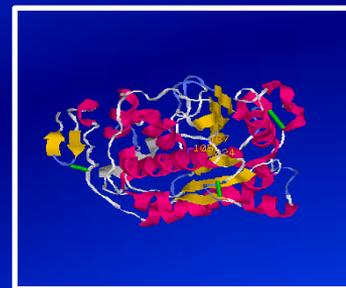




Università degli Studi
di Cagliari



Laboratorio di
Biocatalisi

**Analisi dello stato dell'arte della ricerca
scientifica nel settore della produzione di
energia da biomasse**

Biocombustibili liquidi

Marcella Pinna, Andrea Salis, Vincenzo Solinas

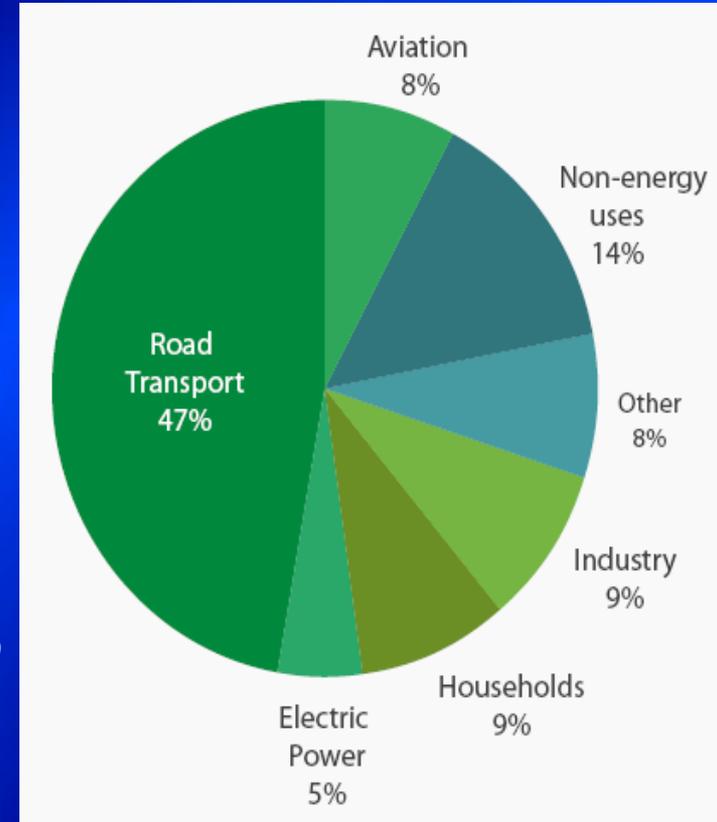
*Dipartimento di Scienze Chimiche
Complesso Universitario
SS 554 bivio per Sestu - 09042 Monserrato (CA)*

25.Novembre.2008

Scenario europeo: Combustibili di origine fossile

La situazione attuale in Europa

- *55% del consumo totale di energia nell'UE deriva dal settore trasporti (trasporto su strada + trasporto aereo)*
- *98% dell'energia utilizzata nel trasporto deriva da fonti fossili (a livello mondiale il 96% dei carburanti per trasporto deriva dal petrolio)*
- *Il consumo di petrolio nel settore trasporti è destinato ad aumentare*
- *Le risorse petrolifere si stanno rapidamente esaurendo e sono concentrate in poche aree del pianeta*
- *Si sta verificando una continua oscillazione del prezzo del greggio e una diminuzione della sicurezza energetica*



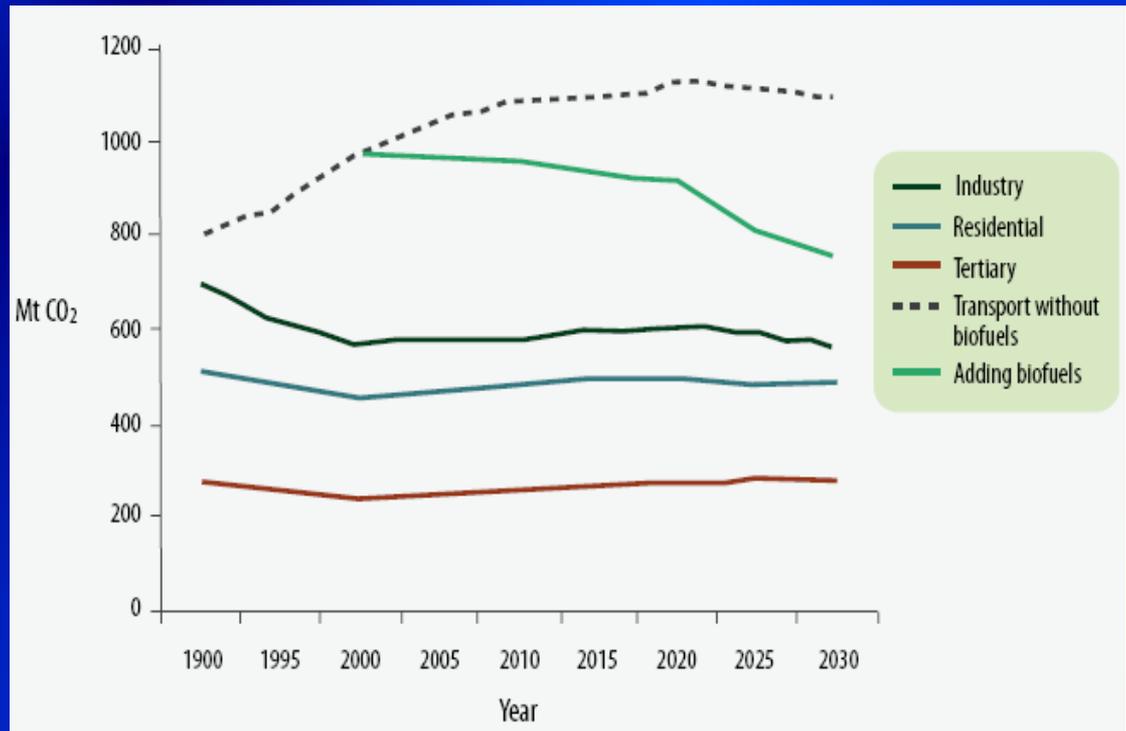
L'importanza dei Biocarburanti

Il settore dei trasporti è l'unico ad aver dato luogo ad un significativo incremento delle emissioni di CO₂ (Il più importante dei gas serra)

Per far fronte ai cambiamenti climatici e ridurre le emissioni di gas serra, per diversificare l'attuale offerta energetica e limitare la dipendenza dalle fonti di origine fossile, l'UE ha deciso di puntare sulle biomasse per la produzione di biocarburanti da utilizzare nel settore dei trasporti [1].

