

# **CHIMICA AMBIENTALE**

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

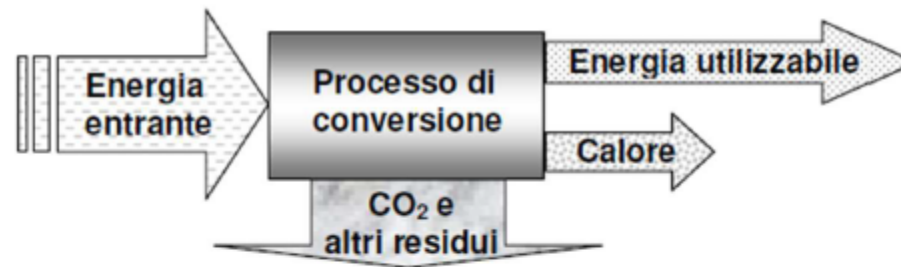
Cdl in Chimica

Docente  
Pierluigi Barbieri

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

# USO DELL'ENERGIA, COMBUSTIBILI FOSSILI, EMISSIONI DI CO<sub>2</sub> E CAMBIAMENTO CLIMATICO GLOBALE

L'uso dell'energia comprende la trasformazione dell'energia da una forma all'altra, fino alla sua degradazione in calore, prodotto di scarto senza problema ambientale globale. Tuttavia produzione o consumo di energia presentano alcuni effetti collaterali seri per l'ambiente (es. clima).



Una **fonte di energia** viene definita **primaria** quando è presente in natura e quindi non deriva dalla trasformazione da parte dell'uomo di nessuna altra forma di energia. Rientrano in questa categoria i combustibili direttamente utilizzabili (petrolio grezzo, gas naturale, carbone), l'energia nucleare, l'energia del sole, del vento, dell'acqua e delle biomasse ( **fonte di e. secondaria**: e.elettrica, benzina, GPL, idrogeno)

**rendimento termodinamico** è il rapporto tra il compiuto e l'energia fornita al sistema

## **Criteri di valutazione delle fonti energetiche**

Oltre al **rendimento energetico**, esistono naturalmente una serie di altri criteri molto rilevanti che concorrono a caratterizzare le fonti energetiche: es.

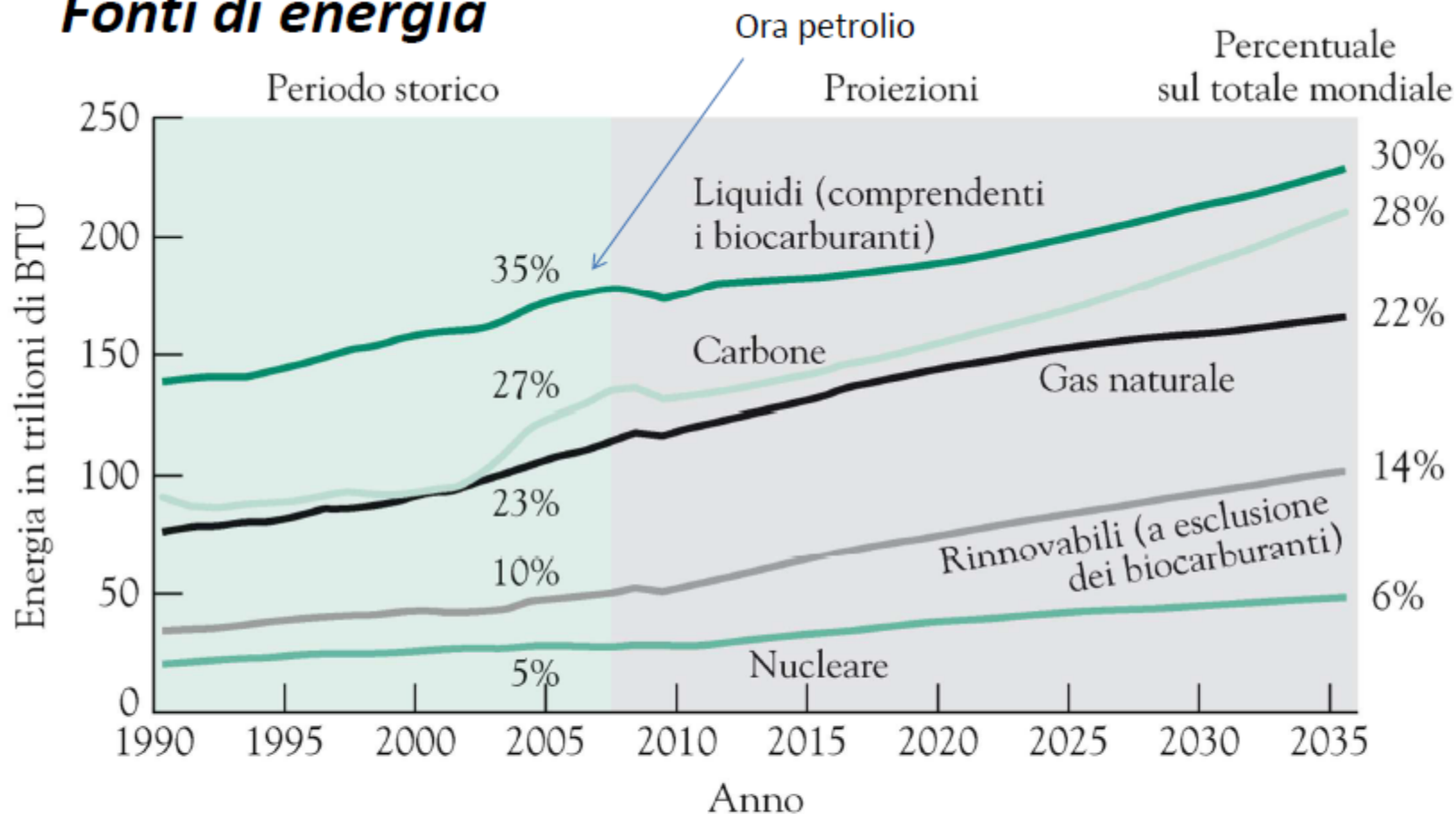
1. **la continuità della fornitura,**
2. **la facilità di trasporto,**
3. **la possibilità di stoccaggio,**
4. **la densità energetica e la densità di potenza,**
5. **l'impatto ambientale e,**
6. **il prezzo di mercato delle risorse energetiche.**

**Densità energetica** è la quantità di energia immagazinata in un'unità (massa, volume, etc) di combustibile

Il prezzo è ovviamente influenzato dalle dinamiche fra domanda e offerta e risente fortemente

- della situazione politico-sociale contingente (come nel caso delle crisi petrolifere degli anni settanta) e
- delle previsioni, aspettative e speculazioni (anche di natura puramente finanziarie) sulla disponibilità futura delle risorse

## Fonti di energia



Il British thermal unit (BTU o Btu) è un'unità di misura dell'energia, usata negli Stati Uniti e nel Regno Unito (dove è generalmente usata nei sistemi di riscaldamento). La corrispondente unità di misura utilizzata nel Sistema Internazionale è, invece, il joule (J). Una BTU è definita dalla quantità di calore richiesta per alzare la temperatura di 1 libbra (ovvero 453,59237 grammi) di acqua da 39 °F a 40 °F (3.8 °C a 4.4 °C).

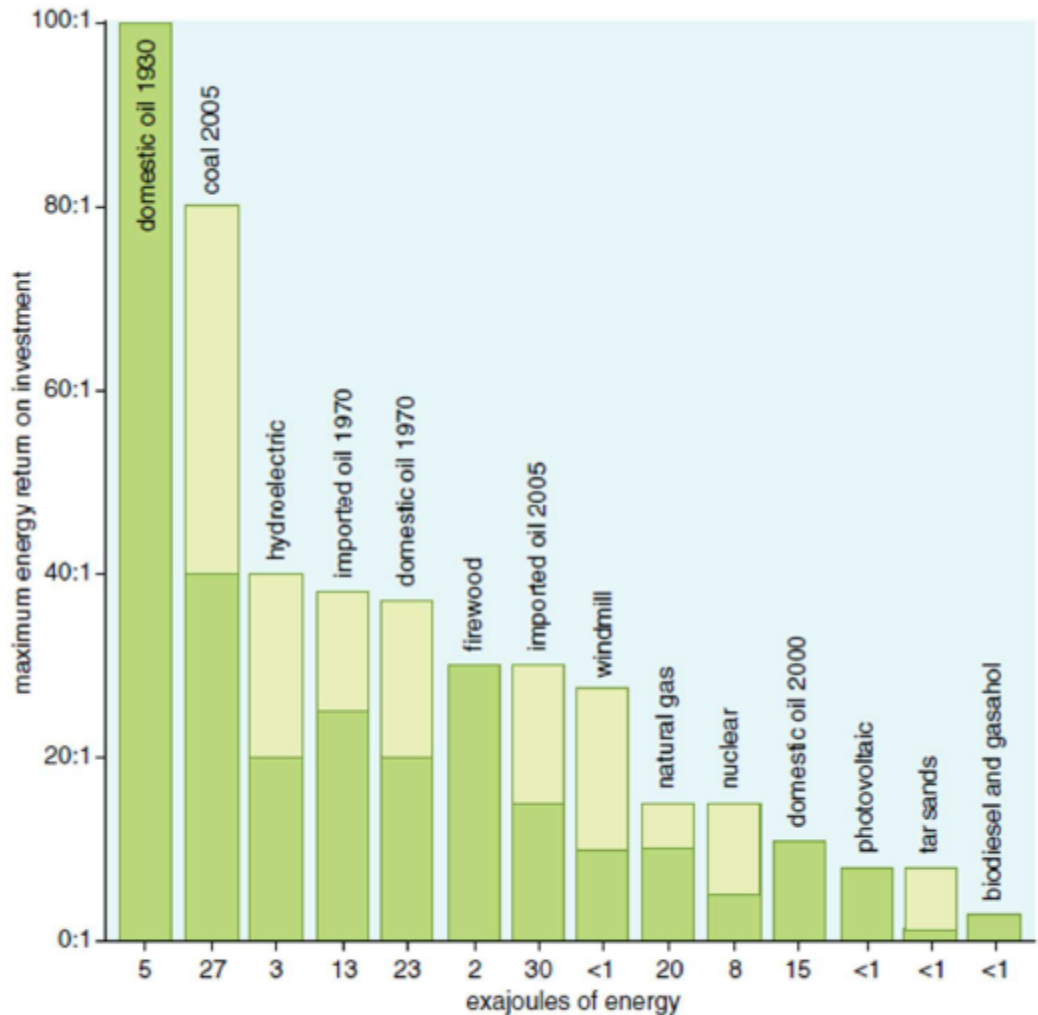


Figure 10. The energy return on investment (EROI) is the energy cost of acquiring an energy resource; one of the objectives is to get out far more that you put in. Domestic oil production’s EROI has decreased from about 100:1 in 1930, to 40:1 in 1970, to about 14:1 today. The EROI of most “green” energy sources, such as photovoltaics, is presently low. (Lighter colors indicate a range of possible EROI due to varying conditions and uncertain data.) EROI does not necessarily correspond to the total amount of energy in exajoules produced by each resource

