

A.I.D.I.C. – Associazione Italiana di Ingegneria Chimica

**Gruppo di lavoro “Tecnologie Ambientali Sostenibili”
Presidente del Gruppo di Lavoro Ing. Carlo G. Lombardi**

OLI ESAUSTI DI FRITTURA: UNA RISORSA INASPETTATA

Relatore: Ing. Paolo Conte

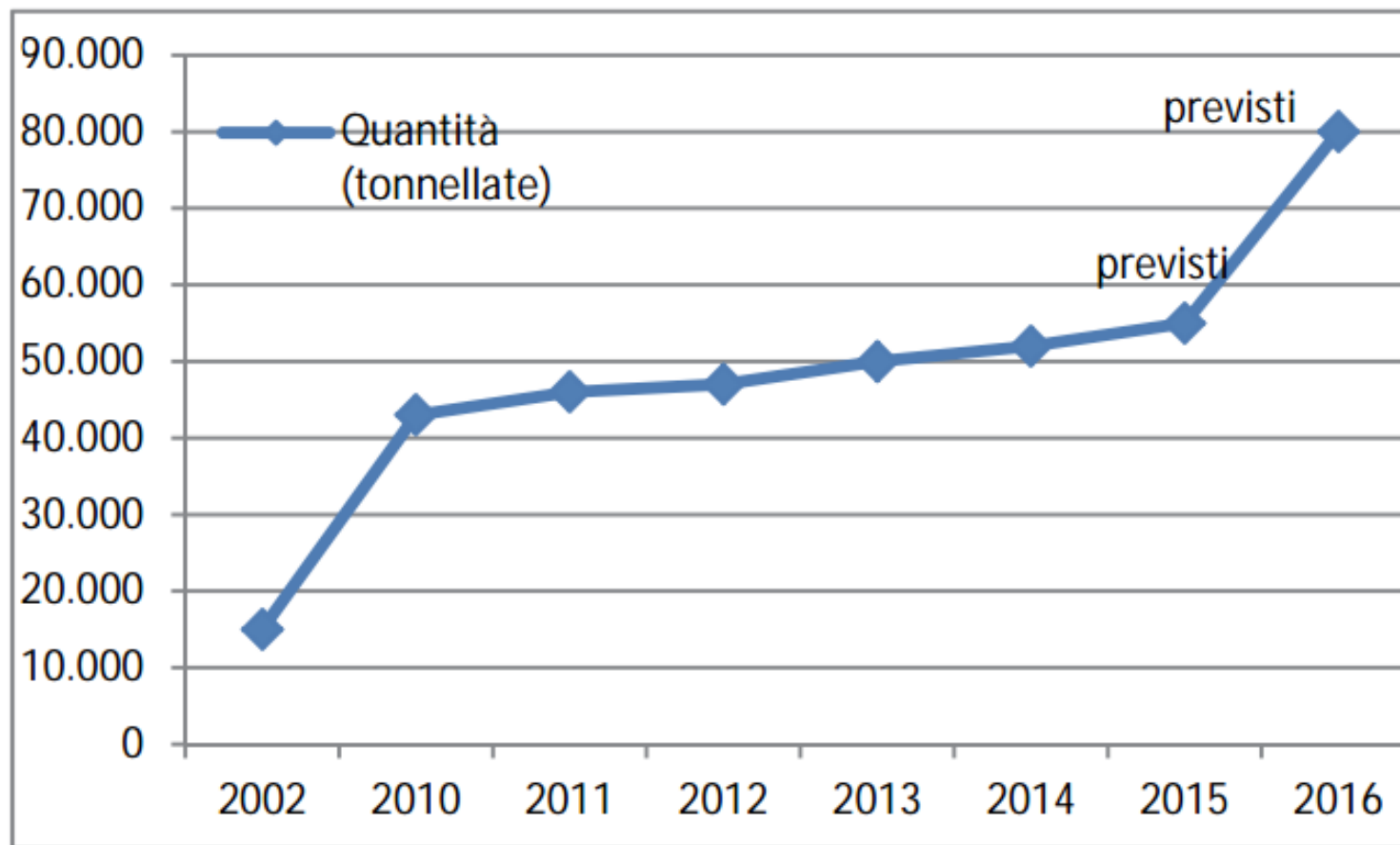
**Facoltà di Ingegneria di Roma – “La Sapienza”
22 Aprile 2016**

OLI DI FRITTURA ESAUSTI

- ✓ **In Italia si consumano circa 1.4 milioni di t/a di oli alimentari, equivalenti a circa 25 kg/anno pro-capite (circa la metà olio di oliva) di cui circa il 20% (280,000 t/a) diventa esausto.**
- ✓ Gli oli esausti provengono dalla ristorazione (60,000 t/a), dall'uso domestico (160,000 t/a), dall'industria alimentare (60,000 t/a).
- ✓ **Negli ultimi 5 anni sono state raccolte mediamente 45,000 t/a, con un forte recente incremento, nel 2016 si prevede di arrivare a 80,000 t/a.**
- ✓ Le utenze domestiche non sono monitorate e non rientrano in queste statistiche. La raccolta stenta a decollare, coinvolge infatti 8,000 comuni e 22 milioni di famiglie. Sono in corso alcuni esperimenti di raccolta porta a porta.
- ✓ In Europa la quantità annua di olio di frittura esausto prodotto si stima pari a 4 milioni di t/a, di cui 1.1 milioni di t/a convertito in Biodiesel. Una piccola parte viene importata.



OLIO DI FRITTURA RICICLATO



DANNI CAUSATI DALL'IMPROPRIO SMALTIMENTO DEGLI OLI DI FRITTURA

- ✓ **L'olio di frittura è ritenuto uno degli inquinanti più pericolosi e la pessima abitudine di disfarsene gettandolo nello scarico del lavello o nel bidone della spazzatura comporta gravi conseguenze.**
- ✓ **L'olio non è biodegradabile. Quando raggiunge un lago o il mare forma un sottilissimo film (3-5 micron) che impedisce lo scambio d'ossigeno con l'atmosfera e ostacola la penetrazione in profondità dei raggi solari. Un litro di olio crea un film fino a 500 m² di estensione! Può inoltre aggregarsi, degradarsi e formare peci che precipitano depositandosi sui fondali.**
- ✓ **Nel terreno forma un film sottile intorno alle particelle di terra ostacolando il processo di ossigenazione e di assunzione delle sostanze nutritive da parte delle piante.**

DANNI CAUSATI DALL'IMPROPRIO SMALTIMENTO DEGLI OLI DI FRITTURA

- ✓ Se raggiunge le falde rende non potabile l'acqua, un litro di olio inquina fino ad un milione di litri di acqua potabile.
- ✓ Crea ostruzioni nelle reti fognarie.
- ✓ Sovraccarica le sezioni di de-oleazione dei depuratori con il rischio di alterarne il corretto funzionamento o persino di danneggiarli, comunque aggravandone i costi di investimento e di esercizio.
- ✓ Si stima che in Italia i danni causati dallo sversamento nell'ambiente tocchino la cifra annua di 16 MEuro (senza considerare i danni indiretti).

