

Studio Ferrario

Tel. 055 2639644
Fax: 055 0540383
E-mail: firenze@studioferrario.it

BREVETTI DI INVENZIONE • MODELLI • MARCHI

VIA ARNOLFO, 27 - 50121 FIRENZE

LETTERA DI INCARICO
(Art. 201 D. Legs. 10 febbraio 2005, n.30)

Generale
 Particolare

**Il/La sottoscritto/a... CONSORZIO PER LA RICERCA E LA DIMOSTRAZIONE SULLE
ENERGIE RINNOVABILI (P.IVA 06099990480)**
domiciliato/a in **VIA DI MUCCIANA 25 - 50026 SAN CASCIANO VAL DI PESA (FIRENZE)**

nomina/no con la presente Maurizio Sarpi, Lina Manni, Antonio Fezzardi e Antonio Nesti dello Studio Ferrario domiciliati presso quest'ultimo in Firenze, Via Arnolfo, 27 50121 FIRENZE come propri mandatari, con firma libera e disgiunta e con facoltà di farsi sostituire, incaricandoli affinché nell'ambito, con i mezzi e l'organizzazione del predetto Studio lo/la rappresentino in Italia quale Richiedente o Titolare di diritti di proprietà industriale disciplinati dal D. Lgs. n. 30 del 10 Febbraio 2005 e successive modifiche, di fronte all'Ufficio Italiano Brevetti e Marchi, alla Commissione dei Ricorsi ed a qualsiasi altra autorità amministrativa o Ufficio competente, per tutte le procedure e gli atti necessari per l'accoglimento, il riconoscimento ed il mantenimento in vigore dei diritti di Proprietà Industriale ed in generale qualsiasi procedura connessa di cui al suddetto D.Lgs. n. 30 del 10/02/2005, come ad esempio: designare lo/gli inventore/i, presentare documenti, presentare istanze di proroga della durata della protezione, dichiarare le traduzioni presentate conformi ai testi originali, pagare tasse di deposito e/o di rinnovo o di altro genere, rispondere ai rilievi, richiedere certificati e copie autenticate, richiedere rimborsi e riscuotere somme ammesse al rimborso, modificare o ritirare o limitare domande e documenti e presentare le relative istanze, ritirare gli attestati e certificati rilasciati e documenti relativi, presentare e documentare ricorsi alla Commissione dei Ricorsi, richiedere licenze obbligatorie, opporsi a richieste di licenze obbligatorie, depositare, ricevere e replicare ad atti di opposizione, presentare rinnovazioni, annotazioni, trascrizioni, nonché di rappresentare il/la sottoscritto/a in tutte le procedure amministrative dinanzi all'Ufficio Italiano Brevetti e Marchi e agli altri Uffici competenti, relativamente alla domanda di brevetto per invenzione dal titolo: "Metodo e apparato per la produzione di bio-idrocarburi tramite pirolisi catalitica di lipidi" n. 102016000054380 presentata il 26.05.2016

A tale scopo, il/la/i sottoscritto/a/i elegge/eleggono domicilio presso detti mandatari, ai quali chiede/chiedono che vengano fatte direttamente dall'Ufficio Italiano Brevetti e Marchi e dagli altri Uffici competenti tutte le comunicazioni, nonché tutte le richieste e consegne di documenti che si rendessero necessarie, anche ai sensi e per gli effetti dell'art. 120 del D. Lgs. 30/2005.



Renewable Energy Consortium for Research and Demonstration
Consorzio per la Ricerca e la Dimostrazione sulle Energie Rinnovabili
presso Azienda Agricola Villa Montepaldi Srl
Via di Mucciana, 25 - 50026 SAN CASCIANO V. P. (FIRENZE)
Partita IVA 06099990480

DATA:

1/6/16

FIRMA:

Ing. Antonio Nesti
Aut. Prot. N. 120/05

Descrizione del brevetto per invenzione industriale dal titolo:

"METODO E APPARATO PER LA PRODUZIONE DI BIO-IDROCARBURI TRAMITE PIROLISI CATALITICA DI LIPIDI"

A nome di:

- 5 **Consorzio per la ricerca e la dimostrazione sulle energie rinnovabili**, Via di Mucciana 25, 50026 San Casciano VP (FI).

Ideatori:

David Chiaramonti, Via del Campo di Marte 9, 50137 Firenze (FI)

Marco Buffi, Via Francesco Bocchi 4, 50126 Firenze (FI)

- 10 **Andrea Maria Rizzo**, Via Giambologna 14, 50132 Firenze (FI)

Matteo Prussi, Viale Galilei 211, 59100 Prato (PO)

Edoardo Miliotti, Via Cesare Balbo 46, 59100 Prato (PO)

Giulia Lotti, Via Breve 1, 06124 Perugia (PG)

David Casini, Via Alfred Nobel 87, 51015 Monsummano Terme (PT)

15

Settore dell'invenzione

L'invenzione riguarda un metodo ed un impianto per la produzione di bio-idrocarburi attraverso pirolisi catalitica di oli fritti ed acidi grassi, preferibilmente per la produzione di carburante sostenibile per aviazione ed autotrazione.

- 20 A livello mondiale, lo sviluppo di nuove strategie per la produzione di biocarburanti sostenibili è ad oggi una considerevole sfida per il settore della ricerca e dello sviluppo. Diversi sistemi di conversioni capaci di convertire materie prime di natura differente sono state, e sono, attualmente in fase di sviluppo. In alternativa all'hydrotreating degli oli vegetali, la pirolisi catalitica è
- 25 una delle strategie più promettenti in grado di convertire grassi contaminati, residuali e sporchi (come ad esempio gli oli fritti). La presente invenzione mira a migliorare filiera di biocarburanti prodotti dalla pirolisi catalitica dei lipidi, ponendola in un più ampio contesto della produzione di combustibili rinnovabili.

Stato dell'arte

- 30 I principali processi e tecnologie per la produzione di biocarburante avanzato sono stati riassunti da diversi autori (1-3): tuttavia, nel settore aeronautico, il bio-cherosene è quasi totalmente prodotto attraverso la filiera HVO

(Hydrotreated Vegetable Oil). Il settore dell'aviazione richiede a livello mondiale circa 220×10^9 kg annui di carburante commerciale per motori a reazione (Jet-A1): il contributo del trasporto aereo ai cambiamenti climatici rappresenta il 2% delle emissioni antropiche di CO₂ (che potrebbe raggiungere il 3% entro il 2050), secondo i dati aggiornati dal gruppo intergovernativo di esperti sui cambiamenti climatici (IPCC) (4). In Europa nel 2014, mentre la domanda di diesel ha raggiunto $\approx 270 \times 10^9$ annui e di benzina $\approx 80 \times 10^9$ kg annui (per un totale di $\approx 350 \times 10^9$ kg annui), la richiesta di cherosene ha raggiunto $\approx 54 \times 10^9$ kg annui. Tuttavia anche se il potenziale maggior volume di mercato dei biocarburanti è ancora rappresentato dal trasporto su strada, il trasporto aereo è l'unico settore che ha continuato a crescere sensibilmente durante il periodo 2008-2012, e ha mantenuto un livello piuttosto costante di consumi nonostante la crisi economica che ha colpito le principali economie del mondo. Questo fatto, considerate le molto limitate opzioni esistenti per rendere più ecologico il settore dell'aviazione, rende molto interessante l'obiettivo di sviluppare un biocarburante sostenibile per il trasporto aereo: tuttavia, i problemi tecnici e di competitività economica rappresentano ancora reali sfide (5).

Ad oggi l'unico processo che prevede la produzione un combustibile rinnovabile a base di idrocarburi paraffinici per l'aviazione da base lipidica consiste nella filiera HVO/HEFA, l'unica che ha raggiunto una scala tecnica e commerciale completa (incluso anche la certificazione ASTM D7566), malgrado ancora manchi la sostenibilità economica. Il progetto europeo ITAKA sta affrontando il problema tecnico ed economico del HVO per la produzione di bio-cherosene su grande scala (logistica, distribuzione, stoccaggio, alcuni voli civili transatlantici ed europei) (6).

Molti altri progetti di ricerca e sviluppo, e dimostrativi, stanno studiando altre possibili strategie coinvolgendo anche materie prime differenti: da lignina (progetto BIOREFLY EC FP7, coordinato da Biochemtex (7)); da alcool (il progetto BFSJ, seguito dalla Swedish Biofuels (8)); da zuccheri (9), con quest'ultimo che ha già ottenuto la certificazione ASTM.

Ad oggi la metodologia principale per la produzione di bio-idrocarburi è rappresentata dal processo di hydrotreating (cioè un processo termochimico

che utilizza idrogeno ed alte pressioni per produrre idrocarburi alifatici), mentre la pirolisi dei lipidi (oli vegetali, grassi animali ed acidi grassi) è considerata un trattamento alternativo.

Il primo processo rimuove inizialmente l'ossigeno dalle molecole dei lipidi, separando CO₂ e acqua dal flusso di paraffine cerosi nel range del diesel. Successivamente viene effettuato un hydrocracking selettivo, generando una miscela di combustibili leggeri, gasolio e da aviazione. Poiché il numero di atomi di carbonio tipico del gasolio, del carburante per jet, della nafta/benzina è rispettivamente 12-20, 10-15 e 4-12 circa, l'influenza della composizione del feedstock (in termini di acidi grassi/trigliceridi) è rilevante per determinare la lunghezza della catena di atomi di carbonio prodotta dell'idrocarburo finale.

Il processo richiede una significativa quantità di idrogeno e l'utilizzo di costosi catalizzatori: la sensibilità di questi catalizzatori alle impurità è un elemento critico, in particolare con l'utilizzo di oli vegetali residuali e UCO (used cooking oil, olio fritto). Pertanto, alla materia prima in ingresso, sono applicati severi limiti di accettabilità e standard qualitativi, in modo da evitare l'avvelenamento ed il danneggiamento dei catalizzatori. La pirolisi può essere efficacemente applicata a lipidi ed acidi grassi per rimuovere l'ossigeno e generare idrocarburi.

Il potenziale vantaggio della pirolisi rispetto al processo di hydrotreating consiste nel fatto che non vengono richiesti idrogeno e catalizzatori (o in alternativa può essere eseguito con catalizzatori a basso costo), quindi più tollerante rispetto a materie prime irregolarmente contaminate come l'UCO (Figura 1). Inoltre, la pirolisi può essere scalata più facilmente rispetto al processo di hydrotreating, quindi più facilmente utilizzabile su scala ridotta in unità decentralizzate (in particolare riferendosi a carburanti per il trasporto su strada), collocando l'impianto vicino ai punti di raccolta degli oli residui e ben integrato in un sistema di economia circolare e locale. La pirolisi di lipidi potrebbe anche essere vista come un primo passaggio, antecedente l'hydrotreating, in grado di fornire un prodotto già in gran parte deossigenato per i successivi processi di upgrading.

Vari autori in passato hanno studiato la pirolisi di trigliceridi ed acidi grassi, attuando il processo con differenti strategie e metodologie. Nella seguente

sezione sono stati selezionati differenti studi sull'argomento, affrontando meccanismi di reazione e conversione termochimica catalitica e non catalitica, al fine di ricavarne informazioni essenziali per la progettazione del nostro lavoro sperimentale.

5 *I meccanismi di reazione nella pirolisi dei lipidi*

Il cracking termico degli oli vegetali è stato studiato da Chang e Wang (10), proponendo un primo schema composto da 16 tipi di reazione per la decomposizione dei trigliceridi. La scissione delle molecole di trigliceridi origina una miscela di idrocarburi di catene più piccole e composti ossigenati, come
10 alcani, alcheni, alcadieni, aromatici, aldeidi, chetoni, acidi carbossilici. Teixeira e Sousa (11) hanno proposto un meccanismo di cracking in due fasi: la prima (cracking primario), nel quale si formano durante la decomposizione termica dei trigliceridi specie acide (principalmente acidi carbossilici) dalla rottura del legame C-O del gruppo carbossilico, poi (cracking secondario) i prodotti della
15 prima reazione sono convertiti in composti organici dalla catena di lunghezza più breve, includendo idrocarburi saturi e/o insaturi. La tipologia di catalizzatori è selettiva rispetto alle reazioni secondarie: ad esempio le zeoliti favoriscono la formazione di composti aromatici. L'effetto del cracking primario sulle molecole sature di trigliceridi è stato studiato da Alencar et al. (12). Fondamentalmente
20 questo percorso segue la teoria dei radicali liberi di Rice, modificata da Kossiakoff, ed indicata come teoria RK. Schwab et al. (13) ha studiato la pirolisi di olio di soia, proponendo un meccanismo che considera la presenza di acidi grassi insaturi in molecole trigliceridi. In questo caso, la presenza di legami insaturi migliora la scissione in prossimità dei doppi legami (cioè alla posizione
25 α , β di C=C) degli acidi grassi, portando alla formazione di alcani da C5 a C10. Un modello dettagliato del meccanismo di reazione dell'olio di colza è stato proposto da Idem et al. (14), che ha eseguito un'indagine sperimentale sulla pirolisi catalitica per studiare lo schema di reazione, comprese le reazioni di polimerizzazione. Questo schema considera sia gli acidi grassi saturi che gli
30 insaturi, nonché la decomposizione dei composti ossigenati pesanti (formati dopo la polimerizzazione) per vie diverse. La decomposizione iniziale di trigliceridi avviene con la rottura dei legami C-O (generando acidi grassi e

acroleina come prodotti intermedi), o del legame C-C in posizione β (rimozione completa del gruppo carbossilico) portando alla formazione di legami C=C, a causa dell'assenza di idrogeno libero. Tuttavia, la scissione in prossimità del legame C=C delle catene di acidi grassi insaturi possono verificarsi
5 simultaneamente. Questi studi hanno dimostrato la complessità delle reazioni di pirolisi e la grande varietà dei prodotti formati solo dal cracking delle molecole di trigliceridi. Data la difficoltà di comprendere un meccanismo di reazione ben definito, Zhenyi et al. (15) hanno studiato il meccanismo di pirolisi dei trigliceridi concentrandosi sulla degradazione termica della trioleina, scelta come struttura
10 di riferimento per gli oli vegetali. Hanno così dimostrato che la scissione del legame C-O avviene alla temperatura di circa 288 °C mentre il legame C-C in posizione β avviene a circa 388-426 °C. Tuttavia, la pirolisi iniziale (a temperature superiori a 400 °C) può iniziare con la scissione contemporanea dei legami C-O e β dei doppi legami del carbonio (C=C). Il ruolo della
15 insaturazione delle catene di acidi grassi rimane poco chiaro. Raseev (16) ha affermato che durante il cracking degli idrocarburi nella raffinazione del petrolio, la presenza di doppi e tripli legami lungo la catena degli idrocarburi comporta un'energia di legame superiore a quella del singolo legame C-C. L'energia dei legami C-C in posizione α rispetto a un doppio legame è superiore a quelli in
20 posizione β , e significativamente minore dell'energia dei legami C-C negli alcani. In generale, la presenza di insaturazioni favorisce il cracking in prossimità dei legami C=C (17), ma il corrispondente livello di energia di cracking dipende dalla loro posizione lungo la catena di carbonio, la temperatura ed il tipo di catalizzatori. Inoltre, l'energia dei legami C-C negli n-
25 alcani diminuisce spostandosi verso il centro della molecola. In sintesi, la comprensione dell'esatto meccanismo di reazione della decomposizione termica dei lipidi rimane ancora una sfida a causa delle molteplici reazioni di cracking e ri-polimerizzazione che si verificano durante la pirolisi.