C.A.S.Hall, J.W.Day Jr., “Revisiting the Limits to Growth After Peak Oil”, Am. Sci. 97 (2009) 230

Resource	Year	Country	EROI (X:1) <sup>2</sup>	Reference
<b>Fossil fuels (Oil and Gas)</b>				
Oil and gas production	1999	Global	35	Gagnon, 2009
Oil and gas production	2006	Global	18	Gagnon, 2009
Oil and gas (Domestic) Discoveries	1970	US	30	Cleveland et al. 1984, Hall et al. 1986
Oil and gas (Domestic) Production	1970	US	8	Cleveland et al. 1984, Hall et al. 1986
Oil and gas (Domestic) Production	1970	US	20	Cleveland et al. 1984, Hall et al. 1986
Oil and gas (Domestic)	2007	US	11	Guilford et al. 2011
Oil and gas (Imported)	2007	US	12	Guilford et al. 2011
Oil and gas production	1970	Canada	65	Freise, 2011
Oil and gas production	2010	Canada	15	Freise, 2011
Oil, gas & tar sand production	2010	Canada	11	Poisson and Hall, in press
Oil and gas production	2008	Norway	40	Grandell, 2011
Oil production	2008	Norway	21	Grandell, 2011
Oil and gas production	2009	Mexico	45	Ramirez, in preparation
Oil and gas production	2010	China	10	Hu et al. 2013
<b>Fossil fuels (Other)</b>				
Natural Gas	2005	US	67	Sell et al. 2011
Natural Gas	1993	Canada	38	Freise, 2011
Natural Gas	2000	Canada	26	Freise, 2011
Natural Gas	2009	Canada	20	Freise, 2011
Coal (mine-mouth)	1950	US	80	Cleveland et al. 1984
Coal (mine-mouth)	2000	US	80	Hall and Day, 2009
Coal (mine-mouth)	2007	US	60	Balogh et al. unpublished
Coal (mine-mouth)	1995	China	35	Hu et al. 2013
Coal (mine-mouth)	2010	China	27	Hu et al. 2013
<b>Other non-renewables</b>				
Nuclear	n/a	US	5 to 15	Hall and Day, 2009, Lenzen, 2008
<b>Renewables<sup>2</sup></b>				
Hydropower	n/a	n/a	>100	Cleveland et al. 1984
Wind turbine	n/a	n/a	18	Kubiszewski et al. 2010
Geothermal	n/a	n/a	n/a	Gupta and Hall, 2011
Wave energy	n/a	n/a	n/a	Gupta and Hall, 2011
<b>Solar collectors<sup>2</sup></b>				
Flat plate	n/a	n/a	1.9	Cleveland et al. 1984
Concentrating collector	n/a	n/a	1.6	Cleveland et al. 1984
Photovoltaic	n/a	n/a	6 to 12	Kubiszewski et al. 2009
Passive solar	n/a	n/a	n/a	Cleveland et al. 1984
<b>Biomass</b>				
Ethanol (sugarcane)	n/a	n/a	0.8 to 10	Goldemberg, 2007
Corn-based ethanol	n/a	US	0.8 to 1.6	Patzek, 2004, Farrell et al. 2006
Biodiesel	n/a	US	1.3	Pimentel and Patzek, 2005

(1) EROI values in excess of 5:1 are rounded to the nearest whole number.

(2) EROI values are assumed to vary based on geography and climate and are not attributed to a specific region / country.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301421513003856>

Energy Policy  
Volume 64, January 2014,  
Pages 141-152

EROI of different fuels and the  
implications for society

Charles A.S.Hall, Jessica G.Lambert,  
Stephen B.Balogh

<https://doi.org/10.1016/j.enpol.2013.05.049>

<https://www.qualenergia.it/wp-content/uploads/attachments/King%20and%20van%20den%20Bergh%20-%20Implications%20of%20net%20EROI%20for%20low-carbon%20transition%20-%20Nature%20Energy%202018.pdf>

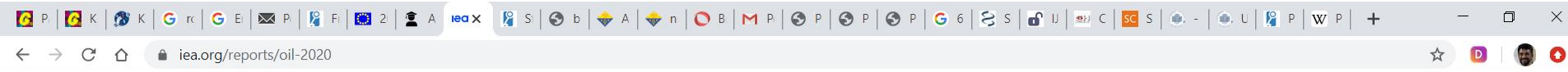
**Table 1 | Comparison of mean EROIs for different energy sources**

	Energy source		Optimistic EROI	Optimistic net energy percentage	Pessimistic EROI	Pessimistic net energy percentage
Coal	Thermal		46:1	98	46:1	98
	Electricity		17:1	94	17:1	94
	Electricity with CCS		13:1	92	13:1	92
Oil	Thermal		19:1	95	19:1 <sup>a</sup>	95
	Electricity		7:1	85	7:1 <sup>a</sup>	85
Gas	Thermal		19:1	95	19:1 <sup>a</sup>	95
	Electricity		8:1	88	8:1 <sup>a</sup>	88
	Electricity with CCS		7:1	86	7:1 <sup>a</sup>	86
Biofuels & waste	Solids	Thermal	25:1	96	25:1	96
		Electricity	10:1	90	10:1	90
	Gases and liquids	Thermal	5:1	80	3:1	67
		Electricity	2:1	50	1.2:1	17
Nuclear			14:1	93	14:1	93
Hydroelectric			84:1	99	59:1	98
Geothermal			9:1	89	14:1	89
Wind			18:1	94	5:1	80
Solar PV			25:1	96	4:1	78
Solar thermal			19:1	95	9:1	89

Thermal EROI values for oil and gas are identical because the data from which they are derived is normally aggregated. Optimistic EROI values are taken from one article<sup>17</sup>, except for solar thermal and solar PV. Solar thermal was not included in the meta-analysis, so we use an estimate from the literature<sup>25</sup>. Optimistic values for solar PV are based on the median values that rely on more recent data<sup>29</sup>. There is significant variance in the EROI between each particular biofuel; one study<sup>17</sup> calculate a mean of five, but it is skewed by several large outliers. Biofuels refers to all solid, liquid and gaseous fuels from any biomass source, which has then been split into 'solids' and 'gases and liquids' subcategories to account for the considerably higher EROIs of solid biomass (for example, 25:1 for wood)<sup>12</sup>. Pessimistic EROI values for renewables are adjusted downwards<sup>25</sup> to account for 'buffering' through energy storage. <sup>a</sup>Under pessimistic EROI assumptions, oil and gas follow a trend of -0.357 from a starting value of 35.4 in 1971 (extrapolated from oil and gas EROI trends between 1992 and 2006<sup>13</sup>).

<https://www.nature.com/articles/s41560-018-0116-1>

<https://www.iea.org/>



- Countries
- Fuels & technologies
- Analysis
- Data
- Policies
- About

## Search, download and purchase energy data and statistics

- [Data browser](#)
- [Data tables](#)
- [All charts](#)

### Data browser

- Coal
- CO2 emissions
- Electricity and heat
- Energy consumption
- Energy supply
- Imports/exports
- Key indicators
- Natural gas
- Nuclear
- Oil
- Renewables and waste
- Sustainable Development Goals

### Data tables

- Balances
- Coal
- Electricity
- Natural Gas
- Oil
- Renewables and waste

### Get data

- Data services
- Data subscriber login
- Monthly Oil Data Service



Fuel report — March 2020

Contents

Cite Share [Purchase](#)

<https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tables/?country=WORLD&year=2017&energy=...>





# Total primary energy supply, 2017

[All statistics](#)

	↑ Total	Coal	Natural gas	Nuclear	Hydro	Wind, solar, etc.	Biofuels and waste	Oil
	ktoe	ktoe	ktoe	ktoe	ktoe	ktoe	ktoe	ktoe
<b>Total Europe</b>	1998105	321869	504120	244092	49751	67442	174284	635011
Germany	311245	71414	75341	19887	1733	13407	31012	102965
France	247086	9891	38492	103796	4297	3579	17912	72568
United Kingdom	175883	9564	67839	18327	510	5344	12414	60616
<b>Italy</b>	<b>153445</b>	<b>9344</b>	<b>61549</b>		<b>3113</b>	<b>9331</b>	<b>14861</b>	<b>52001</b>
Turkey	146797	40089	44232		5006	10170	3032	44318
Spain	126014	12649	27266	15123	1615	7594	7540	53438
Poland	103845	49421	15445		220	1373	8145	29028
Ukraine	89462	25757	24554	22449	769	149	2989	12696
Netherlands	74203	9148	30910	887	5	1209	3744	27860
Belgium	55252	3093	14486	11003	23	872	3800	2
Sweden	49174	2046	920	17118	5601	1545	13052	10378

1 KTOE is approximately 42 [gigajoules](#) or 11.630 [megawatt-hours](#),

# Oil Market Report

Data, forecasts and analysis on the global oil market

## About OMR

**The world's most authoritative and timely source of data, forecasts and analysis on the global oil market**

Since its inception in 1983, the IEA's Oil Market Report (OMR) has become recognised as one of the world's most authoritative and timely sources of data, forecasts and analysis on the global oil market – including detailed statistics and commentary on oil supply, demand, inventories, prices and refining activity, as well as oil trade for OECD and selected non-OECD countries.