La UE chiede di incrementare la quota delle energie rinnovabili da 5.4% nel 1997 al 12% nel 2010

**EU Objective (2020)
20% of biofuels**



Biocarburanti

I Biocarburanti vengono prodotti da materie prime di origine vegetale o biomasse.

- **Bioetanolo:** prodotto della fermentazione di zuccheri
- **Biodiesel:** prodotto dalla transesterificazione di oli vegetali
- **Oli vegetali**

I primi due sono usati nel settore dei trasporti come sostituti rispettivamente della benzina e del gasolio, gli ultimi principalmente nella produzione di energia elettrica a livello industriale

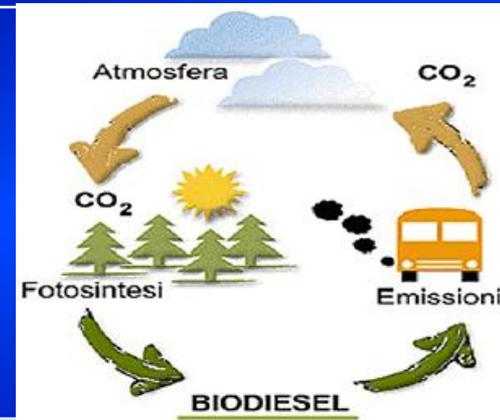
Vengono utilizzate in genere miscele del 5% con i comuni combustibili (BD5 e E5) oppure miscele maggiori nel settore dei trasporti pubblici .

Biocarburanti

sommano ai vantaggi prestazionali quelli ambientali

☀️ Vantaggi ambientali

“CO₂ neutri” non contribuiscono all’effetto serra,
elevata biodegradabilità,
assenza di zolfo (non emettono SO₂),
non contengono metalli pesanti e idrocarburi aromatici,
minori emissioni di CO e PM10,
maggiori emissioni di NO_x



- ☀️ Allo stato attuale la produzione di biocarburanti su larga scala non è sostenibile:
- **limitata disponibilità di materie prime** (ridotta disponibilità di terra per la coltivazione di biomasse)
 - **competizione tra produzione di materie prime destinate ai biocarburanti e all'alimentazione umana** (nel 2007 l'UE ha sottratto 2.85 Milioni di ettari alle colture alimentari per dar spazio a quelle destinate ai biocarburanti di 1^a generazione)
 - **alti costi di produzione**

ATTIVITÀ DI RICERCA NEL SETTORE DEI BIOCARBURANTI

La ricerca scientifica si pone l'obiettivo di trovare valide soluzioni per sfruttare al meglio le risorse disponibili a basso costo e migliorare le tecnologie di processo

Linee di ricerca

Nuove materie prime

Oli e grassi alimentari di scarto
Oli non commestibili (di Jatropha o di ricino)

Biocarburanti di II^a generazione

- Materiali lignocellulosici (bioetanolo)
- Microalghe (biodiesel)

Metodi produttivi più efficienti

Catalizzatori eterogenei

- Inorganici
- Enzimatici

Riduzione dei costi di produzione
Eliminazione dei sottoprodotti indesiderati
Valorizzazione dei sottoprodotti

Oli vegetali

Gli oli vegetali estratti da specie oleaginose sono, a tutti gli effetti e senza ulteriori modifiche, dei combustibili e come tali possono essere usati nel settore energetico.

Il motivo per il quale l'uso di oli vegetali tal quali per l'autotrazione è escluso, è dovuto alla loro **elevata viscosità cinematica**.

Per ridurre la viscosità ed evitare problemi operazionali al motore, si può operare in 4 modi:

miscelazione con gasolio

pirolisi

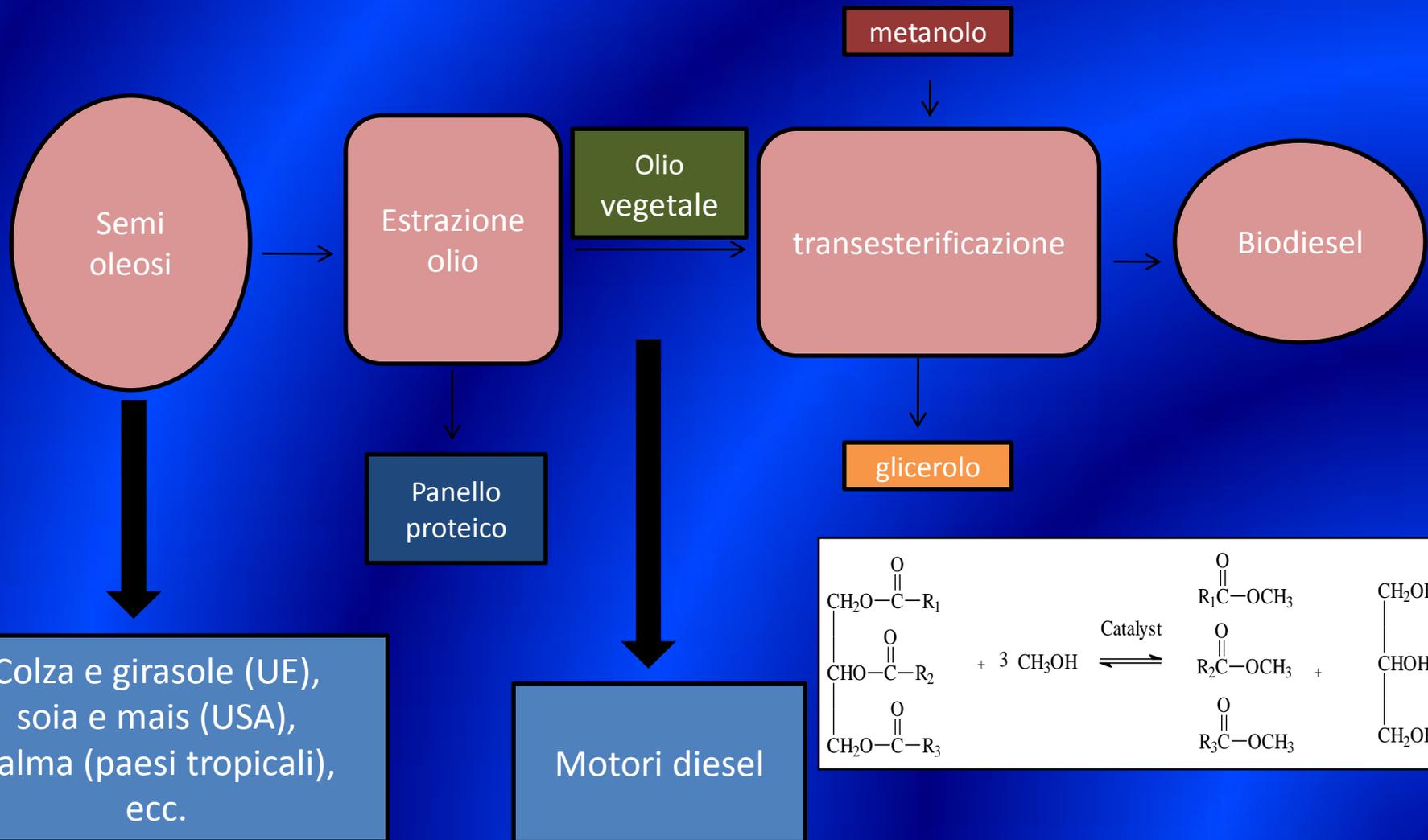
microemulsificazione

transesterificazione

le attuali applicazioni sono relative a motori diesel per la produzione di energia elettrica