La conversione termica dei lipidi

30 Il cracking termico, noto anche come pirolisi, converte i lipidi in composti più piccoli in assenza di ossigeno. Il processo può essere condotto sia in modo continuo che in batch, e senza catalizzatori. Notevoli risultati sono stati ottenuti

dal gruppo canadese della BCN (Biorefining Conversioni Network) diretto dal Prof. Bressler (18), che ha indagato la conversione dei lipidi in due fasi: in primo luogo, un reattore di idrolisi separa gli acidi grassi dal glicerolo; in seguito in un reattore di pirolisi, che opera nell'intorno dei 500 °C a 34.5 MPa, viene convertito fino all'80% in peso della materia prima immessa (in questo caso olio di camelina) in idrocarburi. Le classi di idrocarburi ottenuti sono state identificate come il 45% in peso di diesel ed il 35% in peso di benzina (sul totale immesso). Le materie prime considerate in questi studi sono principalmente materiali a base di trigliceridi, ad eccezione di Asomaning et al. (19), dallo stesso gruppo BCN, che ha testato l'acido oleico (20). La temperatura è stata fatta variare tra i 300-600 °C, mentre i tempi di reazione o di residenza (a seconda che la modalità fosse in continuo o in batch) da pochi secondi a diverse ore, con rese in liquido da 45-75% in peso del totale immesso. Risultati migliori sono stati raggiunti da Adebajo et al. (21) in condizioni operative in continuo, misurando una frazione diesel del 37% in peso sul totale immesso. Diverse altri lavori, inclusi gli esperimenti di Wiggers et al. (22,23), hanno prodotto grandi frazioni di composti ossigenati. Altri studi condotti in reattori batch (24,25) hanno mostrato rendimenti significativi in termini di frazioni di idrocarburi (63-70% in peso sul totale immesso), ma la classificazione dei composti idrocarburici non è sufficientemente definita per valutare l'efficienza effettiva di conversione.

La conversione catalitica

Una quantità significativa di lavori di ricerca sperimentale sulla conversione termochimica dei lipidi in idrocarburi considerano l'uso di catalizzatori (26). Mentre i catalizzatori liquidi sono generalmente adottati per la produzione di biodiesel, in questo contesto i catalizzatori principalmente utilizzati sono solidi. L'uso di acidi e basi sotto forma di catalizzatori solidi porta numerosi vantaggi, quali: una facile separazione e possibilità di riutilizzo; gli acidi solidi sono più sicuri e più facili da maneggiare rispetto ai loro omologhi liquidi (ad esempio H₂SO₄, HF, HCl, che sono altamente corrosivi e richiedono materiali costosi per il loro utilizzo); la contaminazione del catalizzatore (neutralizzato) è facilmente evitabile (27). Mentre nei processi di hydrotreating ed isomerizzazione degli

idrocarburi a base di lipidi sono necessari costosi catalizzatori (come i catalizzatori di metalli nobili), viste anche le rigorose condizioni delle reazioni di idro-deossigenazione (28), la conversione catalitica di lipidi può essere eseguita con catalizzatori a basso costo (ad esempio carboni attivi, metalli di transizione, ecc.). Un elenco completo dei catalizzatori adottati nella conversione catalitica degli oli vegetali è stato elaborato da Idem et al. (14), includendo catalizzatori a setaccio molecolare (cioè gli zeoliti), catalizzatori ad ossidi metallici (sia basici che acidi) ed altri. Tra gli altri, due principali parametri sono stati considerati nel riportare questa tipologia di trattamenti catalitici, basati sul flusso dei reagenti di massa e sulla massa del catalizzatore: WHSV (Weight Hourly Space Velocity), che consiste nel rapporto tra la portata in massa del reagente e la massa del catalizzatore; e CTO (Catalyst-To-Oil ratio), che è il rapporto tra la massa del catalizzatore e la quantità di olio alimentata in un reattore batch. I punti salienti della review sono riportati in Tabella 1.

15 *Zeoliti*

I catalizzatori a setacci molecolari sono alluminosilicati cristallini, noti come zeoliti (29). Il più comune zeolite adottato come catalizzatore nella pirolisi è H-ZSM-5, ampiamente utilizzato nell'industria petrolifera come catalizzatore eterogeneo per le reazioni di isomerizzazione degli idrocarburi per la sua elevata selettività (30). Sono stati condotti un gran numero di test che studiano il cracking dei lipidi con zeoliti e successivamente riportati e discussi in letteratura (18). Prove su oli vegetali sono state svolte principalmente nel range temperature comprese tra 350-550 °C, e l'H-ZSM-5 è stato il catalizzatore più frequentemente utilizzato. Diversi tipologie di zeoliti sono state esaminate da Buzetcki et al. (31,32), testando le reazioni in modalità batch nel range di temperature comprese tra 350-440 °C a 0.1 g g⁻¹ di CTO. Sono stati ottenuti alti rendimenti in liquido (fino al 90-93% in peso) con un'elevata frazione di idrocarburi nella range del diesel (non quantificata in massa): le analisi del bio-olio hanno mostrato diversi parametri, come la densità e la viscosità, molto vicine alle proprietà tipiche del gasolio (cioè combustibile diesel). I lavori di Sirajudin et al. (33) riportano la conversione di lipidi in condizioni operative analoghe (450 °C con H-ZSM-5, per due ore totali di tempo di reazione),

osservando rendimenti fino al 46.8% in peso di idrocarburi (principalmente nel range delle benzine). Le più alte frazioni idrocarburiche sono state ottenute operando il processo in continuo. Studi significativi sono stati condotti in Malesia sulla conversione dell'olio di palma (34–36), operando con diversi tipi di zeoliti per conseguire elevati frazioni di composti nel range di ebollizione della benzina. Risultati promettenti sono stati ottenuti convertendo olio di palma in benzina in un reattore a letto fisso a 450 °C e WHSV di 2,5 h⁻¹, con rese fino al 49.2% in peso. Un altro importante studio sulla conversione di olio da jatropha in idrocarburi liquidi è stato eseguito da Saxena et al. (37), utilizzando zeoliti a 550 °C e WHSV di 1,5 h⁻¹: questo esperimento ha raggiunto una resa totale di idrocarburi del 65.3% in peso sul totale immesso, con una elevata frazione di aromatici (fino al 70% in peso), ed alta selettività nel range delle benzine (77.4% in peso) con il numero di ottani del tutto paragonabile alla benzina tradizionale (≈95). Generalmente, le zeoliti (che favoriscono le reazioni di cracking secondarie), unite a valori tipici di temperature di reazione e WHSV, danno luogo a grandi frazioni di composti gassosi.

Allumina e alluminosilicati

Questa categoria include tutti i catalizzatori a base di allumina, tranne le zeoliti. La tipologia più comune di questi catalizzatori è composta da materiali mesoporosi, come MCM-41 (a struttura cristallina), generalmente utilizzato in raffinerie per l'isomerizzazione di idrocarburi insieme all' H-ZSM-5 (38). Secondo Maher e Bressler (26), l'uso di MCM-41 diventa interessante durante gli esperimenti di cracking catalitico al fine di limitare l'azione dell'H-ZSM-5, che in genere porta alla formazione di grandi frazioni di prodotti gassosi. Numerose prove, in modalità batch, sono state effettuate da Prado et al. (39) e Phung et al. (40), che hanno indagato il cracking catalitico su bauxite e allumina a ≈400 °C. I risultati hanno indicato una grande quantità di olio vegetale convertito in idrocarburi contenuti nel bio-olio, ma il liquido conteneva anche composti ossigenati. Ooi e Twaiq et al. (41,42) hanno studiato gli effetti del cracking catalitico sul MCM-41 con lo scopo di convertire olio di palma in bio-idrocarburi: adottando la stessa configurazione del reattore impiegato per gli esperimenti di cracking con zeoliti, è stata osservata una frazione più elevata di idrocarburi

(42), in particolare verso i composti più pesanti (gamma del diesel). Altri significativi risultati sono stati ottenuti da Yu et al. (43) che ha indagato la pirolisi catalitica di olio di soia attraverso catalizzatori a base Al-MCM-41, con temperatura di reazione a 450 °C e riducendo la massa dei catalizzatori (WHSV a 6 h⁻¹). Questo caso sono state prodotte frazioni di idrocarburi più elevate, nel range del diesel (28.3% in peso sul totale immesso), ma con una ridotta resa in liquido globale. L'effetto di una più alta temperatura di cracking (600-650 °C), attraverso una miscela di allumina e di di-borato, è stato studiato da Kirszensztejn et al. (44) in un impianto sperimentale di piccola scala. Alimentando il reattore con olio di colza e operando con WHSV di 2.44 h⁻¹, con l'aumento del tempo di reazione è stato osservato un rapporto crescente tra idrocarburi alifatici ed aromatici (da 1.48 a 3.83, passando da 3 a 9 ore). Riassumendo, le indagini sperimentali del processo con allumina e catalizzatori MCM-41 hanno generalmente mostrato un livello inferiore di cracking catalitico rispetto alle zeoliti, che porta alla formazione di composti più pesanti.

Catalizzatori basici allo stato solido

Diversi studi sperimentali su catalizzatori basici (ad esempio ossido di calcio ed ossido di magnesio) per la pirolisi catalitica dei lipidi, sono stati eseguiti da vari autori per valutarne il ruolo sulla distribuzione dei prodotti (18). Rispetto alle zeoliti ed ai silicati di alluminio, i catalizzatori basici hanno una maggiore dimensione dei pori e di conseguenza una minore superficie areale. Dandik e Aksoy (45) hanno studiato la pirolisi catalitica in modalità batch di olio di girasole esausto, utilizzando carbonato di sodio a varie percentuali, a 420 °C e 0.1 g g⁻¹ di CTO, osservando al massimo una frazione di idrocarburi del 47.3% in peso. La lunghezza della catena di carbonio degli idrocarburi nel prodotto è stata ridotta aumentando la massa dei catalizzatori, la temperatura di reazione e la lunghezza della colonna di riempimento. Mantenendo la stessa configurazione, in un lavoro successivo, Dandik e Aksoy (46) hanno comparato la pirolisi di olio di girasole esausto utilizzando come catalizzatori il carbonato di sodio, la silice-allumina ed H-ZSM-5. È risultato che l'utilizzo di carbonato di sodio corrisponde alla massima resa di conversione (73.17% in peso), anche con il più alto rendimento di idrocarburi (32.8% in peso) nell'intervallo di

ebollizione della benzina. Romero et al. (47) hanno studiato il cracking catalitico con catalizzatori basici su un reattore di pirolisi pressurizzato (400 °C, 11 MPa max), ottenendo un biocarburante liquido composto per l'81% in peso da idrocarburi nell'intervallo C8-C15. Junming et al. (48) hanno testato il carbonato di sodio e di potassio in un reattore di piccola scala esercito fino a 400 °C: è stata misurata una resa totale di liquido nell'intervallo del 73.3-75.6% in peso ed è stato osservato un contenuto acido molto basso (assenza di acidi carbossilici). In generale, il ruolo di questi catalizzatori è quello di favorire la deossigenazione degli acidi grassi, seguendo lo schema proposto da Tani et al. (49). Gli stessi autori hanno studiato la pirolisi, con modalità in continuo, utilizzando MgO ed osservando nel prodotto liquido una preponderanza di olefine, confermando il meccanismo di reazione proposto.

Altri catalizzatori

In letteratura anche altre tipologie di catalizzatori sono state testate: il Fraunhofer Institute (Germania) ha proposto il processo Greasoline (50), nel quale i grassi animali e/o oli vegetali sono convertiti in idrocarburi a 450-600 °C, mediante un letto fisso di il carbone attivo.

