

# INDUSTRIA DEI BIOCARBURANTI

elaborazioni appunti e schemi del Prof.A.Tonini – vers.#C2 - [www.andytonini.com](http://www.andytonini.com)

**INDICE:** [BIOETANOLO](#) – [BIOGAS](#) – [BIODIESEL](#) – [APPENDICE e E-FUEL](#) -



L'uso del petrolio come fonte energetica pone problematiche ambientali:

- immissione di anidride carbonica in quantità massicce nell'ambiente che, per effetto serra, potrebbe provocare il riscaldamento del pianeta con inevitabili ripercussioni sul clima a livelli globali.
- immissione a livello locale dei tipici inquinanti delle combustioni, come ossidi d'azoto, biossido di zolfo, particolato.

L'industria chimica può dare risposte a questi problemi con la produzione di combustibili derivati dalle **biomasse**: così l'immissione di CO<sub>2</sub> non contribuisce ad incrementare l'effetto serra, in quanto deriva da composti a loro volta ottenuti per fotosintesi, cioè per trasformazione organica della CO<sub>2</sub> atmosferica, e diminuiscono prodotti di combustione tipici da derivati del petrolio.

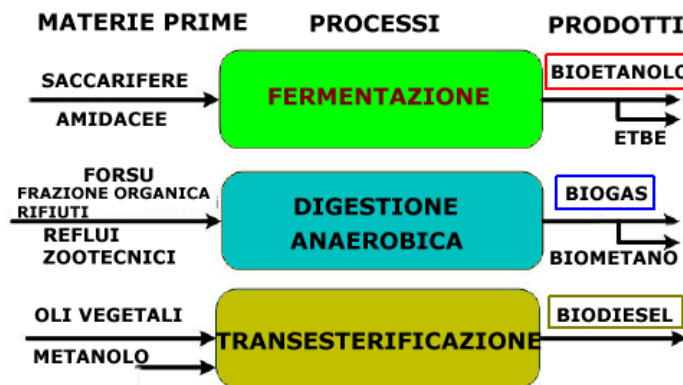
La produzione di biocarburanti può seguire diversi processi:

- 1) produzione di **BIOETANOLO**
- 2) produzione di **BIOGAS**
- 3) produzione di **BIODIESEL**

## BIOCOMBUSTIBILI II° GENERAZIONE



## BIOCOMBUSTIBILI I° GENERAZIONE:



► VEDI DOCUMENTI A PARTE [BIOMASSE 1/2](#) NEL SITO/CD 5CHIM-

[\[INIZIO\]](#)

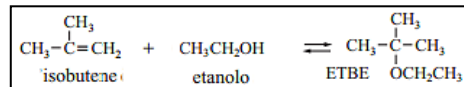


## 1- BIOETANOLO [bioalcohol]

È il biocombustibile più diffuso a livello mondiale; poiché le materie prime sono di origine vegetale, la produzione di bioetanolo permette di sfruttare una fonte energetica **rinnovabile**. E' un prodotto che ha impiego in campo energetico, come combustibile, è utilizzato in miscela con la benzina come carburante, è materia prima per prodotti ossigenati **ETBE** (fig.a lato), per uso alimentare, come solvente e come materia prima in diverse lavorazioni.

Il biochimismo della fermentazione alcolica dei carboidrati (sost. **amidacee** e **zuccherine** con monosaccaridi e disaccaridi) è basato sulla **glicolisi**, con cui ha inizio il catabolismo del glucosio e si conclude con l'ossidazione a piruvato. I lieviti, in condizioni anaerobiche, per riossidare i nucleotidi ridotti, utilizzano il piruvato che, previa decarbossilazione ad acetaldeide, passa ad **etanolo**, secondo i seguenti schemi; da sostanze amidacee previa trasformazione degli amidi in gel e poi a glucosio.