Biodiesel

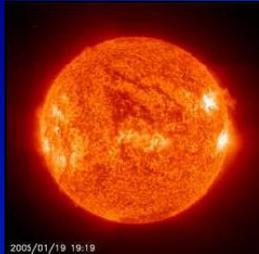
Il **Biodiesel** è una miscela di esteri alchilici di acidi grassi ottenuta dal processo di transesterificazione di oli vegetali



Produzione di Biodiesel da microalghe



CO₂



Luce solare

H₂O

Sostanze nutrienti
Nitrati, fosfati, ferro

Le microalghe sono organismi fotosintetici che convertono luce, acqua e biossido di carbonio in biomassa ricca di olio [2]

Produzione di biomasse algali con altissime rese



biomassa residua ad alto contenuto proteico

Biogas
Fertilizzanti
Mangimi

Estrazione dell'olio da biomassa

Oli

transesterificazione



Biodiesel

Produzione di Biodiesel da microalghe

Colture	Resa in olio (L/ha)	Aree necessarie (Mha) ^a	% di aree esistenti dedicate alle colture negli USA ^a
Mais	172	1540	846
Soia	446	594	326
Canola	1190	223	122
Jatropha	1892	140	77
Cocco	2689	99	54
Palma	5950	45	24
Microalghe ^b	136,900	2	1.1
Microalghe ^c	58,700	4.5	2.5

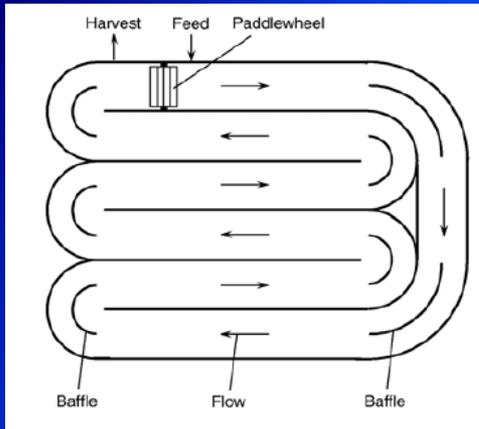
^a Per soddisfare il 50% delle esigenze nel settore dei trasporti negli USA.

^b 70% olio nella biomassa.

^c 30% olio nella biomassa.

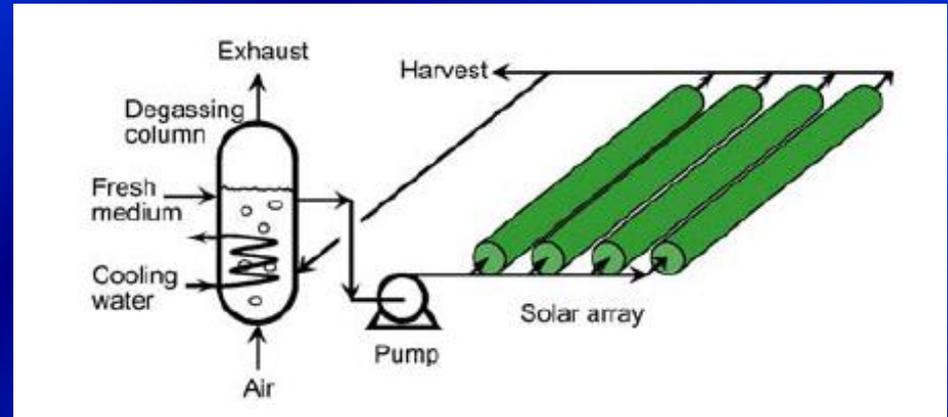
Negli Stati Uniti al fine di sostituire completamente i combustibili di origine fossile con Biodiesel (530 milioni di m³/anno) occorrerebbero 111 milioni di ettari coltivati con specie oleaginose corrispondenti a circa il 60% della superficie dedicata all'agricoltura. Nel caso delle microalghe tale valore sarebbe decisamente inferiore [3].

Produzione di microalghe



Vista dall'alto di una vasca raceway

Dipartimento dell'Energia degli USA



Fotobioreattore tubolare con tubi paralleli orizzontali [4]

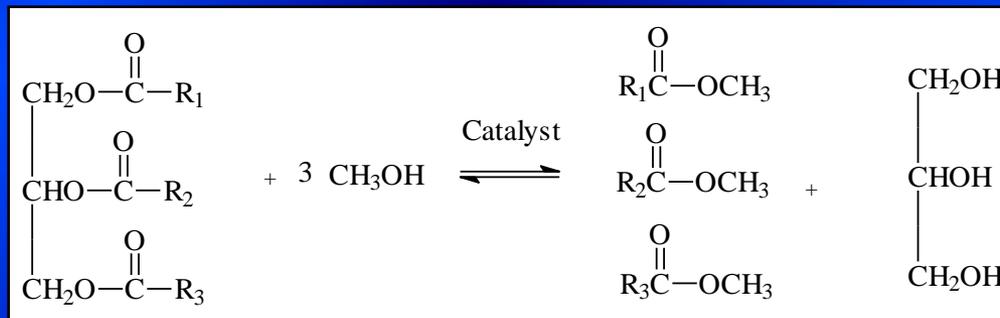
Dipartimento di Biotecnologie Agrarie dell'Università di Firenze

I principali problemi da risolvere sono legati ai costi di produzione ancora elevati, alle modalità di fornitura della CO₂, al riscaldamento notturno dei reattori nel deserto, all'aumento della resa in olio.

Biodiesel

Processi industriali

Reazione di transesterificazione a partire da trigliceridi e alcoli in presenza di un catalizzatore omogeneo acido o basico (di solito NaOH o KOH)



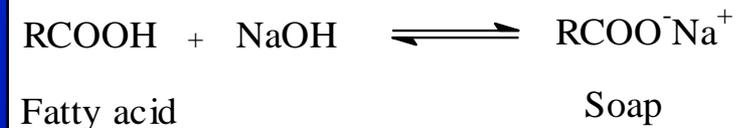
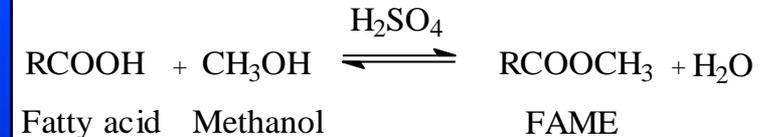
Svantaggi dei processi industriali attuali per la produzione del Biodiesel:

■ temperature e pressioni di processo elevate:

- elevati consumi energetici
- elevati costi di impianto
- corrosione apparecchiature
- problemi di sicurezza

■ formazione di saponi (KOH + acidi grassi liberi):

- difficoltà nei processi di purificazione



Metodi innovativi di produzione di Biodiesel

I catalizzatori eterogenei sono solidi inorganici o catalizzatori enzimatici

Utilizzo di Solidi Inorganici

quali argille, zeoliti, ossidi e resine a scambio ionico [5].

