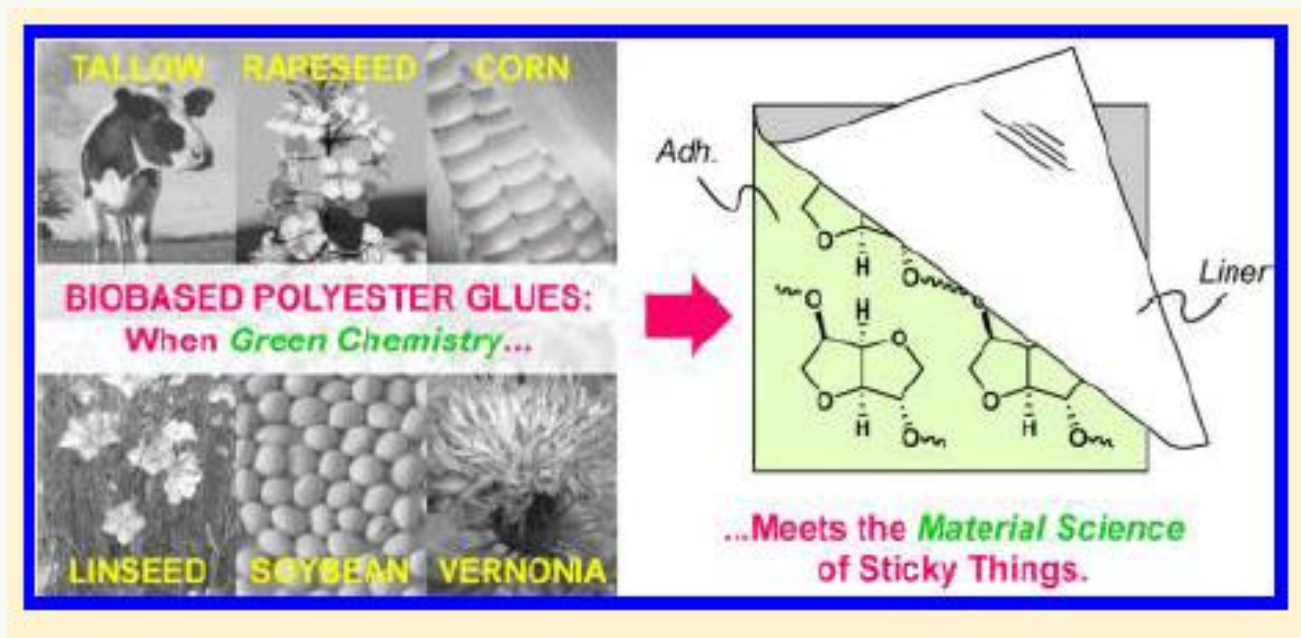


J. Surf. Deterg. 16 (2013) 767

Master EBB



Sweet Solution for Sticky Problems



Macromolecules **2013**, 46, 3395-3405



Master EBB

Gli scarti dell' agroindustria

1,440 Mtonn



34.584
tonn/anno

4,5 Mtonn



135.000
tonn/anno

7,8 Mtonn



1.947.000
tonn/anno

un vero scarto: la pula di riso

	Rice (MMT)	Bran (MMT)	Oil potential (MMT)	Oil actual (MMT)
China	131.186	9.18	1.84	0.090
India	89.178	6.24	1.25	0.820
Indonesia	42.954	3.01	0.60	--
Italy	1.442	0.1	0.002	--
World	455.707	31.90	6.38	1.20

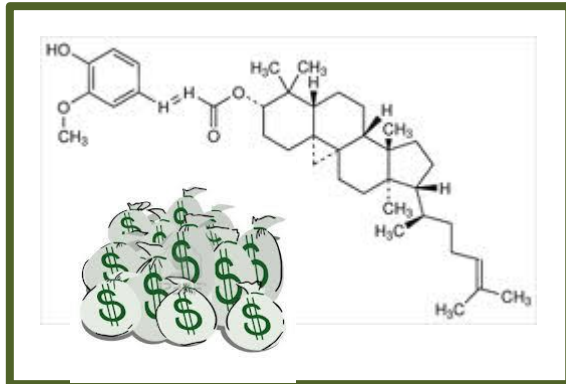
A.G.Gopala Krishna, *INFORM* **2013**, 24(4), 260-265