Questo lavoro si è concentrato sul cracking catalitico con catalizzatore inerte (in termini di acidità), al fine di ridurre i composti ossigenati. È stato ottenuto fino al 55% in peso di componenti nel range del diesel, calcolato sulla base della materia prima immessa. Tuttavia, sono stati osservate anche grandi quantità di composti non identificati, anche nella gamma di ebollizione degli idrocarburi rilevati, come conseguenza di reazioni di cracking e di polimerizzazione sconosciute. In un recente studio (51), lo stesso gruppo ha studiato il cracking catalitico, con l'utilizzo di carboni attivi ed altri catalizzatori microporosi, con l'obiettivo di massimizzare la resa di cherosene, ottenendo rese simili al precedente lavoro. È stata osservata una produzione di benzene alchilato (che rende questi composti degli additivi chiave per carburanti per l'aviazione) con l'utilizzo di diversi oli vegetali, quali *Jatropha curcas* ed oli usati. Un altro importante lavoro è stato realizzato da Yigezu et al. (52), che ha studiato la conversione catalitica di olio di girasole in modalità batch con pentossido di vanadio per le sue proprietà di materiale anfotero ed agente ossidante. Sono

stati effettuati test con V_2O_5 ed altri ossidi metallici, a circa 0.01 g g^{-1} di CTO, a $320 \text{ }^\circ\text{C}$. Nonostante sia stato ottenuto un alto rendimento in liquido (87.4% in peso), è stato però rilevato solo il 29.45% in peso di idrocarburi sul totale immesso. Sono stati testate anche altre metodologie sperimentali con aggiunta di idrogeno (53) o vapore (54) durante il cracking con zeoliti, o utilizzando reattori FCC in condizioni simili alla convenzionale metodologia di cracking degli oli (55), ma senza rilevanti differenze significative rispetto agli esperimenti già citati.

10 Tabella 1: sintesi dei test di pirolisi catalitica e non catalitica.

Catalizzatori	Condizione di lavoro	Feedstock	Temperatura di processo	Tempo di reazione	Alimentazione	Residuo in liquido	Composizione	Riferimenti
-	-	-	$^\circ\text{C}$	s or h	-	wt%	-	-
Nessuno	Batch	Oli vegetali e grassi animali	300 - 500	da alcuni minuti ad ore	1 - 260 g/test	45.8 - 74	Non specificato	(19, 24, 25, 56)
Nessuno	Continuo	Oli vegetali e grassi animali	500 - 600	1 - 23 s	3 - 3200 g h^{-1}	55 - 73	Composti principalmente nel range del diesel	(21-23)
Zeoliti	Batch	Oli vegetali	350 - 450	0.33 - 2 h	Pochi grammi	46.8 - 92	Composti principalmente nel range della benzina	(31-33, 57)

Zeoliti	Continuo	Oli vegetali ed usati	400 - 550	Da pochi secondi ad ore	Non specificato	38 - 71.6	Elevata frazione di benzina ed aromatici	(34-37, 58-62)
Aluminosilicati	Batch	Oli vegetali	380 - 400	2 - 5 h	16 - 200 g/test	47 - 100	Non specificato	(39,40)
Aluminosilicati	Continuo	Oli vegetali, acidi grassi e residui industriali	400 - 500	Non specificato	Pochi grammi	57.9 - 82.9	Principalmente una frazione di benzina e cherosene	(41-43, 63, 64)
Solidi basici	Batch	Oli vegetali e usati	350 - 450	Non specificato	da 1 a 6 ore	65.9 - 82.7	Elevata frazione di HC e bassa acidità	(45, 47, 48, 65)
Solidi basici	Continuo	Oli vegetali	430	Non specificato	$15 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$	65.9	Elevata frazione di olefine	(49)

Scopo dell'invenzione

La presente invenzione riguarda un'indagine sperimentale sulla pirolisi catalitica di lipidi, oli fritti (UCO) ed acidi grassi (FA) in una unità pilota a letto fisso, pressione atmosferica, e 1.5 kg h^{-1} di materia prima in ingresso. L'utilizzo di questa specifica tipologia di reattore, in modalità continua, è nuovo nel campo della pirolisi di oli vegetali e lipidi. L'obiettivo finale dello studio è quello di

indagare la possibilità di utilizzo di questo processo, senza l'utilizzo di idrogeno e possibilmente con catalizzatori a basso costo, al fine di ottenere prodotti ricchi in idrocarburi, adatti per una successiva trasformazione in carburante per il trasporto, con particolare attenzione ai combustibili d'interesse aeronautico.

5 Sono stati selezionati quattro differenti catalizzatori per studiare il cracking catalitico di trigliceridi ed acidi grassi, in un intervallo di temperatura tra 450-550 °C a pressione atmosferica. I parametri di processo ed i rendimenti sono stati misurati durante e dopo le prove di pirolisi, i campioni di bio-olio sono stati raccolti ed analizzati come biocarburanti. I campioni più rilevanti di bio-olio, in

10 termini di contenuto di idrocarburi, sono stati poi distillati e successivamente frazionati in tre classi di ebollizione per valutarne le caratteristiche.

Sommario dell'invenzione

Gli obiettivi dell'invenzione sono stati raggiunti attraverso metodologie ed un'apparecchiatura specifica, seguendo almeno una delle rivendicazioni

15 allegate.

Un primo vantaggio dell'invenzione consiste nel fatto che è richiesta una bassa-moderata pressione (fino a 15 bar) nella linea di iniezione prima dell'ugello, garantendo una corretta nebulizzazione del fluido da convertire.

Un ulteriore vantaggio dell'invenzione consiste nella bassa pressione di

20 esercizio del reattore termico e catalitico (approssimativamente quella ambiente).

Un ulteriore vantaggio dell'invenzione consiste nella separazione dei reattori: quello termico e quello catalitico.

Un ulteriore vantaggio dell'invenzione consiste in un miglioramento nel

25 trasferimento di calore ottenuto dall'impianto: un ugello atomizzatore è posto all'ingresso del reattore termico, producendo uno spray di goccioline micrometriche ad alta velocità che impattano sulla superficie del reattore termico al fine di migliorare l'efficacia di conversione del processo.

Un ulteriore vantaggio dell'invenzione consiste nella possibilità di ricircolo dei

30 prodotti incondensabili (ad esempio il gas non condensato separato dai principali prodotti di pirolisi nel condensatore), del gas inerte (ma non limitato solo ad argon ed azoto) o del vapore nel reattore termico, sia per migliorare il

trasferimento di calore (dalla parete alle goccioline promuovendo la turbolenza all'interno del reattore termico), sia per favorire l'idrolisi dei trigliceridi per generare acidi grassi, migliorando la conversione della materia prima.

5 Un ulteriore vantaggio dell'invenzione consiste nella flessibilità dell'impianto, che può effettuare due percorsi di processo alternativi:

- la pirolisi termica e conversione catalitica di trigliceridi ed acidi grassi in idrocarburi, come descritto nelle rivendicazioni allegate;
- l'evaporazione degli acidi grassi puri nel reattore termico e la conversione di questi in idrocarburi nel reattore catalitico.

10 Un ulteriore vantaggio dell'invenzione, nel caso in cui sia alimentato con grassi contaminati ad esempio da metalli pesanti, consiste nella capacità di concentrare i contaminanti nel flusso non convertito, riducendo così il volume del materiale da smaltire ed al tempo stesso generando un prodotto liquido utile e pulito.

15 Un ulteriore vantaggio dell'invenzione consiste nella generazione di un prodotto liquido ricco in idrocarburi e contenente una quantità variabile di acidi grassi: tale prodotto può essere trasferito in un impianto di esterificazione, quindi transesterificato, per generare un biodiesel con proprietà avanzate, principalmente composto da idrocarburi ed in quantità minore da metil-esteri di acidi grassi (FAME).

20 Un ulteriore vantaggio dell'invenzione consiste nella possibilità di utilizzare il principale prodotto liquido ottenuto per l'alimentazione con acidi grassi, invece di trigliceridi, di un impianto esistente per la produzione di metilesteri di acidi grassi (FAME).

25 Lista dei disegni

I già citati vantaggi, e gli ulteriori, saranno meglio compresi da tecnici del settore nella descrizione che segue e dai disegni allegati, forniti a titolo di esempio non limitativo e nei quali:

30 la figura 1 mostra il processo HVO/HEFA e il processo di trattamento termochimico di lipidi a confronto.

La Figura 2: mostra i principali componenti dell'unità di conversione

catalitica;

la Figura 3: mostra la composizione delle frazioni dell'olio di pirolisi dei primi risultati analizzati mediante GC MS/FID;

la Figura 4: mostra la composizione delle frazioni dell'olio di pirolisi dei primi risultati analizzati mediante GC MS/FID WHSV=4 h⁻¹;

la figura 5: mostra la pirolisi di UCO a WHSV=4 e 2.5 h⁻¹, T=500°C, carboni attivi (ACs) come catalizzatore ;

la Figura 6 mostra le frazioni in massa dei prodotti di distillazione ottenuti dal test con UCO, 500 °C, WHSV= 2,5 h⁻¹

10 Descrizione dettagliata

Con riferimento alle tavole sopra allegate viene descritta una modalità preferita di attuazione del processo in accordo con l'invenzione, comprendente le seguenti fasi:

- 15 • lo stoccaggio in serbatoio (1) di un fluido da convertire (lipidi), mantenuto al di sopra di una temperatura adatta a mantenere il fluido in forma liquida, per poi essere pompato, assicurando un flusso regolare, ad una successiva pompa (2);
- 20 • il pompaggio avviene ad una pressione fino a 15 bar, e successivamente il fluido attraversa un preriscaldatore (3) per portarlo ad una temperatura adatta a ridurre la viscosità senza alterarne la composizione (preferibilmente tra gli 80 °C ed i 120 °C);
- 25 • il fluido riscaldato arriva ad un ugello (4), posto in un reattore termico (5) mantenuto in atmosfera inerte ad una temperatura di 400-600 °C, generando uno spray finemente disperso in piccole gocce del liquido immesso. Il fluido, impattando ad alta velocità la parete del reattore termico, viene convertito in vapori di pirolisi;
- 30 • i vapori caldi di pirolisi attraversano in seguito un reattore catalitico riscaldato (6), dove una predeterminata quantità di catalizzatori (non limitandosi ai soli carboni attivi, ma anche altri materiali con elevata superficie attiva, quali zeoliti, ossidi metallici) è mantenuta ad una temperatura compresa tra 400-600 °C per promuovere la conversione nei prodotti di pirolisi desiderati (prodotti condensabili) ed una miscela di

gas permanenti (ad esempio CO₂, CO, H₂);

- l'estrazione dei vapori di pirolisi è favorita mediante l'utilizzo di un ventilatore (7);
- la separazione tra i gas permanenti non condensabili ed i prodotti condensabili desiderati avviene mediante un sistema di condensazione (8).

5
10 Nella modalità più favorevole di realizzazione dell'invenzione, qui di seguito descritta, a titolo di esempio non limitativo della stessa, è stata utilizzata un'unità di conversione catalitica in continuo, in grado di elaborare 1.5 kg h⁻¹ di bio-liquidi.

Nel dettaglio, l'impianto sperimentale è costituito da un primo reattore pirolitico a letto fisso, in grado di convertire i lipidi in vapori di pirolisi, che successivamente vengono trasformati in un secondo reattore catalitico a letto fisso, ed infine condensati in bio-olio (olio di pirolisi). L'alimentazione consiste in un sistema di iniezione pressurizzato, che pompa la materia prima a base di lipidi in un ugello posto all'interno del reattore. Prima dell'iniezione nel reattore l'olio viene riscaldato tramite resistenze elettriche, per ridurre la viscosità e favorirne l'atomizzazione. Il reattore di pirolisi è riscaldato da resistenze elettriche, la cui temperatura viene misurata da una termocoppia K posta al centro del reattore. Il reattore è in grado di operare con 12 kW di potenza termica, in grado di mantenere l'ambiente reattivo fino a 550 °C. Durante il funzionamento, l'azoto viene riscaldato e flussato dentro il reattore termico ad una portata costante di 0.067 dm³ s⁻¹ al fine di mantenere un'atmosfera inerte. Il reattore catalitico, opportunamente riscaldato da una resistenza dedicata (da 3 kW termici) fino a 550 °C, permette la trasformazione catalitica dei vapori di pirolisi. Il sistema di condensazione è costituito da due condensatori raffreddati ad acqua (temperatura dell'acqua di 15-20 °C) collegati in serie, che raccolgono il prodotto liquido per gravità nello stesso punto di raccolta (in una bottiglia di LDPE), ed un gorgogliatore ad acqua è posto in seguito per la rimozione degli aerosol contenuti nei gas incondensabili. I gas di pirolisi si immettono nella prima sezione di condensazione a 400 °C, lasciando questo primo condensatore a ≈80 °C, per poi uscire dal secondo condensatore a ≈20 °C.

15
20
25
30

L'olio di pirolisi viene raccolto dai due condensatori (come prodotto misto) in una bottiglia posta nella parte finale dei due condensatori, sigillata ermeticamente. I gas permanenti (cioè, non condensabili) vengono aspirati attraverso l'intero impianto da un ventilatore, per poi essere scaricati verso
5 l'ambiente esterno. La temperatura dell'acqua nel gorgogliatore (bubbler) è mantenuta a 15-20 °C. Il char è scaricato in modalità batch all'uscita della camera di pirolisi. In Figura 2 è illustrato uno schema che rappresenta l'impianto. La resa in liquido è stata calcolata come il rapporto tra la massa di olio di pirolisi raccolto e la massa di materia prima in ingresso al processo. In
10 Figura 3 è riportata un'immagine dell'impianto utilizzato in questo lavoro.