SINTESI DELLA NORMATIVA EUROPEA ED ITALIANA

- 1975 Tentativo da parte della UE di disciplinare l'eliminazione ed il riutilizzo degli oli esausti.
- 1982 Istituzione in Italia del Consorzio Obbligatorio degli Oli Usati (limitato agli oli lubrificanti).
- 1995 D.L.95 modalità di raccolta e smaltimento degli oli vegetali esausti.
- 1997 D.L.22 "Decreto Ronchi" (abrogato) obbligo della raccolta e riciclaggio (direttamente o per il tramite del CONOE).
- 2001 **Inizio dell'attività del CONOE.**
- 2002 Regolamento Europeo che vieta l'utilizzo degli oli esausti nella alimentazione animale.
- 2006 D.L.152 divieto di abbandonare e depositare in modo incontrollato i rifiuti. Definizione degli oli vegetali esausti come rifiuti non pericolosi.
- 2008 Direttiva europea che classifica gli oli vegetali esausti come rifiuti non pericolosi e ne stabilisce le regole di smaltimento.
- 2009 **Direttiva Europea sulle fonti rinnovabili, entro il 2020 i biocarburanti devono raggiungere il 10% minimo.**
- 2011 Regolamento UE autorizza produzione Biodiesel da oli e grassi animali o vegetali che sono venuti a contatto con proteine.

IL C.O.N.O.E.

- ✓ Il CONOE – Consorzio obbligatorio nazionale di raccolta e smaltimento oli e grassi vegetali ed animali esausti è stato istituito nel 2001. Circa 12,000 aziende partecipano direttamente od indirettamente al Consorzio quali associazioni di raccoglitori, di rigeneratori, di produttori (Confcommercio, Confartigianato, Coldiretti, Federalberghi, ecc.).
- ✓ Il CONOE non dispone del contributo obbligatorio di riciclaggio, ma si è sviluppato grazie ai contributi volontari delle imprese di raccolta e rigenerazione.
- ✓ Se la totalità delle 280,000 t/a di olio esausto prodotto in Italia venisse recuperato integralmente genererebbe un valore stimato superiore a 100 MEuro.

RICICLO DEGLI OLI VEGETALI ESAUSTI

- ✓ I soggetti commerciali ed industriali che utilizzano olio sono obbligati a smaltirlo rivolgendosi a ditte specializzate. Nel settore ristorazione vige l'obbligo della raccolta entro speciali fusti di plastica. Gli utenti domestici consegnano l'olio usato presso le isole ecologiche.
- ✓ Le aziende aderenti al CONOE raccolgono i fusti da ristoranti, friggitorie, mense, isole ecologiche e lo conferiscono alle aziende di recupero autorizzate che lo processano per gli usi consentiti.
- ✓ I produttori di Biodiesel che utilizzano l'olio di frittura come materia prima sono autorizzati come recuperatori.

- ✓ **Gli oli esausti devono essere pretrattati dalle ditte che si occupano della raccolta.**
- ✓ **Riscaldamento e sedimentazione (separazione acqua ed impurità solide)**
- ✓ **Filtrazione impurità in sospensione**
- ✓ **Centrifugazione (nei casi nei quali si richiede una presenza molto ridotta di impurità)**
- ✓ **Il CONOE stabilisce alcune caratteristiche minime dell'olio pretrattato:**
 - **Acidità: 5% max.**
 - **MIU (umidità, insaponificabili ed insolubili): 3% max.**
 - **Assenza di corpi estranei**

ALTRI USI DEGLI OLI VEGETALI ESAUSTI

I prodotti che si possono ottenere dagli oli vegetali esausti, oltre al Biodiesel ed alla glicerina, sono:

- ✓ **Lubrificanti e grassi industriali per diverse applicazioni**
- ✓ **Distaccanti**
- ✓ **Recupero energetico diretto**

IL BIODIESEL

- ✓ **Sostenibilità: compromesso fra salvaguardia ambiente, crescita economica, equità sociale.**
- ✓ **Biodiesel da oli di frittura esausti: greenest Biofuel!!**
- ✓ Il Biodiesel è un combustibile di origine rinnovabile (oli vegetali, grassi animali), biodegradabile e atossico, con parametri chimico-fisici del tutto simili al gasolio.
- ✓ L'utilizzo di sostanze normalmente destinate all'alimentazione (oli vegetali) per produrre Biodiesel ha suscitato critiche.
- ✓ L'utilizzo di sostanze classificate come rifiuti (oli di frittura esausti, grassi animali di scarto, ecc.) ha permesso di superare completamente queste critiche.
- ✓ Vengono costruiti motori in grado di utilizzare direttamente olio vegetale come combustibile (generazione EE, motori navali, ecc.).

VANTAGGI DEL BIODIESEL

Il Biodiesel presenta dei significativi vantaggi rispetto al gasolio:

- ✓ **il suo utilizzo non obbliga a modifiche dei motori**
- ✓ **maggiore biodegradabilità 98% in 28 gg (contro il 40%)**
- ✓ **elevato contenuto di ossigeno (più del 10% del gasolio) che garantisce una ottima combustione**
- ✓ **emissioni di particolato ridotte del 50%**
- ✓ **minore contenuto di carbonio e di composti aromatici**
- ✓ **assenza di zolfo, benzene ed aromatici**
- ✓ **riduzione delle emissioni di CO₂ (fino all'80% in caso di utilizzo di olio di frittura)**
- ✓ **punto di infiammabilità più alto e quindi maggiore sicurezza nel trasporto e nello stoccaggio**
- ✓ **rende disponibile 2.5 unità di energia per ciascuna unità di energia dispersa**

SVANTAGGI DEL BIODIESEL

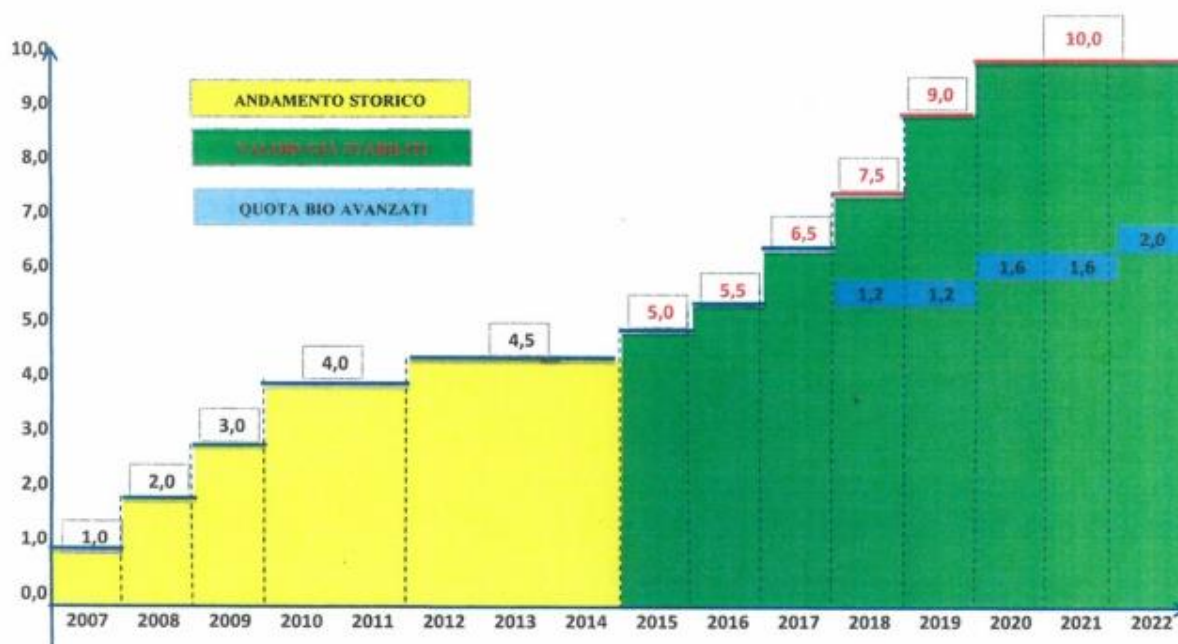
Per contro esistono alcuni limitati svantaggi:

