

**Second generation biofuels:
beyond the competition
for soil and food**

Ethanol for use as biofuel is mainly produced by fermentation from yeasts or bacteria

which metabolize sugars in oxygen-poor conditions converting them to ethanol and carbon dioxide.

Bioethanol can be used in many ways:

1. it can be added to petrol in different percentages -until a maximum of 30%- without having to modify the engine;
2. It can be used as a pure fuel for dedicated engines;
3. it can be used in gasoline as an octane enhancer
4. and in bioethanol-biodiesel blends as an additive capable of reducing pollutant emissions and improving air quality, thanks to a lower release of un-burnt or partly oxidized compounds.

Bioethanol can be produced using different feedstocks.

First generation bioethanol is produced using sugar-based plants -the major world producers Brasil and the USA mainly exploit corn and sugarcane.

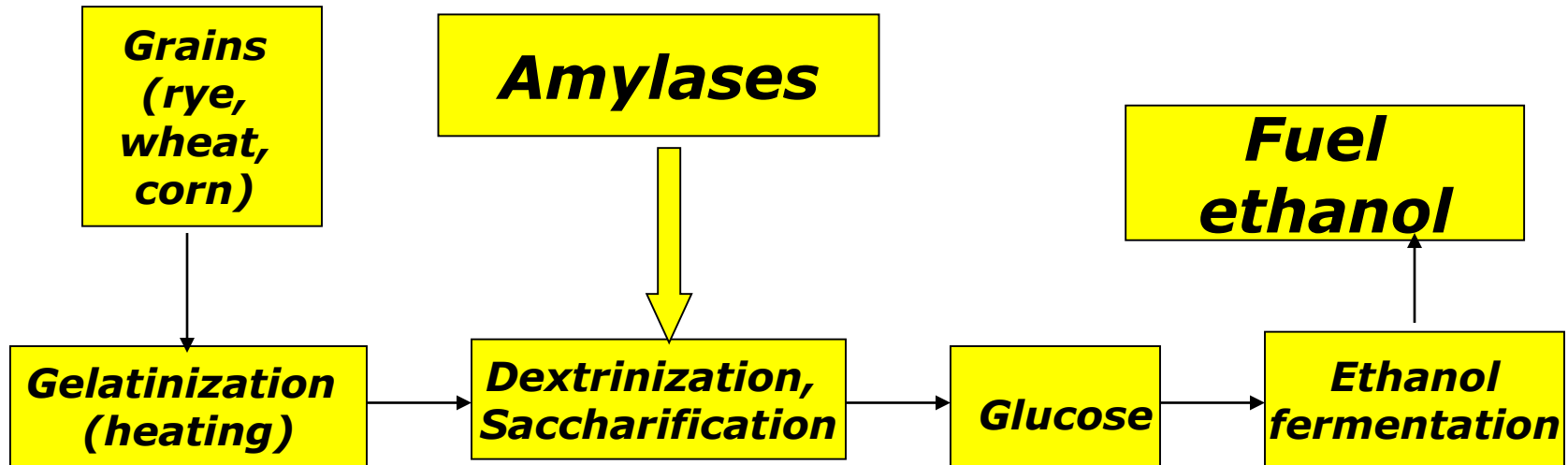
Since these are food plants, the recent aim is to replace them with non-food plants or wastes in order to make the use of biofuel not competitive for the exploitation of the environment.

Table 17 Major ethanol producers and feedstocks utilised

Region	Raw materials ^a	Million gallons ^b
USA	Corn (98%), sorghum (2%)	14 887
Brazil	Sugarcane (100%)	5557
Europe	EU-27: wheat (48%), sugar beet (29%)	1179
Asia	China: corn (70%), wheat (30%)	952 (China: 555)
Canada	corn (70%), wheat (30%)	449

^a Balat and Balat.²⁶⁵ ^b 2013 ethanol industry outlook.²⁶⁶

First generation biofuels: ethanol from starch & grains



Biomass platforms for lignocellulosic feedstocks for second generation biofuels

Options

- Agricultural crop residues
- Dedicated biomass crops
- Residues from forestry and the forest products industry
- Municipal solid wastes
- Food processing wastes

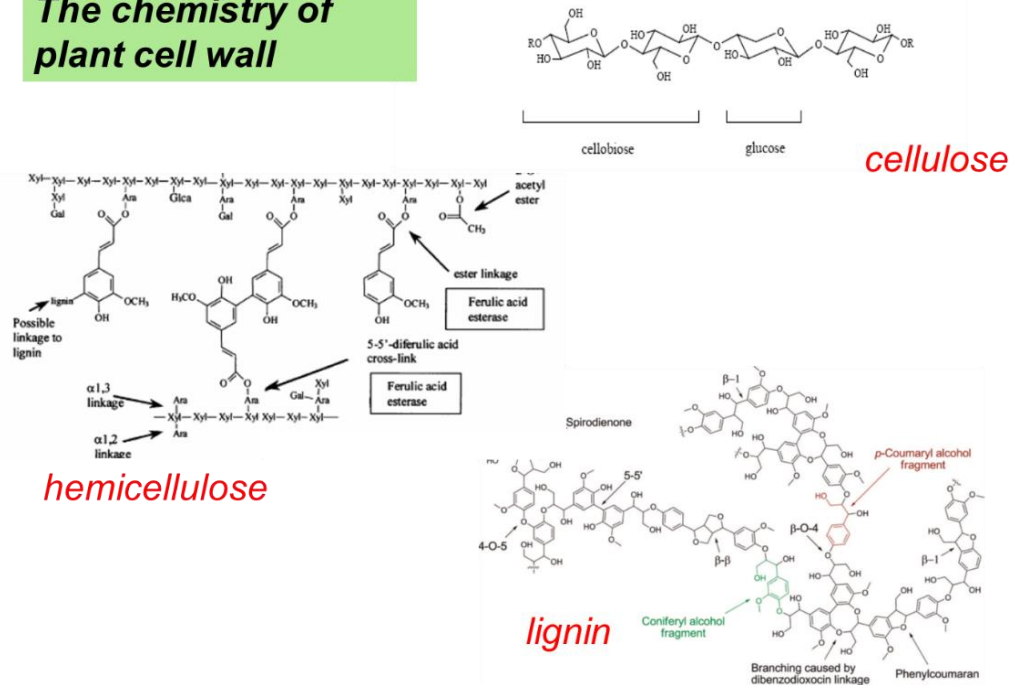


Lignocellulosic feedstocks composition

In general lignocellulosic feedstocks contain about 40% of the carbon bound as cellulose, 30% as lignin and 26% as hemicelluloses and other polysaccharides.

While cellulose is a uniform component of most types of cellulosic biomass, the proportions and composition of hemicelluloses and lignin differ between species.