- Global **oil demand** is expected to fall by a record 9.3 mb/d year-on-year in 2020. The impact of containment measures in 187 countries and territories has been to bring mobility almost to a halt. Demand in April is estimated to be 29 mb/d lower than a year ago, down to a level last seen in 1995. For 2Q20, demand is expected to be 23.1 mb/d below year-ago levels. The recovery in 2H20 will be gradual; in December demand will still be down 2.7 mb/d y-o-y.
- Global **oil supply** is set to plunge by a record 12 mb/d in May, after OPEC+ forged a historic output deal to cut production by 9.7 mb/d from an agreed baseline level. As April production was high, the effective cut is 10.7 mb/d. Additional reductions are set to come from other countries with the US and Canada seeing the largest declines. Total non-OPEC output falls could reach 5.2 mb/d in 4Q20, and for the year as a whole output may be 2.3 mb/d lower than last year.

6 Dicembre 2019

# Petrolio greggio, la SIOT di Trieste “vale” ogni anno 247 milioni di euro

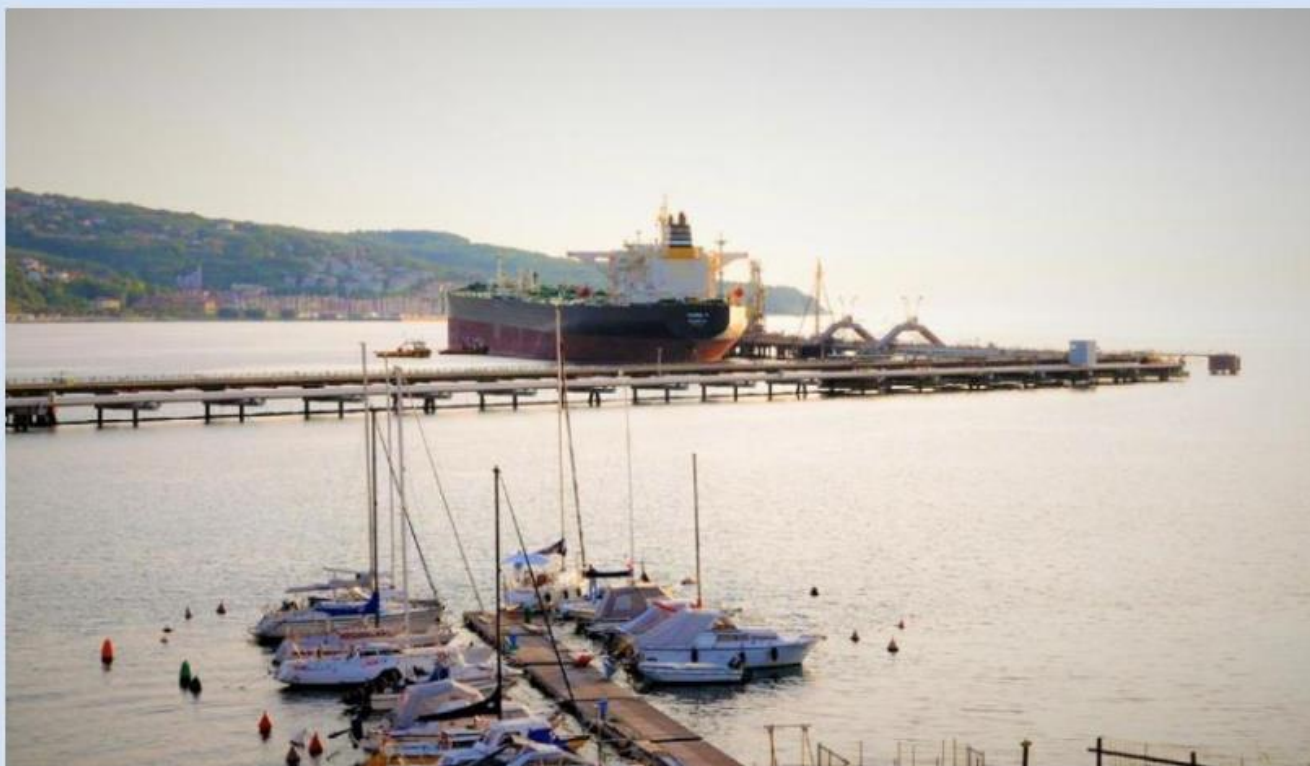
## Tags

Terminal petroli

SIOT

petrolio

Porto di Trieste



**TRIESTE** - La SIOT (Società italiana oleodotto transalpino) di Trieste vale ogni anno tra i 247 e i 282 milioni di euro per il territorio del Friuli Venezia Giulia, dove genera 580 posti di lavoro.

# Statistiche 2018/2019

## Porto di Trieste

Gennaio / Dicembre	2018	2019	VAR. %
<b>Tonnellate totali</b>	<b>62.676.502</b>	<b>61.997.445</b>	<b>-1,08%</b>
Rinfuse liquide	43.234.735	43.349.423	+0,27%
Rinfuse solide	1.665.508	1.717.294	+3,11%
Merci varie	17.776.259	16.930.728	-4,76%
Numero mezzi (semirimorchi, veicoli commerciali e privati)	309.424	233.418	-24,56%
Numero di container / TEU di cui numero di contenitori / TEU pieni	725.426 658.330	789.594 699.570	+8,85% +6,26%
<b>Totale TEU*</b> (TEU, semirimorchi, casse mobili)	<b>1.398.947</b>	<b>1.302.155</b>	<b>-6,92%</b>
<b>Totale treni</b> (Porto Industriale/ Porto Franco Nuovo)	<b>9.733</b>	<b>9.771</b>	<b>+0,39%</b>

\* Esprimendo in TEU equivalenti anche il traffico di semirimorchi e casse mobili movimentati su navi RO-RO, e sommandolo al traffico marittimo containerizzato (TEU) si ottengono i TEU totali

<https://www.openstarts.units.it/handle/10077/4508>

Tesi di dottorato

**«*Studi di metodi analitici e modellistici per la valutazione del rischio chimico ed impatti ambientali per impianti costieri di stoccaggio e pompaggio di idrocarburi*»**

Sergio Cozzutto

# 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 (l'utilizzo della fonte non compromette disponibilità future). Nuovi carburanti per veicoli alternativi a benzina e gasolio. Tra di esse si annoverano i

**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 CO<sub>2</sub>.

# **Biomassa prodotta da fotosintesi rappresenta una forma di energia solare**

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

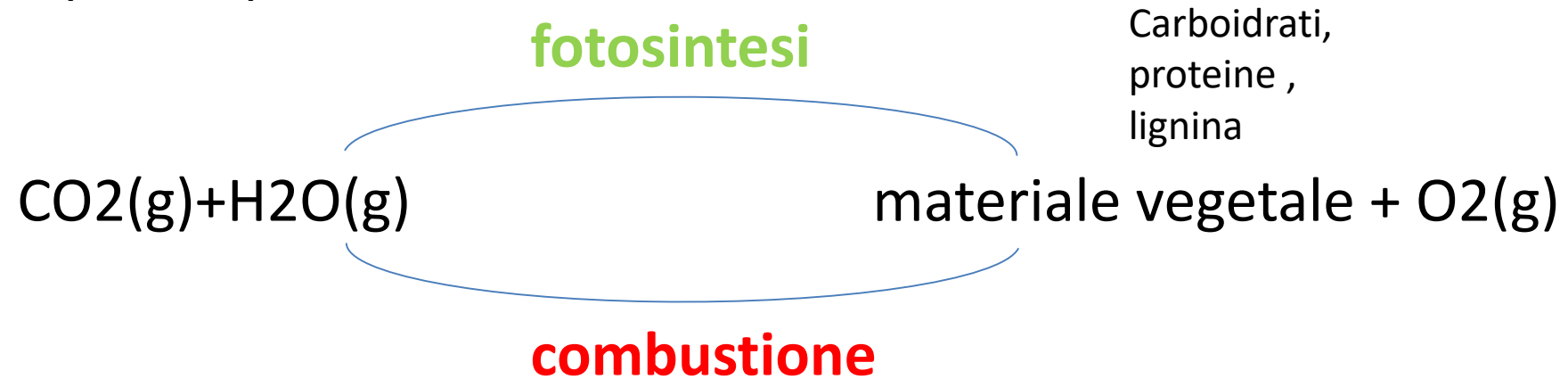
Densità di energia della fotosintesi è bassa (ca 0,6 W m<sup>-2</sup>), per bassa efficienza di conversione (ca 1-2%) di luce solare in energia chimica da parte della f.s. .

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



- 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**
- Possono **sostituire combustibili importati** con produzioni nazionali



## Problemi

- ***Eliminazione di biomassa esistente da terreni*** per ottenere terreni per produzione di biocombustibili → CO<sub>2</sub> («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 CO<sub>2</sub> 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 N<sub>2</sub>O, 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

<https://science.sciencemag.org/content/319/5867/1235>

# Land Clearing and the Biofuel Carbon Debt

Joseph Fargione<sup>1</sup>, Jason Hill<sup>2,3</sup>, David Tilman<sup>2,\*</sup>, Stephen Polasky<sup>2,3</sup>, Peter Hawthorne<sup>2</sup>