L'olio di girasole (SO, sunflower oil) è stato acquistato in supermercati. L'UCO è stato fornito da ristoranti e trattorie, conservato poi in appositi serbatoi di acciaio inox sigillati. La raccolta dei campioni da questi serbatoi richiede l'uso di un
15 strumento speciale, denominato "sonda marsigliese", che viene comunemente accettato come metodo di campionamento per lotti di UCO. Questo strumento permette il prelievo di campioni da diverse altezze nel serbatoio contemporaneamente, in modo da assicurare al campione finale di UCO, uniformità e la capacità di essere rappresentativo dell'intero liquido stoccato nel serbatoio. L'UCO viene poi pompato attraverso filtri di cartone con spessore dei
20 pori fino ad 1 µm, in modo da ridurre sia la contaminazione totale che il contenuto di acqua. L'UCO filtrato è stato utilizzato come materia prima per il seguente lavoro. La miscela di acidi grassi (FAs, fatty acids), invece, è stata fornita da InnovHub (Milano, Italia), precedentemente noto come Stazione Sperimentale per gli Oli e i Grassi (SSOG). Questi materiali (SO, UCO, FAs)
25 sono stati caratterizzati chimicamente prima di essere immessi nell'unità pilota di pirolisi catalitica, secondo le seguenti procedure:

i. Analisi elementare.

L'analisi elementare è stata eseguita da LECO-TrueSpec (66). Un campione da 50-100 mg è stato utilizzato per eseguire la determinazione di C, H, N,
30 mentre il contenuto di ossigeno è stato ottenuto per differenza. Il TrueSpec Add-On Module è stato utilizzato per la determinazione del contenuto di zolfo secondo un metodo interno. Per quanto riguarda il contenuto di azoto, al fine

- di ottenere una sensibilità superiore al LECO-TrueSpec, è stato utilizzato un analizzatore Thermo Finnigan FlashEA 1112 NC (67).
- ii. Determinazione del potere calorifico inferiore (LHV, low heat value) e superiore (HHV, high heat value).
- 5 Lo HHV è stato determinato mediante un calorimetro LECO-AC500 (68). Il LHV è stato calcolato dall'HHV tenendo conto dell'umidità e del contenuto di idrogeno (69).
- iii. Numero di acidità e contenuto di acidi grassi liberi.
- Il numero di acidità (o acid value, acid number) viene utilizzato per valutare la
- 10 concentrazione di acidi grassi liberi in una miscela con trigliceridi (ad esempio l'olio vegetale), è stato calcolato come la quantità (mg) di idrossido di potassio necessaria per neutralizzare una miscela del campione con un opportuno solvente (Etanolo:Etere dietilico 1:1). Come metodo di riferimento per questa analisi è stata utilizzata una titolazione manuale (70). La
- 15 determinazione del contenuto di acidi grassi liberi è stata verificata (71) come valore dimezzato rispetto all'acidità degli oli vegetali. Il numero di acidità è espresso come una frazione della massa, il contenuto di acidi grassi liberi viene espresso come una percentuale della frazione in massa.
- iv. Viscosità cinematica.
- 20 La viscosità cinematica della materia prima e dell'olio di pirolisi è stata determinata a 40 °C con un viscosimetro LAUDA Proline PV15 (72).
- v. Il contenuto di acqua.
- Il contenuto di acqua nella materia prima è stato misurato per titolazione di
- 25 Karl Fisher (73). Per i prodotti di pirolisi, il contenuto di acqua viene determinato con la procedura modificata proposta da Oasmaa e Peacocke (74).
- vi. Determinazione macro e microelementi.
- I Macroelementi (come Ca, Mg e P) sono stati misurati mediante ICP, IRIS Intrepid II Thermo Fisher (75,76).
- 30 vii. Contaminazione totale.
- La contaminazione totale è stata misurata con un filtro in fibra di vetro ad alta ritenzione da 0.7 µm (dimensione media dei pori), solubilizzando il campione

- in n-eptano (77).
- viii. Densità.
La densità dei liquidi è stata misurata a 15 °C con un densimetro a bicchiere calibrato (78).
- 5 ix. Ceneri.
Le ceneri sono state determinate con un Leco TGA 701 riscaldando il campione fino a 750 °C e mantenendolo all'interno della macchina per almeno 1h 30min (79).
- x. Impurità insolubili.
10 Le impurità insolubili sono state misurate con un filtro in fibra di vetro (Whatman GF tipo/D, ossia 2.7 µm dimensione media dei pori), solubilizzare il campione n-Exane (80).
- xi. Numero di iodio.
Il numero di iodio è stato misurato secondo le procedure, reagenti e calcoli
15 standard (81).
- xii. Determinazione della composizione in acidi grassi con la tecnica GC-FID.
La composizione in acidi grassi della materia prima è stata determinata mediante GC-FID GC 2010 Plus (Shimadzu) equipaggiato con una colonna HP88 (Agilent) (lunghezza 60 m, diametro interno 0.250 mm, diametro
20 pellicola 0.20 µm). La transesterificazione è stata eseguita per la preparazione del campione (82). L'analisi è stata effettuata con un flusso di colonna di 0.46 cm³ min⁻¹ alla temperatura iniziale di 120 °C (tempo di mantenimento: 1 min) aumentata a 175 °C (heating rate di 10 K min⁻¹, tempo di mantenimento 10 min), 210 °C (heating rate di 5 K min⁻¹, tempo di
25 mantenimento 28 min) ed infine a 230 °C (heating rate di 5 K min⁻¹, tempo di mantenimento 28 min). L'identificazione dei diversi picchi dell'estere metilico è stata effettuata attraverso il confronto con il tempo di ritenzione dei composti puri (FAME Sigma Aldrich mix standards).
- xiii. Composizione della classe chimica mediante tecniche di cromatografia gas.
30 La composizione degli idrocarburi, degli acidi grassi e degli altri composti degli oli di pirolisi è stata misurata usando GC-MS e GC-FID (GC 2010 Plus-Shimadzu). Entrambe le analisi sono state eseguite utilizzando 500 mg di

campione, disciolto in 25 cm³ di isopropanolo e poi iniettato (1 mm³) in modalità separata; la colonna usata è un Zebron ZB-5HT INFERNO (Phenomenex) (lunghezza 30 m, diametro interno 0.250 millimetri, diametro pellicola 0.25 micron). L'analisi è stata effettuata con un flusso di colonna di 2.02 cm³ min⁻¹ per GC-MS e 3.17 cm³ min⁻¹ in GC-FID con una temperatura iniziale di 40 °C (tempo di mantenimento 10 min) aumentata a 200 °C (heating rate di 8 K min⁻¹, tempo di mantenimento 10 min) e poi a 280 °C (heating rate di 10 K min⁻¹, tempo di mantenimento 30 min). Per la GC-MS il rapporto tra massa e carico (m/z) varia da 35 a 550. I composti sono stati prima identificati in GC-MS confrontando i loro spettri di massa con la libreria NIST. Per la quantificazione in GC-FID degli specifici composti chimici, sono stati determinati i loro coefficienti di risposta, relativamente agli standard interni o-terfenile o D-6 benzene, utilizzando composti standard iniettati in un intervallo di concentrazioni tali da riflettere quelle trovate nei campioni. Tutte le norme sono state fornite da Sigma Aldrich. Per quanto riguarda gli standard degli idrocarburi, i composti in esame sono stati n-paraffine, n-olefine, aromatici (BTEX e PAH). Poiché i cromatogrammi della pirolisi catalitica intermedia di materiali a base di lipidi mostrano un picco a in corrispondenza della zona centrale (a circa 15-30 min), simile ai cromatogrammi del diesel/benzina anche se meno accentuata, al fine di mantenere un approccio conservativo per quanto riguarda la valutazione quantitativa degli idrocarburi nella miscela dell'olio di pirolisi, è stata eseguita un'integrazione "da valle a valle", non considerando quindi la zona inferiore. Questo approccio, probabilmente sottovalutando la quantità effettiva di idrocarburi, evita possibili interferenze di sostanze chimiche non identificate con picchi puri nel cromatogramma e quindi sottostima ma aumenta l'accuratezza dei risultati ottenuti.

xiv. Procedura di distillazione.

Sono stati analizzati, per un esame approfondito, due campioni di olio di pirolisi, separando le loro frazioni di ebollizione. La distillazione è stata effettuata a pressione atmosferica con un impianto di distillazione riscaldato a bagno di olio diatermico, usando una piastra scaldante da laboratorio da 1

kW di potenza termica. Le temperature di distillazione sono state selezionate sulla base delle gamme di ebollizione degli idrocarburi combustibili paraffinici più rappresentative, e sono state separate tre frazioni: A (<150 °C); B (150-200 °C); C (200-250 °C). Sulla base degli studi riportati nel capitolo precedente, quattro diversi catalizzatori disponibili in commercio sono stati selezionati ed acquistati, in forma di pellets o sfere, già attivati: ne sono stati scelti uno neutro, uno moderatamente acido, uno fortemente acido ed uno fortemente basico. Un riassunto delle caratteristiche dei catalizzatori scelti è riportato nella seguente Tabella 2. Prima di essere utilizzati per la trasformazione termochimica dei lipidi, ciascun catalizzatore è stato mantenuto nel reattore catalitico a 500 °C per 2 ore sotto un flusso di azoto (0.067 dm³ s⁻¹). Questa procedura serve ad essiccare il materiale catalitico, come descritto da Vonghia et al. (83) per l'allumina attivata, da Siregar e Amin (53) per l'H-ZSM-5 e da Tani et al. (49) per MgO.

15

Tabella 2: Riepilogo delle caratteristiche dei catalizzatori utilizzati per gli esperimenti.

Nome del prodotto	Catalizzatore	Forma	Dimensioni	Acidità	Rapporto Si/Al	Superficie	Densità apparente
-	-	-	Diametro x Lunghezza [mm]	-	-	[m ² g ⁻¹]	[kg dm ⁻³]
Gale Galicarb ESO 4	Carbone attivo	Pellet	4 x 2-10	Neutro	-	n.d.	0.45
Gale GAL 501	Allumina	Sfere	6-8 (solo diametro)	Moderata acidità	-	300	0.80
ACS Material H- ZSM-5	Zeolite	Pellet	2 x 2-10	Fortemente acido	38 - 50	> 300	0.72
Tritrust MgO 99%	Ossido di Magnesio	Pellet	3 x 6	Fortemente basico	-	n.d.	1.10

Attività sperimentale

Il piano della campagna sperimentale di pirolisi è riportato nella seguente

Tabella 3.

Tabella 3: Descrizione delle attività sperimentali.

Attività	Descrizione	Feedstock	Prova N.	Catalizzatore	Temperatura del reattore termico	Temperatura del reattore catalitico	WH SV
n	-	-	n	-		°C	h ⁻¹
1	Prima campagna sperimentale	VO,	1	Nessuno	500	500	-
		UCO					
		UCO	2	Carboni attivi	500	500, 550	4
		UCO	3	Allumina	500	500, 550	4
		UCO	4	H-ZSM-5	500	500, 550	4
2	Seconda campagna sperimentale	UCO	5	Ossido di Magnesio	500	500, 550	4
		UCO	6	Carboni attivi	500	500	2.5
		FA	7	Carboni attivi	500	500	2.5

Le prime prove sono state inizialmente effettuate senza catalizzatore per valutare la temperatura di conversione più appropriata in termini di resa in bio-olio. Prima di iniziare i test con l'UCO, l'impianto è stato collaudato con VO (vegetable oil, in questo caso olio di girasole). La prima campagna sperimentale ha focalizzato lo studio sugli effetti dei quattro catalizzatori selezionati a due

differenti temperature del reattore catalitico (cioè 500 e 550 °C) con WHSV fisso pari a 4 h⁻¹. Negli esperimenti successivi è stata aumentata la massa dei catalizzatori con WHSV di 2.5 h⁻¹ con i catalizzatori più performanti (cioè i carboni attivi). Infine è stato effettuato un ulteriore test con acidi grassi puri e con la stessa configurazione.

Le materie prime a base lipidica in ingresso sono state completamente caratterizzate prima di essere utilizzate per alimentare l'unità pilota di pirolisi catalitica (Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.). I valori di viscosità a 40 °C hanno mostrato alcune differenze: il valore degli FA è circa la metà degli UCO ed il valore di viscosità del VO ricade fra questi due valori. Il valore di acidità degli UCO era circa il doppio di quello del VO, mentre ovviamente quello degli FA era due ordini di grandezza superiore rispetto agli altri. Il contenuto di C, H e N non differisce sostanzialmente fra i tre materiali. Il contenuto di ossigeno è stato misurato nell'intervallo del 10-12% in massa, con VO e UCO aventi rispettivamente il valore più basso e più alto. Infine, il potere calorifico inferiore non differiva significativamente tra loro.

Tabella 4: Caratterizzazione chimica dell'olio vegetale (VO), dell'olio da cucina usato (UCO) e della miscela di acidi grassi (FA).

Parametro	Unità	Olio di girasole	UCO filtrato a 1 µm	Acidi grassi puri
Densità	kg m ⁻³	920	911	-
Viscosità cinematica a 40 °C	mm ² s ⁻¹	27.84	38.15	18.03
Numero di acidità	mg _{KOH} g ⁻¹	7.20	2.63	201.7
Acidi grassi liberi	wt. %	3.60	1.31	100.85
Numero di Iodio	g _{Iodio} 100g ⁻¹	118	93	-
Contenuto	in wt. %	0.125	0.080	0.08

acqua				
Ceneri	wt.%	s.l.r.	0.01	
Contaminazione totale	mg kg ⁻¹	206.3	256.0	68.0
Impurità insolubili	wt.%	0.01	0.05	-
Zolfo	mg kg ⁻¹	52	s.l.r.	-
Calcio	mg kg ⁻¹	39.51	s.l.r.	-
Magnesio	mg kg ⁻¹	3.17	0.22	-
Fosforo	mg kg ⁻¹	8.075	10.1	-
C	wt.%	76.5	76.3	76.3
H	wt.%	11.3	11.7	12.2
N	wt.%	0.33	0.02	0.02
N	mg kg ⁻¹	116	137	-
O*	wt.%	11.87	11.98	11.48
Potere calorifico superiore	MJ kg ⁻¹	39.32	38.91	39.40
Potere calorifico inferiore	MJ kg ⁻¹	36.92	36.43	36.80

s.l.r.: sotto al limite di rilevazione; calcolato per differenza.