- ✓ minore potere calorifico (37.5 MJ/kg contro 42.8 MJ/kg del gasolio) e quindi consumo specifico leggermente maggiore (maggiore presenza di ossigeno)
- ✓ **numero di cetano più basso**
- ✓ viscosità leggermente superiore
- ✓ modesto aumento degli ossidi di azoto negli scarichi

UTILIZZO DEL BIODIESEL

- ✓ **Sotto il profilo tecnico il Biodiesel può essere utilizzato puro o miscelato con gasolio in qualunque percentuale.**
- ✓ Il grado del suo utilizzo è regolato dagli Stati sulla base di considerazioni di natura fiscale e di protezione dell'ambiente.
- ✓ Nel gasolio per usi termici viene miscelato in percentuali dal 20% al 100%.
- ✓ Nel gasolio per autotrazione viene miscelato in percentuali fino al 10% (ma apportando modeste modifiche ai motori, si può utilizzare puro).

ITALIA: ANDAMENTO STORICO DELLE PERCENTUALI DI BIODIESEL ADDIZIONATO



UTILIZZO DEL BIODIESEL

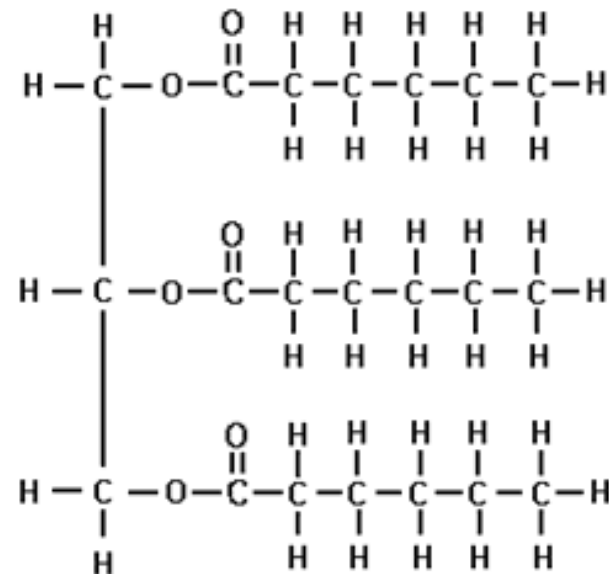
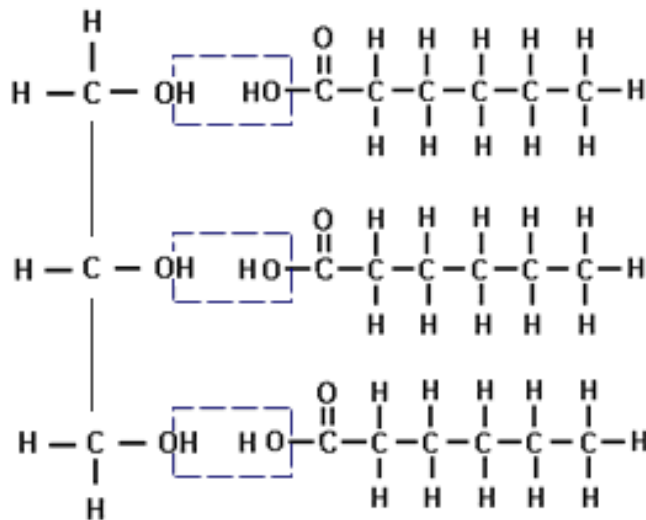
- ✓ **La capacità produttiva totale di Biodiesel in Italia è pari a 3 milioni di tonnellate per anno. La quantità effettivamente prodotta è inferiore.**
- ✓ **18 impianti in Italia sono autorizzati alla produzione di Biodiesel, ma solo 5 sono attualmente in funzione.**
- ✓ **Il consumo di gasolio per autotrazione in Italia era pari a 22 milioni di tonnellate per anno, il consumo totale (incluso impieghi agricoli, navali, riscaldamento) era pari a 26 milioni di tonnellate (negli ultimi anni si è registrato un calo del consumo).**
- ✓ **La capacità produttiva totale di Biodiesel in Europa supera 20 milioni di tonnellate per anno.**
- ✓ **L'Italia è il terzo produttore europeo di Biodiesel dopo Germania e Francia.**

PRODUZIONE DEL BIODIESEL

- ✓ Biodiesel e oli vegetali derivano dalle stesse biomasse.
- ✓ Il Biodiesel si ottiene dagli oli vegetali grazie ad un processo di transesterificazione con metanolo in presenza di un opportuno catalizzatore.
- ✓ Nel caso di oli di frittura esausti che presentano alta acidità un pretrattamento di esterificazione si rende necessario.

TRIGLICERIDI - ESTERIFICAZIONE

- ✓ I trigliceridi sono tri-esteri di acidi carbossilici superiori (acidi grassi) con il glicerolo (alcool organico).