Tra quelli basici il più usato è il CaCO_3 che risulta facilmente reperibile, ha bassi costi e la sua attività non diminuisce neanche dopo alcune settimane di reazione.

I catalizzatori acidi più usati sono resine a scambio cationico contenenti gruppi solfonici liberi, orto-fosfati di alluminio gallio o ferro.

Vantaggi:

- Riutilizzo del catalizzatore in seguito ad attivazione ad alte temperature ($>400^\circ\text{C}$)
- Semplice separazione dei prodotti di reazione
- Alte rese

Svantaggi:

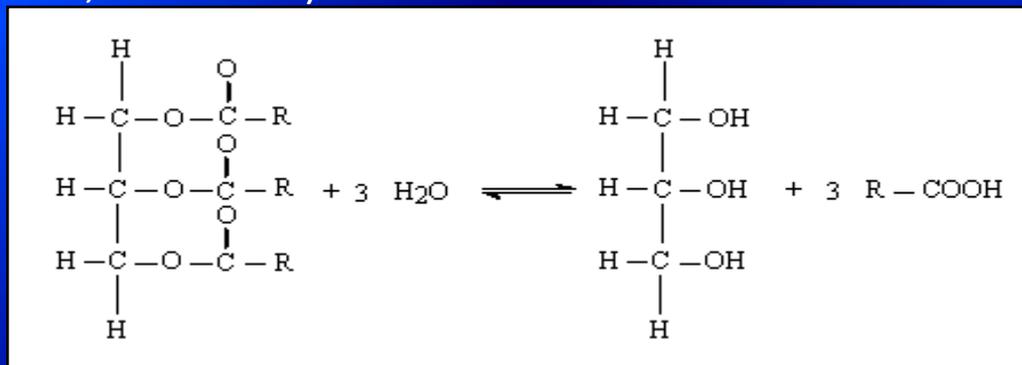
- Condizioni operative elevate
- Parziale perdita di catalizzatore
- Grandi quantità di alcoli
- Maggiori quantità di catalizzatore

[5] MacLeod, et al., *Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production*. Chemical Engineering Journal, 2008. 135(1-2): p. 63-70.

Catalizzatore	Olio/grasso	Alcol	Condizioni di reazione	Resa %(r) Conversione % (c)	Rif.
CaO	Olio di soia	MeOH	T=65°C	93 (r)	[30]
Ca(OH) ₂				12	
CaCO ₃				0	
CaO-Air				10	
CaO				99	
Mordenite (NaM)	Olio di girasole	MeOH	T=60°C	95 (r)	[31]
Zeolite beta (Naβ)					
Zeolite X (NaX)					
LiNO ₃ /Al ₂ O ₃	Olio di guscio di palma	MeOH	T=60°C	>93(r)	[32]
NaNO ₃ /Al ₂ O ₃					
KNO ₃ /Al ₂ O ₃	Olio di noce di cocco			94	
Ca(NO ₃) ₂ /Al ₂ O ₃				bassa	
Mg(NO ₃) ₂ /Al ₂ O ₃					
Ossido di zirconio solfato (SZ)	Tricaprilina	MeOH	T=120°C p=6,8atm	84 (c)	[33]
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂		EtOH		45	
		nBuOH		37	
WO ₃ /ZrO ₂	Acido oleico	MeOH	T=75°C	65 (c)	[34]
LiNO ₃ /CaO	Olio di colza	MeOH	T=60°C	90(c)	[35]
NaNO ₃ /CaO				soprattutto	
KNO ₃ /CaO				LiNO ₃ /CaO	
LiNO ₃ /MgO					

Metodi innovativi di produzione del Biodiesel

Le Lipasi (triacilglicerol acilidrolasi; EC 3.1.1.3) sono enzimi che in natura catalizzano l'idrolisi dei trigliceridi



nei mezzi non convenzionali questo enzima catalizza la reazione inversa all'idrolisi (l'esterificazione) nonché la reazione di transesterificazione (alcolisi) coinvolta nella produzione del Biodiesel

Vantaggi:

- elevata attività catalitica
- condizioni operative blande
- elevato grado di specificità
- semplice separazione dei prodotti di reazione

Svantaggi:

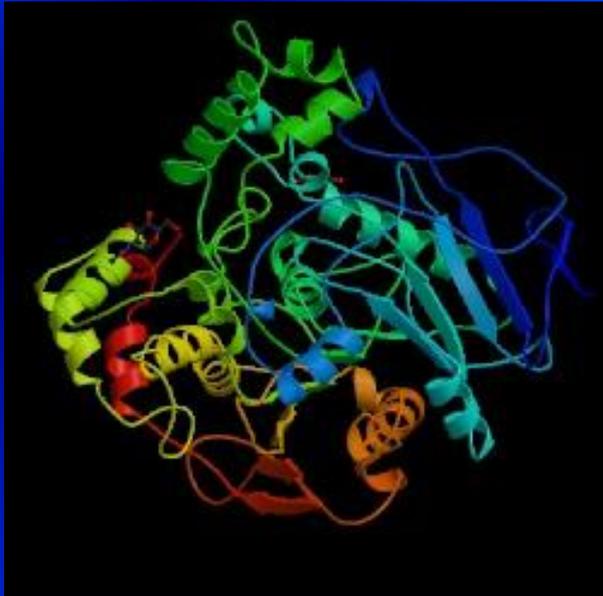
- costo elevato degli enzimi

Soluzione:

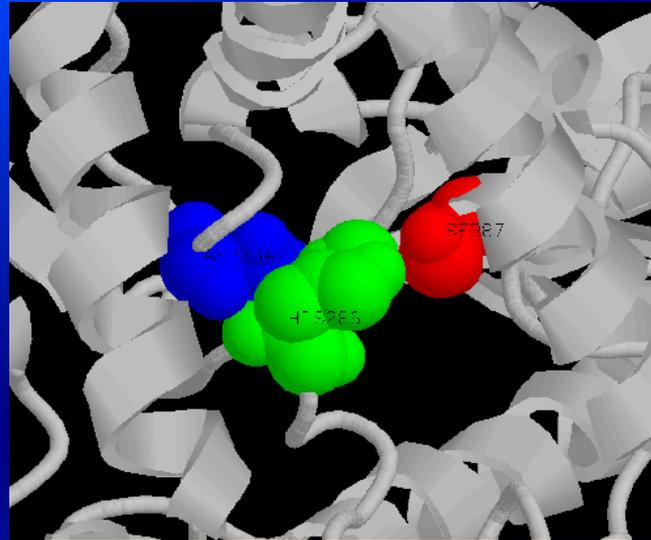
immobilizzazione degli enzimi su supporti solidi [6]:

- riutilizzo dell'enzima
- realizzazione di processi in continuo

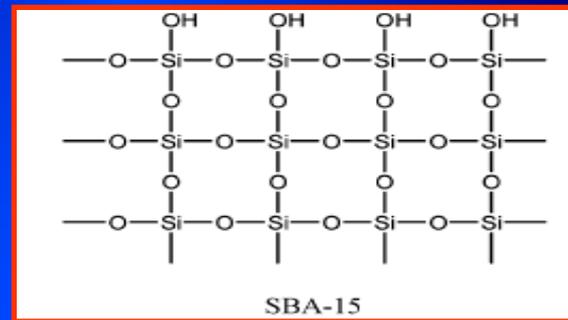
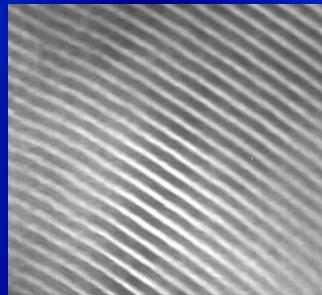
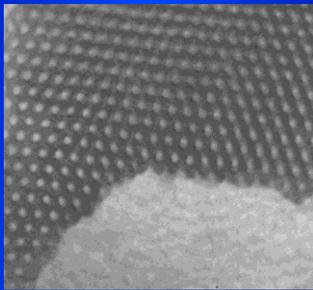
[6] Salis, A., et al., *Comparison among immobilised lipases on macroporous polypropylene toward biodiesel synthesis*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2008. 54(1-2): p. 19-26.



**Struttura della lipasi
proveniente
dalla *Pseudomonas cepacia***



**La triade catalitica
ser87, his286, asp264**



**Silicato
nanoporoso
ordinato**

SBA-15

TEM images

Surface groups

Metodi innovativi di produzione del Biodiesel

Quattro fasi di ricerca:

Screening al fine di verificare la fattibilità del processo/Scelta di trigliceridi e alcoli

Ricerca delle migliori Lipasi microbiche

Passaggio da processi discontinui a processi continui

Scelta dei supporti per l'immobilizzazione delle Lipasi: proprietà meccaniche
proprietà morfologiche
proprietà chimiche.

Lipasi	Nome Commerciale	Produttore	Supporto
Candida antarctica	SP435	Novo	Resina acrilica
	Novozym 435	Novo	Resina acrilica
Pseudomonas cepacia	PS	Amano	Matrice sol-gel
	PS-D	Amano	Terra di diatomee
Pseudomonas fluorescens	AK	Amano	Accurel MP1004
	AK	Amano	Porous kaolinite
	AK	Amano	Polipropilene EP100

In Sardegna non esistono vaste aree da destinare alla coltivazione di specie oleaginose per la produzione di bioolio o biodiesel in quantità tali da soddisfare il fabbisogno dell'Isola e degli impianti petroliferi esistenti (SARAS SpA) ed inoltre non sarebbe vantaggioso dal punto di vista economico.

Fonti alternative: microalghe

Innovazione di processo:

- eliminazione di sottoprodotti indesiderati,
- riduzione dei costi di produzione,
- utilizzo di catalizzatori eterogenei,
- alternative nell'utilizzo del glicerolo,
- produzione da microrganismi come lieviti, funghi e batteri

Ex zuccherificio di Villasor: utilizzo di competenze tecniche presenti nello zuccherificio per attivare un impianto di combustione di biomasse e piccola produzione di Biodiesel

Bioetanolo

Il bioetanolo (etanolo o alcool etilico) è un combustibile ottenuto mediante un processo di fermentazione di carboidrati semplici (glucosio, saccarosio, mannosio) o di polisaccaridi (amido, cellulosa, emicellulosa).

■Materiali zuccherini:

sostanze ricche di saccarosio

canna da zucchero, barbabietola, sorgo zuccherino, ecc.

■Materiali amidacei:

sostanze ricche di amido

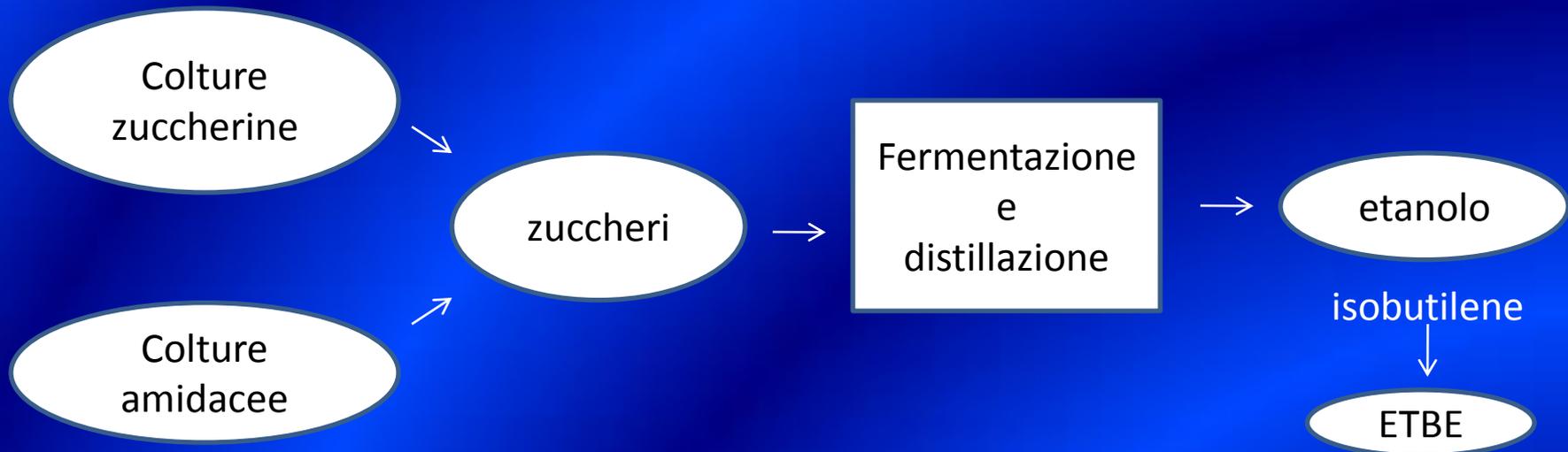
grano, **mais**, orzo, sorgo da granella e patata.