La composizione della miscela di acidi grassi è stata misurata secondo il metodo descritto nella sezione materiali e metodi "Determinazione della composizione degli acidi grassi mediante tecnica GC-FID", ed espressi come area percentuale. Come riportato nella seguente Tabella 5, l'acido grasso costituente principale è l'acido oleico (numero di lipidi C18:1 cis-9), seguito dall'acido linoleico (C18:2, cis cis-9,12) e dall'acido erucico (C22:1, cis-13). Ne deriva che la miscela di acidi grassi analizzata è ampiamente insatura (> 82%).

Tabella 5: Distribuzione degli acidi grassi con relativa area percentuale.

Acidi grassi	Struttura chimica	UCO wt. %	Pure FA wt. %
-	-	wt. %	wt. %
Laurico	C12:0	0.09	2.83
Mistirico	C14:0	0.40	1.43
Palmitico	C16:0	15.11	4.03
Stearico	C18:0	3.96	1.17
Oleico	C18:1	43.43	61.81
Linoleico	C18:2	33.93	13.47
Linolenico	C18:3	0.34	0.38
Erucico	C22:1	0.00	6.41
Altri	-	2.75	8.47

Analisi di olio di pirolisi da UCO con utilizzo di diversi catalizzatori e WHSV

Gli oli di pirolisi ottenuti da UCO ed i 4 differenti catalizzatori sono stati analizzati e caratterizzati. I risultati sono riportati nella seguente Tabella 6. I test sono stati effettuati a 1.5 kg h⁻¹, 500 ° C, WHSV= 4 h⁻¹, per una durata di 90 min in continuo.

Tabella 6: Caratterizzazione dei campioni di UCO pirolizzato con e senza catalizzatori a WHSV=4 h⁻¹.

Parametro	Unità	No cat.	Carboni attivi	Allumina	H-ZSM-5	Ossido di magnesio
Resa in liquido	wt%	62.7	63.64	54.55	33.7	61.72
C	wt%	76.75	76.10	76.03	77.90	78.17
H	wt%	11.45	11.10	11.65	10.10	11.48
N	wt%	0.02	0.03	0.08	0.07	0.03
O	wt%	11.98	12.77	12.25	11.93	10.33
Contenuto d'acqua	wt%	0.89	0.77	1.18	8.36	1.61
Numero di acidità	mg _{KOH} g ⁻¹	117.73	74.10	61.97	20.45	80.07

Densità	kg dm ⁻³	0.87	0.85	0.85	0.90	0.86
Viscosità cinematica (40°C)	cSt	4.47	2.24	3.36	1.19	5.68
LHV	MJ kg ⁻¹	36.82	37.79	39.57	36.48	37.46
HHV	MJ kg ⁻¹	39.25	40.14	42.02	38.55	39.95

Dalle analisi di questi primi risultati è possibile trarre le seguenti conclusioni:

1. In termini di resa liquida totale, i carboni attivi e l'ossido di magnesio hanno raggiunto prestazioni simili, leggermente superiori al 60% in peso, come per la prova senza catalizzatore. L'allumina ed in particolare l'H-ZSM-5, hanno determinato rendimenti liquidi globali inferiori, rappresentando un risultato coerente con la letteratura per il trattamento termochimico dei lipidi (26). Tuttavia è opportuno sottolineare che la presente indagine non è stata focalizzata sull'obiettivo di massimizzare la resa, e neppure sullo sviluppo tecnologico di questo processo.
2. Il contenuto di C non differisce in modo significativo: il valore più elevato si ha per la prova con ossido di magnesio. Per quanto riguarda il contenuto di H, i risultati sono tra loro comparabili, con il più basso contenuto in H osservato nella prova con l'H-ZSM-5, che corrisponde anche ad un elevato contenuto di acqua.
3. L'ossigeno, calcolato per differenza, è approssimativamente pari al 12% in peso, esclusa la prova con ossido di magnesio, dove l'ossigeno è ridotto al 10.33% in peso.
4. Il potere calorifico inferiore (LHV) di questi oli di pirolisi varia da 36.48 MJ kg⁻¹ (H-ZSM-5) a 39.57 MJ kg⁻¹ (allumina).
5. L'acidità è molto variabile, da 20.45 mg_{KOH} g⁻¹ (H-ZSM-5) a 117.73 mg_{KOH} g⁻¹ (senza catalizzatore). Ciò conferma che il processo termochimico genera acidi dai trigliceridi (117.73 mg_{KOH} g⁻¹), che sono in parte convertiti in idrocarburi nella fase catalitica (nel range 20.45 - 80.07 mg_{KOH} g⁻¹). Alti valori

di acidità sono stati osservati anche da Junming et al. (48) durante la pirolisi catalitica dell'olio di soia con diversi catalizzatori. Generalmente, l'acidità dovrà poi essere ridotta per impedire la corrosione nei sistemi di stoccaggio del combustibile, perdite dovute a deformazioni delle guarnizioni, e alla
5 corrosione dei componenti del motore.

6. La viscosità cinematica dei prodotti è compresa tra 1.19 al 5.68 cSt, circa un ordine di grandezza inferiore alla viscosità della materia prima in ingresso.

Come descritto precedentemente, l'H-ZSM-5 genera una grande quantità di gas incondensabili (osservati visivamente) a causa della elevata selettività delle
10 zeoliti nell'intervallo di idrocarburi a basso peso molecolare (63), ed una maggiore quantità di acqua pirolitica rispetto agli altri catalizzatori. L'allumina ha generato un rendimento in liquido più elevato, coerente con i risultati ottenuti da Boocock et al. (84) che ha studiato la pirolisi di diversi oli vegetali con allumina attivata come catalizzatore a 450 ° C. I risultati con ossido di magnesio hanno
15 mostrato un alto contenuto acido nel bio-olio (sul liquido totale): tuttavia, come riportato nella seguente tabella, il liquido ottenuto con questo catalizzatore contiene la più alta quantità di acidi grassi non convertiti. Pertanto l'ossido di magnesio richiede probabilmente una revisione dei parametri operativi per questo processo, come ad esempio un diverso WHSV o diverse temperature.
20 Confrontando i risultati ottenuti nel presente lavoro su carboni attivi con quelli riportati dal processo Greasoline (50) (che ha utilizzato una conversione catalitica dell'olio fritto con carboni attivi alla stessa temperatura di 500 °C), la resa in liquido era più elevata (63.64% in peso contro il 49% in peso).

Per quanto riguarda il tenore totale di ossigeno di tutta la miscela dei prodotti di
25 pirolisi, non ha variazioni significative rispetto alla materia prima iniziale. Tuttavia, approfondendo attraverso la caratterizzazione dei prodotti di pirolisi con una dettagliata analisi qualitativa/quantitativa GC-MS e GC-FID ha dimostrato che una notevole quantità di questo liquido di pirolisi è stato effettivamente convertito in idrocarburi (Figura 4). Per confermare il ruolo chiave
30 dei catalizzatori, il tenore massimo di acidi grassi non convertiti è stato misurato in prove non catalitiche ($\approx 40\%$ in peso). Mentre la pirolisi di UCO senza catalizzatore ha raggiunto il 13% in peso degli idrocarburi, rilevati con GC, la

pirolisi catalitica con carboni attivi ha dato come risultato il 23% in peso di idrocarburi (simile al processo Greasoline (50)). La frazione di aromatici, misurata mediante tecnica GC, era maggiore nella prova con H-ZSM-5, coerentemente con Maher e Bressler (26). Al contrario, l'allumina ha generato
5 quasi esclusivamente idrocarburi alifatici, che è un risultato in accordo con Boocock et al. (84).

Tuttavia, una grande quantità del prodotto di pirolisi da materie prime lipidiche non è stato riconosciuto tramite GC-MS/FID: questo è coerente con altri studi simili (14,25,50) e richiede ulteriori indagini in futuri lavori di ricerca. Sulla base
10 di questo primo screening, i carboni attivi (AC) sono stati selezionati come catalizzatori per le prossime fasi sperimentali. Sulla base di questa prima serie di risultati, la pirolisi catalitica di UCO è stata esaminata con un valore diverso in WHSV (2.5 h⁻¹ rispetto a 4 h⁻¹, cioè aumentando la massa del catalizzatore), mantenendo 500 °C come temperatura di riferimento sia per il reattore catalitico
15 e di pirolisi termica.

La resa in liquido complessiva non è cambiata significativamente dal caso precedente, essendo il 63.6% in peso per WHSV= 4 h⁻¹ ed il 63% in massa per WHSV= 2.5 h⁻¹. Tuttavia, mentre la condizione con WHSV= 4 h⁻¹ ha determinato una resa in idrocarburi nell'olio di pirolisi del 23% in massa,
20 l'aumento della massa del catalizzatore ha permesso di raggiungere il 35% con un più basso contenuto di acidi grassi (il 7% invece del 13%). Anche gli alcani e gli alcheni sono aumentati, mentre il contenuto degli aromatici è stato ridotto. Quest'ultima configurazione è stata quindi scelta per un successivo ed ultimo test, dove il reattore è stato alimentato con una miscela di acidi grassi alle
25 stesse condizioni operative della prova precedente (500 °C, carboni attivi come catalizzatori a WHSV= 2.5 h⁻¹).

A T= 500 °C e con carboni attivi come catalizzatore, la resa totale di idrocarburi è ulteriormente aumentata (Figura 5): dal 23% (UCO, WHSV= 4 h⁻¹) al 35% (UCO, WHSV= 2,5 h⁻¹), al 40% (FA, WHSV= 2.5 h⁻¹) in massa di bio-olio
30 raccolto. Tuttavia, è stata osservata anche una lieve riduzione della resa liquida complessiva (≈49% in massa, rispetto al valore medio di ≈60%). E' stata effettuata anche l'analisi elementare dei prodotti, i risultati sono riassunti nella

seguinte Tabella 7.

Tabella 7: Caratterizzazione di UCO e FAs pirolizzati (cioè PO, pyrolysis oil) con carboni attivi come catalizzatore a WHSV= 4 and 2.5 h⁻¹ and T=500 °C.

Parametro	Unità	PO UCO	PO UCO	PO FAs
WHSV	h ⁻¹	4	2.5	2.5
Resa in liquido	wt%	63.64	63.4	48.8
C	wt%	76.10	76.30	83.53
H	wt%	11.10	11.50	12.70
N	wt%	0.03	0.04	0.04
O*	wt%	12.77	12.17	3.73
Contenuto di acqua	wt%	0.77	0.54	0.17
Numero di acidità	mg _{KO} H g ⁻¹	74.10	51.45	44.4
Densità	kg dm ⁻³	0.85	0.84	-
Viscosità cinematica (40°C)	cSt	2.24	2.48	1.50
LHV	MJ kg ⁻¹	37.79	38.90	40.1
HHV	MJ kg ⁻¹	40.14	41.34	42.79

*=calcolato per differenza

5

È interessante osservare che mentre l'UCO e gli acidi grassi (FAs) contenevano rispettivamente 11.98% e 11.48% di ossigeno, il contenuto finale nell'olio di pirolisi è stato notevolmente ridotto a 3.73% (FAs) rispetto all'UCO (12.16%) sotto le stesse condizioni di processo e tipologia di catalizzatore. Anche la

10

porzione non rilevata dell'intero liquido di pirolisi si è ridotta dal 64% per UCO

processato a 500 °C con WHSV= 4 h⁻¹ al 58% (frazioni in massa) per la prova con UCO a 500 °C con WHSV = 2.5 h⁻¹, ed infine fino al 44% (FAs, 500 °C, WHSV= 2.5 h⁻¹). Pertanto, l'assenza della frazione di glicerolo (confrontando la molecola di un acido grasso libero con quella di un trigliceride) gioca un ruolo molto importante nella produzione di idrocarburi attraverso la pirolisi catalitica dei lipidi.

È stato anche effettuato un primo test di distillazione sui prodotti di pirolisi catalitica di UCO (Figura 6), selezionando quattro differenti frazioni di ebollizione: <150 °C, 150-200 °C, 200-250 °C e >250 °C (caratterizzato quest'ultimo come residuo di distillazione). Il 48% della frazione in massa dei prodotti distillati (frazione B+C) corrispondono a un composto bio-intermedio che ricade nell'intervallo del cherosene, ovvero circa il 30% della materia prima totale in entrata nel processo. Tale frazione potrebbe essere adottata in successivi processi di upgrading per ottenere combustibili paraffinici per l'aviazione.

L'opportunità offerta dal riciclo di prodotti di scarto come gli oli fritti in carburanti rinnovabili e sostenibili, è ad oggi molto interessante in previsione di uno sviluppo dei programmi di bio-economia circolare. Questo lavoro ha studiato la pirolisi catalitica e non catalitica di oli fritti (UCO) ed acidi grassi (FAs), mirando a sviluppare una validazione sperimentale su scala pilota, focalizzata sulla comprensione del processo e dei catalizzatori adottati. Il lavoro è stato concentrato sulla conversione dei lipidi in idrocarburi, senza affrontare i temi successivi come l'ottimizzazione del processo, la progettazione di un impianto di pirolisi dedicato, l'auto-sostenibilità energetica con prodotti di pirolisi di scarto dal processo, la vita utile dei catalizzatori e l'eventuale contaminazione per prove a lungo termine.