- glucosio + 2 fosfato + 2 ADP + 2 NAD<sup>+</sup> => 2 piruvato + 2 ATP + 2 NADH;
  - 2 piruvato => 2 acetaldeide + 2 CO<sub>2</sub>; • 2 acetaldeide + 2 NADH => 2 etanolo + 2 NAD<sup>+</sup>;
- in totale: **C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> + 2 Pi + 2 ADP => 2 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH + 2 ATP**



### ANNOTAZIONI:

tecnologia matura e già disponibile; compatibilità con infrastrutture esistenti e possibilità di utilizzo in motori attuali (E5); criticità legate alla sostenibilità ambientale delle materie prime importate e possibilità di competizione tra la filiera agro-alimentare e la filiera energetica; contenuto energetico basso.

→vedi [documento bioetanolo a parte](#).

### ► PROCESSO II° GENERAZIONE:

Le biomasse **ligocellulosiche** sono costituite da cellulosa, emicellulosa e lignina, in proporzioni differenti, a seconda della tipologia.

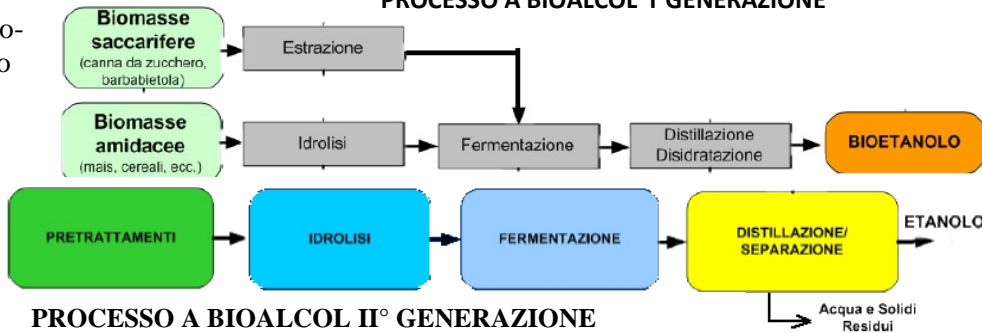
#### Fase di Fermentazione:

Non esistono ancora organismi capaci di produrre gli enzimi necessari alla conversione in etanolo di entrambi gli zuccheri (C5 e C6) alle concentrazioni necessarie. Per questo motivo, negli impianti attuali, questa fase del processo viene condotta in due reattori distinti.

**ANNOTAZIONI:** ampia varietà di biomasse utilizzabili per il processo; non vengono utilizzate biomasse alimentari; non esistono ancora produzioni su larga scala; costi attualmente elevati; esistono ancora delle barriere tecnologiche da superare per ottimizzare il processo.

[\[INIZIO\]](#)

### PROCESSO A BIOALCOL I° GENERAZIONE



### PROCESSO A BIOALCOL II° GENERAZIONE



## 2- BIOGAS

**CARATTERISTICHE:** il biogas è costituito per il 60-70% di CH<sub>4</sub> e per la restante parte di CO<sub>2</sub> e tracce di H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S e NH<sub>3</sub> e viene stoccato in gasometri a tetto mobile previa depurazione; è necessario un trattamento di **desolfurazione** mediante adsorbimento su speciali resine cationiche, che devono essere periodicamente rigenerate, o con torri a lavaggio alcalino. [H<sub>2</sub>S presente è tossico, reagisce con l'ossigeno a caldo per formare SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub> che sono aggressivi ambientali].