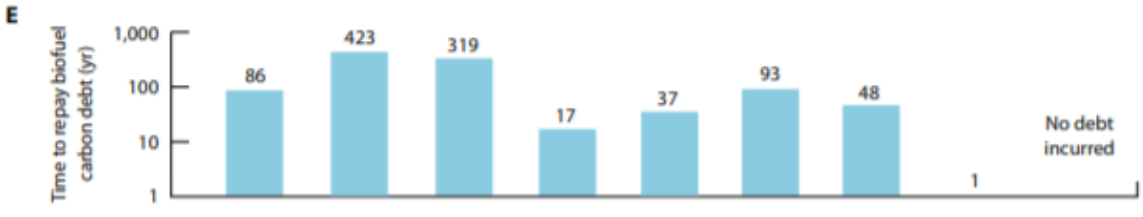
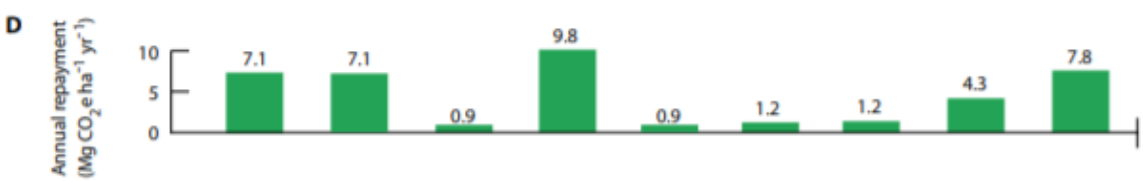
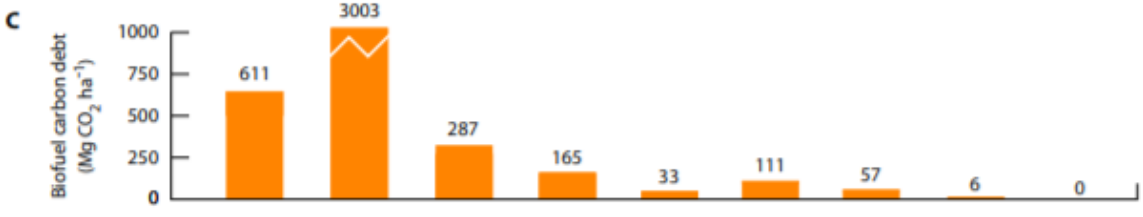
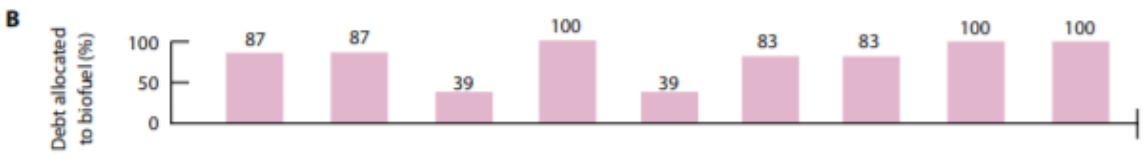
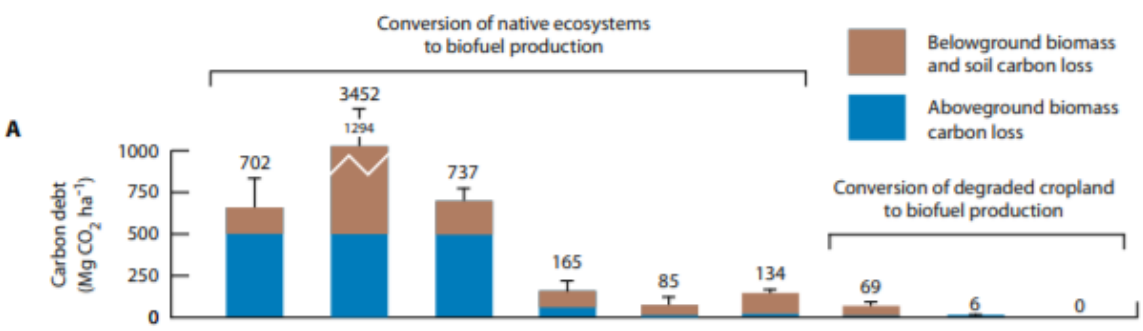
+ See all authors and affiliations

*Science* 29 Feb 2008:  
Vol. 319, Issue 5867, pp. 1235-1238  
DOI: 10.1126/science.1152747

## Abstract

Increasing energy use, climate change, and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emissions from fossil fuels make switching to low-carbon fuels a high priority. Biofuels are a potential low-carbon energy source, but whether biofuels offer carbon savings depends on how they are produced.

Converting rainforests, peatlands, savannas, or grasslands to produce food crop-based biofuels in Brazil, Southeast Asia, and the United States creates a “biofuel carbon debt” by releasing 17 to 420 times more CO<sub>2</sub> than the annual greenhouse gas (GHG) reductions that these biofuels would provide by displacing fossil fuels. In contrast, biofuels made from waste biomass or from biomass grown on degraded and abandoned agricultural lands planted with perennials incur little or no carbon debt and can offer immediate and sustained GHG advantages.



Biofuel	Former ecosystem	Location
Palm biodiesel	Tropical rainforest	Indonesia/Malaysia
Palm biodiesel	Peatland rainforest	Indonesia/Malaysia
Soybean biodiesel	Tropical rainforest	Brazil
Sugarcane ethanol	Cerrado wooded	Brazil
Soybean biodiesel	Cerrado grassland	Brazil
Corn ethanol	Central grassland	US
Corn ethanol	Abandoned cropland	US
Prairie biomass ethanol	Abandoned cropland	US
Prairie biomass ethanol	Marginal cropland	US

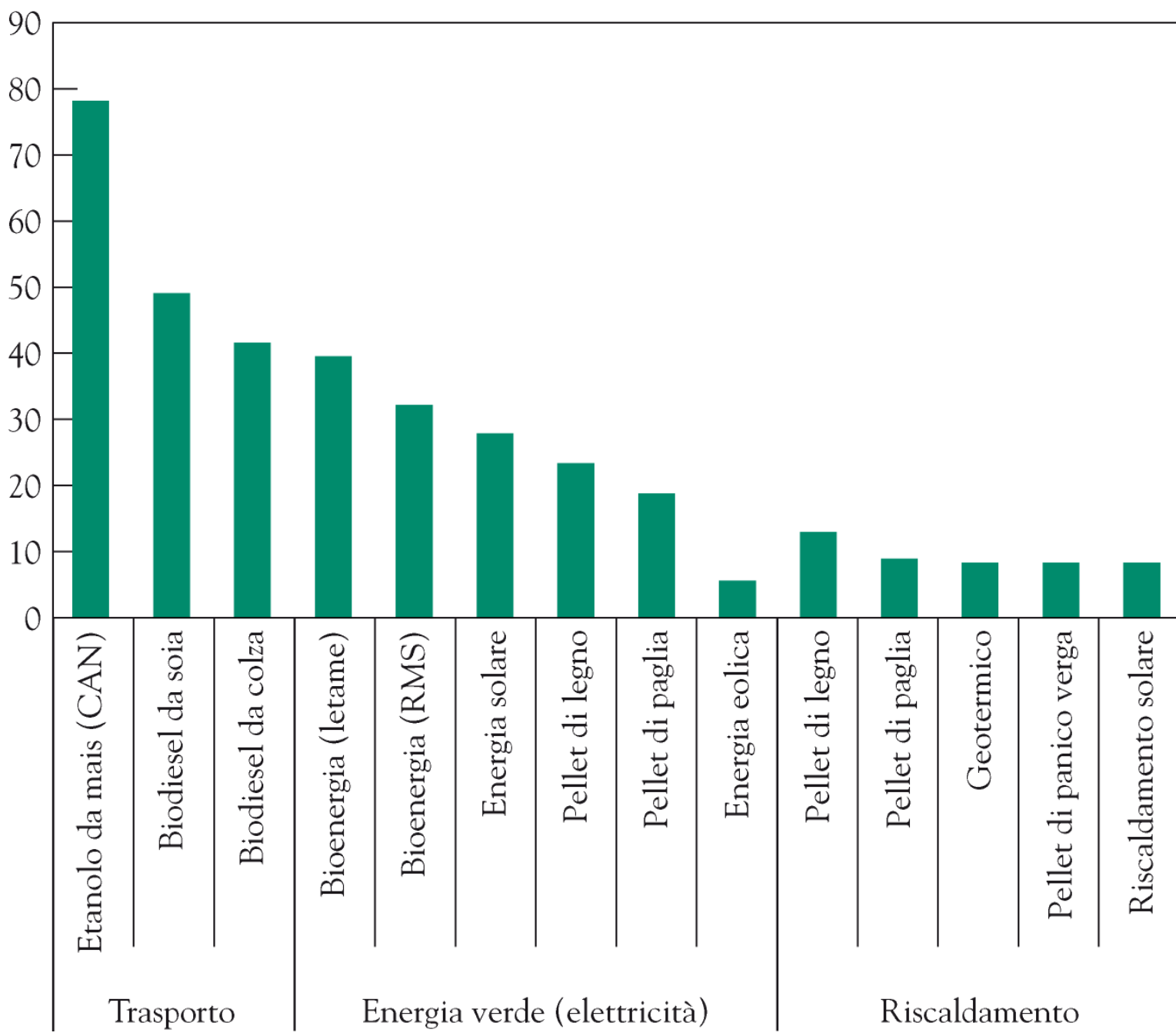
[https://www.esa.org/biofuels/presentations/Fargione\\_poster.pdf](https://www.esa.org/biofuels/presentations/Fargione_poster.pdf)

## **Combustione della biomassa** (legna, residui di raccolti)

Prima fonte di energia ,  
usualmente con lo sviluppo economico perde  
rilevanza, ma...