Conclusioni

Lotti rappresentativi di UCO e FAs sono stati acquistati direttamente dal mercato, o prelevati da centri specializzati, e poi caratterizzati. È stata effettuata una ricerca in letteratura su precedenti lavori che riguardo la pirolisi catalitica dei lipidi, dalla quale sono stati selezionati 4 catalizzatori per lo screening sperimentale in un reattore pilota di pirolisi catalitica da 1.5 kg h⁻¹ con il reattore

catalitico impostato a 4 e 2.5 h⁻¹ come valore di WHSV. Sono state condotte delle analisi chimico-fisiche sulla natura del prodotto liquido ottenuto e delle materie prime utilizzate per comprendere il comportamento dei trigliceridi e degli acidi grassi durante il trattamento termochimico. I test più performanti hanno mostrato che alla temperatura di 500 °C con carboni attivi come catalizzatore, la resa totale osservata degli idrocarburi contenuti nel bio-olio è aumentata dal 23% (test con UCO, WHSV= 4 h⁻¹) al 35% (UCO, WHSV= 2,5 h⁻¹) ed infine al 40% (FA, WHSV= 2,5 h⁻¹) in frazioni in massa. Il rendimento complessivo in termini di prodotto liquido raccolto è stato misurato a circa il 63% in frazione in massa per l'UCO e circa il 49% per gli acidi grassi (FAs).

I risultati indicano che, selezionando i parametri più appropriati per il processo e per il catalizzatore, la deossigenazione (decarbossilazione) può essere eseguita tramite il processo pirolisi catalitica senza aggiunta di idrogeno. Produzioni di quantità significative di idrocarburi possono essere raggiunte anche con oli usati e contaminati, così come acidi grassi liberi (UCO e FAs). Il presente lavoro ha analizzato un processo che potrebbe anche essere integrato in impianti di raffineria, in questo caso bioraffinerie come la filiera dell'HVO, nella fase di pretrattamento della materia prima. Esistono ampi margini di ottimizzazione, sia in termini di progettazione dell'impianto di pirolisi (da realizzarsi su misura secondo le caratteristiche chimico-fisiche dei lipidi), che di ottimizzazione energetica ed integrazione in altri processi di conversione. Questi risultati suggeriscono quindi lo sviluppo di un pirolizzatore catalitico progettato "ad hoc" per i lipidi, così come la realizzazione di uno studio parametrico dettagliato sulle condizioni operative del processo. Tale studio porterebbe probabilmente il processo a rese e ad una composizione dei prodotti competitiva con altri processi e tecnologie già affermate per la produzione di idrocarburi dalle stesse materie prime.

Sono state analizzate le rese in liquido e le frazioni di idrocarburi corrispondenti: questi primi risultati ottenuti hanno suggerito di estendere lo studio alla pirolisi catalitica degli acidi grassi puri.

References

1. Chiaramonti D, Prussi M, Buffi M, Tacconi D. Sustainable bio kerosene:

- Process routes and industrial demonstration activities in aviation biofuels. Appl Energy [Internet]. Elsevier Ltd; 2014 Dec [cited 2014 Dec 18];136:767–74. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261914008769>
- 5 2. Boeing, Embraer, Fapesp, Unicamp. Flightpath to aviation BioFuels in Brazil: Action Plan. 2013;54. Available from: <http://www.fapesp.br/publicacoes/flightpath-to-aviation-biofuels-in-brazil-action-plan.pdf>
 - 10 3. De Jong S, Hoefnagels R, Faaij A, Slade R, Mawhood R, Junginger M. The feasibility of short-term production strategies for renewable jet fuels – a comprehensive techno-economic comparison. Biofuels, Bioprod Biorefining. Wiley Online Library; 2015;9(6):778–800.
 - 15 4. ATAG-Air Transport Action Group. Aviation benefits beyond borders [Internet]. 2014. Available from: http://aviationbenefits.org/media/26786/ATAG__AviationBenefits2014_FULL_LowRes.pdf
 5. FuelsEurope. Statistical Report 2015 [Internet]. 2015. Available from: <https://www.fuelseurope.eu/uploads/Modules/Resources/fuelseurope-statistical-report-2015.pdf>
 - 20 6. EU FP7 ITAKA [Internet]. Grant Agreement No. 308807. 2012. Available from: <http://www.itaka-project.eu>
 7. EU FP7 BIOREFLY [Internet]. Grant Agreement No. 612747. 2015. Available from: <http://www.biorefly.eu/>
 8. EU FP7 BFSJ [Internet]. Grant Agreement No. 612763. 2015. Available from: http://cordis.europa.eu/project/rcn/197830_en.html
 - 25 9. Amyris. Total and Amyris Renewable Jet Fuel Ready for Use in Commercial Aviation [Internet]. 2014. Available from: <https://amyris.com/total-and-amyris-renewable-jet-fuel-ready-for-use-in-commercial-aviation/>
 10. Chang CC, Wan SW. China's motor fuels from tung oil. Ind Eng Chem. 1947;39(12):1543–8.
 - 30 11. Teixeira V, Sousa LA. The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals. The Role of Catalysis for the Sustainable

Production of Bio-fuels and Bio-chemicals [Internet]. Elsevier; 2013 [cited 2015 Jan 13]. p. 67–92. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-56330-9.00003-6>

12. Alencar JW, Alves PB, Craveiro a a. Pyrolysis of Tropical Vegetable Oils. J Agric Food Chem. 1983;31(6):1268–70.
13. Schwab a W, Dykstrab GJ, Selkeo E, Sorensonb SC, Prydeo EH. Diesel Fuel from Thermal Decomposition of Soybean Oil. J Am Oil Chem Soc. 1988;65(11):1781–6.
14. Idem RO, Katikaneni SPR, Bakhshi NN. Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals: roles of catalyst acidity, basicity and shape selectivity on product distribution. Fuel Process Technol [Internet]. 1997 Mar;51(1-2):101–25. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382096010855>
15. Zhenyi C, Xing J, Shuyuan L, Li L. Thermodynamics Calculation of the Pyrolysis of Vegetable Oils. Energy Sources. 2004;26(9):849–56.
16. Raseev S. Thermal and catalytic processes in petroleum refining. Focus on Catalysts. Marcel Dekker, Inc.; 2003. 920 p.
17. Zhang Y, Wang X, Li Q, Yang R, Li C. A ReaxFF Molecular Dynamics Study of the Pyrolysis Mechanism of Oleic-type Triglycerides. Energy & Fuels [Internet]. 2015;150729145212006. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.energyfuels.5b00720>
18. Bressler D. High Temperature Pathways To Renewable Fuel and Materials. In: FORGE Hydrocarbon Corp, BCN, editors. Renewable Carbon Sources processing to fuels and chemicals - workshop [Internet]. Brussels; 2015. p. 1–17. Available from: <https://ec.europa.eu/energy/en/events/renewable-carbon-sources-processing-fuels-and-chemicals-workshop>
19. Asomaning J, Mussone P, Bressler DC. Thermal deoxygenation and pyrolysis of oleic acid. J Anal Appl Pyrolysis [Internet]. Elsevier B.V.; 2014;105:1–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2013.09.005>
20. A. Sampath. Chemical characterization of camelina seed oil [Internet]. Graduate School-New Brunswick Rutgers, The State University of New Jersey In; 2009. Available from: <https://rucore.libraries.rutgers.edu/rutgers->

lib/25894/pdf/1/

21. Adebajo AO, Dalai AK, Bakhshi NN. Production of diesel-like fuel and other value-added chemicals from pyrolysis of animal fat. *Energy and Fuels*. 2005;19(4):1735–41.
- 5 22. Wiggers VR, Wisniewski a., Madureira L a S, Barros a. a C, Meier HF. Biofuels from waste fish oil pyrolysis: Continuous production in a pilot plant. *Fuel* [Internet]. Elsevier Ltd; 2009;88(11):2135–41. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.006>
- 10 23. Wiggers VR, Meier HF, Wisniewski a., Chivanga Barros a. a., Wolf Maciel MR. Biofuels from continuous fast pyrolysis of soybean oil: A pilot plant study. *Bioresour Technol* [Internet]. Elsevier Ltd; 2009;100(24):6570–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.07.059>
- 15 24. Biswas S, Sharma DK. Studies on cracking of Jatropha oil. *J Anal Appl Pyrolysis* [Internet]. Elsevier B.V.; 2013;99:122–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.10.013>
25. Kubátová A, Luo Y, Šťábová J, Sadrameli SM, Aulich T, Kozliak E, et al. New path in the thermal cracking of triacylglycerols (canola and soybean oil). *Fuel*. 2011;90(8):2598–608.
- 20 26. Maher KD, Bressler DC. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. *Bioresour Technol* [Internet]. 2007 Sep [cited 2014 Oct 20];98(12):2351–68. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17166713>
- 25 27. Sheldon R, Arends I, Hanefeld U. *Green Chemistry and Catalysis* [Internet]. ... Chemistry and Catalysis. 2007. 1-48 p. Available from: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527611003.ch1/summary>
28. Sotelo-Boyás R, Trejo-Zárraga F, Hernández-Loyo F de J. Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels. *InTech* [Internet]. 2012 [cited 2015 Jan 23]. p. 30. Available from: <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/39732.pdf>
29. Weitkamp J. Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics*. 2000;131:175–88.
- 30 30. Dickerson T, Soria J. Catalytic Fast Pyrolysis: A Review. *Energies* [Internet]. 2013;6(1):514–38. Available from: <http://www.mdpi.com/1996-1073/6/1/514/>
31. Buzetzkí E, Sidorová K, Cvengrošová Z, Kaszonyi A, Cvengroš J. The

- influence of zeolite catalysts on the products of rapeseed oil cracking. *Fuel Process Technol.* 2011;92(8):1623–31.
32. Buzetzi E, Sidorová K, Cvangrošová Z, Cvangroš J. Effects of oil type on products obtained by cracking of oils and fats. *Fuel Process Technol.* 2011;92(10):2041–7.
- 5 33. Sirajudin N, Jusoff K, Yani S, Ifa L, Roesyadi A. Biofuel Production from Catalytic Cracking of Palm Oil. *World Appl Sci J* 26. 2013;26:67–71.
34. Tamunaidu P, Bhatia S. Catalytic cracking of palm oil for the production of biofuels: Optimization studies. *Bioresour Technol.* 2007;98(18):3593–601.
- 10 35. Chew TL, Bhatia S. Effect of catalyst additives on the production of biofuels from palm oil cracking in a transport riser reactor. *Bioresour Technol* [Internet]. Elsevier Ltd; 2009;100(9):2540–5. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2008.12.021>
36. Twaiq FAA, Mohamad AR, Bhatia S. Performance of composite catalysts in palm oil cracking for the production of liquid fuels and chemicals. *Fuel Process Technol.* 2004;85(11):1283–300.
- 15 37. Saxena SK, Viswanadham N. Selective production of green gasoline by catalytic conversion of *Jatropha* oil. *Fuel Process Technol* [Internet]. Elsevier B.V.; 2014;119:158–65. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.11.003>
- 20 38. Van Grieken R, Escola JM, Rodríguez R. Molecular Sieves: From Basic Research to Industrial Applications, Proceedings of the 3rd International Zeolite Symposium (3rd FEZA) [Internet]. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier; 2005 [cited 2015 Oct 27]. 1733-1740 p. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299105805324>
- 25 39. Prado CMR, Antoniosi Filho NR. Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2009;86(2):338–47.
40. Phung TK, Casazza A a., Perego P, Capranica P, Busca G. Catalytic pyrolysis of vegetable oils to biofuels: Catalyst functionalities and the role of ketonization on the oxygenate paths. *Fuel Process Technol* [Internet]. Elsevier B.V.; 2015;140:119–24. Available from:
- 30

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382015301533>

41. Ooi YS, Zakaria R, Mohamed AR, Bhatia S. Hydrothermal stability and catalytic activity of mesoporous aluminum-containing SBA-15. *Catal Commun.* 2004;5(8):441–5.
- 5 42. Twaiq F a., Zabidi N a M, Mohamed AR, Bhatia S. Catalytic conversion of palm oil over mesoporous aluminosilicate MCM-41 for the production of liquid hydrocarbon fuels. *Fuel Process Technol.* 2003;84(1-3):105–20.
43. Yu F, Gao L, Wang W, Zhang G, Ji J. Bio-fuel production from the catalytic pyrolysis of soybean oil over Me-Al-MCM-41 (Me = La, Ni or Fe) mesoporous materials. *J Anal Appl Pyrolysis* [Internet]. Elsevier B.V.; 2013;104:325–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2013.06.017>
- 10 44. Kirszensztejn P, Przekop R, Tolińska A, Maćkowska E. Pyrolytic and catalytic conversion of rape oil into aromatic and aliphatic fractions in a fixed bed reactor on Al₂O₃ and Al₂O₃/B₂O₃ catalysts. *Chem Pap.* 2009;63(2):226–32.
- 15 45. Dandik L, Aksoy HA. Pyrolysis of used sunflower oil in the presence of sodium carbonate by using fractionating pyrolysis reactor. *Fuel Process Technol.* 1998;57(2):81–92.
46. Dandik L, Aksoy HA. Effect of catalyst on the pyrolysis of used oil carried out in a fractionating pyrolysis reactor. *Renew Energy* [Internet]. 1999 Jan [cited 2015 Jun 17];16(1-4):1007–10. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148198003553>
- 20 47. Romero MJ a., Pizzi A., Toscano G, Busca G, Bosio B, Arato E. Deoxygenation of waste cooking oil and non-edible oil for the production of liquid hydrocarbon biofuels. *Waste Manag* [Internet]. Elsevier Ltd; 2015; Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X15002275>
- 25 48. Junming X, Jianchun J, Yanju L, Jie C. Liquid hydrocarbon fuels obtained by the pyrolysis of soybean oils. *Bioresour Technol* [Internet]. Elsevier Ltd; 2009;100(20):4867–70. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.04.055>
- 30 49. Tani H, Hasegawa T, Shimouchi M, Asami K, Fujimoto K. Selective catalytic