**PRODUZIONE:** da fanghi sedim.secondari  $F_{GAS}=1\div1,2$  m<sup>3</sup>/kgSSV abbattute; da fango misto  $F_{GAS} = 0,9\div1$  m<sup>3</sup>/kgSSV abbattute; [SSV sost.solide volatili o carico organico digestore]; potere calorifico inferiore  $P.C.i \cong 21000$  kJ/Nm<sup>3</sup>;

**USO:**

- combustione in caldaia a gas: produzione di vapore in press. o acqua calda; in centrale di cogenerazione, con recupero di energia elettrica e termica; combustione in turbina a gas: produzione en.elettrica (30%) e termica (da fumi caldi 50% en.termica);

- → conversione a **BIOMETANO**;

- DA **BIOGAS** A BIOMETANO = PROCESSI DI **UPGRADING**:

→ **depurazione purificazione** del gas grezzo [eliminazione di H<sub>2</sub>S NH<sub>3</sub> H<sub>2</sub>O con assorbimento e stripping o membrane selettive] → bio CH<sub>4</sub>;

- anche processi da BIOMASSE **SOLIDE** → SYNGAS → BIOMETANO:

A) processo chimico di conversione (ossidazione incompleta) di **biomassa solida** [materiali solidi ricchi di carbonio organici – biomasse – rifiuti – legno – plastica] in **gas** in presenza di quantità limitate di ossigeno dato da opportuno mezzo di gassificazione a T=800°-1000°C: parte del materiale organico brucia producendo **CO**, **H<sub>2</sub>**, **CH<sub>4</sub>**, idrocarburi C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> (e pesanti o **tar**), CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, ceneri;

B) successivamente, con processo di **metanazione** catalitica del syngas si ottiene **biometano** (CO+H<sub>2</sub>→CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O);

[per descrizione processi fermentativi e altro vedi documento **FANGHI ATTIVI E DIGESTIONE** E **BIOMASSE 1/2** a parte]

**ANNOTAZIONI:**

tra i biocombustibili il BIOMETANO è quello con il bilancio delle emissioni di gas serra più positivo; una volta purificato può essere utilizzato in sostituzione del metano; potrebbe essere trasportato attraverso la rete di distribuzione del metano; la sua produzione può contribuire ad ottimizzare il ciclo dei rifiuti; ha un mercato ancora limitato nel settore del trasporto privato; limitata autonomia dei veicoli; costo e possibili problematiche tecniche nella purificazione del biogas (acqua e qualità variabile delle biomasse utilizzate)-

[INIZIO]

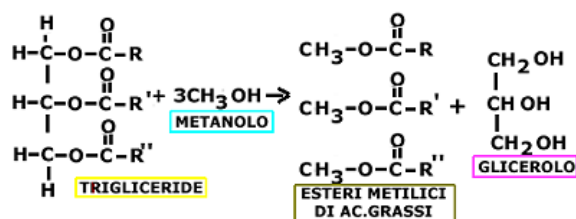
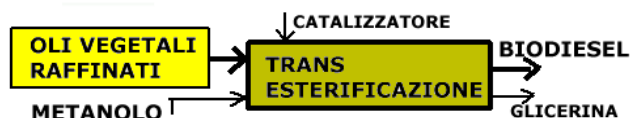
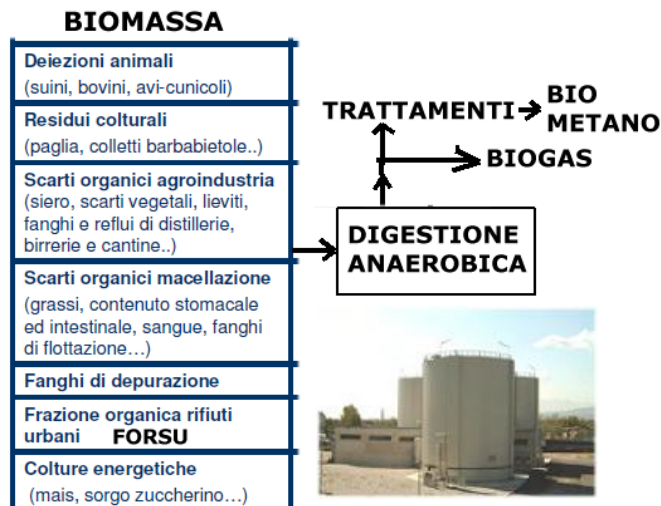
## 3- BIODIESEL

Il biodiesel è oggi tra i biocombustibili più prodotti, anche per l'agevole utilizzo con il carburante diesel tradizionale nei motori attualmente in uso. Il biodiesel è costituito dagli **esteri** metilici degli acidi grassi

**3.1** – da **BIOMASSE OLEAGINOSE** [oli vegetali, oli vegetali esausti e sostanze grasse di scarto] con processi chimici idonei per la produzione del biodiesel.