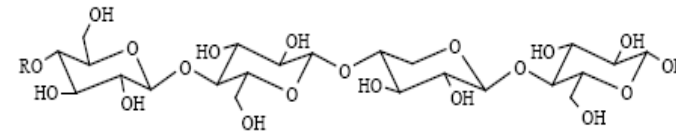
The chemistry of plant cell wall



Efficient exploitation of biomass

- *it has been evaluated that production of chemicals and polymer resins from sugars and biomass result in **two to four times more added value**, create **six to eight times more employment** and require **less percentage of feedstock** compared to biofuel production.*
- ***Therefore, renewable carbon should be utilized for integrated production of fuels and chemicals.***

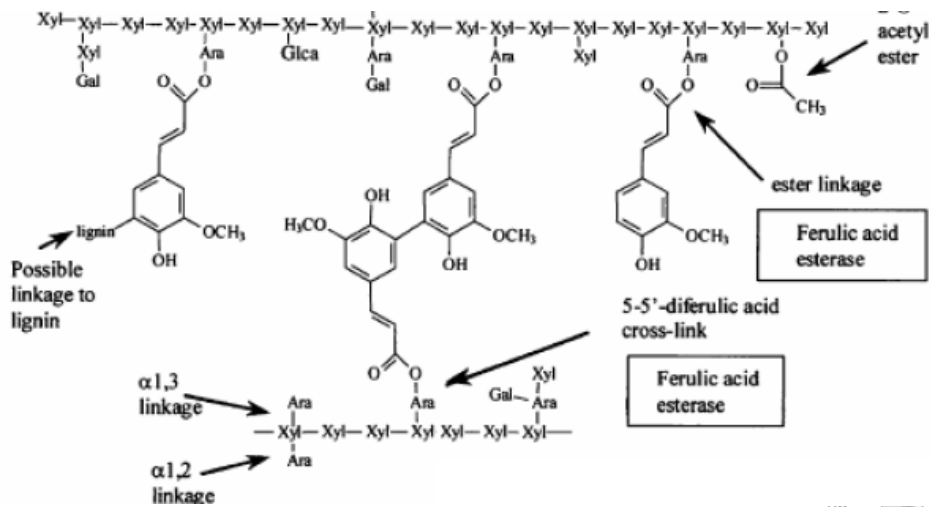
The chemistry of plant cell wall



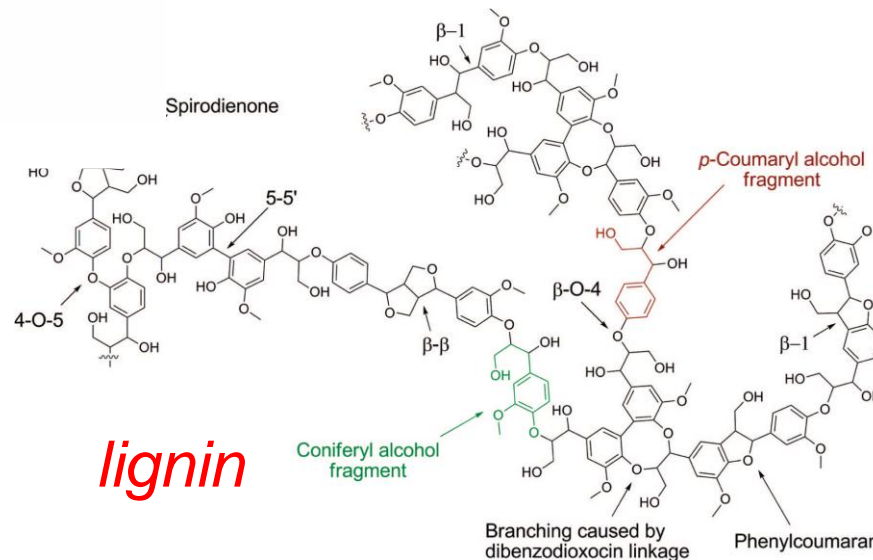
cellobiose

glucose

cellulose



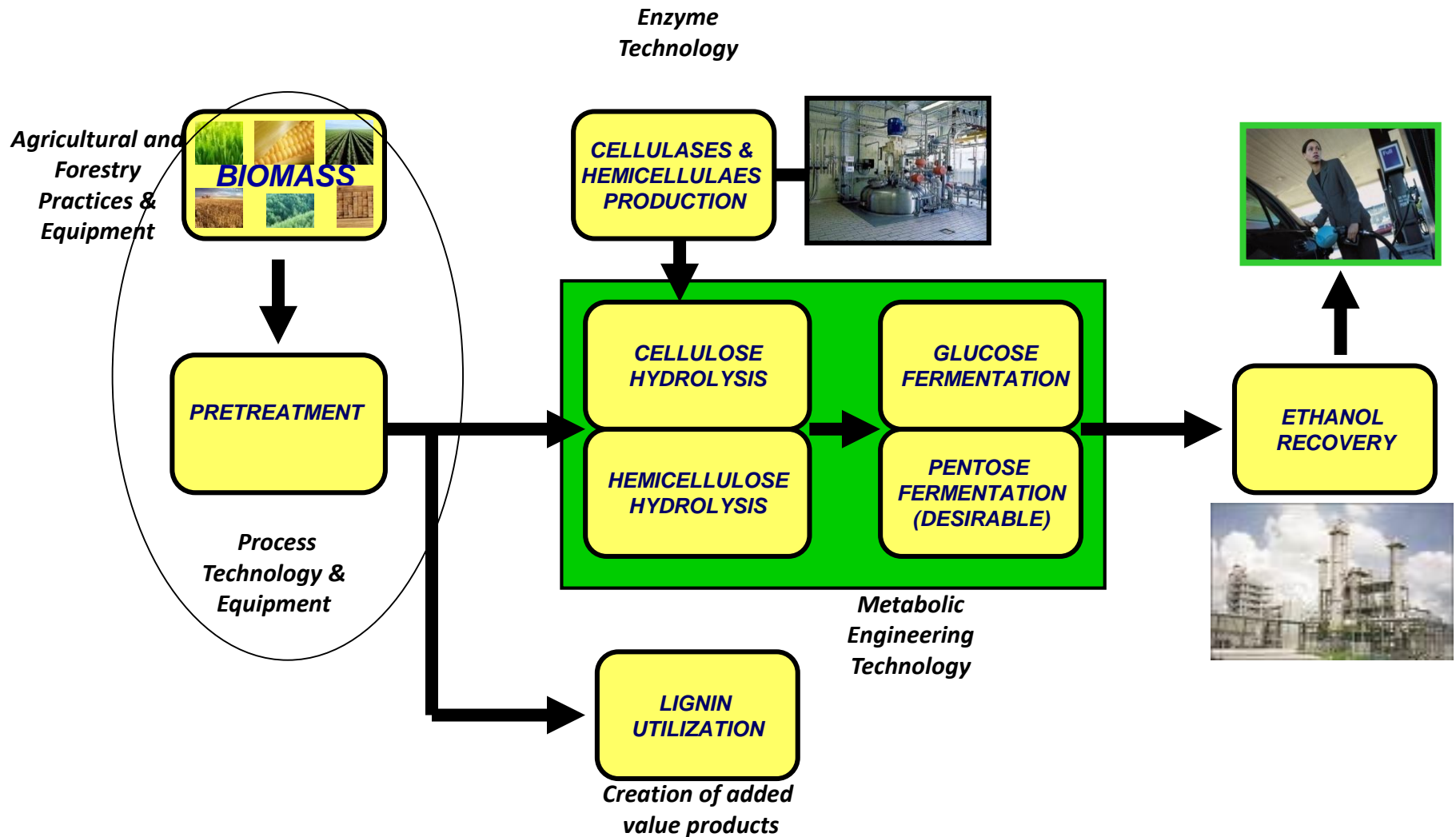
hemicellulose



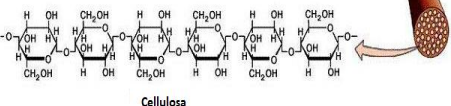
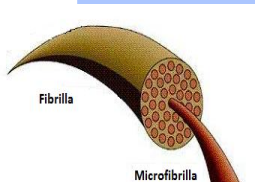
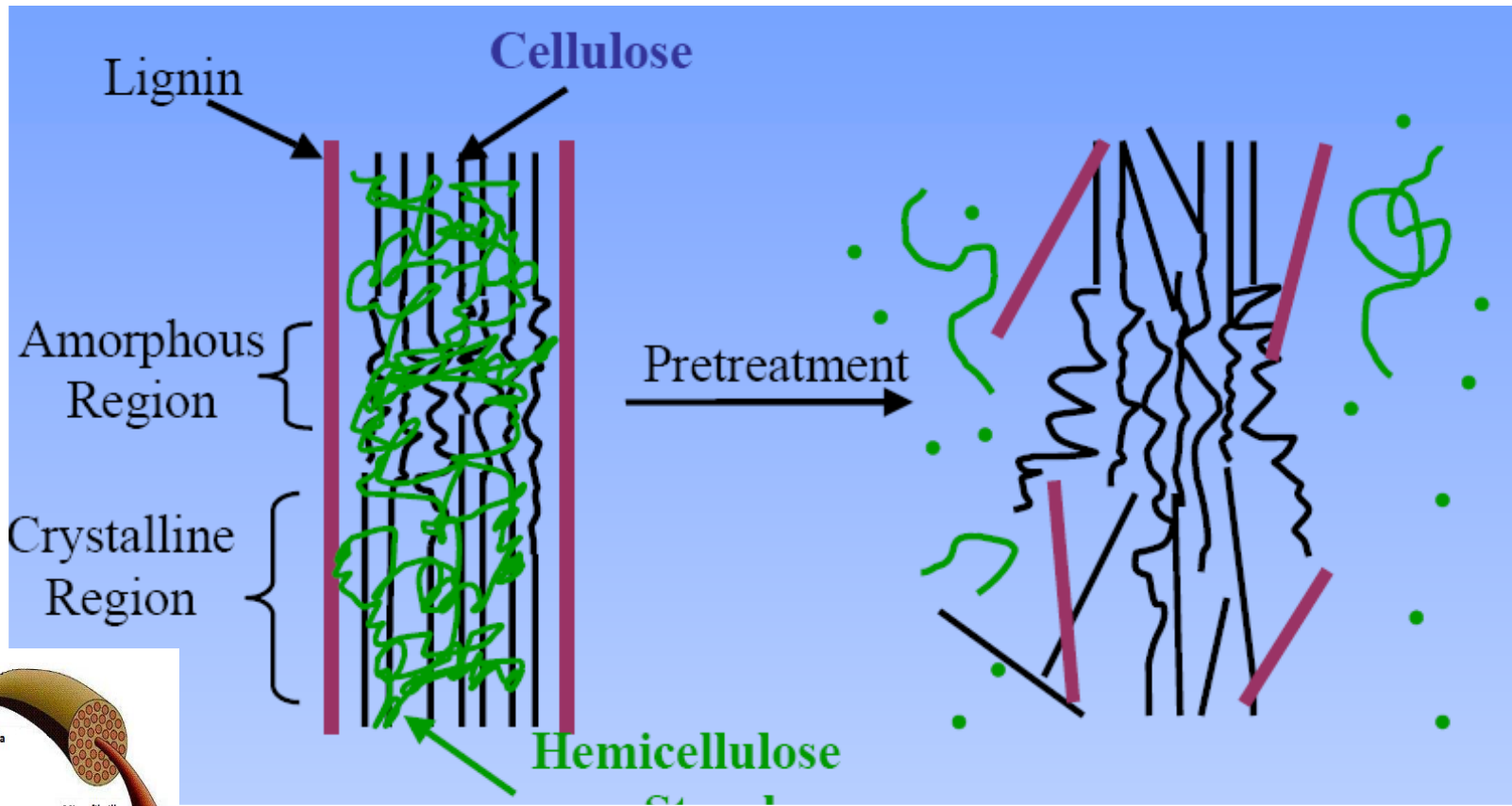
lignin

Fuel ethanol from lignocellulosic feedstocks: second generation bioethanol.

Beyond competition for food and land use



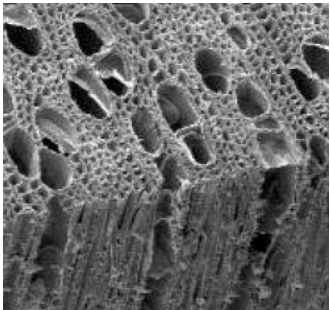
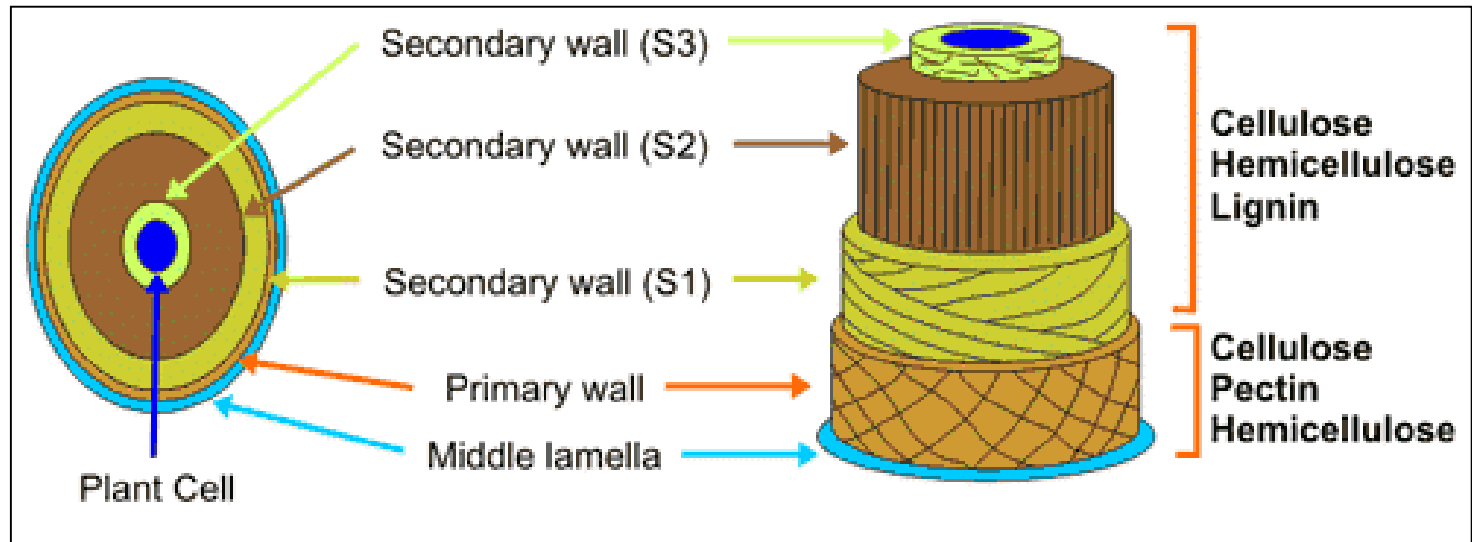
Pre-treatment of plant cell-wall: to allow complete enzymatic hydrolysis of polysaccharides



Plant cell wall

The cell walls contains layers of *cellulose fibers interspersed within a hemicellulose packing*. Adjacent cell walls are cemented together by **pectins** in a layer called the **middle lamella**.

The cell wall forms outside the plasma membrane initially as a thin **primary cell wall**.



Tracheids are elongated cells of vascular plants that serve in the transport of water and mineral salts.

Pretreatment before enzymatic hydrolysis of cellulose

Bioresource Technology 199 (2016) 103–112

Contents lists available at ScienceDirect

Bioresource Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/biortech



Review

Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects

Leif J. Jönsson^{*}, Carlos Martín

Department of Chemistry, Umeå University, SE-901 87 Umeå, Sweden

Table 1

Overview of pretreatment methods for lignocellulosic feedstocks prior to enzymatic hydrolysis of cellulose.