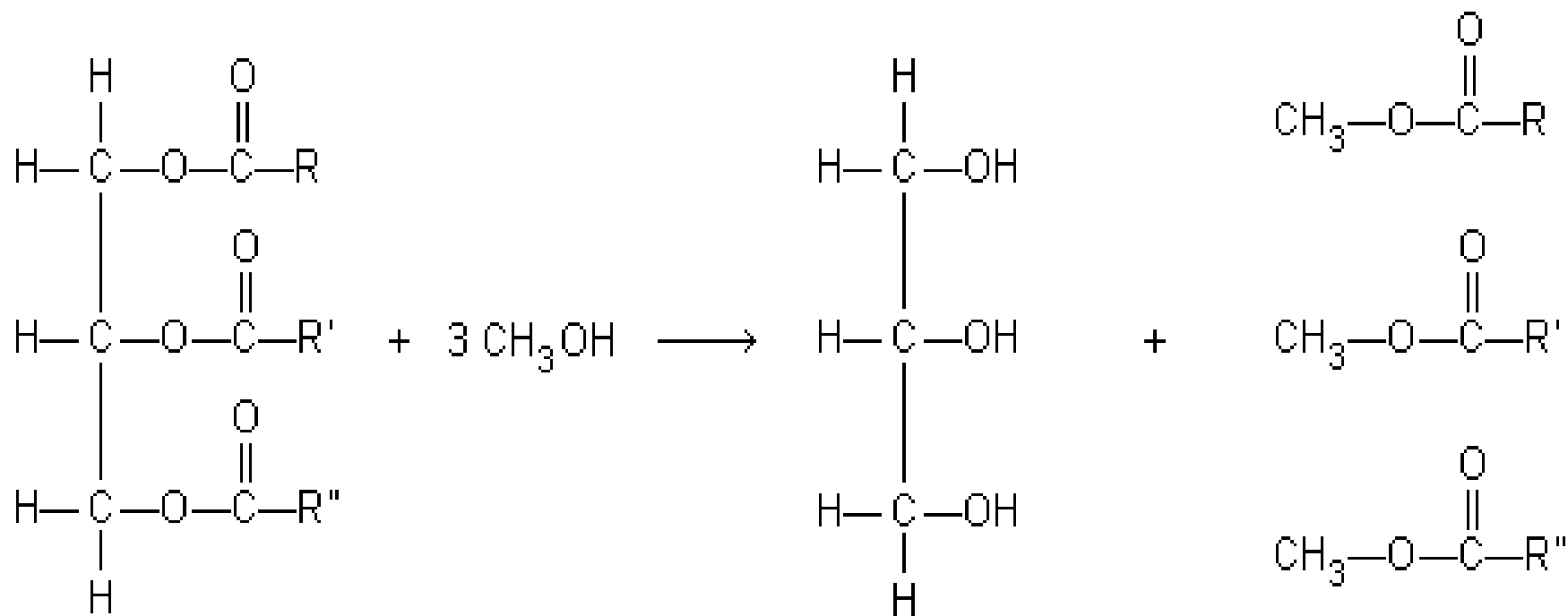


- ✓ L'esterificazione è la reazione tra un acido organico (funzionalità R-COOH) e un alcool (funzionalità R-OH).

TRANSESTERIFICAZIONE

- ✓ **La transesterificazione: il trigliceride di partenza reagisce con un alcol in presenza di un catalizzatore: si provoca la rottura del legame fra alcol (glicerina) e l'acido (olio o grasso) e la formazione del nuovo legame tra l'acido e l'altro alcol che determina la sostituzione dei componenti alcolici di origine (glicerolo) con quelli dell'alcol utilizzato nella reazione. Metilestere nel caso di utilizzo di metanolo.**
- ✓ **In prima approssimazione il bilancio di massa della reazione è il seguente: da 1,000 kg di olio vegetale + 100 kg di metanolo si ottengono 1,000 kg di biodiesel + 100 kg di glicerina grezza.**

TRANSESTERIFICAZIONE



trigliceride

3 metanolo

glicerolo

*3 esteri metilici
degli acidi grassi*

IL CICLO DELLA GLICERINA

- ✓ L'utilizzo della glicerina per l'esterificazione dell'acidità degli oli fritti per poi riottenerla nel processo di transesterificazione appare una singolarità.
- ✓ La giustificazione è l'utilizzo nella reazione di transesterificazione di un catalizzatore alcalino che perde ogni efficacia in un ambiente acido. Esistono catalizzatori che possono essere usati in ambiente acido (es. acido solforico) che però creano importanti problemi collaterali quali presenza di solfati che precipitano, possibile superamento dei limiti di zolfo nel Biodiesel, formazione di sostanze dannose per la salute, ecc.

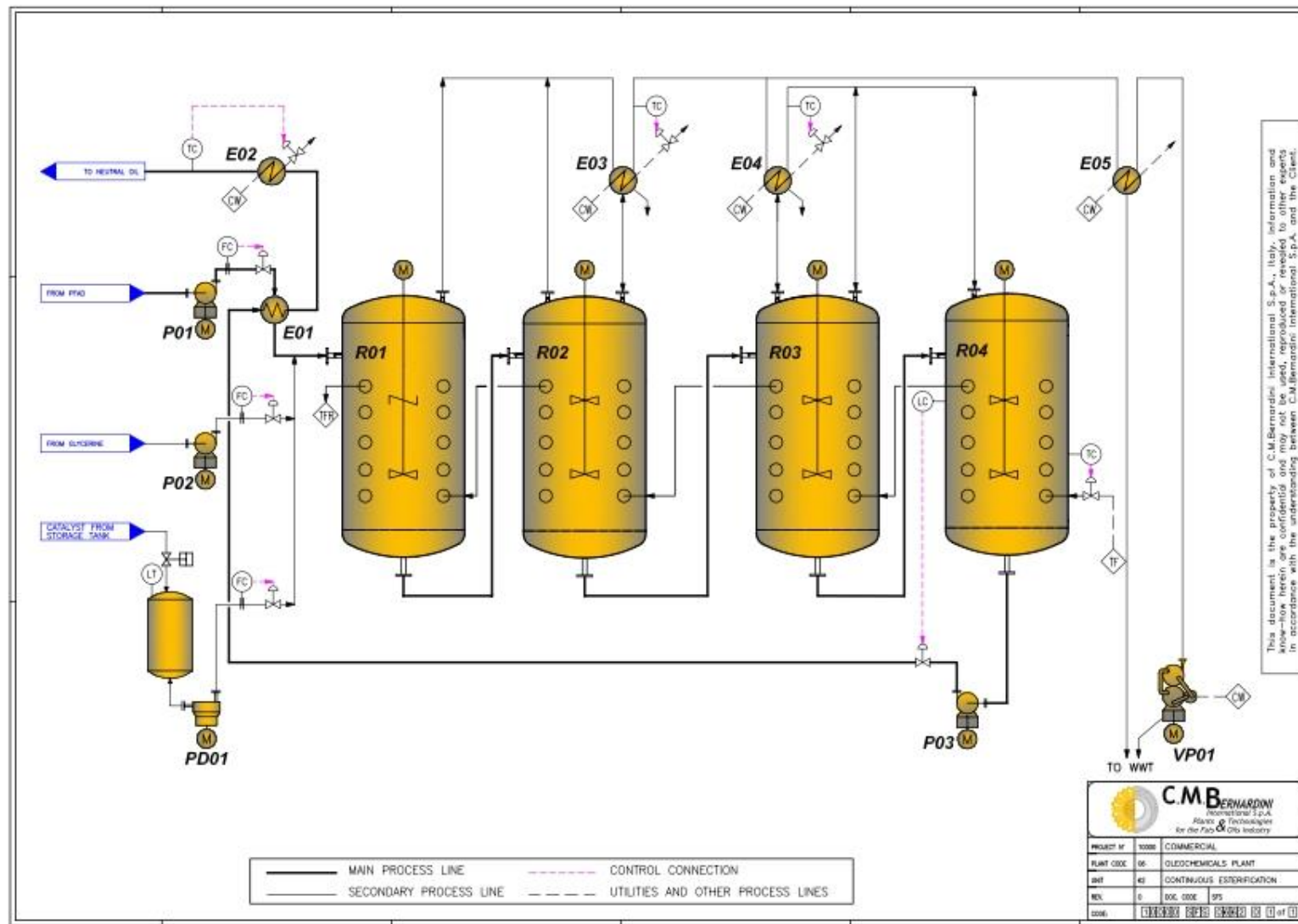
IL SOTTOPRODOTTO GLICERINA

- ✓ **E' un sottoprodotto della reazione di transesterificazione, ma ha un alto valore economico.**
- ✓ **Dalla glicerina grezza in uscita dalla transesterificazione per il tramite di processi di purificazione, concentrazione e distillazione si ottiene glicerolo con una purezza fino al 99.7% idonea per un ampia gamma di usi nelle industrie farmaceutiche, alimentari, dei cosmetici, della gomma, chimiche in genere, ecc.**
- ✓ **L'uso della glicerina da oli esausti è soggetta a limitazioni, viene destinata ad usi tecnici.**