- decarboxy-cracking of triglyceride to middle-distillate hydrocarbon. *Catal Today* [Internet]. Elsevier B.V.; 2011;164(1):410–4. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586110006942>\nISI:000289716300073
- 5 50. Heil V, Fraunhofer Institute for Environmental S and ETU. GREASOLINE - New technology for the conversion of waste fats to high quality fuels [Internet]. Publishable Final Activity Report EU FP6 No. 018109. 2008. Available from: <http://www.greasoline.com/news-downloads/downloads/>
- 10 51. Heil V, Kraft A, Menne A, Unger CA. Catalytic cracking of fatty oils and fatty acids – a novel route towards bio-jet fuel. *Conventional and future energy for automobiles*. 2013. p. 4.
52. Yigezu ZD, Muthukumar K. Catalytic cracking of vegetable oil with metal oxides for biofuel production. *Energy Convers Manag* [Internet]. Elsevier Ltd; 2014;84:326–33. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890414002957>
- 15 53. Siregar TB, Amin NAS. Catalytic Cracking Of Palm Oil To Gasoline Over Pretreated Cu–ZSM–5. *J Teknol*. 2006;4:69–82.
54. Li H, Yu P, Shen B. Biofuel potential production from cottonseed oil: A comparison of non-catalytic and catalytic pyrolysis on fixed-fluidized bed reactor. *Fuel Process Technol* [Internet]. Elsevier B.V.; 2009;90(9):1087–92. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.04.016>
- 20 55. Bielansky P, Weinert A, Schönberger C, Reichhold A. Catalytic conversion of vegetable oils in a continuous FCC pilot plant. *Fuel Process Technol* [Internet]. Elsevier B.V.; 2011;92(12):2305–11. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.07.021>
- 25 56. Ben Hassen-Trabelsi A, Kraiem T, Naoui S, Belayouni H. Pyrolysis of waste animal fats in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char. *Waste Manag* [Internet]. Elsevier Ltd; 2014;34(1):210–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2013.09.019>
- 30 57. Lima DG, Soares VCD, Ribeiro EB, Carvalho D a., Cardoso EC V, Rassi FC, et al. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2004;71(2):987–96.

58. Ooi YS, Zakaria R, Mohamed AR, Bhatia S. Catalytic conversion of palm oil-based fatty acid mixture to liquid fuel. *Biomass and Bioenergy*. 2004;27(5):477–84.
59. Botas J a., Serrano DP, García a., De Vicente J, Ramos R. Catalytic conversion of rapeseed oil into raw chemicals and fuels over Ni- and Mo-modified nanocrystalline ZSM-5 zeolite. *Catal Today*. 2012;195(1):59–70.
60. Botas J a., Serrano DP, García a., Ramos R. Catalytic conversion of rapeseed oil for the production of raw chemicals, fuels and carbon nanotubes over Ni-modified nanocrystalline and hierarchical ZSM-5. *Appl Catal B Environ* [Internet]. Elsevier B.V.; 2014;145:205–15. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.12.023>
61. Zhao X, Wei L, Julson J, Qiao Q, Dubey A, Anderson G. Catalytic cracking of non-edible sunflower oil over ZSM-5 for hydrocarbon bio-jet fuel. *N Biotechnol* [Internet]. Elsevier B.V.; 2015;32(2):300–12. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1871678415000084>
62. Hilten R, Speir R, Kastner J, Das KC. Production of aromatic green gasoline additives via catalytic pyrolysis of acidulated peanut oil soap stock. *Bioresour Technol* [Internet]. Elsevier Ltd; 2011;102(17):8288–94. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.049>
63. Ramya G, Sudhakar R, Joice JAI, Ramakrishnan R, Sivakumar T. Liquid hydrocarbon fuels from jatropha oil through catalytic cracking technology using AIMCM-41 / ZSM-5 composite catalysts. *Applied Catal A, Gen* [Internet]. Elsevier B.V.; 2012;433-434:170–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.05.011>
64. Nam LTH, Vinh TQ, Loan NTT, Tho VDS, Yang XY, Su BL. Preparation of bio-fuels by catalytic cracking reaction of vegetable oil sludge. *Fuel* [Internet]. Elsevier Ltd; 2011;90(3):1069–75. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2010.10.060>
65. da Mota S a. P, Mancio a. a., Lhamas DEL, de Abreu DH, da Silva MS, dos Santos WG, et al. Production of Green Diesel by Thermal Catalytic Cracking of Crude Palm Oil (*Elaeis guineensis* Jacq) in a Pilot Plant. *J Anal Appl Pyrolysis* [Internet]. Elsevier B.V.; 2014;110:1–11. Available from:

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237014001521>

66. ASTM. Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants D5291 – 10. ASTM. West Conshohocken, PA (USA): American Society for Testing and Materials; 2011.
67. ASTM. Standard Test Method for Trace Nitrogen in Liquid Petroleum Hydrocarbons by Syringe/Inlet Oxidative Combustion and Chemiluminescence Detection ASTM D4629. ASTM, West Conshohocken, PA (USA): American Society for Testing and Materials; 2011.
68. DIN. Determining the gross calorific value of solid and liquid fuels using the isoperibol or static-jacket calorimeter, and calculation of net calorific value. DIN 51900-2. DIN. Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin, Germany, Deutsches Institut für Normung e.V.; 2003.
69. CEN. Determining the gross calorific value of solid and liquid fuels using the bomb calorimeter, and calculation of net calorific value. DIN 51900-1. DIN. Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin, Germany, Deutsches Institut für Normung e.V.; 2000.
70. CEN. Determining Animal and vegetable fats and oils. Determination of acid value and acidity. EN ISO 660. Brussels, Belgium: European Committee for Standardization; 2009.
71. CEN. Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of acid value EN 14104. Brussels, Belgium: European Committee for Standardization; 2003.
72. CEN. Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity of transparent and opaque liquids DIN EN ISO 3104. Brussels, Belgium: European Committee for Standardization; 1996.
73. CEN. Animal and vegetable fats and oils. Determination of water content Karl Fischer method (pyridine free) EN ISO 8534. Brussels, Belgium: European Committee for Standardization; 2008.
74. Oasmaa A, Peacocke C. Properties and fuel use of biomass-derived fast pyrolysis liquids. A guide. VTT Publ. 2010;731:79 p. + app. 46 p.
75. CEN. Animal Fat and oil derivatives Fatty acid methyl ester (FAME)

Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP OES) EN 14538. Brussels, Belgium: European Committee for Standardization; 2006.

5 76. CEN. Solid biofuels. Determination of major elements Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na and Ti EN 15290. Brussels, Belgium: European Committee for Standardization; 2011.

77. CEN. Liquid petroleum products –Determination of contamination in middle distillates DIN EN 12662. Brussels, Belgium: European Committee for Standardization; 2008.

10 78. CEN. Crude petroleum and liquid petroleum products. Laboratory determination of density. Hydrometer method EN ISO 3675. . Brussels, Belgium: European Committee for Standardization; 2008.

79. CEN. Petroleum products - Determination of ash. EN ISO 6245. Brussels, Belgium: European Committee for Standardization; 2002.

15 80. CEN Animal and vegetable fats and oils - Determination of insoluble impurities content. EN ISO 663. Brussels, Belgium: European Committee for Standardization; 2008.

20 81. CEN. Animal Fat and oil derivatives Fatty Acid Methyl Esters (FAME) Determination of iodine value. EN 14111. Brussels, Belgium: European Committee for Standardization; 2003.

82. CEN. Animal and vegetable fats and oils.Preparation of methyl esters of fatty acids EN ISO 5509. ISO. CaBrussels, Belgium: European Committee for Standardization; 2000.

25 83. Vonghia E, Boocock DGB, Konar SK, Leung A. Pathways for the Deoxygenation of Triglycerides to Aliphatic Hydrocarbons over Activated Alumina. Energy & Fuels [Internet]. 1995 Nov;9(6):1090–6. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef00054a024>

84. Rolls-Royce plc (United Kingdom). The jet engine. 1996. 292 p.

RIVENDICAZIONI

1. Metodo per la produzione di bio-idrocarburi attraverso la pirolisi catalitica di lipidi comprendente le fasi seguenti:

5 lo stoccaggio in serbatoio (1) di un fluido da convertire (lipidi), mantenuto al di sopra di una temperatura adatta a mantenere il fluido in forma liquida, per poi essere pompato, assicurando un flusso regolare, ad una successiva pompa (2);

10 il pompaggio avviene ad una pressione fino a 15 bar, e successivamente il fluido attraversa un preriscaldatore (3) per portarlo ad una temperatura adatta a ridurre la viscosità senza alterarne la composizione (preferibilmente tra gli 80 °C ed i 120 °C);

15 il fluido riscaldato arriva ad un ugello (4), posto in un reattore termico (5) mantenuto in atmosfera inerte ad una temperatura di 400-600 °C, generando uno spray finemente disperso in piccole gocce del liquido immesso. Il fluido, impattando ad alta velocità la parete del reattore termico, viene convertito in vapori di pirolisi;

20 i vapori caldi di pirolisi attraversano in seguito un reattore catalitico riscaldato (6), dove una predeterminata quantità di catalizzatori (non limitandosi ai soli carboni attivi, ma anche altri materiali con elevata superficie attiva, quali zeoliti, ossidi metallici) è mantenuta ad una temperatura compresa tra 400-600 °C per promuovere la conversione nei prodotti di pirolisi desiderati (prodotti condensabili) ed una miscela di gas permanenti (ad esempio CO₂, CO, H₂);

25 l'estrazione dei vapori di pirolisi è favorita mediante l'utilizzo di un ventilatore (7);

la separazione tra i gas permanenti non condensabili ed i prodotti condensabili desiderati avviene mediante un sistema di condensazione (8).

30 2. Un metodo secondo la rivendicazione 1, in cui i citati prodotti condensabili vengono poi raccolti e conservati, mentre i prodotti incondensabili vengono convogliati all'esterno.

3. Un metodo secondo la rivendicazione 1, in cui i citati prodotti non condensabili sono riciccolati verso il reattore termico (5).

4. Un metodo secondo la rivendicazione 1, in cui i suddetti prodotti incondensabili vengono inviati ad un bruciatore (9): i gas combusti prodotti saranno utilizzati per fornire il calore richiesto dal processo.
5. Un metodo secondo la rivendicazione 1, nel quale a seconda della temperatura di processo e del tipo di materia prima utilizzata, almeno una parte del liquido non convertito dal reattore termico viene separato dal flusso dei vapori caldi prodotti, per essere nuovamente processato tramite la reiniezione nel processo di conversione.
6. Un metodo secondo la rivendicazione 1, nel quale il carico dei contaminanti (ad esempio metalli pesanti), presenti nella materia prima da processare, vengono concentrati nel flusso non convertito che ha avuto origine nel reattore termico, riducendo così il volume del materiale da smaltire e allo stesso tempo generando un prodotto liquido migliore e più pulito.
7. Un metodo secondo la rivendicazione 1, in cui il liquido prodotto, ricco in idrocarburi e contenente una quantità variabile di acidi grassi, viene in seguito processato in un impianto di esterificazione, e quindi transesterificato per generare un biodiesel avanzato. Tale composto è principalmente ricco in idrocarburi e in misura minore di metil-esteri di acidi grassi (FAME).
8. Un metodo secondo la rivendicazione 1, in cui il prodotto liquido originato dal processo termo-catalitico viene alimentato in un impianto esistente per la produzione di metil-esteri di acidi grassi direttamente da acidi grassi, anziché da trigliceridi.
9. Apparato per la produzione di bio-idrocarburi attraverso pirolisi catalitica di lipidi, comprendente:
 - un serbatoio di stoccaggio (1) mantenuto al di sopra di una temperatura adatta ad assicurare un flusso regolare del fluido ad una pompa successiva;
 - una pompa (2), collegata al serbatoio di stoccaggio, che pompa il liquido attraverso un preriscaldatore (3) fino ad un ugello (4), preferibilmente ad una pressione fino a 15 bar, mantenendo il preriscaldatore ad una temperatura tale da ridurre la viscosità del fluido pompato senza alterarne la

composizione, preferibilmente tra 80 °C e 120 °C;

in cui l'ugello è posto all'interno di un reattore termico (5) che viene mantenuto a circa 400-600 °C, preferibilmente in atmosfera inerte, in cui lo spray del fluido, in goccioline finemente disperse, generato dall'ugello, impatta ad alta velocità la parete del reattore termico e viene convertito in vapori di pirolisi;

un reattore catalitico riscaldato (6) dove una predeterminata quantità di catalizzatori (non limitandosi ai soli carboni attivi, materiali con elevata superficie attiva, zeoliti, ossidi metallici), mantenuti ad una temperatura specifica di circa 400-600 °C, promuove la conversione dei vapori di pirolisi (generati dal reattore termico) nei prodotti desiderati (prodotti condensabili) ed in una miscela di gas permanenti (ad esempio CO₂, CO, H₂);

un fan (7) per l'estrazione dei prodotti della conversione termochimica e catalitica;

un sistema di condensazione (8) per la separazione dei gas permanenti non condensabili dai prodotti condensabili desiderati.

