

CHIMICA AMBIENTALE

CdL triennale in
Scienze e Tecnologie per l'Ambiente e la Natura

Docente
Pierluigi Barbieri

SSD Chimica dell'ambiente e dei beni culturali, CHIM/12

Alternative a fonti energetiche fossili

Fonti rinnovabili: la loro produzione e il loro uso generano basse emissioni di gas serra e possono essere sostenuti indefinitamente. Nuovi carburanti per veicoli alternativi a benzina e gasolio.

Biocombustibili: prodotti da biomassa fotosintetica attuale (immagazzinamento indiretto di energia solare); liquidi a T e P amb, bruciano facilmente all'aria generando calore; alta densità di energia, ma rilasciano CO₂.

Biomassa prodotta da fotosintesi rappresenta una forma di energia solare

Quantità annuale da questa fonte ca 55 EJ (10^{18})

Densità di energia della fotosintesi è bassa (ca 0,6 W m⁻²), per bassa efficienza di conversione (ca 1-2%) di luce solare in energia chimica da parte della f.s. .

Ai livelli attuali di consumo per soddisfare bisogni con questa fonte, servirebbe usare la biomassa prodotta da tutto il terreno agricolo coltivato (ca 10% delle terre emerse)

Conversione di materia vegetale vivente - biomassa – in combustibili liquidi (autotrazione)

Vantaggi:

- **combustibili «carbonio neutrali»**, quantità di carbonio emessa è pari a quella assorbita nel raccolto successivo

fotosintesi

$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ materiale vegetale + $\text{O}_2(\text{g})$

combustione

- Sono **rinnovabili**, produzione può essere sostenuta indefinitamente anche se disponibilità di fonti fossili si esaurisse
- Contenuto di ossigeno comporta produzione e potenziale rilascio di **minori quantità di inquinanti** (Carboidrati, Proteine, lignina)
- Possono **sostituire combustibili importati** con produzioni nazionali

Problemi

- **Eliminazione di biomassa esistente da terreni** per ottenere terreni per produzione di biocombustibili → CO₂ (debito di carbonio)
- **Conversione** di biomassa in biocombustibili **richiede una spesa energetica significativa**; se prodotta da fonti fossili, risparmio in termini di emissioni nette di CO₂ sarebbe almeno in parte cancellato

«**Debito di carbonio**» (2008: es. disboscamento per terreno coltivabile; «mancato sequestro» per foreste giovani): si stima il tempo per ripagare il debito variabile tra decenni e secoli

Se si impiegano fertilizzanti azotati, parte dell'azoto diviene N₂O, gas serra, oltre a impattare su qualità delle acque

Piante per biocombustibili (es. canna da zucchero) han albedo migliore di pascoli o foreste che sostituiscono

Biodiesel da Oli vegetali e da alghe

Piante contengono non solo carboidrati ma anche oli

Oli vegetali da cucina (es da spremitura di mais, oliva, girasole) possono bruciare producendo calore e fumo

Storicamente primi motori diesel alimentati a olio di noccioline (costoso rispetto a derivati da petrolio).

Moderni motori diesel progettati per funzionare con combustibile non viscoso (oli naturali sono viscosi per presenza catene con 50 – 60 atomi di C). Oli vegetali non raffinati contengono anche acidi grassi liberi, acqua e sostanze odorose.

Viscosità riducibile con preriscaldamento dell'olio (a batteria o con serbatoio ausiliario di combustibile non viscoso per avvio e spegnimento).

Straight Vegetable Oils possono dare problema per polimerizzazione di composti insaturi e generazione di materiale gommoso e residui

Il carburante biodiesel: costituenti

Oli vegetali vergini trasformati in combustibile meno viscoso e meno corrosivo, chiamato biodiesel

Derivati da acidi grassi costituiti in catene (indicate con R) di C (+ 2 H) con 16-18 unità in media

Acido grasso

R-COOH

Esteri metilici di acidi grassi FAME

R-COOCH₃

Negli oli vegetali gli acidi grassi sono presenti principalmente come trigliceridi (estere di tre acidi grassi spesso a n° diverso di C con glicerina, polialcol trivalente CH₂OH-CHOH-CH₂OH)

R -COO-
R' -COO-
R'' -COO-
Glicerina

Typical fatty acid profiles of various oils and fats (weight percent)

Fatty Acid	Soybean	Palm	Rape*	Sunflower	Cotton	Peanut	Maize	Olive	Palmkernel	Coconut	Butter**	Lard	Tallow
Butyric (4:0)* **	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17	-	-
Caproic (6:0)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	6.4	-	-
Caprylic (8:0)	-	-	-	-	-	0.1	-	-	4	7.1	1.7	-	-
Capric (10:0)	-	-	0.6	0.2	-	-	3.9	7.3	4.3	-	-	-	-
Lauric (12:0)	0.1	-	-	-	0.5	0.7	-	-	50.4	54.1	4	-	-
Myristic (14:0)	0.3	2.5	0.1	-	0.9	0.4	-	-	17.3	17.4	12.8	1.7	3
Palmitic (16:0)	10.9	40.8	5.1	6.5	20	13.7	11.2	11	7.9	6.1	26.6	27.9	33
Stearic (18:0)	3.2	3.6	2.1	4.5	3	2.3	1.8	2.2	2.3	1.6	8.5	13.5	24
Oleic (18:1)	24	45.2	57.9	21	25.9	-	25.4	77	11.9	5.1	17	46.7	36
Linoleic (18:2)	54.5	7.9	24.7	68	48.8	47.8	60.3	8.9	2.1	1.3	1.5	10.2	2
Linolenic (18:3)	6.8	-	7.9	-	0.3	29.2	1.1	0.6	-	-	-	-	1
Arachidic (20:0)	0.1	-	0.2	-	-	1.3	0	-	-	-	-	-	-
Gadoleic (20:1)	-	-	1.0	-	-	1.2	-	0.3	-	-	-	-	-
Behenic (22:0)	0.1	-	0.2	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-
Erucic (22:1)	-	-	0.2	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-
Saturated	14.7	46.9	8.3	11	25	21.7	13.2	13.2	86	93.6	81.5	43.1	39
Unsaturated	85.3	53.1	91.7	89	75	78.3	86.8	86.8	14	6.4	18.5	56.9	61

* - Profile is typical of the edible oil obtained from one of the modern cultivars (CanolaTM).