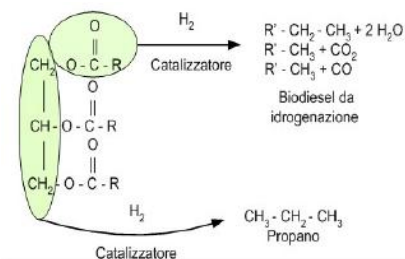
- **PROCESSI DI TRANSESTERIFICAZIONE:** il processo produttivo utilizza i trigliceridi, opportunamente raffinati, che trasforma in esteri metilici per reazione con **metanolo**, secondo la reazione di **fig.1**, in cui i radicali R possono essere uguali o differenti e il catalizzatore è una base forte, solitamente CH<sub>3</sub>ONa, KOH o NaOH. Il metanolo è usato in eccesso di circa il 100% per spostare a destra la reazione. I catalizzatori reagiscono con il metanolo producendo lo ione metossido che attacca l'estere.

È da evitare la presenza di acqua che, trasformata dal catalizzatore in ione idrossido, va in competizione con lo ione metossido e porta alla formazione dei rispettivi acidi carbossilici. Gli acidi carbossilici degradano il catalizzatore, trasformandosi in sali (sapone) e, inoltre, rendono difficoltosa la separazione della glicerina dall'estere metilico; per questo motivo il contenuto di acidi liberi nel trigliceride di partenza deve essere attentamente controllato.



## ● PROCESSI DI IDROGENAZIONE di OLI VEGETALI → GREENDIESEL Processo:

trigliceridi/ac.grassi + H<sub>2</sub> → idrodeossigenazione + idroisomerizzazione + distillazione → **green diesel** + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>



## 3.2 – da BIOMASSE LIGNO-CELLULOSICHE: [vedi docum. BIOMASSE a parte]

## ● PROCESSO BTL (Biomass To Liquid) → BIODIESEL [BIOFUELS] – SCHEMA DI PROCESSO a blocchi:

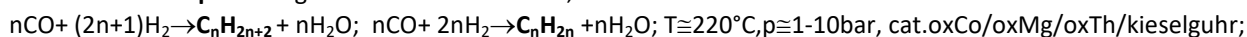
**I° FASE:**

gassificazione biomassa T=800°-1300°C, p=1-30 bar	→syngas grezzo [gas di sintesi]	+ purificazione (assorbimento): eliminazione composti S/NH <sub>3</sub> /HCl /idc.pesanti (tar)/filtrazione ceneri	steam reforming (cat.Ni) + H <sub>2</sub> Ovap T=850°C	essiccamento elim. H <sub>2</sub> O	→syngas H <sub>2</sub> + CO
--	------------------------------------	--	--	--	--------------------------------

**II° FASE:**

produzione syngas - purificazione (cfr.prec.)	steam reforming (cat.Ni) + H <sub>2</sub> Ovap T=850°C	reaz. water gas shift: conversione a →H <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> cat.oxFe/oxCr	conversione catalitica (sintesi <b>Fischer-Tropsch</b> ) → C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> ; cere C <sub>35</sub> -C <sub>120</sub>	idrocracking – <b>upgrading</b> –sep.idc. liquidi	→BIODIESEL, BIOJETFUEL, BIOGAS, LUBRIFICANTI, DME,...
--	--	---	---	---	---