Verso la fine del XX secolo la combustione di  
biomassa era ancora seconda solo a energia  
idroelettrica fra le fonti di energia perfino negli USA

Emissioni di gas serra  
(kg di CO<sub>2</sub> emessi per GJ)



<http://www.rinnovabili.it/energia/piano-nazionale-energia-clima/> (Rinnovabili 32% CFL di energia)

Importanza della combustione di biomasse nei consumi finali lordi di energia negli scenari al 2030 le FER termiche devono aumentare del 50% la loro produzione del 2016, passando da 10.539 a 15.808 ktep

Tabella 8 -Riparto delle tipologie di FER termiche al 2030

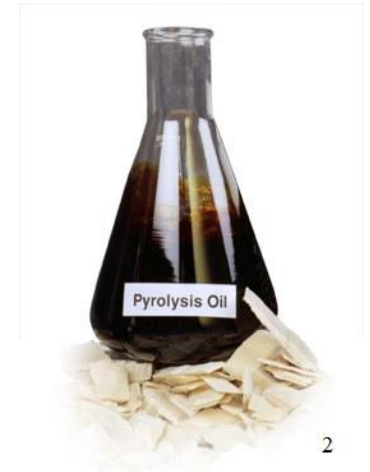
	<b>2016 a</b>	<b>+ 50% b</b>	<b>Quota realistica c</b>	<b>c/a %</b>
<b>CFL</b> di energia geotermica	125	187,5	400	+ 220%
CFL di energia solare termica	200	300	250	+25%
CFL frazione biodegradabile rifiuti (calore)	231	346,5	300	+30%
CFL energia da biomasse solide sett. residenziale	6.173	9.259,5	7.900	+30%
CFL energia da biomasse solide sett. non residenziale	229	343,5	380	+70%
CFL da biogas (calore)	44	66	70	+60%
Energia rinnovabile da pompe di calore	2.609	3.913,5	5.000	+90%
Calore derivato prodotto da fonti rinnov. (telerisc.)	928	1.392	1.500	+60%
<b>Consumi finali di energia</b>	<b>10.539</b>	<b>15.808,5</b>	<b>15.800</b>	

## Da biomasse solide Produzione pirolitica di bio-olio

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

Gas non condensabili ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ )

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



## Gassificazione

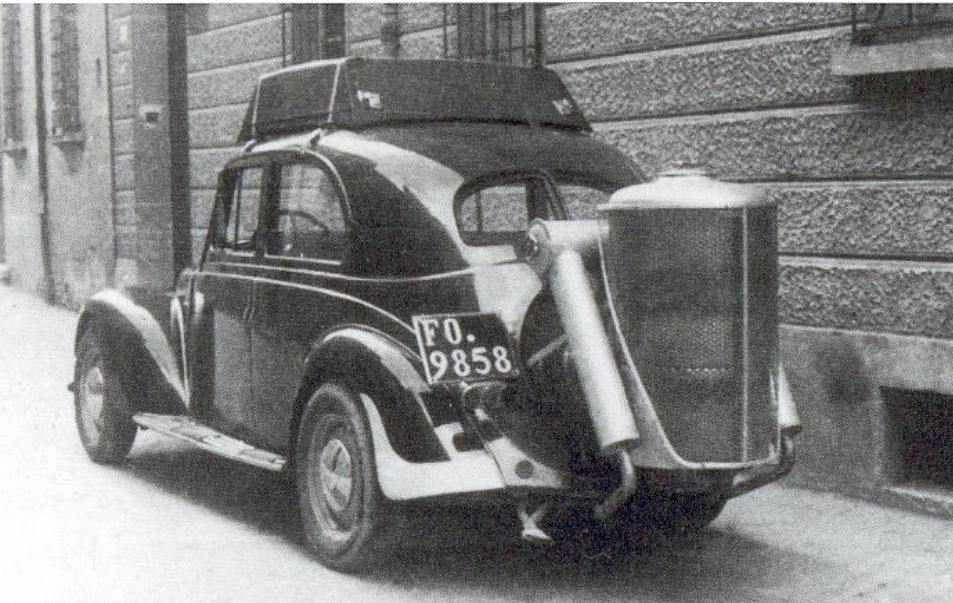
Materiale con C scaldato a 700-1000°C ->  $H_2$  + CO e catrame

Gas di sintesi o syngas (anche da carbone)

Es. produzione di alcani  $nCO + (2n+1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$

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

# Gassificazione



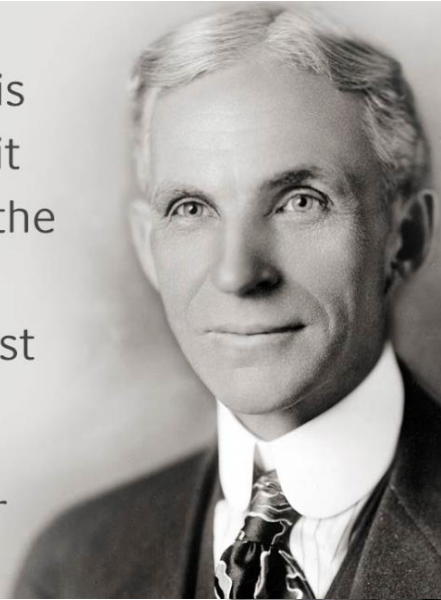


# Etanolo

Alcol etilico o alcol di frumento, usato per autotrazione da fine '800, liscio o in miscela caratterizzata da lettera E (es E<sub>10</sub> in USA, E<sub>25</sub>, E<sub>100</sub> in Br)

“The **fuel of the future** is going to come from fruit like that sumac out by the road, or from apples, weeds, sawdust – almost anything.”

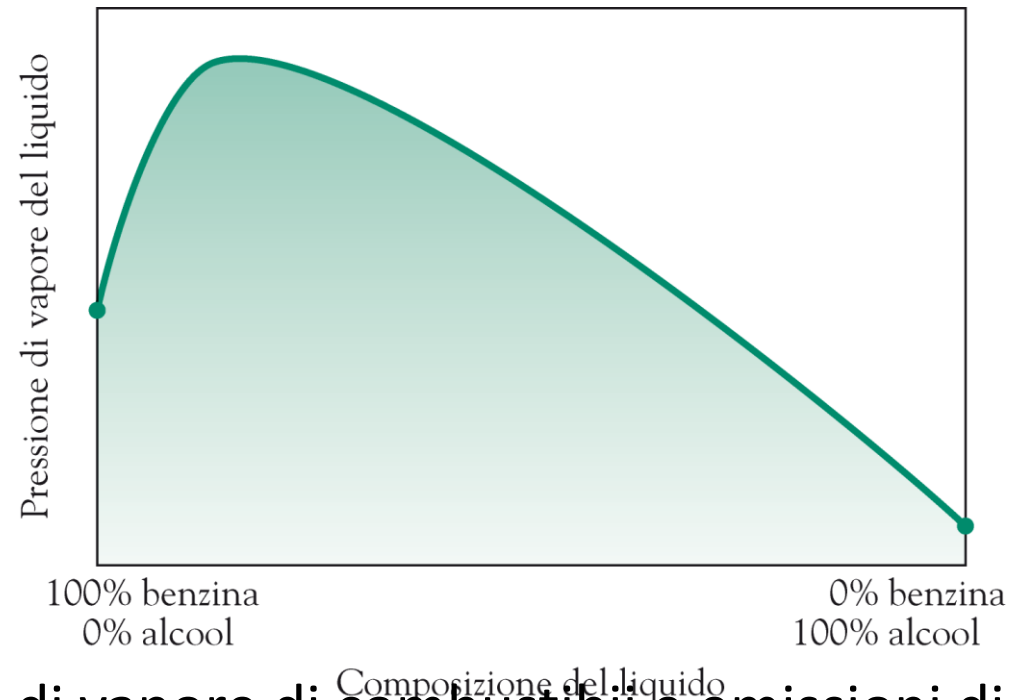
Henry Ford, Ford Motor Company CEO, 1925



In 1933, NebraskaGov. Charles Bryan and the Merrick Co. Sheriff filled up their cars with "Corn Alcohol" gasoline with 10 percent alcohol. The gas station is Earl Coryell's at 14th and N Streets in Lincoln. Photo from Nebraska State Historical Society (NSHS).

Etanolo puro ha bassa pressione di vapore (nei climi freddi E<sub>100</sub> è problematico; E<sub>85</sub> ha pressione di vapore adeguata per superare problema di partenze a freddo, distribuito in USA e EU)

Flexible Fuel Vehicles



Attenzione: per ridurre tensione di vapore di combustibili e emissioni di COV, alcol in basse concentrazioni (pochi legami idrogeno) NON va bene!

Minore energia prodotta per litro; servono serbatoi più grandi (1:1,25)

## ***Inquinamento prodotto da combustione dell'etanolo***

Combustibili «ossigenati» (come l'etanolo) emettono rispetto a benzina o diesel minori emissioni di CO, alcheni, idrocarburi aromatici, particolato (specie in assenza di marmitte catalitiche). Minori quantitativi di NO<sub>x</sub> emessi a seguito di minori temperature nei motori. Vengono emessi però aldeidi RCHO, e etanolo incombusto (specie in assenza di marmitte catalitiche).

## La produzione di bioetanolo

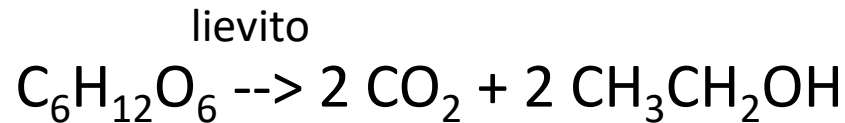
L'etanolo industrialmente è prodotto da etene  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  (da petrolio) per aggiunta di acqua con catalizzatori  $\rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Etanolo per autotrazione prodotto su larghissima scala per fermentazione dei carboidrati delle piante (principalmente glucosio  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) da parte dei lieviti.

Negli USA carboidrati da amido di mais (anche barbabietole da zucchero, grano e altri cereali). In Brasile e paesi tropicali si usa saccarosio da canna da zucchero. Thailandia e Cina da cassava (arbusto con radice tuberosa ricca di amido).

Se materiale di partenza è amido, esso deve essere convertito in glucosio.