10. Un apparato secondo la rivendicazione 9, comprendente dei mezzi per l'estrazione di una quantità di liquido non convertito dal reattore termico separato dal flusso vapori caldi prodotti; al fine di processare questa quantità estratta reinserendola nel processo di conversione.

11. Un apparato secondo la rivendicazione 9, che comprende degli strumenti atti all'estrazione di una quantità dei suddetti prodotti incondensabili al fine di ricicolarli nel reattore termico (5).

12. Un apparato secondo la rivendicazione 9, che comprende degli strumenti per estrarre una determinata quantità dei suddetti prodotti incondensabili ad un bruciatore (9) per fornire calore al processo.

13. L'utilizzo come combustibile per trasporti o aviazione ottenuto mediante un procedimento basato su una qualsiasi delle rivendicazioni 1-8.

30

RIASSUNTO

Procedimento per la produzione di bio-idrocarburi attraverso pirolisi catalitica di lipidi comprende le seguenti fasi:

- 5 lo stoccaggio in serbatoio (1) di un fluido da convertire (lipidi), mantenuto al di sopra di una temperatura adatta a mantenere il fluido in forma liquida, per poi essere pompato, assicurando un flusso regolare, ad una successiva pompa (2);
- 10 il pompaggio avviene ad una pressione fino a 15 bar, e successivamente il fluido attraversa un preriscaldatore (3) per portarlo ad una temperatura adatta a ridurre la viscosità senza alterarne la composizione (preferibilmente tra gli 80 °C ed i 120 °C);
- 15 il fluido riscaldato arriva ad un ugello (4), posto in un reattore termico (5) mantenuto in atmosfera inerte ad una temperatura di 400-600 °C, generando uno spray finemente disperso in piccole gocce del liquido immesso. Il fluido, impattando ad alta velocità la parete del reattore termico, viene convertito in vapori di pirolisi;
- 20 i vapori caldi di pirolisi attraversano in seguito un reattore catalitico riscaldato (6), dove una predeterminata quantità di catalizzatori (non limitandosi ai soli carboni attivi, ma anche altri materiali con elevata superficie attiva, quali zeoliti, ossidi metallici) è mantenuta ad una temperatura compresa tra 400-600 °C per promuovere la conversione nei prodotti di pirolisi desiderati (prodotti condensabili) ed una miscela di gas permanenti (ad esempio CO₂, CO, H₂);
- 25 l'estrazione dei vapori di pirolisi è favorita mediante l'utilizzo di un ventilatore (7);
- la separazione tra i gas permanenti non condensabili ed i prodotti condensabili desiderati avviene mediante un sistema di condensazione (8).

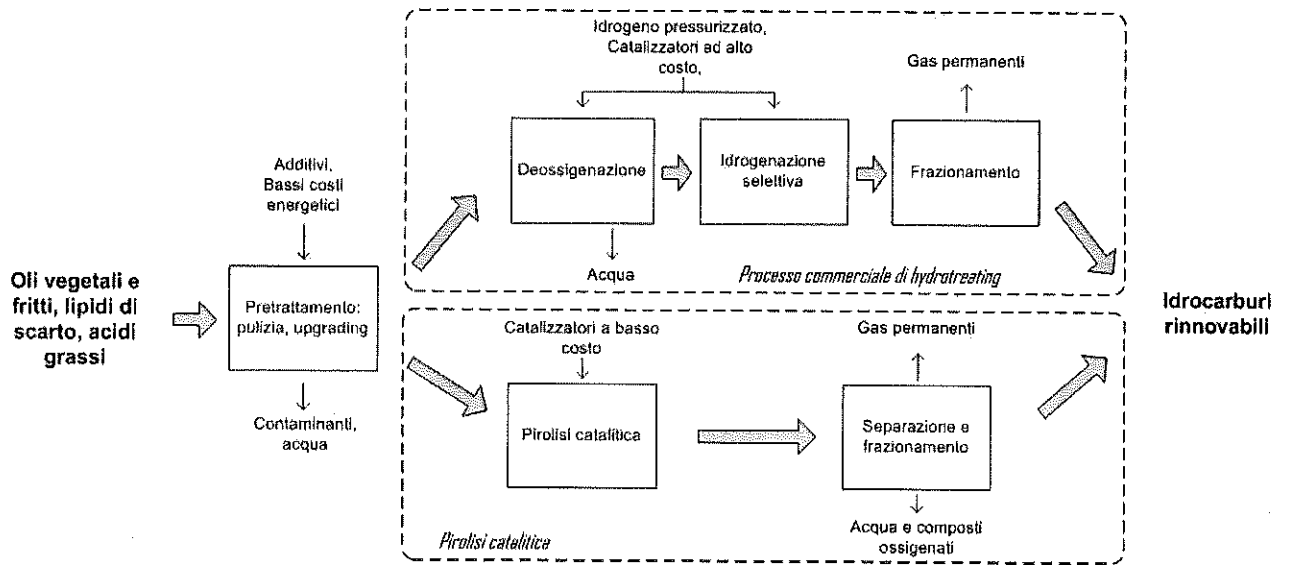


FIG.1

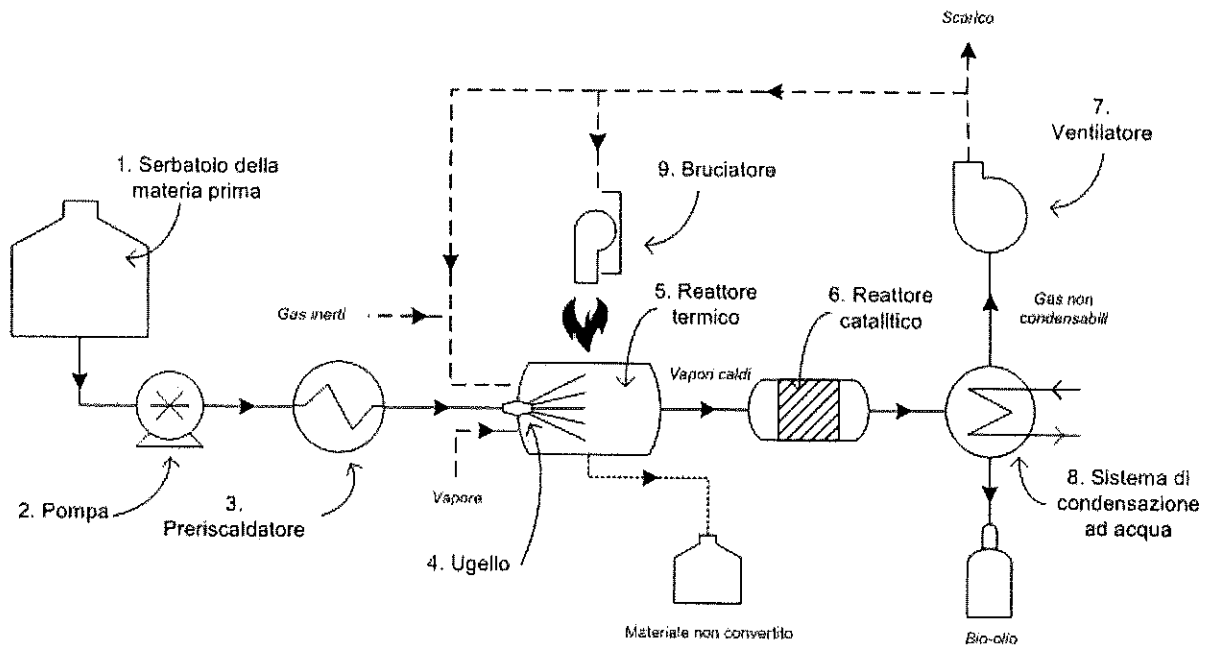


FIG.2

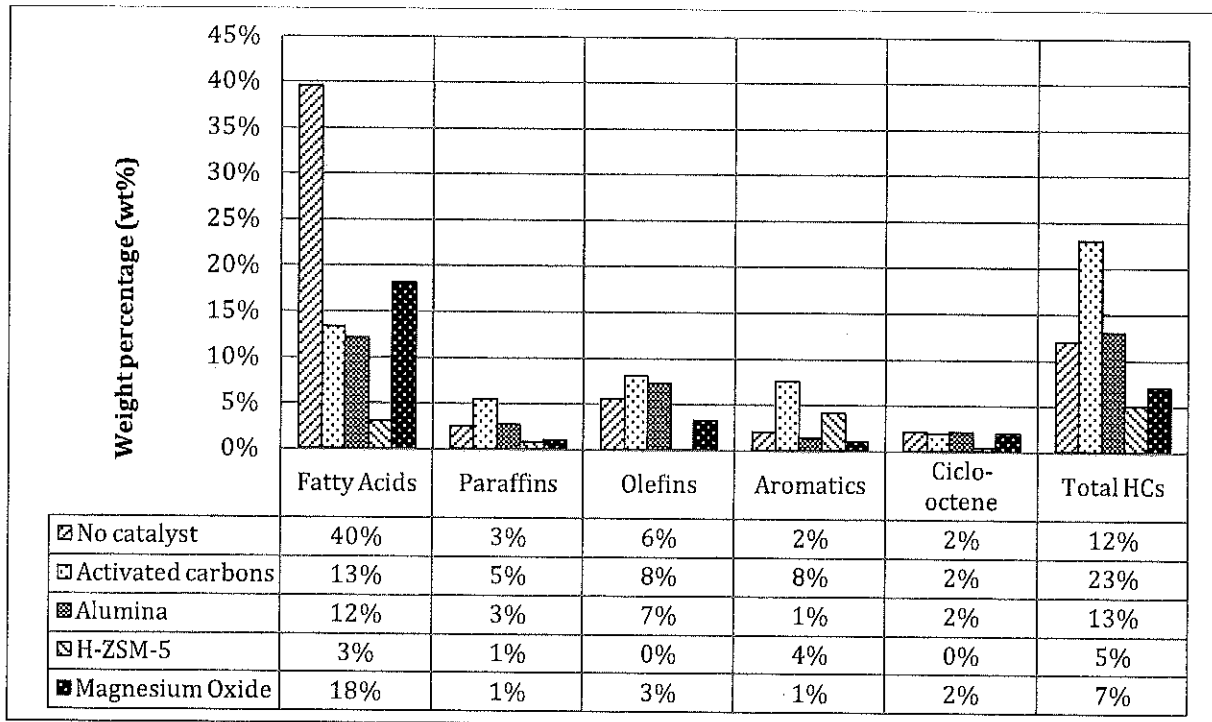


FIG. 4

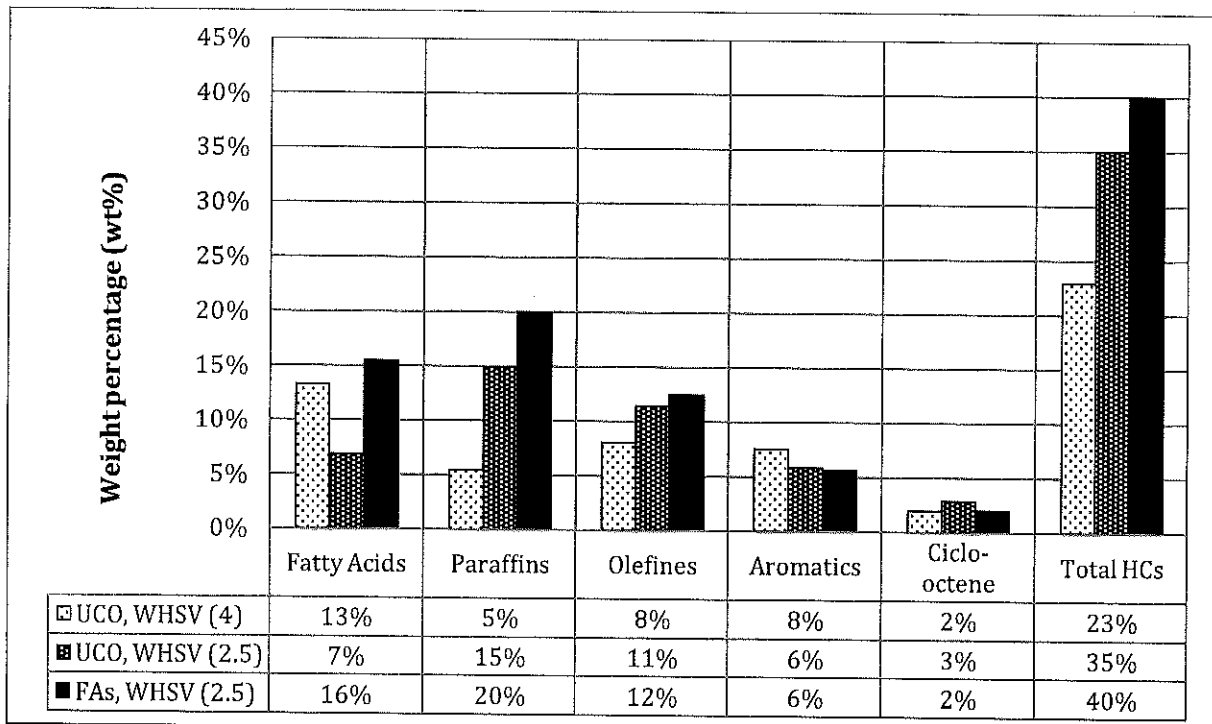


FIG. 5

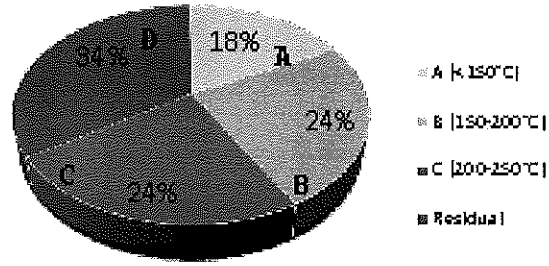


FIG.6