**N.B.:** sintesi Fisher-Tropsch: da gas a idrocarburi sintetici; reazioni di formazione alcani-alcheni:



## ● PROCESSI DI IDROGENAZIONE da BIOMASSA LIGNOCELLULOSICA → GREENDIESEL biomasse lignocellulosiche → processo Steam Explosion: PRETRATTAMENTO LIGNINA + IDROLISI (acida/enzimatica) → saccarificazione a zuccheri → FERMENTAZIONE (+lieviti oleaginosi) → OLI microbici → IDROGENAZIONE [**ECOFINING**: idrodeossigenazione + isomerizzazione delle paraffine] → GREENDIESEL;

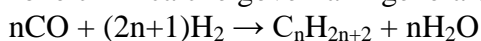
[INIZIO]

## APPENDICE -----

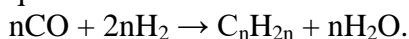
### 1 - Processo Fischer-Tropsch

Chimicamente il processo consiste in una riduzione del monossido di carbonio (CO) ad opera dell'idrogeno (H<sub>2</sub>) in condizioni di temperatura comprese tra i 170-220 °C e pressione di 1-10 atmosfere. La reazione viene condotta su un letto catalitico costituito da ossido di cobalto, cobalto metallico, ossido di magnesio e biossido di torio supportato da farina fossile. In tal modo è possibile ottenere idrocarburi caratterizzati da diversa grandezza della catena carboniosa e diverso grado di saturazione. Sostituendo l'ossido di cobalto con l'ossido ferrico si ottengono prevalentemente idrocarburi di basso peso molecolare.

L'equazione chimica che governa in generale la formazione di alcani è



mentre quella relativa alla formazione di alcheni è:



Il meccanismo di reazione implicato prevede l'iniziale formazione di un complesso cobalto-carbonilico (l'effettivo catalizzatore) che successivamente reagisce con l'idrogeno formando un carbinolo. Due molecole di carbinolo danno quindi una reazione di condensazione formando un prodotto che reagisce col monossido di carbonio e con l'idrogeno producendo il cobalto-carbonile e un nuovo complesso metallico alchilato. Il meccanismo è di tipo "a catena" e per ogni ciclo si ha un allungamento della catena alchilica fino al punto in cui avviene la reazione di rottura che porta alla formazione del cobalto-carbonile originario, di acqua e dell'idrocarburo finale.

Da 1 m<sup>3</sup> di miscela di CO + H<sub>2</sub> si ottengono 130-140 g di miscela idrocarburea, con un rendimento in peso del 61,9-66,7%. Le benzine ottenute hanno numero di ottano basso (massimo 40) e sono dunque necessari ulteriori trattamenti quali il reforming catalitico o l'aggiunta di antidetonanti. La frazione altobollente è un ottimo carburante per motori Diesel.

### 2 – cenni su E-FUEL (vedi docum. a parte)

L'e-fuel, o combustibile sintetico, è un tipo di carburante prodotto attraverso la sintesi chimica di anidride carbonica (CO<sub>2</sub>) e idrogeno (H<sub>2</sub>) utilizzando l'energia elettrica rinnovabile, come quella generata da fonti solari o eoliche. In altre parole, l'e-fuel è una forma di energia che viene generata attraverso la conversione di elettricità in combustibile liquido.

Ci sono alcuni vantaggi nell'utilizzo di e-fuel. In primo luogo, essendo prodotto utilizzando fonti di energia rinnovabili, l'e-fuel può essere considerato un combustibile a emissioni zero o a basso impatto ambientale. In secondo luogo, poiché viene prodotto utilizzando CO2 e idrogeno, l'e-fuel può contribuire alla riduzione dell'emissione di gas serra.