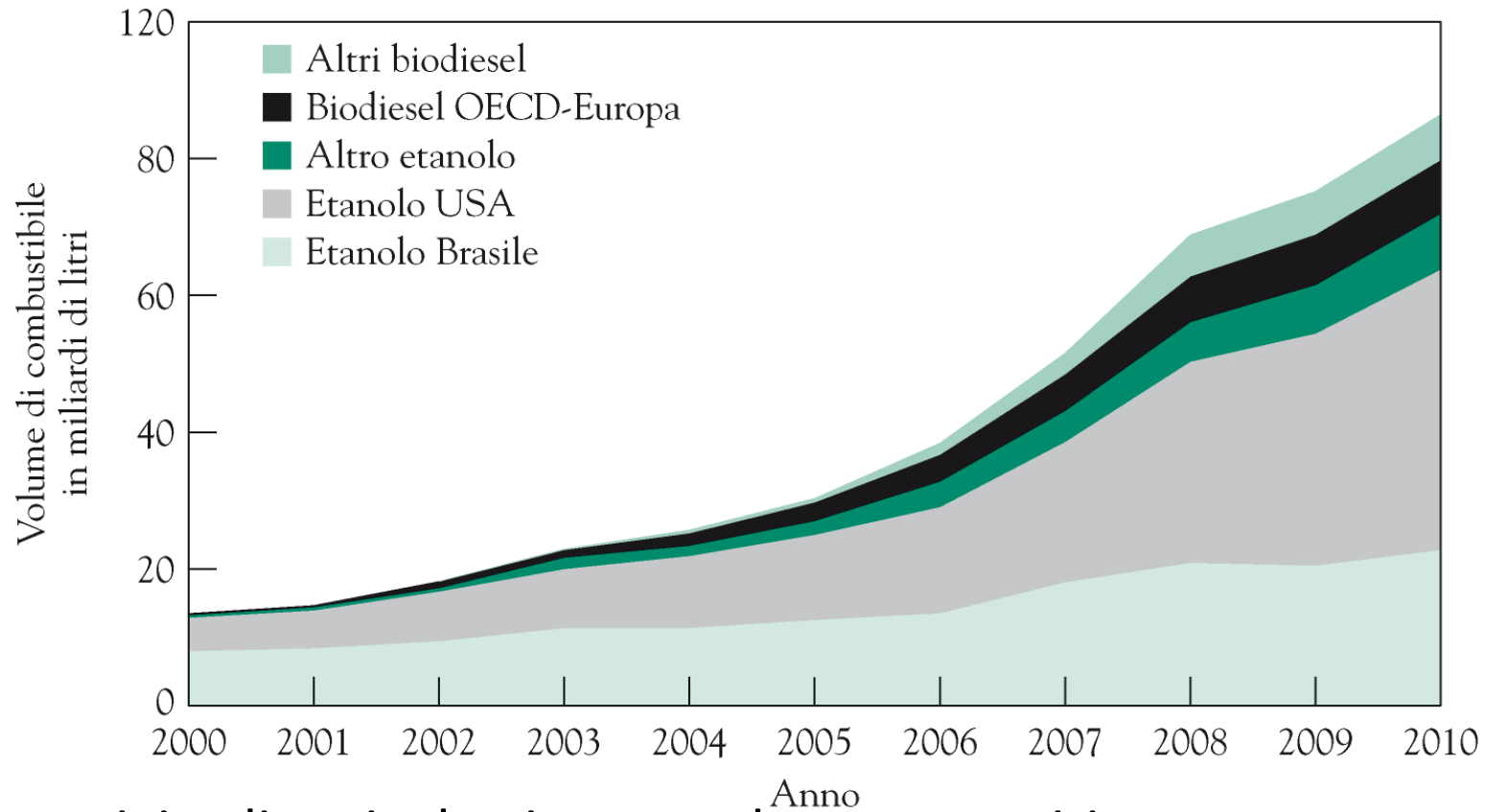
Se materiale di partenza è amido  $((C_6H_{12}O_6)_n$  polisaccaride, carboidrato di riserva), esso deve essere prima convertito per idrolisi in glucosio (monosaccaride).



Servono grandi quantità d'acqua (per solubilizzare amido e per non rendere soluzione concentrata di etanolo tossica per i lieviti). Soluzione diluita ottenuta deve essere concentrata tramite distillazione (processo ad alto consumo di energia).

Si ottiene (da soluzioni circa 10%-15 di alcol) etanolo al 95,6%. Acqua residua può essere rimossa tramite es. setacci molecolari, ma alcuni motori (exp. in Br) funzionano a  $E_{95}$

Nel 2010 un terzo della produzione di cereali degli USA e la metà della canna da zucchero del Brasile erano dedicate alla produzione di bioetanolo.



Sussidi governativi agli agricoltori per rendere competitivo questo combustibile rispetto al petrolio

Resource	Year	Country	EROI (X:1) <sup>2</sup>	Reference
<b>Biomass</b>				
Ethanol (sugarcane)	n/a	n/a	0.8 to 10	Goldemberg, 2007
Corn-based ethanol	n/a	US	0.8 to 1.6	Patzek, 2004, Farrell et al. 2006
Biodiesel	n/a	US	1.3	Pimentel and Patzek, 2005

## ***BILANCIAMENTO TRA ENERGIA CONSUMATA E CO2 LIBERATO NELLA PRODUZIONE DI BIOETANOLO***

Problema centrale è che per distillare l'etanolo dall'acqua è necessario il calore derivante dalla combustione di grandi quantità di combustibile ( spesso carbone-petrolio), che rilascia una quantità di biossido di carbonio in atmosfera.

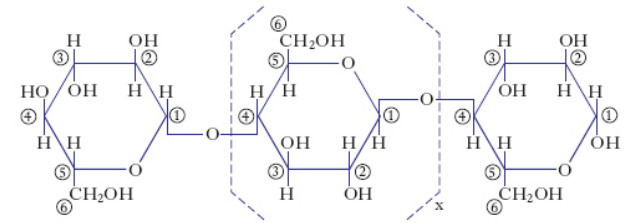
In Brasile si usano residui di biomassa (*bagasse* per canna da zucchero), rendendo più sostenibile la produzione; si deve considerare la produzione di particolato atmosferico nelle combustioni.

Analisi indicano che la produzione US di bioetanolo richiede 2/3 della quantità di combustibili fossili che servirebbero per produrre la stessa quantità di energia a partire da fonti di petrolio (l'energia prodotta da bioetanolo deriva per 1/3 da energia solare e 2/3 da combustibile fossile).

# Bioetanolo da cellulosa

Piante legnose: cellulosa (35-50%) emicellulosa (25-30%) - lignina (15-30%)

Biocombustibili di seconda generazione



Biomassa → Cellulosa → Glucosio → Etanolo

Pretrattamento per passare da biomassa a cellulosa è costoso (es. trattamenti chimici con acidi o basi diluite, vapore)

Un vantaggio è l'uso della lignina deidratata per alimentare il processo di distillazione.



## ***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

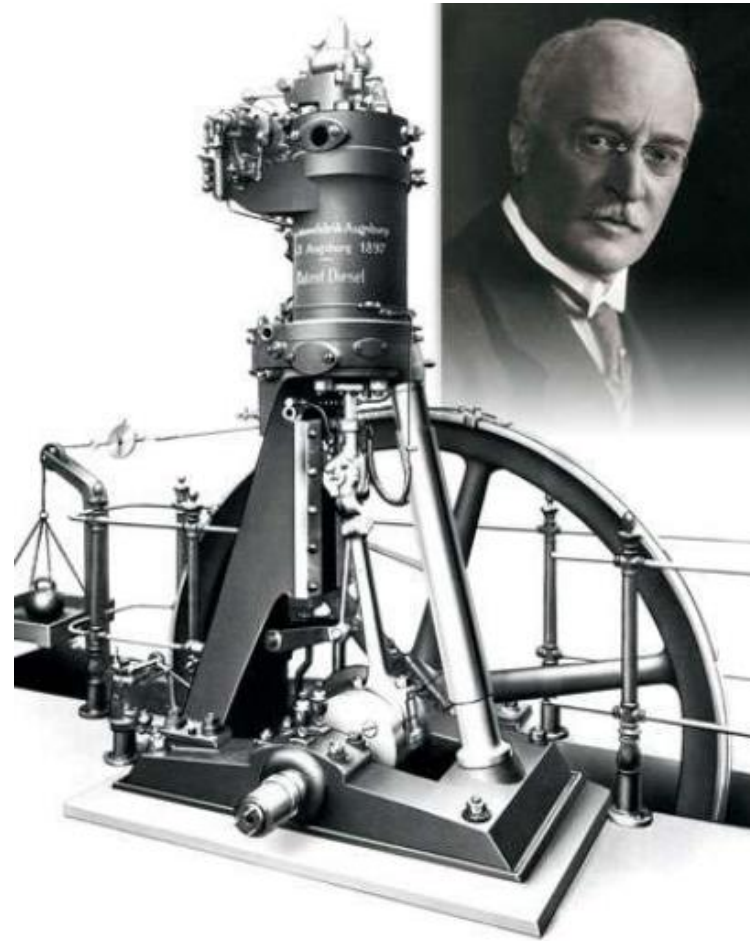
Storicamente primi motori diesel alimentati a olio di noccioline (costoso rispetto a derivati da petrolio).

I 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



# I carburante biodiesel: costituenti

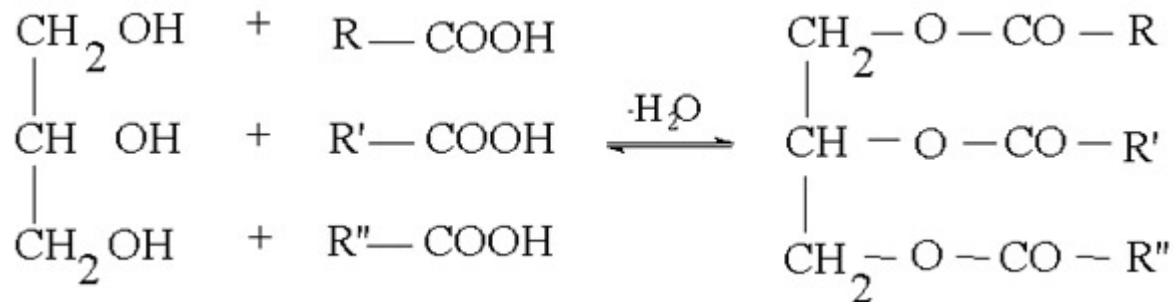
Oli vegetali vergini trasformati in combustibile meno viscoso e meno corrosivo, chiamato biodiesel

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-COOCH<sub>3</sub>

Negli oli vegetali gli acidi grassi sono presenti principalmente come trigliceridi (esteri di tre acidi grassi spesso a n° diverso di C con glicerolo, polialcol trivalente CH<sub>2</sub>OH-CHOH-CH<sub>2</sub>OH)



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 (Canola™).

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

\*\*\* - (n:n) means a fatty acid with n 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  $CO_2$  dell'Indonesia 1/12 della  $CO_2$  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-productionand-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

[Proc Natl Acad Sci U S A](#). 2006 Jul 25; 103(30): 11206–11210.

Published online 2006 Jul 12. doi: [10.1073/pnas.0604600103](https://doi.org/10.1073/pnas.0604600103)

From the Cover

Ecology, Sustainability Science

PMCID: PMC1544066

PMID: [16837571](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16837571/)

## Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels

Jason Hill,<sup>\*†‡§</sup> Erik Nelson,<sup>†</sup> David Tilman,<sup>\*§</sup> Stephen Polasky,<sup>\*†</sup> and Douglas Tiffany<sup>†</sup>

[Author information](#) ► [Copyright and License information](#) ► [Disclaimer](#)

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1544066/pdf/zpq11206.pdf>

cycle load. In each case, the error bars were larger than the effect sizes, so it was impossible to conclude that any of these factors had an influence on how B20 affected emissions.