** - Iso-fatty acids were added to the fatty acids with the same number of carbon atoms.

*** - (nn:x) means a fatty acid with nn carbon atoms and x double bonds.

Conversione di materiale vegetale in biodiesel

Olio estratto da materiale vegetale per spremitura meccanica e/o con solvente.

Es. negli USA, soia sbucciata e schiacciata meccanicamente poi olio estratto con solvente esano (C_6H_{14} , da petrolio, recuperabile e riutilizzabile) .

Olio viene transesterificato, con metanolo e NaOH come catalizzatore: due fasi distinte, glicerina più densa si separa (c'è eccesso di produzione, e si procede a impieghi vari tra cui incenerimento per recupero calore)

US: soia (20% olio)

Europa: colza var. canola (40% olio)

Regioni tropicali: palma con resa per superficie maggiore di soia e colza); debito di carbonio a seguito di deforestazione importante (emissioni di CO₂ dell'Indonesia 1/12 della CO₂ mondiale ?!)

L'uso del biodiesel nei veicoli a motore

Frazione di biodiesel in carburante è indicata da B con pedice indicante la percentuale di biodiesel.

US Navy max utilizzatore di biodiesel al mondo: B₂₀

B2, B5, B7

Crescita di produzione mondiale negli anni '90

Unione Europea supera USA per produzione e nel 2020 avrà aumentato al 10% ca quota di biodiesel nel diesel commerciale

Emissioni inquinanti del biodiesel

L'uso del metanolo prodotto a partire da combustibili fossili rende il biodiesel non rinnovabile al 100% .

Attualmente sono in corso ricerche per produrre metanolo da glicerina in modo efficiente

<http://www.intechopen.com/books/biodiesel-feedstocks-production-and-applications/biomethanol-from-glycerol>

Biodiesel genera 90% di energia in più rispetto a quella impiegata per produrlo (per etanolo da mais solo 25% di surplus)

Biodiesel da terreni agricoli già esistenti riduce emissioni di circa il 50% (tra gli impatti considera l'N da fertilizzanti nelle acque, ma ad esempio soia è leguminosa)

Biodiesel contiene ossigeno per cui minori quantitativi di CO, fuliggine, idrocarburi incombusti . Legami insaturi aumenterebbero la T nei motori a combustione interna e quindi gli NOx termici

Le alghe come materia prima da biodiesel

Microalghe come biomassa da cui estrarre oli

Coltivare grandi masse d'alghe in bacini aperti o fotobioreattori

CO₂ da grosse centrali elettriche a combustibili fossili o cementifici immesso in acqua può incrementare crescita algale e ridurre emissioni

Attualmente molta ricerca ma poca produzione

Contenuto in olio fino a 50% di trigliceridi

Resa per km potenzialmente maggiore di olio di palma in regioni tropicali

Crescita rapida, non necessità di terreni agricoli (no deficit di C), meno resa (fino a 1% di energia solare convertita) rispetto a pannelli solari (fino a 15%), ma investimento inferiore.

Non serve acqua pulita (N o P aiutano crescita)

Problema: oli poliinsaturi con C=C ossidabile

Idrogenazione catalitica dell'olio per evitare (meno «rinnovabile»)

Problemi

Per reattori aperti acqua evapora

Selezione alghe (produttrici olio)

Necessità di rimescolamento per luce

-> reattori tubulari con specie selezionate

Separazione per centrifugazione e rottura pareti cellulari (spesa energetica) olio estratto con esano e eventuale parziale idrogenazione

Residuo vegetale ricco di carboidrati e proteine (etanolo e mangimi o energia per rimescolamento e asciugatura)

TG TERE GROUP

Home	Chi siamo	Lavora con noi	Alghe	Biodiesel e Jet fuel	Farmaceutico	Progetti realizzati	Contatti
Newsletter	Dove siamo	Press	International Press	Television	Investire con Teregroup	Plastica da Alghe	
Area Riservata							

Alghe e biodiesel un grande risparmio energetico

> Finanziamenti



Le energie rinnovabili sono una fonte sempre più importante. Per salvaguardare il nostro pianeta, è inevitabile cercare delle

**Scopri perché
conviene investire
in un Impianto
Tere group
CLICCA QUI**

TEREGROUP
Via Pietro Giardini 476/n
41124 Modena Italy
Tel. +39 059 4823699
E-mail info@teregroup.net



- **Produzione pirolitica di bio-olio**

Pirolisi biomassa secca scaldata a P ambiente a T di 300-600°C ->

Biochar

Gas non condensabili (H₂, CH₄, CO, CO₂)

Bio – olio aerosol e gas condensabili (molti ossigenati), acido pH ca 3

Gassificazione

Materiale con C scaldato a 700-1000°C -> H₂ + CO e catrame

Gas di sintesi o syngas (anche da carbone)

Reazioni di Fischer Tropsch –benzina sintetica e altri chemicals a seconda di catalizzatori e condizioni (Germania tra le due WW)