- ✓ **Tutti i processi sono continui**
- ✓ **Recupero energetico spinto**
- ✓ **Automazione di Processo elevata**
- ✓ **Uso estensivo di riempimenti strutturati**



SCHEMA SEMPLIFICATO ESTERIFICAZIONE



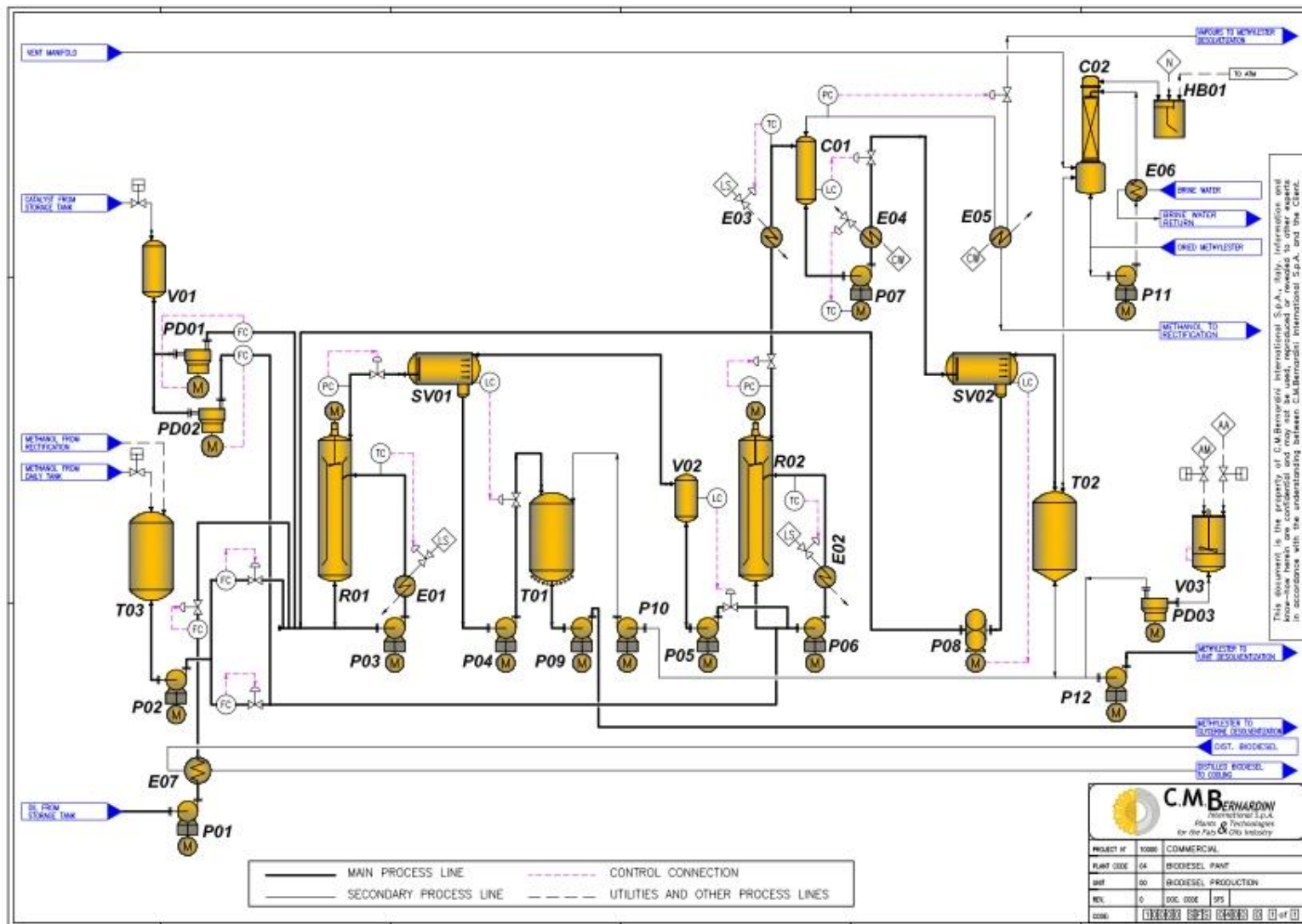
This document is the property of C.M.B. Bernardini International S.p.A., Italy. Information and know-how herein are confidential and may not be used, reproduced or revealed to other experts in accordance with the understanding between C.M.B. Bernardini International S.p.A. and the Client.

ESTERIFICAZIONE

- ✓ Quattro reattori in serie, passaggio al successivo per gravità, riscaldati con olio termico ed agitati, pressione 100 mbar ass., temperatura da 160 a 220 °C.
- ✓ Presenza di catalizzatore: titanato organico, consumo 1 - 2 kg/t di materia prima.
- ✓ Alimentazione di glicerina di grado tecnico (circa 95% di concentrazione).
- ✓ Condensatori a ricadere della glicerina e degli acidi grassi per riciclo nei reattori.
- ✓ Olio esterificato: acidità 0.1 – 0.2 %, umidità inferiore a 0.1%.



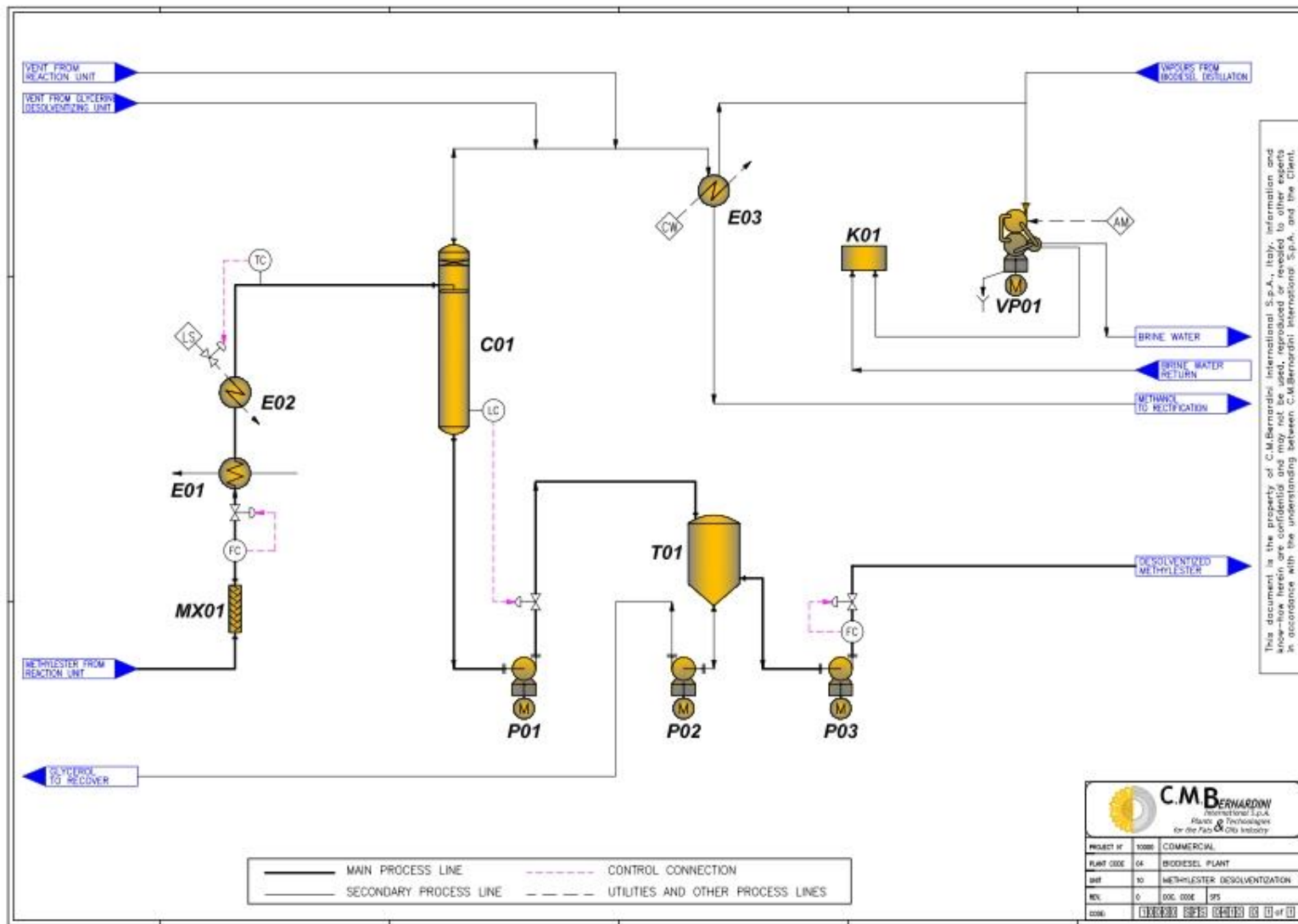
SCHEMA SEMPLIFICATO TRANSESTERIFICAZIONE