Moving on, Hoekman spoke briefly about mobile source air toxic (MSAT) emissions from biodiesel. There are dozens of MSATs, but those of greatest interest with respect to biodiesel are polycyclic aromatic HCs, aldehydes (formaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde, and acrolein), and the total PM discussed previously. Oxygenated organics, such as biodiesel, might be expected to produce higher levels of oxygenated MSATs, Hoekman said, but there is very little relevant experimental data that address this issue. The existing data suggest that the use of biodiesel does not consistently increase emissions of these MSATs, he said.

[https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK196451/pdf/Bookshelf\\_NBK196451.pdf](https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK196451/pdf/Bookshelf_NBK196451.pdf)

NAS, 2014



## *Le alghe come materia prima da biodiesel*

Microalghe come biomassa da cui estrarre oli

Coltivare grandi masse d'alghe in bacini aperti o fotobioreattori

CO<sub>2</sub> 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)

## Alghe e biodiesel un grande risparmio energetico

> Finanziamenti



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](mailto:info@teregroup.net)



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

- <http://www.teregroup.net/television/>
- <https://www.cti2000.it/biodiesel/index.php?contid=36&nm=4&sm=46>

# Biogas e biometano

La produzione di biogas è una tecnologia consolidata principalmente per la generazione di energia rinnovabile e anche per la valorizzazione dei residui organici. Il biogas è il prodotto finale di un processo mediato da microorganismi, la **digestione anaerobica**, in cui diversi microrganismi seguono percorsi metabolici diversi per decomporre la materia organica. Il processo è conosciuto fin dai tempi antichi ed è stato ampiamente applicato alle abitazioni domestiche fornendo calore ed energia per centinaia di anni.

Oggigiorno, il settore del biogas sta crescendo rapidamente e nuovi risultati creano le basi per la costituzione di impianti di biogas come fabbriche di bioenergia avanzate. In questo contesto, gli impianti di biogas sono la base di un concetto di economia circolare che mira al riciclaggio dei nutrienti, alla riduzione delle emissioni di gas serra e ai fini della bioraffineria. ...

## Biogas and its opportunities—A review

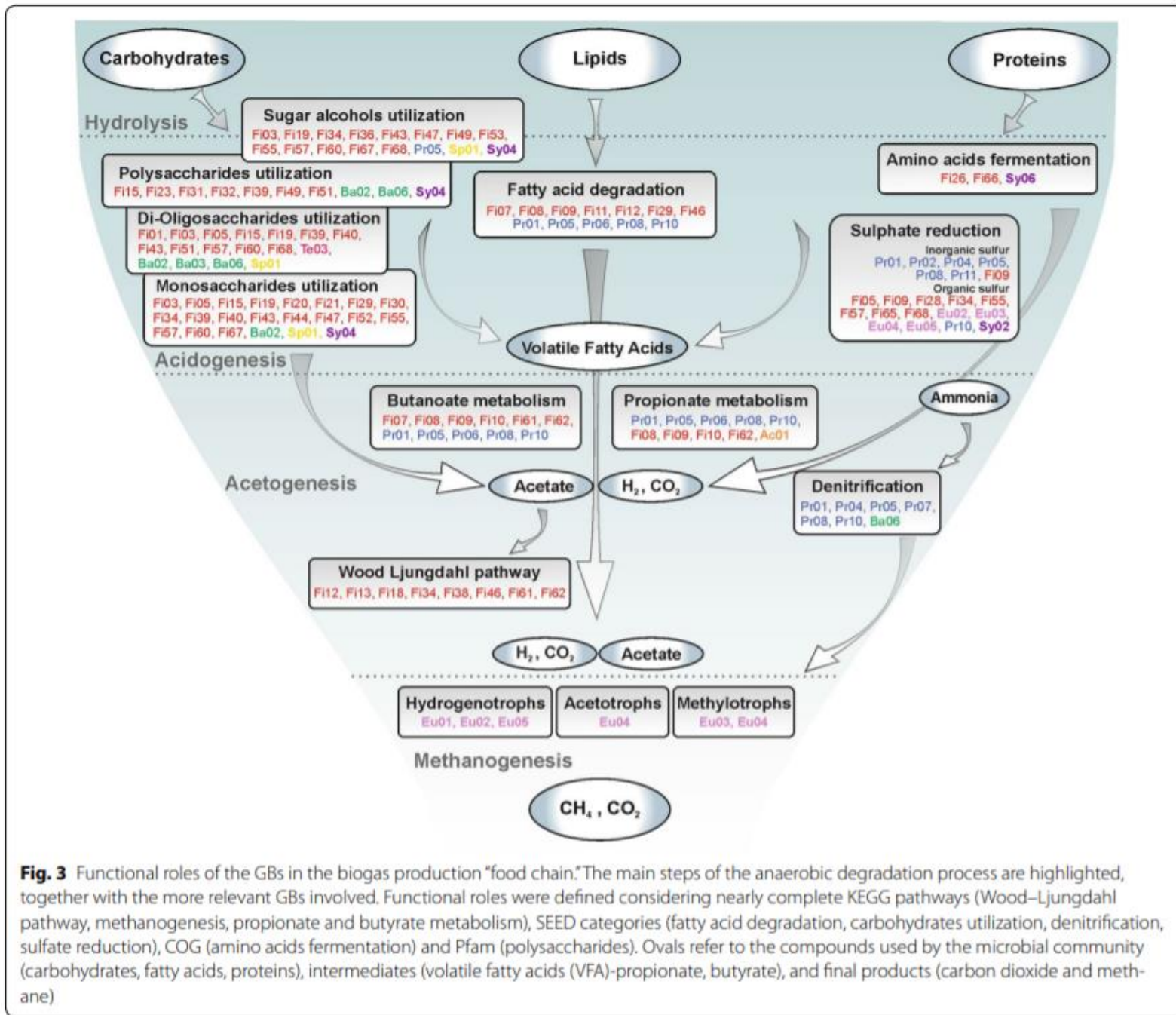
Panagiotis G. Kougias

Irini Angelidaki

Frontiers of Environmental  
Science & Engineering

June 2018, 12:14





**Fig. 3** Functional roles of the GBs in the biogas production “food chain.” The main steps of the anaerobic degradation process are highlighted, together with the more relevant GBs involved. Functional roles were defined considering nearly complete KEGG pathways (Wood–Ljungdahl pathway, methanogenesis, propionate and butyrate metabolism), SEED categories (fatty acid degradation, carbohydrates utilization, denitrification, sulfate reduction), COG (amino acids fermentation) and Pfam (polysaccharides). Ovals refer to the compounds used by the microbial community (carbohydrates, fatty acids, proteins), intermediates (volatile fatty acids (VFA)-propionate, butyrate), and final products (carbon dioxide and methane)

# Biogas e biometano

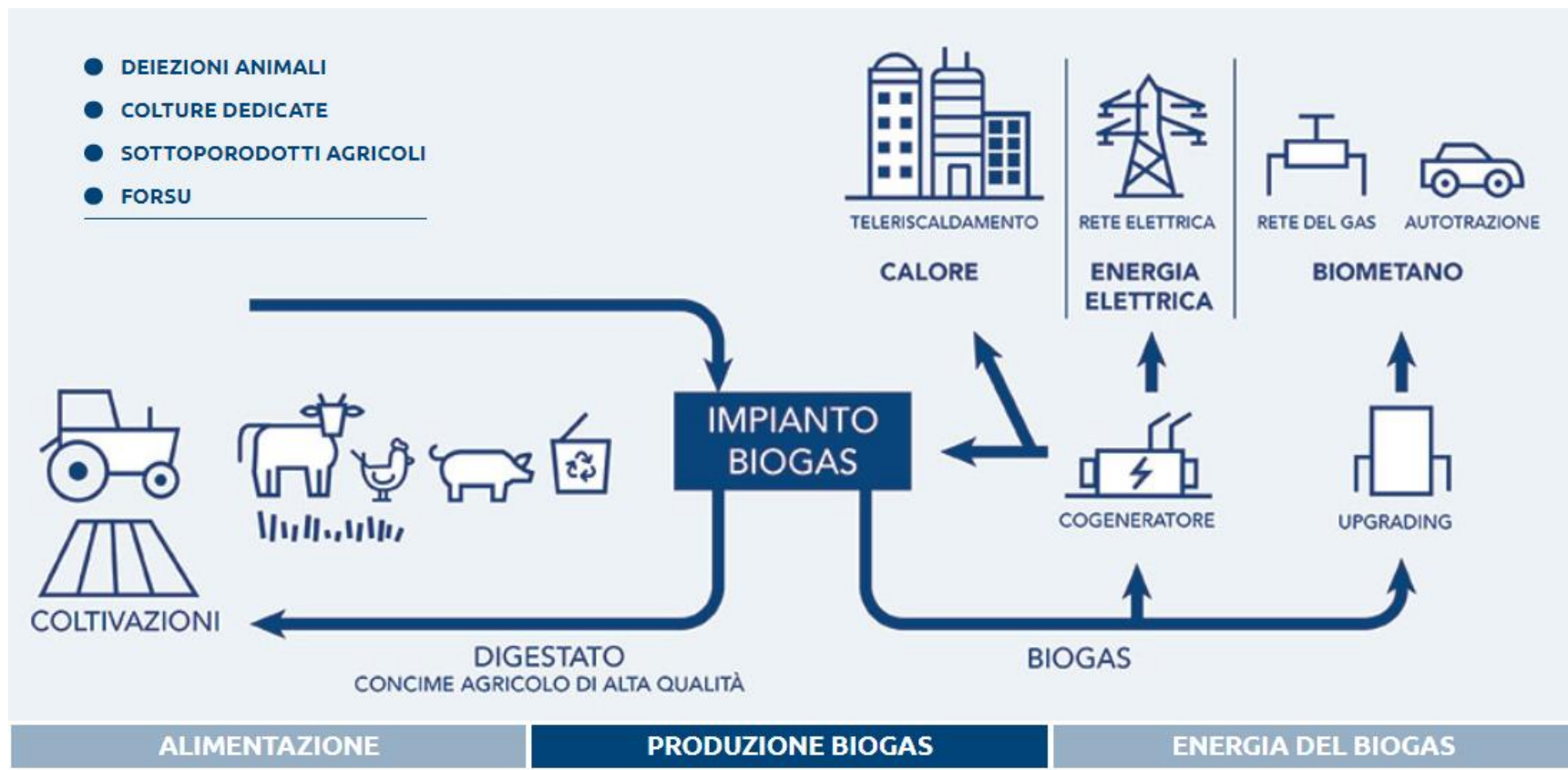
## *Environmental impact of biogas: A short review of current knowledge*