■Materiali lignocellulosici:

sostanze ricche di cellulosa

paglia, stocco di mais, scarti legnosi, ecc.

Coltura	tonn. etanolo/ha all'anno
Canna da zucchero	7
Mais	3
Barbabietola da zucchero	4
Patata	3



Materiali zuccherini:

Il saccarosio subisce idrolisi enzimatica ad opera dell'enzima invertasi presente nel lievito da *Saccharomyces cerevisiae*:



Il glucosio ed il fruttosio ottenuti vengono fermentati ad etanolo dall'enzima zymasi



Materiali amidacei:

L'amido (amilosio + amilopectina) subisce idrolisi ad opera dell'enzima α -amilasi ottenuto da batteri termoresistenti come il *Bacillus licheniformis*.

Gli zuccheri ottenuti vengono fermentati ad opera del lievito *Saccharomyces cerevisiae* ad etanolo.

I principali sottoprodotti del trattamento dei materiali amidacei sono i DDGs residui ricchi di olio, proteine e fibre.

Miscele contenenti anche piccole quantità di etanolo producono un aumento della tensione di vapore della benzina quindi per evitare perdite di carburante

- ❖ tipo diverso di serbatoio (nei veicoli nuovi)
- ❖ etanolo come **ETBE (additivo)**

Uno studio, condotto dall'ENEA in collaborazione con l'Università degli Studi dell'Aquila evidenzia come, nell'ipotesi di utilizzare in Italia il bioetanolo come biocarburante in sostituzione dei combustibili fossili, **si dovrebbero destinare alle colture alcoligene 60.000-70.000 km² di terreno agricolo**, pari al 40% della SAU (Superficie Agricola Utilizzata) e al 20% dell'intero territorio nazionale.

Nuove fonti



Si deduce che la maggior parte delle specie lignocellulosiche, a differenza delle colture alcoligene, avendo una **crescita piuttosto rapida e bassi costi di produzione**, possono essere ottenute facilmente senza interferire con la produzione alimentare.

Bioetanolo di seconda generazione

La biomassa lignocellulosica deriva da

coltivazioni
specifiche



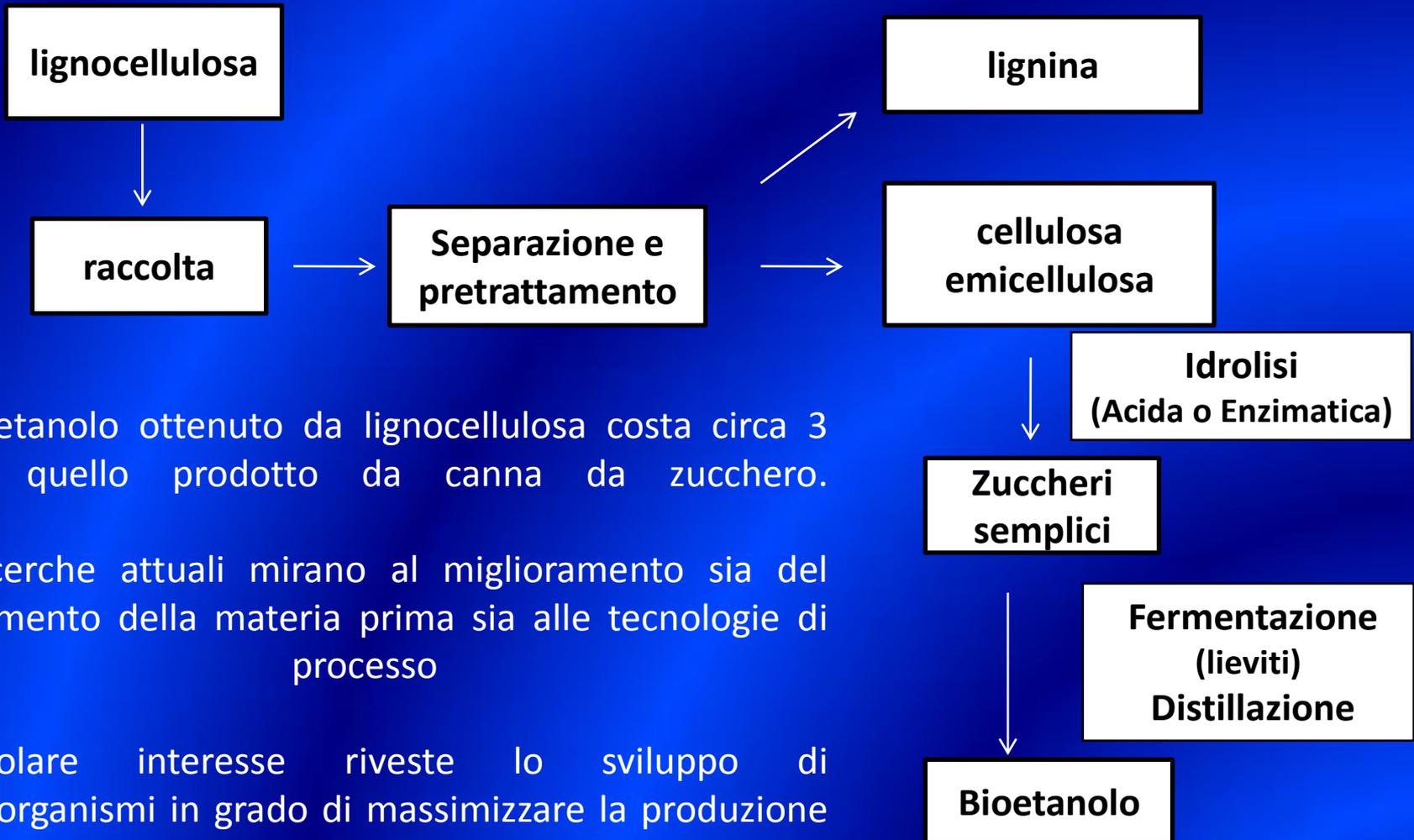
Pioppo,
canapa,
miscanto,
canna comune,
sorgo da fibra,
cardo,
panico
ginestra,
salice,

Prodotti di lavorazione
scarsamente utilizzati



- residui di raccolto (paglia di grano, paglia di riso, paglia di orzo, noccioli e pasta di olive, stocchi, lolle, sarmenti, bagassa di canna da zucchero, bagassa di sorgo zuccherino, paglie e residui delle potature in genere);
- legno duro (pioppo);
- legno dolce (pino, abete rosso);
- rifiuti di cellulosa (carta di giornale, rifiuti di carta per ufficio, fanghi di carta riciclata);
- biomassa erbacea;
- rifiuti solidi urbani (RSU).

Bioetanolo da lignocellulose



Il Bioetanolo ottenuto da lignocellulosa costa circa 3 volte quello prodotto da canna da zucchero.