Pretreatment methods	Main effect	Used chemicals	By-product formation
Acid-based methods	Hydrolysis of hemicelluloses to monosaccharides	Involve catalysts such as H ₂ SO ₄ , SO ₂ , HCl, H ₃ PO ₄	Aliphatic carboxylic acids, phenylic compounds, furans, etc. (see Fig. 1)
Hydrothermal processing	Solubilization of hemicelluloses without complete hydrolysis	No additives	Acetic acid, minor amounts of furan aldehydes
Mild alkaline methods	Removal of lignin and a minor part of hemicelluloses	Involve alkali such as NaOH, Ca(OH) ₂ , NH ₃	Acetic acid, hydroxy acids, dicarboxylic acids, phenolic compounds
Oxidative methods	Removal of lignin and part of hemicelluloses	Involve oxidants such as H ₂ O ₂ and O ₂ (alkaline conditions), and O ₃	Aldonic and aldaric acids, furoic acid, phenolic acids, acetic acid
Chemical pulping processes	Methods that target lignin and to some extent hemicelluloses	Kraft pulping, sulfite pulping, soda pulping, organosolv pulping	Aliphatic acids
Alternative solvents	Dissolution of specific lignocellulosic components or the whole biomass	Ionic liquids	Dependent on solvent and conditions

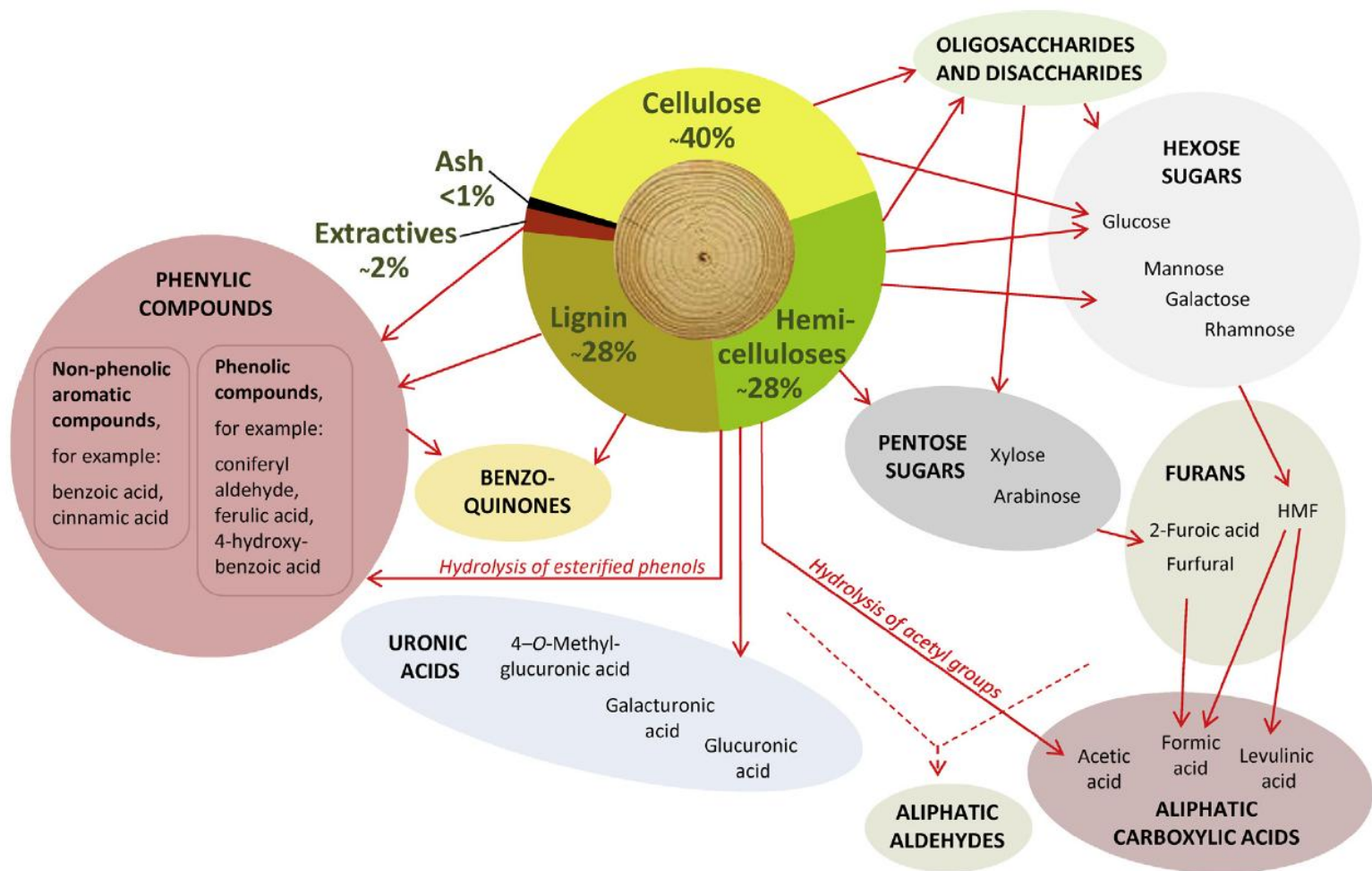


Fig. 1. Degradation products from lignocellulose as a result of pretreatment under acidic conditions. Numbers indicate fractions of constituents of wood of Norway spruce. Red arrows indicate tentative formation pathways. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

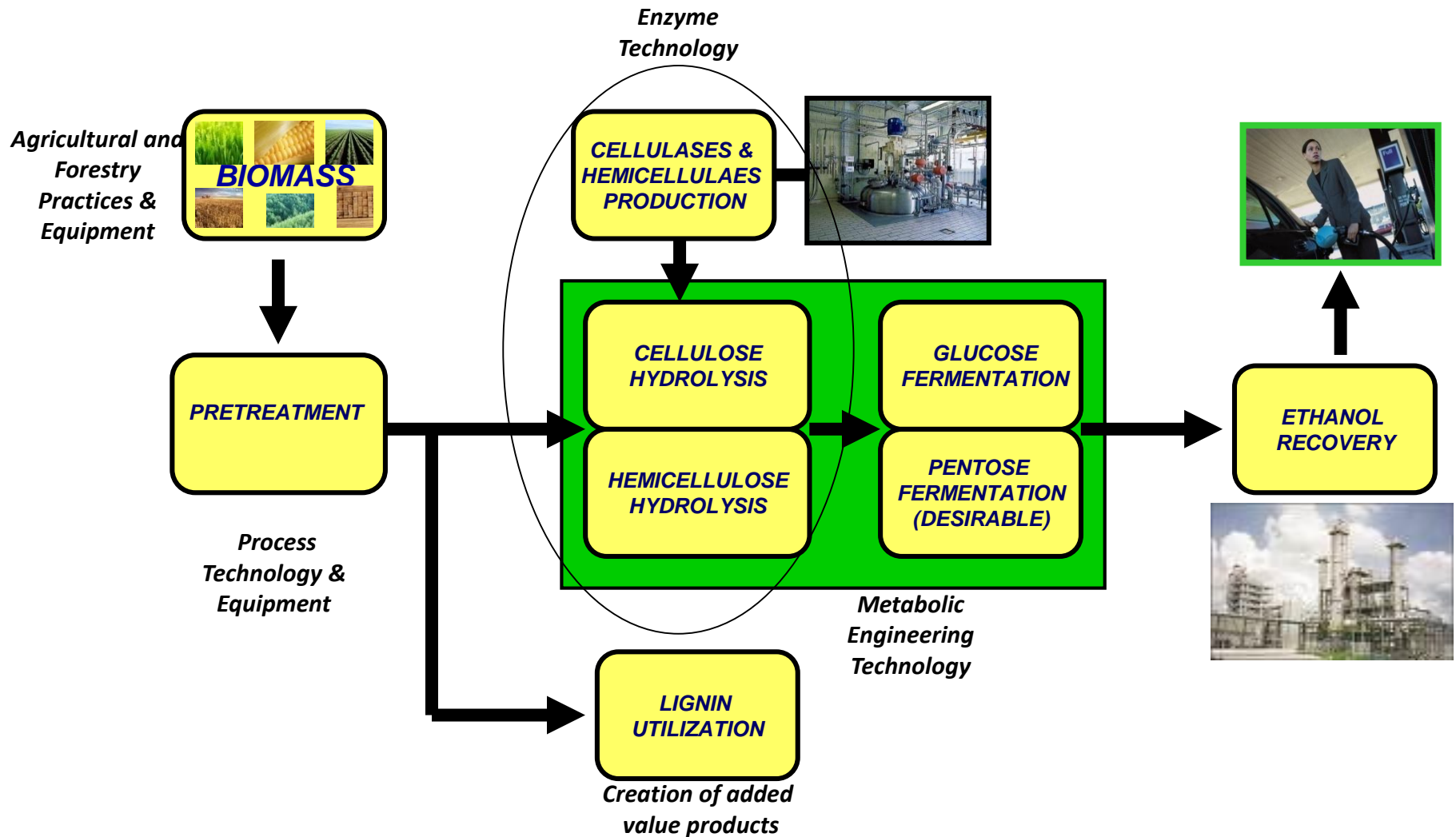
Steam explosion is a successful pretreatment option that involves **heating** lignocellulose with **superheated steam** followed by a sudden **decompression**.