V.Paolini, F.Petracchini, M. Segreto, L.Tomassetti, N.Naja, A.Cecinato

Journal of Environmental Science and Health, Part A **2018**, Vol. 53, No. 10, 899–906

<https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/10934529.2018.1459076?needAccess=true>

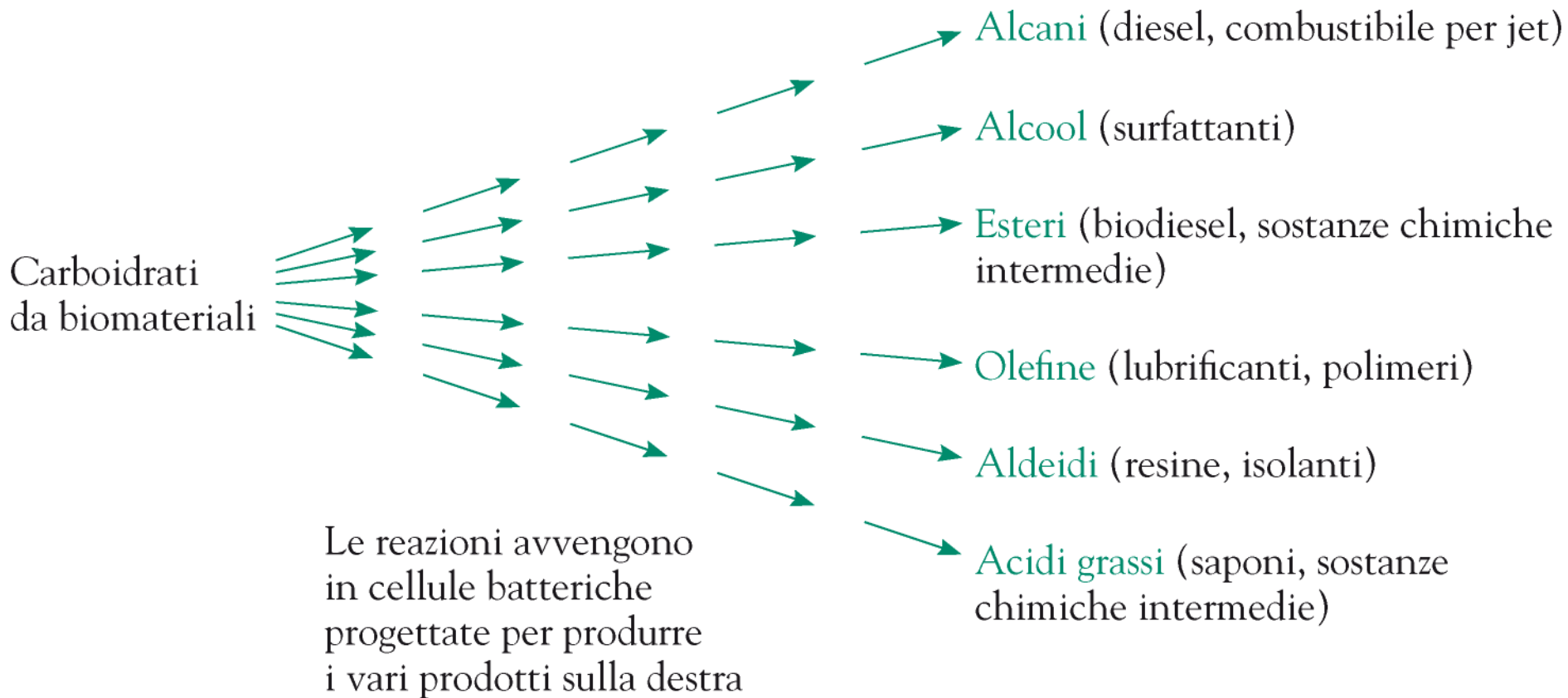
“Biogas can significantly contribute to abate greenhouse gas emissions. However, attention must be paid towards undesired emissions of methane and nitrous oxide (N<sub>2</sub>O). The emission budgets of the two compounds are scarcely related to direct release from biogas/biomethane combustion, whilst biomass storage and digestate management are the critical steps. Similar considerations apply to ammonia: to reduce its impact storage should always be recommended. Among all the gaseous pollutants considered in direct emission from biogas combustion, nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) level were worth of some concern in several case studies. On the other hand, volatile organic compounds do not seem to constitute a critical issue. Considering the aftermaths of digestate spreading on soil quality, further studies are needed in order to fully assess the long-term impact. In the medium-short term, digestate seems to be preferable compared to untreated biomass. The upgrading to biomethane can generally improve air quality and reduce GHG emissions; however methane losses in the off-gas can affect the sustainability of the whole process.»



<http://www.snam.it/it/gas-naturale/energia-verde/biometano/>

[https://www.consorziobiogas.it/wp-content/uploads/2019/03/cs-Eni-CIB\\_Sannazzaro\\_29-03-2019.pdf](https://www.consorziobiogas.it/wp-content/uploads/2019/03/cs-Eni-CIB_Sannazzaro_29-03-2019.pdf)

Dalle biomasse si possono ottenere sostanze organiche che sostituiscono quelle derivate da fonti fossili, grazie alla *green chemistry* ed alle sue implementazioni industriali nelle bioraffinerie



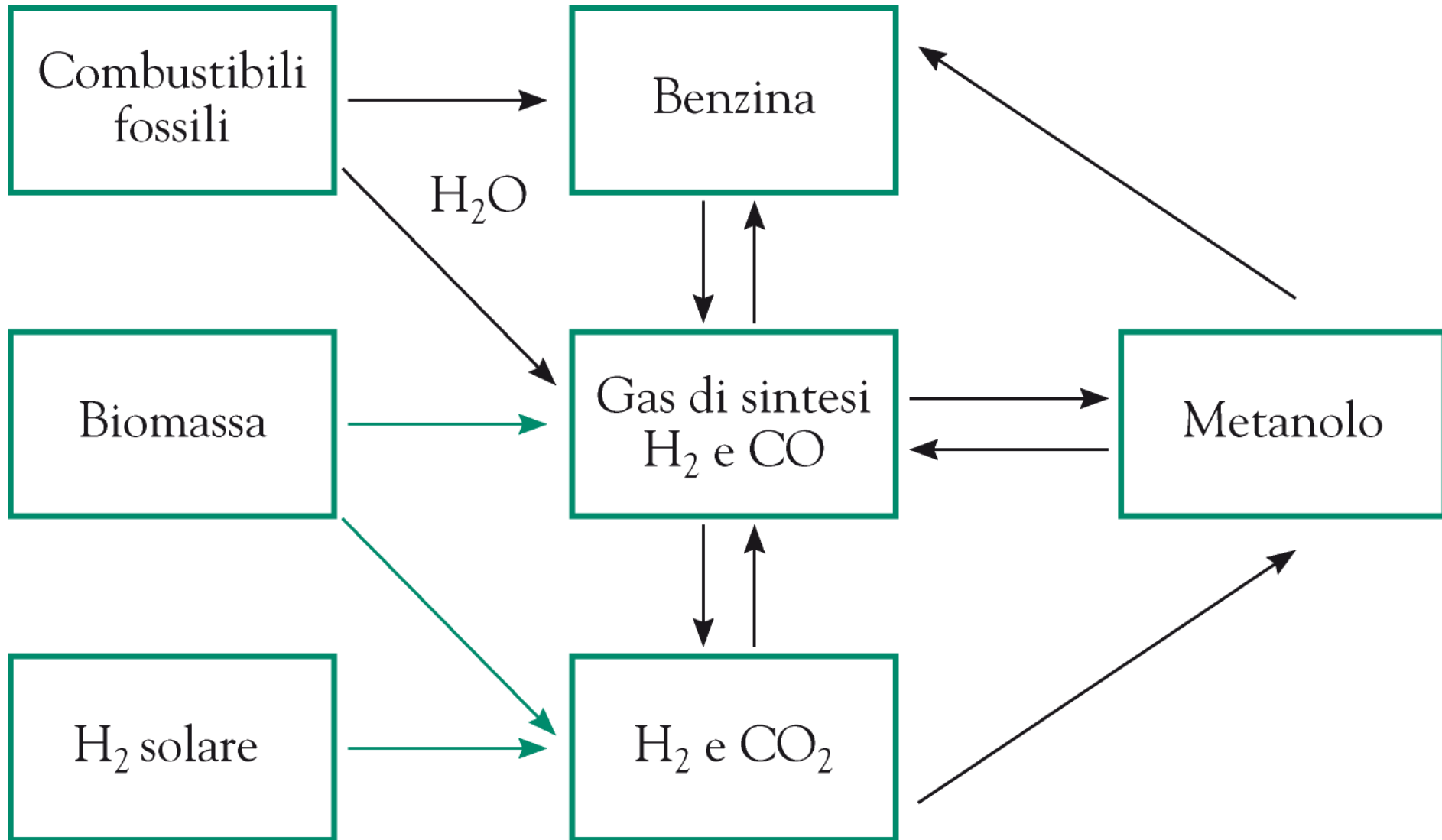
Bioeconomy and Bio-based Industry for the Rural Renaissance of Regions (3BiR3):  
focus regionale sulla bioeconomia e la bioindustria

Trieste, 23-24 Maggio 2019

<http://eventi.regione.fvg.it/Eventi/dettaglioEvento.asp?evento=14122>



Fonti energetiche diverse possono essere combinate per migliorare la sostenibilità dei sistemi economici



(Vedi prossima lezione)