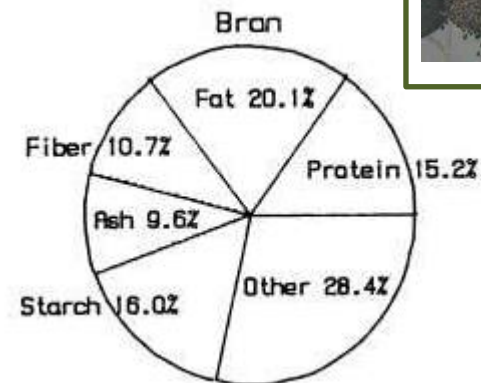
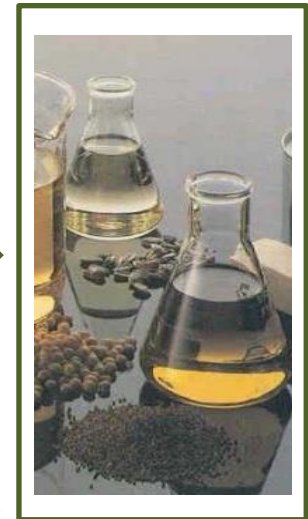
1,44 MMT



Rice bran

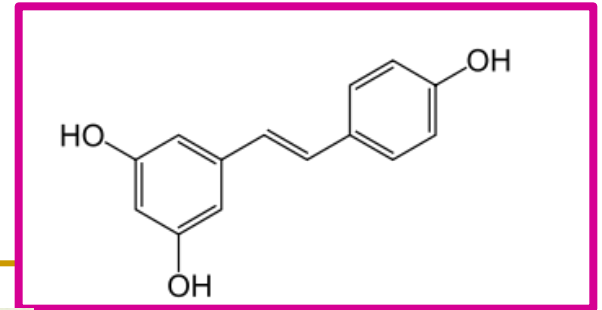


SiO_2





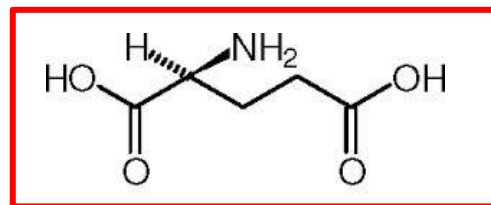
7,8 MMT



Grape pomace



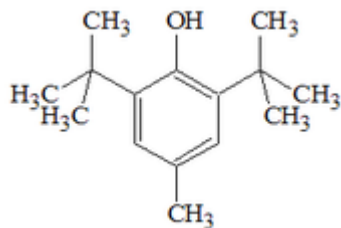
4,5 MMT



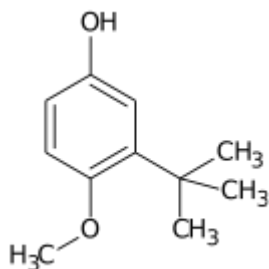
Tomato pomace



Antiossidanti



BHT E321



BHA E320

produce metaboliti potenzialmente
carcinogeni.

Max 0,02% grassi totali (FDA)

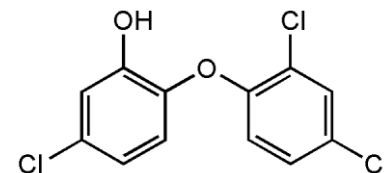


Antibatterici e antifungini

✓ preparazione birra:
sost. il Nisin E234

✓ Conservanti di cibi:
sost. Idrossibenzoati

✓ Prodotti igiene orale:
sost. Triclosan



✓ Mangimi animali
sost. antibiotici

Master EBB

Conclusioni

- ❖ L'utilizzo e la valorizzazione di residui e scarti dell'agroindustria costituisce una preziosa opportunità per sviluppare il concetto di Bioraffineria superando il conflitto col settore alimentare (*feed vs food*)
- ❖ I catalizzatori eterogenei rappresentano uno strumento molto utile per migliorare la sostenibilità ambientale dei processi chimici coinvolti.