The high-pressure steam modifies the cell wall structure, yielding a **slurry**, which upon filtration renders a filtrate with **hemicellulosic sugars** and a **cellulose-rich filter cake containing also lignin and residual hemicellulose**.

Steam explosion can be assisted by impregnation with an acid catalyst, for instance sulfuric acid or sulfur dioxide. If no impregnating agent is used, the process is catalyzed through autohydrolysis.

Fuel ethanol from lignocellulosic feedstocks: second generation bioethanol.

Beyond competition for food and land use

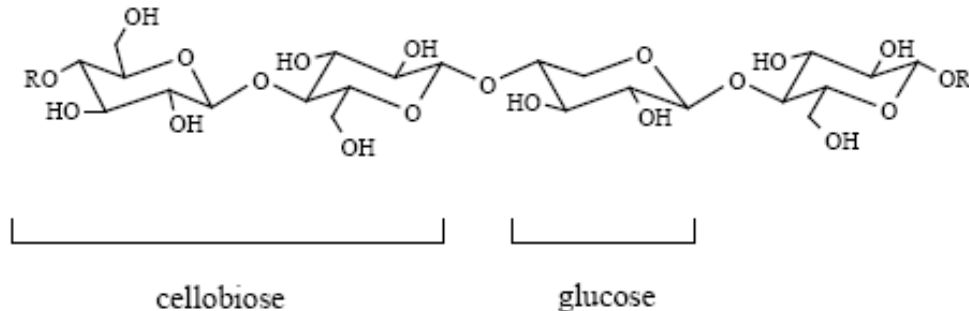


Cellulases: Cellulose enzymatic degradation

The polysaccharide consists of D-glucose residues linked by β -1,4-glycosidic bonds to form linear polymeric chains of over 10 000 glucose residues.

The individual chains adhere to each other along their lengths by hydrogen bonding and van der Waals forces, and crystallise shortly after biosynthesis.

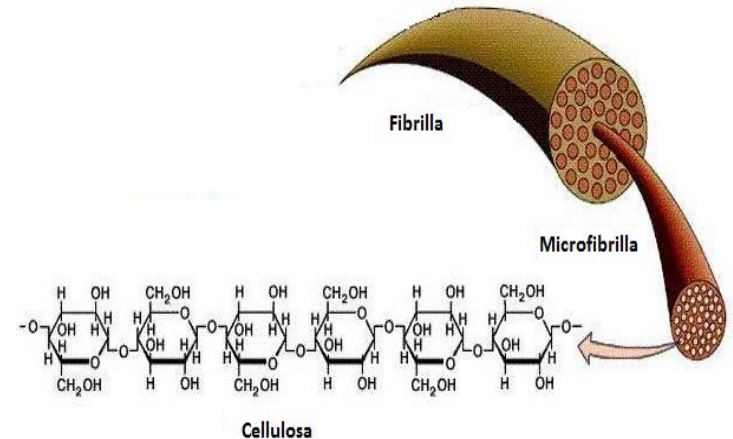
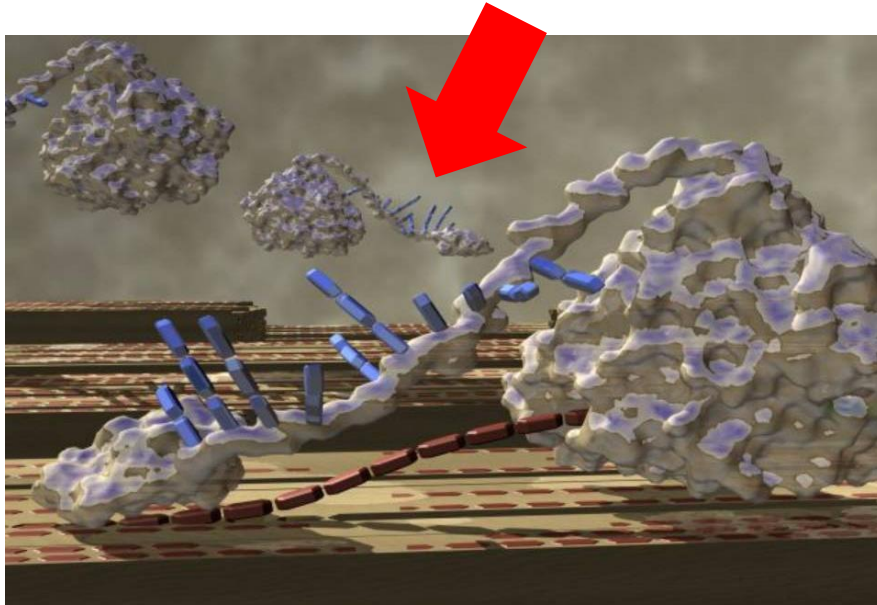
Multiple enzyme systems are required to efficiently degrade cellulose.



cellulose

Mechanism of cellulose hydrolysis

All cellulolytic enzymes share the same chemical specificity for β -1,4-glycosidic bonds, which they cleave by a general acid-catalysed hydrolysis. A common feature of most cellulases in different fungal genera is a domain structure with a catalytic domain linked with an extended linker region to a cellulose-binding domain

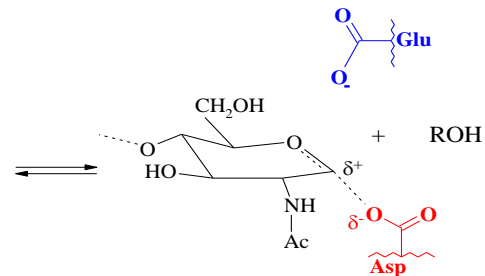
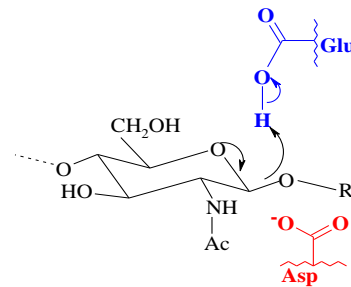


Ref: Himmel, M. et al, NREL
(2000)

Mechanism of Glycosidases (hydrolases)