TRANSESTERIFICAZIONE

- ✓ Due reattori in serie, intensa agitazione, riciclo forzato, lungo tempo di permanenza, temperatura 60 °C, pressione atmosferica.
- ✓ Presenza di catalizzatore: metilato di sodio (basico), consumo 4-5 kg/t di materia prima.
- ✓ Metanolo da stoccaggio e da riciclo dalla rettifica.
- ✓ Separazione a gravità fra metilestere e glicerina.
- ✓ Flash di metanolo dopo il secondo decantatore, pressione 200 mbar.
- ✓ Sistema di assorbimento metilestere prima di rilascio in atmosfera.
- ✓ Polmonazione con azoto per motivi di sicurezza.
- ✓ Dosaggio di acido acetico per neutralizzazione e blocco reazione

SCHEMA SEMPLIFICATO DESOLVENTIZZAZIONE METILESTERE

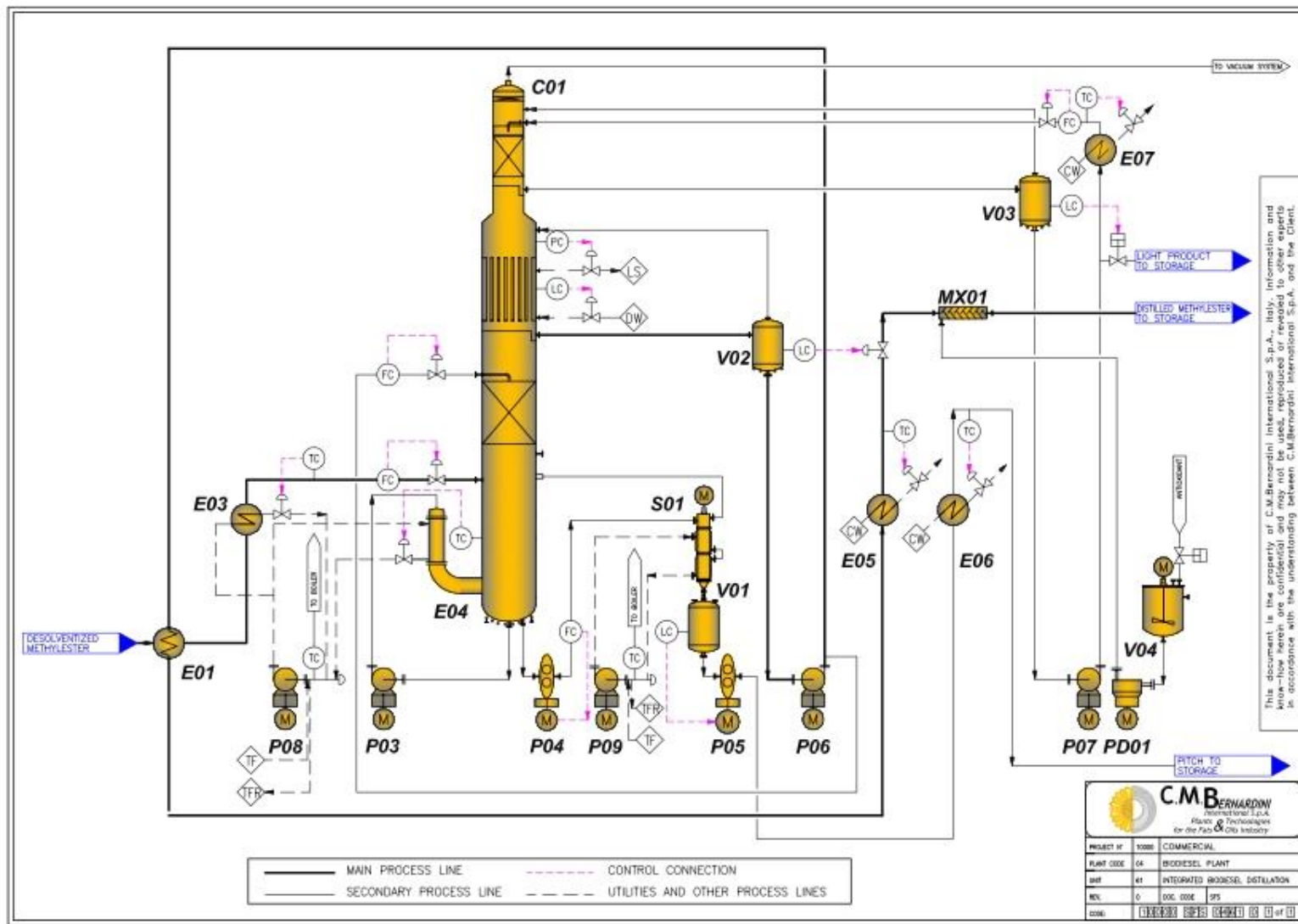


DESOLVENTIZZAZIONE METILESTERE

- ✓ Camera evaporativa, flash del metanolo, temperatura 120 °C, pressione 150 mbar ass.
- ✓ Condensazione dei vapori del metanolo (compresi quelli dalla distillazione del Biodiesel) ed invio alla rettifica.