Le ricerche attuali mirano al miglioramento sia del trattamento della materia prima sia alle tecnologie di processo

Particolare interesse riveste lo sviluppo di microorganismi in grado di massimizzare la produzione di glucosio oppure di specie in grado di risolvere il problema della fermentazione dei pentosi (xilosio e arabinosio)

Bioetanolo da lignocellulose

Gli impianti di produzione esistenti di bioetanolo da lignocellulose hanno tutti una capacità di circa 10-45MW, si tratta di impianti pilota di piccole dimensioni. Per soddisfare il bisogno interno dovrebbero avere una capacità di 100-500MW.

In Sardegna

non si intravedono significative prospettive di sviluppo industriale per il bioetanolo in quanto non è presente al momento alcuna ipotesi di impianto.

Conclusioni

Biocarburanti

Solo gli oli e il biodiesel sembrano avere possibilità di sviluppo nel territorio sardo

Utilizzo di materie prime alternative per produrre trigliceridi (microalghe)

Metodi innovativi di produzione di biodiesel

Valorizzazione del glicerolo come sottoprodotto della produzione di Biodiesel

Grazie per l'attenzione

ATTIVITÀ DI RICERCA NEL SETTORE DEI BIOCARBURANTI

Numerose tecnologie si possono considerare oramai consolidate e le attività di ricerca, sono pertanto principalmente rivolte all'affinamento del processo ed alla sua ottimizzazione (produzione di bioetanolo da canna da zucchero)

Altre tecnologie, invece, non hanno ancora raggiunto un adeguato livello di maturità industriale e commerciale e sono pertanto oggetto di intense attività di ricerca e sviluppo, nel tentativo di trovare una soluzione alle numerose criticità ancora presenti

Obiettivi

numerose attività di ricerca si occupano delle

- problematiche relative al **reperimento delle biomasse, trasporto, stoccaggio pretrattamento**
- valutazioni sui bilanci energetici globali della filiera
- emissioni di inquinanti e di gas serra estese all'intero ciclo di vita
- l'analisi delle prospettive di redditività

Studi agronomici sulle coltivazioni energetiche

- specie più adatte alle condizioni climatiche e alle caratteristiche dei suoli della Sardegna;
- metodi di coltivazione delle diverse specie
- sistemi per il controllo delle malattie e delle infestanti;
- metodologia di ottimizzazione delle operazioni di taglio, raccolta e stoccaggio.

Caratterizzazione delle biomasse residuali

Composizione chimica e potere calorifico

Analisi delle migliori opzioni di filiera

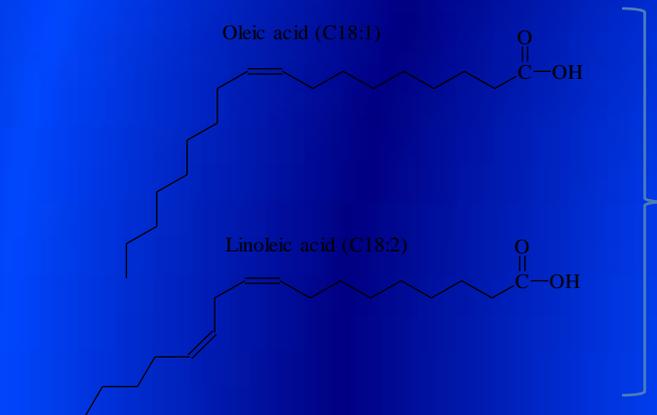
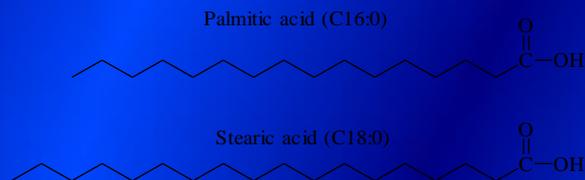
In merito alle effettive potenzialità di diffusione degli impianti di produzione alimentati da biomasse, occorrono studi di fattibilità tecnico-economici delle diverse filiere