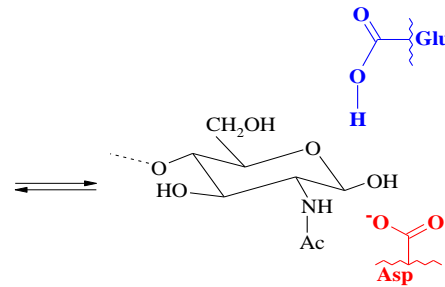
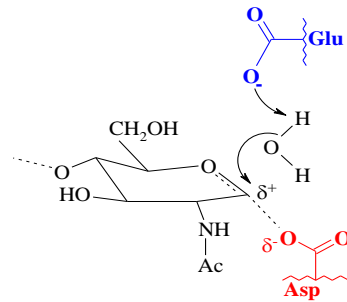
Mechanism: the **glycosidic oxygen is protonated** by the acid catalyst (i.e. the carboxylic function of a **glutamic** residue occurring on the glycosidase) and **nucleophilic assistance** to the departing aglycone is provided by a base (i.e. the charged carboxylate function of an **aspartic residue**); the resulting glycoside-enzyme is finally hydrolysed by water generating a stereocenter with the same configuration.

protonation

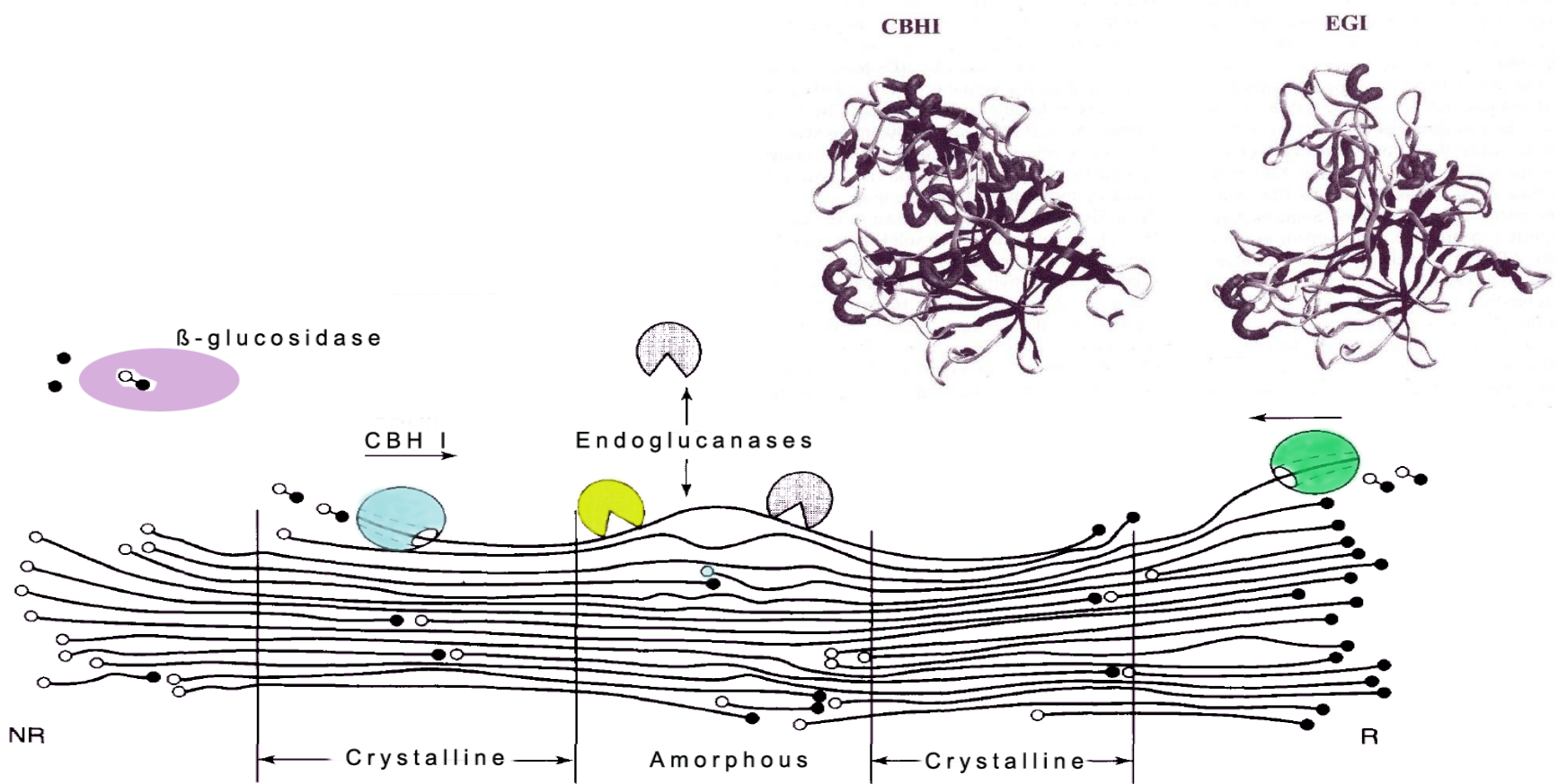


Glycoside-enzyme

Nucleophilic attack



Hydrolysis product



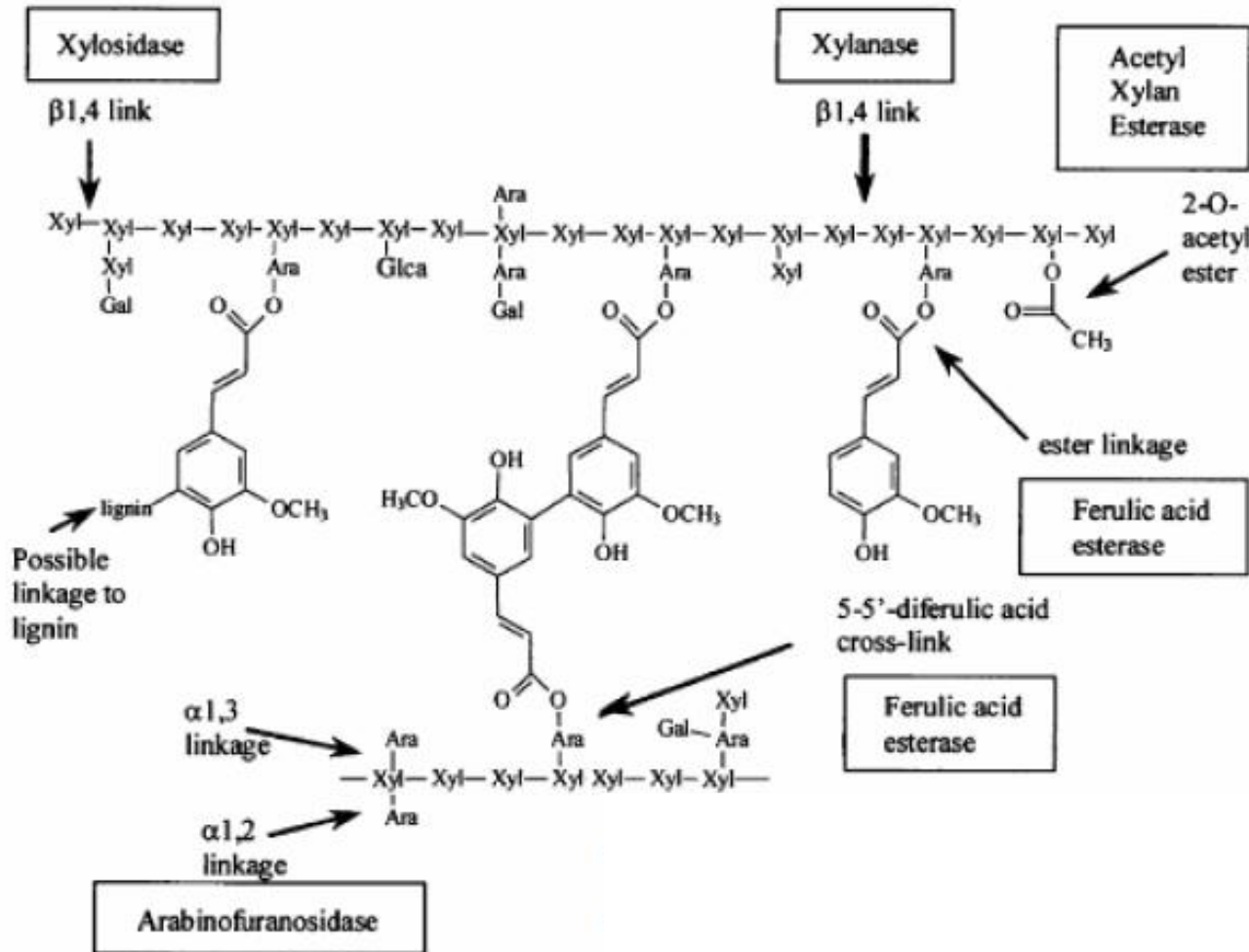
The complementary activities of **endo- and exotype** enzymes lead to synergy. **Endoglucanases** (EGs, E.C. 3.2.1.4) attack cellulose microfibrils preferentially in the **amorphous parts of the fibril**. The catalytic region of the enzyme is groove-shaped that enables the attachment of the enzyme and the hydrolysis in the middle part of the cellulose fibre.