SCHEMA SEMPLIFICATO DISTILLAZIONE DEL METILESTERE

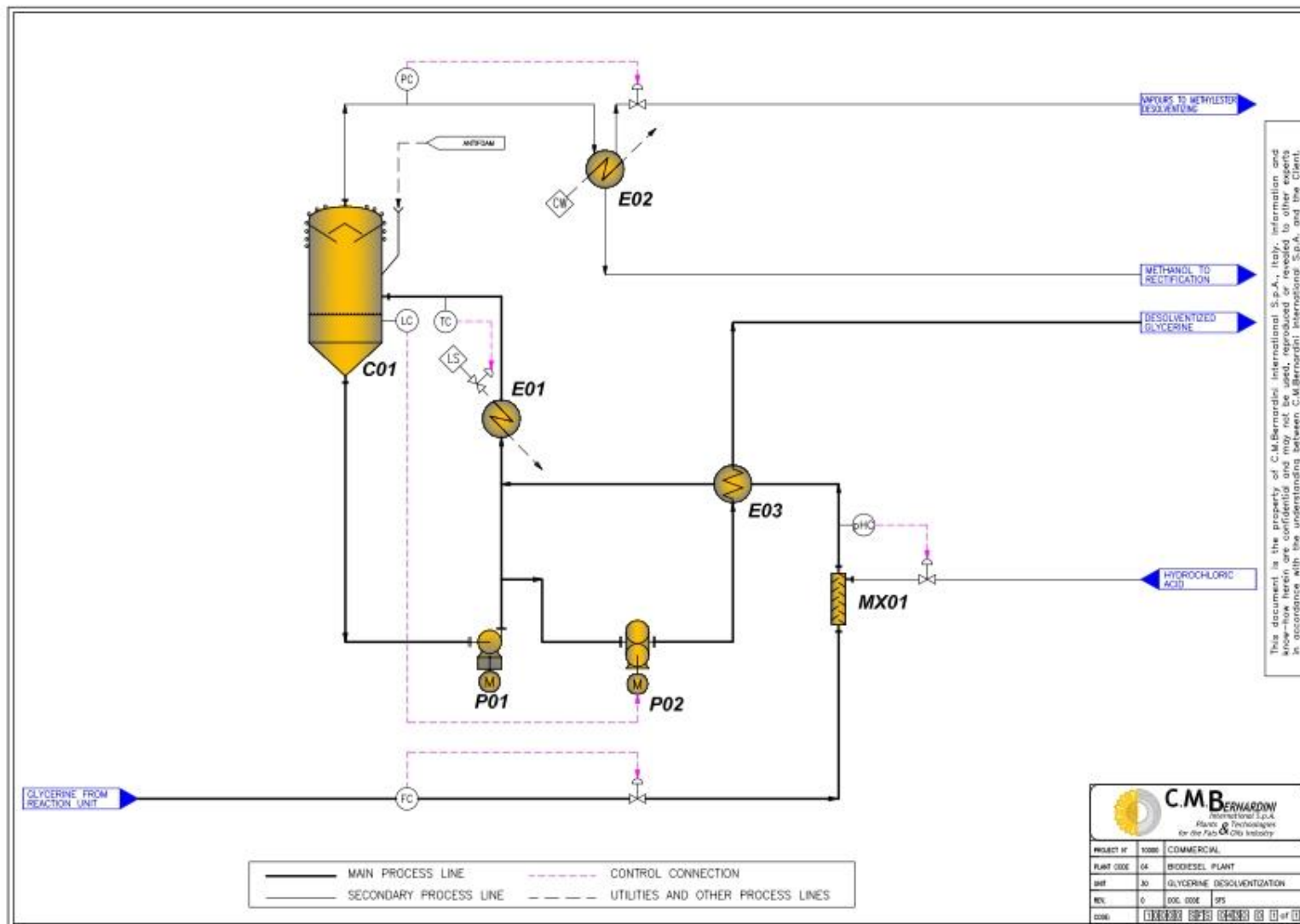


DISTILLAZIONE DEL METILESTERE

- ✓ Colonna di distillazione metilestere, temperatura 190 °C (testa), 210 °C (fondo), pressione (testa) 10 mbar ass.
- ✓ Sezione di distillazione inferiore, ribollitore tipo a film ricadente.
- ✓ Sezione di lavaggio intermedia con il metilestere stesso.
- ✓ Sezione di condensazione superiore con fascio interno, generazione di vapore (recupero di energia).
- ✓ Prodotti leggeri, monogliceridi e glicerina riciclati alla transesterificazione.
- ✓ Strippaggio delle peci con evaporatore a superficie raschiata.
- ✓ Dosaggio finale di antiossidante / stabilizzante.



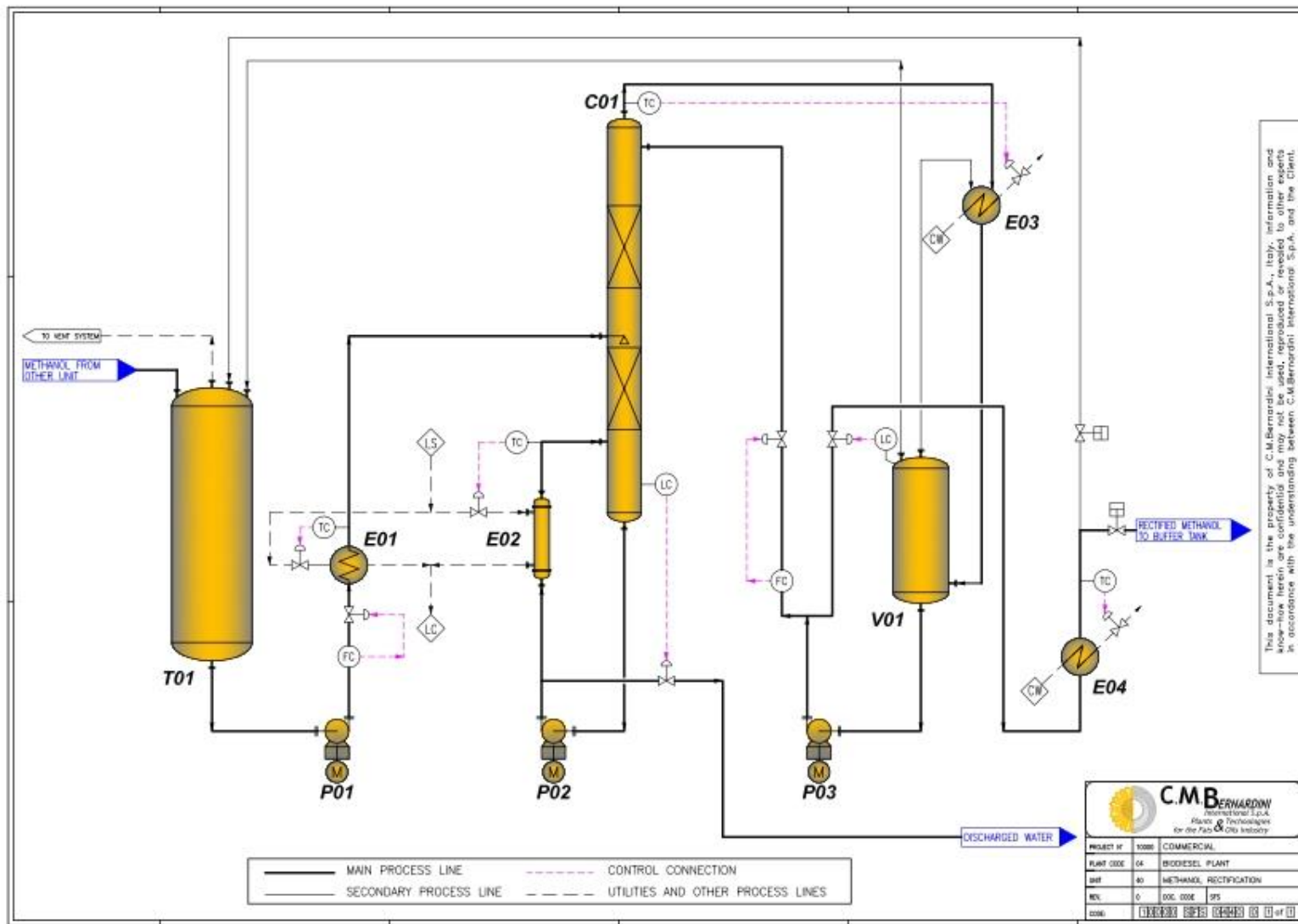
SCHEMA SEMPLIFICATO DESOLVENTIZZAZIONE DELLA GLICERINA



DESOLVENTIZZAZIONE DELLA GLICERINA

- ✓ Colonna di flash di metanolo e acqua, temperatura 130 °C, pressione 500 mbar ass.
- ✓ Invio del metanolo e dell'acqua alla unità di rettifica e della glicerina all'unità di eliminazione saponi.
- ✓ Dosaggio di HCl per mantenere pH neutro ed evitare formazione di schiume.