Biodiesel

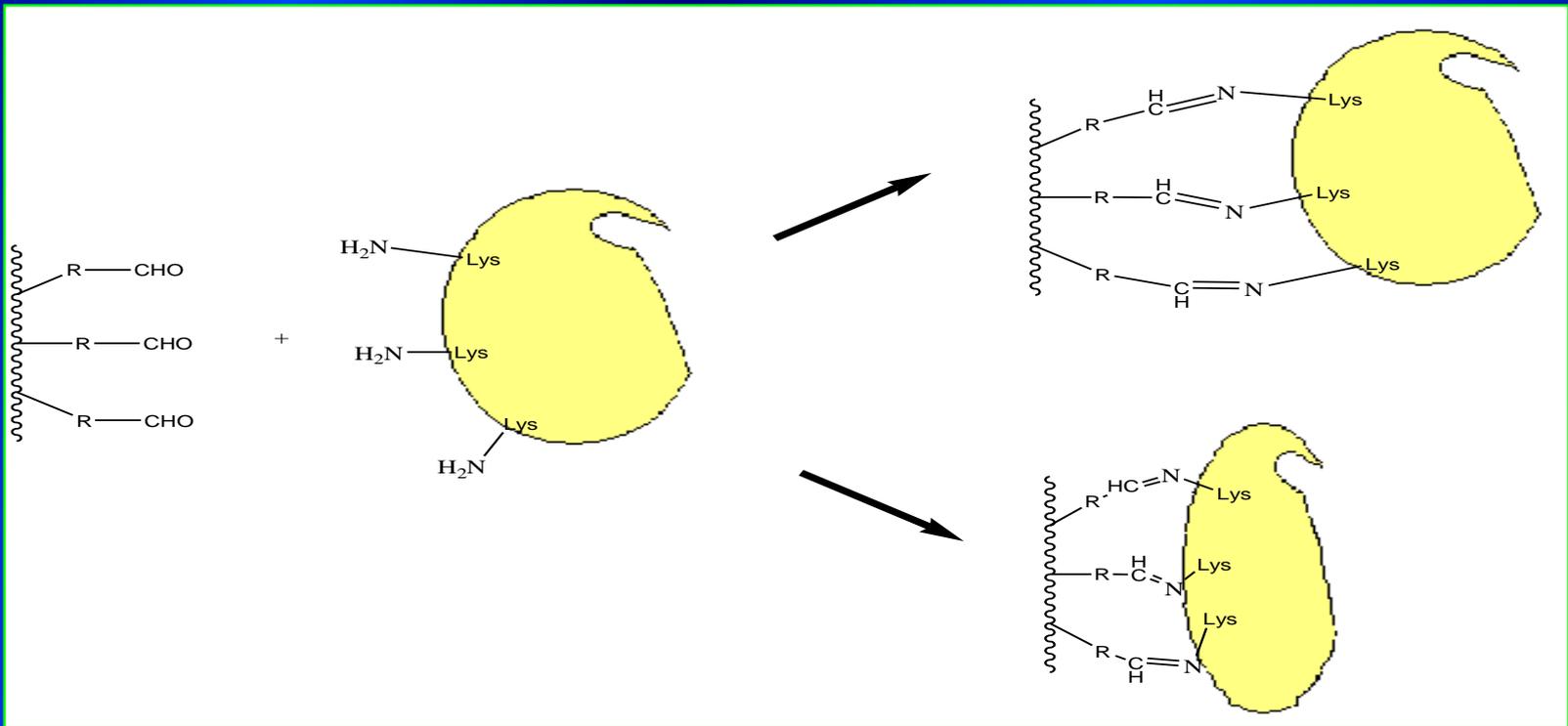
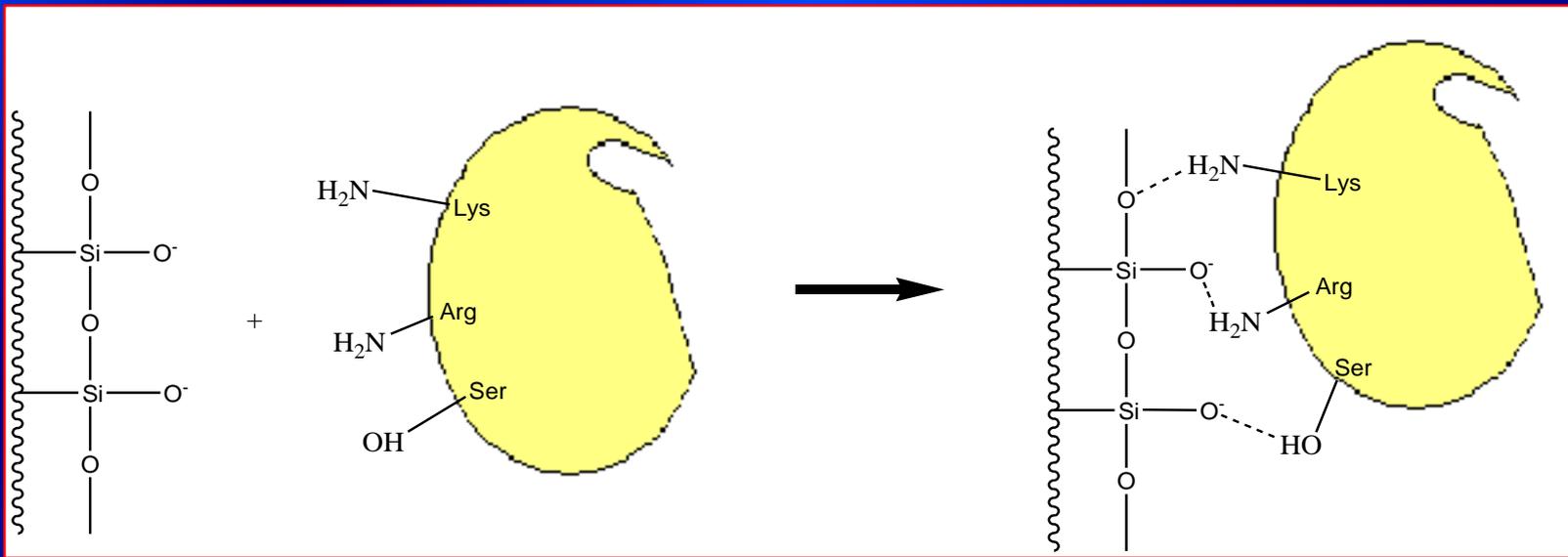
Composizione in acidi grassi dei più comuni oli/grassi

Olio/grasso	Acido Palmitico (C16:0)	Acido Stearico (C18:0)	Acido Oleico (C18:1)	Acido Linoleico (C18:2)	Problemi
Olio di soia	8	4	28	53	Stabilità all'ossidazione
Olio di palma	42	5	41	10	Basse temperature
Olio di colza	4	1	60	20	-
Olio di girasole	6	4	28	61	Stabilità all'ossidazione
Sego	26	18	37	10	Basse temperature
Olio di Jatropha	12.8	7.3	44.8	34	-

←
PP e CP



Proprietà	Unità di misura	Oli combustibili vegetali	Biodiesel	Gasoli o	Bioetanolo	Benzina
p.c.i.*	kcal/kg	9.000-9.500	8.900	10.200	6500	10.500
Flashpoint	°C	230-290	85-178	60	13	21
Numero di cetano	-	30-40	48-56	54		
Densità	kg/m ³	915	885	839		
Viscosità a 38°C	mm ² /s	27-53	4.78	2,7		



Olio/Grasso	Alcol	Lipasi da	Tipo di processo	Conversione (c) o resa (r) Rif. (mol% o m%)	
Olio di girasole	Etanolo	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	Batch	82 (r)	[48]
	di Metanolo	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	Batch a tre stadi	>90	[26]
	Metanolo	<i>Candida antarctica</i>	Reattore a Membrana	97 (c)	[49]
	Etanolo	<i>Mucor miehei</i>	Batch	83 (r)	[50]
	Etanolo	<i>Porcine pancreatic</i>	Batch	81 (r)	[51]
	Metanolo	<i>Rhizomucor miehei</i>	Batch a tre stadi	> 80 (c)	[52]
Olio di soia	Metanolo	<i>Pseudomonas cepacia</i>	Batch	~ 60 (r)	[25]
	Metanolo	<i>Candida antarctica</i>	Batch a tre stadi	97 (r)	[53]
	Metanolo	<i>Thermomyces lanuginosa</i>	Batch continuo	80-90 (r)	[54]
	Metanolo	<i>Thermomyces lanuginosa</i>	Batch a tre stadi	94 (r)	[55]
	Metanolo - Etanolo	<i>Pseudomonas cepacia</i>	Batch	67 (r)	[56]
Olio di Jatropa	Metanolo	<i>Rhizopus oryzae</i>	Batch	80 (r)	[57]
	di Etanolo	<i>Chromobacterium viscoum</i>	Batch	92 (r)	[16]
Olio alimentare di scarto	Metanolo	<i>Candida antarctica</i>	Reattore a letto impaccato	90 (r)	[14]
Sego	Alcoli primari	<i>Mucor Miehei</i>	Batch	>90 (r)	[15]
Grasso da ristorazione	Metanolo	<i>Pseudomonas cepacia</i>	Batch	98 (r)	[13]
	Metanolo	<i>Candida antarctica</i>	Batch	96 (c)	[66]
	Etanolo	<i>Burkholderia cepacia</i>	Reattore a letto impaccato	> 96 (r)	[67]
Lardo	Metanolo	<i>Candida antarctica</i>	Batch	58 (c)	[66]