Cellobiohydrolases (CBHs, E.C. 3.2.1.91) are exo-type enzymes that attack cellulose fibres from both **reducing and non-reducing ends**. The product of CBH action, **cellobiose** is hydrolysed by β -glucosidases (E.C. 3.2.1.21) to two glucose units.

Hemicellulose consists of several *different sugar units* and *substituted side chains* in the form of a low molecular weight linear or branched polymer.

This polymer is more soluble than cellulose with a DP (degree of polymerization) of less than 200.

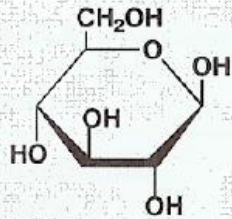
Hemicellulose can be hydrolyzed by weak acid: it is not crystallin but rather a gel.



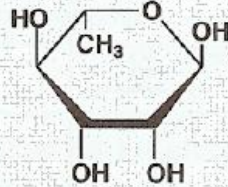
*Hemicelluloses form a matrix together with pectins and proteins in **primary** plant cell walls and with **lignin** in **secondary** cell walls.*

*Covalent **hemicellulose-lignin** bonds involving **ester** or **ether** linkages form **lignin-carbohydrate-complexes (LCCs)***

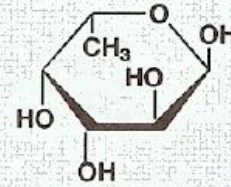
Hemicelluloses include xylan, glucuronoxylan, arabinoxylan, glucomannan, xyloglucan



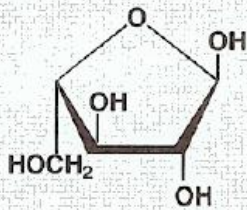
β -D-Glucopyranose



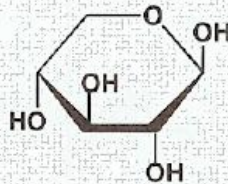
α -L-Rhamnopyranose



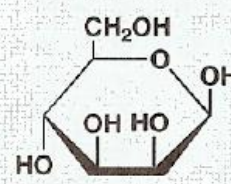
α -L-Fucopyranose



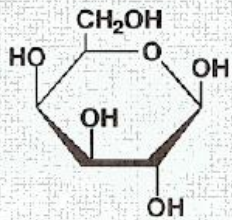
α -L-Arabinofuranose



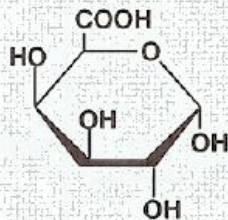
β -D-Xylopyranose



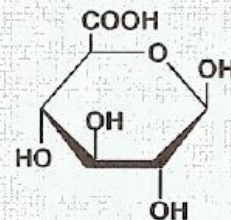
β -D-Mannopyranose



β -D-Galactopyranose



α -D-Galactopyranosyluronic acid



β -D-Glucopyranosyluronic acid

Synthesis of new bio-based building blocks from hemicellulose

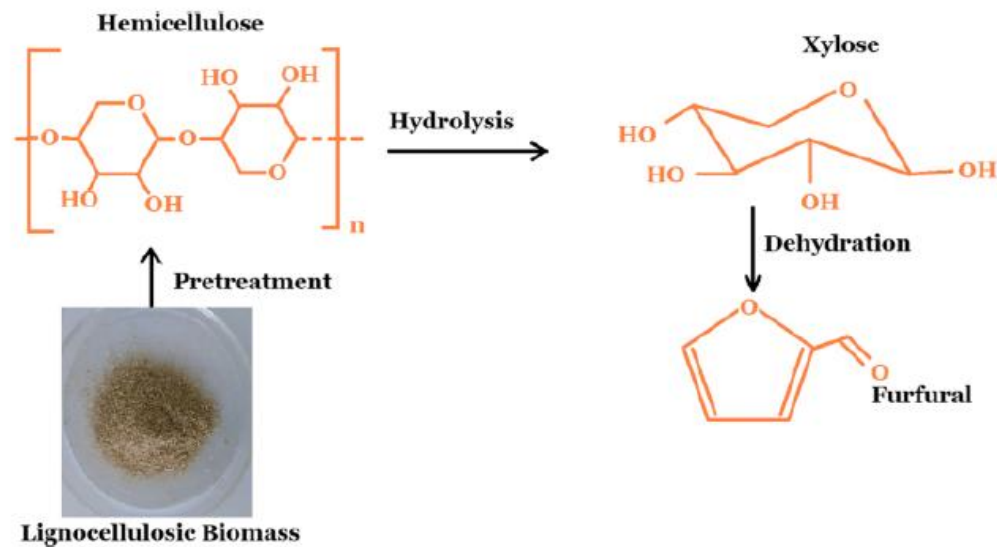


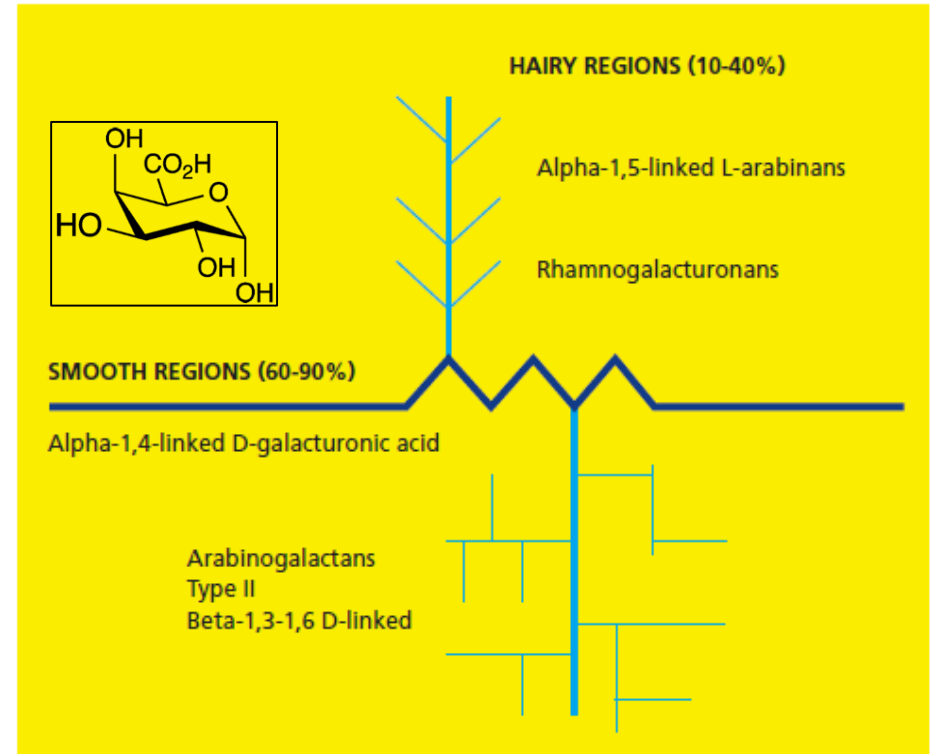
Figura 5: passaggi per la produzione di furfurale dalla biomassa lignocellulosica⁹