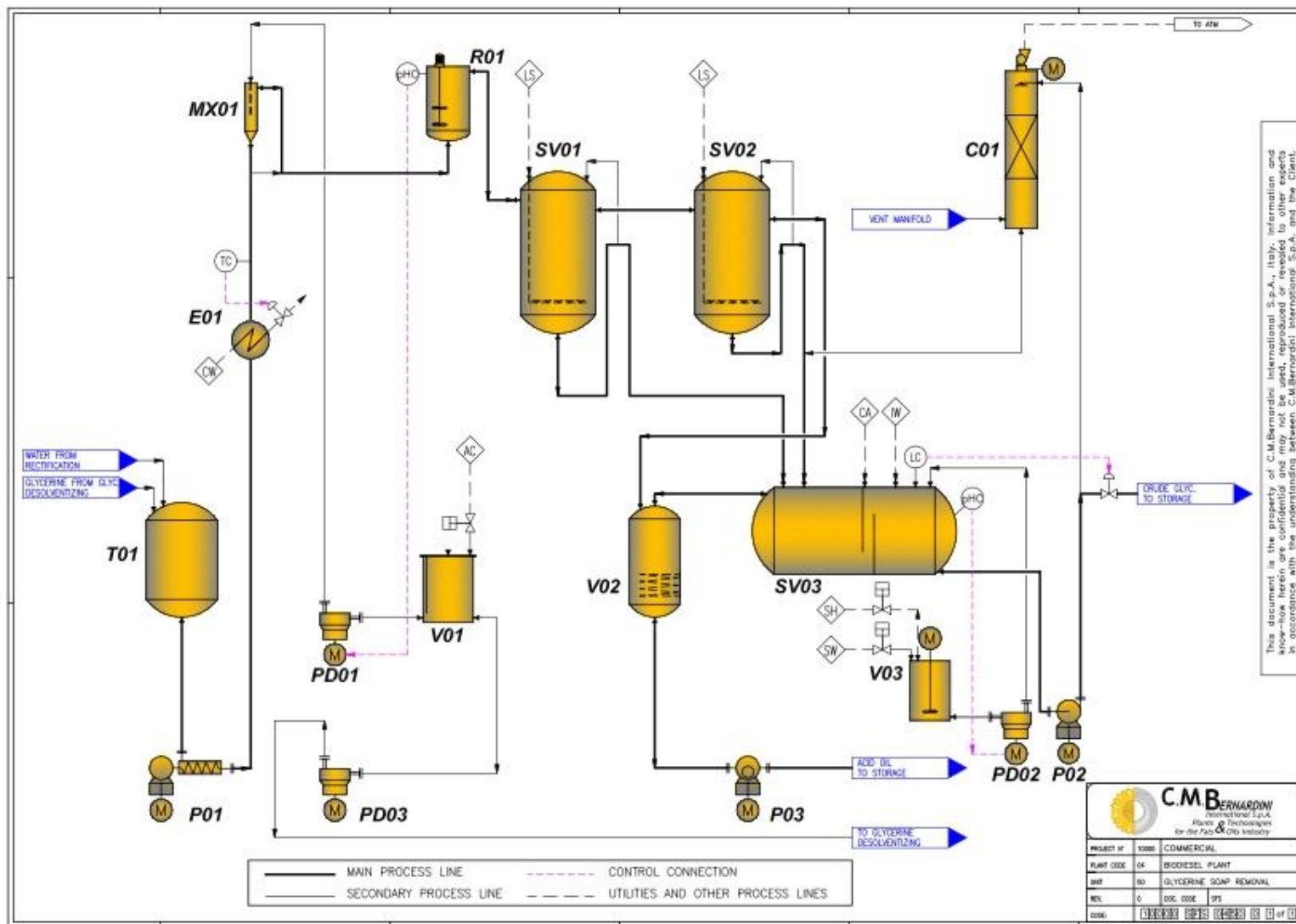
SCHEMA SEMPLIFICATO RETTIFICA DEL METANOLO



RETTIFICA DEL METANOLO

- ✓ Rettifica del metanolo con eliminazione dell'acqua, temperatura 60 (testa) – 100 (fondo) °C, pressione atmosferica.
- ✓ Zona superiore di arricchimento del metanolo con ricircolo (rapporto di riflusso 2:1).
- ✓ Zona inferiore di esaurimento del metanolo in acqua con ricircolo.
- ✓ Condensazione del metanolo e riciclo nella transesterificazione.

SCHEMA SEMPLIFICATO RIMOZIONE SAPONI DALLA GLICERINA



RIMOZIONE SAPONI DALLA GLICERINA

- ✓ **Reattore di acidificazione con HCl della glicerina fino a pH 3-4 per scindere i saponi, temperatura 80 °C, pressione atmosferica.**
- ✓ **Riutilizzo dell'acqua dall'unità di rettifica metanolo e dai gruppi vuoto nella glicerina grezza. Separazione per gravità in tre decantatori in serie riscaldati.**
- ✓ **Neutralizzazione glicerina grezza con NaOH, formazione di cloruro di sodio.**
- ✓ **Riciclo olio acido nell'unità di esterificazione.**
- ✓ **Abbattimento trascinamenti di glicerina prima di scarico in atmosfera.**
- ✓ **Impianto "Zero Effluent".**

CAMPIONI DI BIODIESEL PRELEVATI IN FASI SUCCESSIVE DI PROCESSO





C.M.B. BERNARDINI
International S.p.A.
Plants & Technologies
for the Fats & Oils Industry

IMPIANTO DP LUBRIFICANTI – APRILIA CAPACITÀ 300 TPD – ANNI 2009-13



C.M.B. BERNARDINI
Plants & Technologies
for the Fats & Oils Industry

IMPIANTO EL ABARDON – ARGENTINA

CAPACITÀ 300 TPD – ANNO 2012





C.M.B. BERNARDINI
International S.p.A.
*Plants & Technologies
for the Fats & Oils Industry*

IMPIANTO TASYAPI – TURCHIA CAPACITÀ 150 TPD – ANNO 2013



Grazie dell'attenzione!

C.M. Bernardini International S.p.A

Via Appia km 55.900

04012 - Cisterna di Latina (LT)

Tel. +39 96871028

E-mail info@cmbernardini.it