Tuttavia, ci sono anche alcuni svantaggi nell'utilizzo di e-fuel. In primo luogo, la sua produzione è ancora costosa rispetto a quella di altri combustibili tradizionali come la benzina o il diesel. In secondo luogo, la sua efficienza energetica è attualmente inferiore rispetto a quella di altri combustibili, il che significa che si deve utilizzare più carburante per coprire la stessa distanza. In terzo luogo, la produzione di e-fuel richiede una grande quantità di energia elettrica, che potrebbe essere utilizzata in altre attività. Infine, ci sono anche preoccupazioni sulla disponibilità di materie prime come CO2 e idrogeno necessari per la produzione di e-fuel, e sulla sua capacità di sostituire completamente i combustibili fossili.

confronto tra e-fuel e biocarburanti

Sia gli e-fuel che i biocarburanti sono considerati combustibili a basso impatto ambientale poiché contribuiscono alla riduzione delle emissioni di gas serra rispetto ai combustibili fossili. Tuttavia, ci sono alcune differenze tra i due tipi di combustibili.


I biocarburanti sono prodotti attraverso la lavorazione di materie prime vegetali come il mais, la canna da zucchero, il grano, la soia, il colza e altre piante. Queste materie prime vengono fermentate e distillate per produrre etanolo o biodiesel, che possono essere miscelati con la benzina o il diesel per alimentare i motori a combustione interna. Uno svantaggio dei biocarburanti è che la loro produzione richiede grandi quantità di terra, acqua e fertilizzanti, il che può avere un impatto negativo sulla biodiversità e sulla disponibilità di cibo. Inoltre, la produzione di biocarburanti richiede anche un grande quantitativo di energia fossile per le attività di coltivazione, raccolta, trasporto e lavorazione delle materie prime.

Gli e-fuel, d'altra parte, sono prodotti utilizzando energia rinnovabile, come quella prodotta da fonti solari o eoliche, e CO2 atmosferica. Pertanto, la loro produzione non richiede la coltivazione di materie prime e non ha gli stessi effetti ambientali associati alla produzione di biocarburanti. Tuttavia, la produzione di e-fuel richiede ancora una grande quantità di energia elettrica, il che potrebbe essere un limite in termini di costo e disponibilità di energia. In sintesi, entrambi i biocarburanti e gli e-fuel sono combustibili a basso impatto ambientale, ma hanno differenze significative nella loro produzione e impatto ambientale complessivo. La scelta tra i due dipenderà dalle esigenze specifiche del settore dei trasporti e dalle opportunità offerte dalle fonti di energia rinnovabile.

### 3 - ANNOTAZIONI:

alta qualità del diesel prodotto; miscibilità in tutte le proporzioni con diesel fossile; può utilizzare diverse tipologie di biomasse; richiede idrogeno; alti costi d'investimento se paragonati al biodiesel.

#### CONFRONTI [fonte ENI]:

 <b>DIESEL E BIODIESEL CONFRONTI</b>	<b>DIESEL BTZ</b>	<b>BIO-DIESEL FAME</b>	<b>GREEN-DIESEL Ecofining™</b>
Oxygen Content, %	0	11	<b>0</b>
Specific Gravity	0.84	0.88	0.78
Sulfur content, ppm	<10	<1	<1
Heating Value MJ/kg	43	38	<b>44</b>
Cloud Point, °C	0	-5 to +15	<b>- 10 A +20</b>
CFPP, °C	-3	-9 to +9	<b>- 13 A + 17</b>
Distillation, °C	200 to 360	340 to 370	<b>200 A 320</b>
Polyaromatics, %wt	11	0	0
Cetane	51	50-65	<b>70 - 90</b>
Oxidation Stability	Baseline	Poor	<b>Baseline</b>

N.B.: GREEN-DIESEL qualità superiori al FAME; COMPATIBILE CON DIESEL MINERALE COMPATIBILE CON MOTORI DIESEL CONVENZIONALI

FAME=Mixed Fatty Acids Esters, da transesterificazione. BTZ= diesel basso tenore zolfo.

[INIZIO]