Cellulose vs. Hemicellulose

	Cellulose	Hemicellulose
Monomer	Pure glucose	Mixed sugars
Polymer chain length	Long (5 μ m)	Short
M.W.	High (10000 units)	Low (hundred units)
Polymer topology	Linear	Branched
Side groups substitution	No substitution	On C ₂ , C ₃ , and C ₆
Polymer morphology	Crystalline + amorphous	Amorphous
Solubility	Low	High
Reactivity	Less reactive	More reactive
Hydrolysis	Partial	Readily (susceptible)

Pectin

- Group of amorphous polymers.
- rich in **galacturonic acid**
- They exist in nature both in a **methylesterified** and in a free **acidic** form.
- Polymers also contain neutral sugars, D-galactose, L-arabinose, L-rhamnose, D-xylose,



The hairy regions (shown as branches), are more difficult to break down



Beta Renewables has invested over \$200 million in the development of the PROESA™ process. The company has built the **world's first commercial-scale cellulosic ethanol** facility in Crescentino

PROESA is a 'second-generation' technology for using non-food energy crops or agricultural waste and turning them into different types of sugary liquids, and is designed to produce them at a lower cost than competing approaches.

Mossi Ghisolfi background

SANDRO COBROR
Head of Public Affairs
Biochemtex spa



1953 - 1979	1979 - 2000	2000 - 2013	2013 -
Packaging Manufacturing Phase	Chemical Specialty Manufacturing Phase	PET expansion phase	Renewables

HDPE and PVC packaging production

Development and production of PET resins for food packaging

Acquisition of PET Shell activities and Rhodia from Rhone Poulenc

Acquisition of Chemtex from Mitsubishi Corporation

Construction of the world's largest plants for PET production in Altamira (Mexico) and Suape (Brasil)

Plans announced for a new plant in Corpus Christi (Texas, USA)

2006 -2008 - Lab scale technology development for 2nd gen ethanol

2009 - Pilot plant for cellulosic ethanol

2011 - Beta Renewables is founded, dedicated to sustainable chemistry.

2012 - Beta Renewables and Novozymes partnership.

Oct 2013 - World's 1st commercial-scale biofuel plant from non-food biomass (40.000 ton/year)



Guido Ghisolfi





- 3 assi
- 5 assi
- 6 assi
- Una piattaforma di controllo universale

In Prima Pagina



Versalis rileva all'asta attività Mossi & Ghisolfi

Presentata un'unica offerta per Biochemtex, Beta Renewables, Ipb e Ipb energia, le quattro aziende di M&G nella chimica verde.

26 settembre 2018 12:27



Il Tribunale Fallimentare di Alessandria ha ricevuto una sola offerta, depositata da **Versalis** (gruppo ENI), per le quattro aziende del gruppo **Mossi & Ghisolfi** che operano nella chimica verde: **Biochemtex**, **Beta Renewables**, **Ipb** (Italian Bio Products) e **Ipb energia**. Possono così tirare un sospiro di sollievo i 200 addetti del gruppo alessandrino occupati nelle due sedi di Tortona e Crescentino.

Nel pacchetto sono comprese anche le tecnologie **Proesa** per la produzione di biofuel e biochemicals da biomasse, impiegata su scala industriale nella bioraffineria di Crescentino; **Greg** per la produzione di polioli per idrogenazione di zuccheri di seconda generazione e **Moghi** per la sintesi di aromatici e carburante per aviazione a partire da lignina sottoprodotto di altri processi.

Il prezzo a base d'asta era stato fissato in **80 milioni di euro**, più l'accordo del Tfr dei lavoratori, pari a 963 mila euro, a cui va aggiunta una componente variabile fino a 20 milioni di euro in funzione dei ricavi del quinquennio successivo all'acquisto.

"L'atto di trasferimento dei relativi rami d'azienda verrà stipulato nelle prossime settimane, nel rispetto delle procedure e tempistiche di legge - fa sapere **Versalis** -. Questo know-how rafforza il posizionamento competitivo di Versalis nella chimica da rinnovabili, creando **sinergie** con i **progetti di ricerca** già in corso, e potrà permettere di sviluppare una piattaforma tecnologica integrata di chimica da biomasse in linea con la strategia di sviluppo intrapresa negli ultimi anni".

Salvo improbabili opposizioni dei sindacati, passano quindi a Versalis le attività italiane nella chimica verde di quello che fino a qualche anno fa era il secondo gruppo chimico del nostro paese, uno dei principali produttori di PTA e PET a livello mondiale, incagliatosi in una **crisi finanziaria** che lo ha obbligato ad alienare progressivamente tutti gli assets produttivi.

Il primo ad essere ceduto è stato l'impianto PET di M&G USA di **Apple Grove**, in West Virginia, acquisito insieme al centro R&D nell'Ohio, dal gruppo taiwanese Far Eastern New Century -FENC ([leggi articolo](#)). Poi è stata la volta del complesso integrato per PTA/PET in costruzione a **Corpus Christi**, in Texas, rilevato da una cordata costituita a questo scopo da Indorama Ventures, Alpek e Far Eastern Investment ([leggi articolo](#)).



Il terzo impianto a passare di mano è stato quello di M&G Polimeros Brazil a **Ipojuca** (Suape), nello stato del Pernambuco, che produce PTA e PET, comprato dalla thailandese Indorama ([leggi articolo](#)).

© Polimerica - Riproduzione riservata

Numero di letture: **8916**

- Beta Renewables
- Biochemtex
- Mossi Ghisolfi
- PET
- Versalis

Condividi questo articolo su [f](#) [t](#) [in](#) [e](#) [p](#)

Stampa questo articolo

ALIPLAST
IL PARTNER IDEALE PER L'INNOVAZIONE IN MATERIA PLASTICA.

40
anni di esperienza

MORETO
moretto.com

LEGGI ANCHE

Olanda estende deposito su cauzione

Trimestre difficile per Versalis

Carbios e TechnipFMC per il bioriciclo

Conferenza su riciclo chimico PET a ottobre

Chimica da rinnovabili

Partiamo da fonti alternative e rinnovabili per offrire prodotti sostenibili in ottica di decarbonizzazione.



Come funziona la nostra tecnologia PROESA®

La produzione industriale di bioetanolo nello stabilimento di Crescentino si basa sulla tecnologia proprietaria PROESA®, una delle più innovative nel settore della chimica da biomasse.

Utilizziamo la tecnologia **PROESA®** per produrre bioetanolo dalla fermentazione di zuccheri di seconda generazione a partire da biomasse. La differenza con i processi di prima generazione è che in questi ultimi la biomassa è costituita da prodotti alimentari come barbabietola, mais o canna da zucchero, colture dalle quali si estrae lo zucchero che viene poi successivamente fermentato con lieviti a bioetanolo.

Con **PROESA®**, usiamo **biomasse non alimentari** e di scarto. Qui le molecole di cellulosa ed emicellulosa presenti nella biomassa legate con la lignina sono **estratte e ridotte a zuccheri grazie all'azione di enzimi** che tagliano queste lunghe molecole; solo con questo **innovativo processo fisico e biochimico** si riescono a produrre zuccheri che, come quelli da colture alimentari, possono essere fermentati con lieviti e trasformati in bioetanolo.

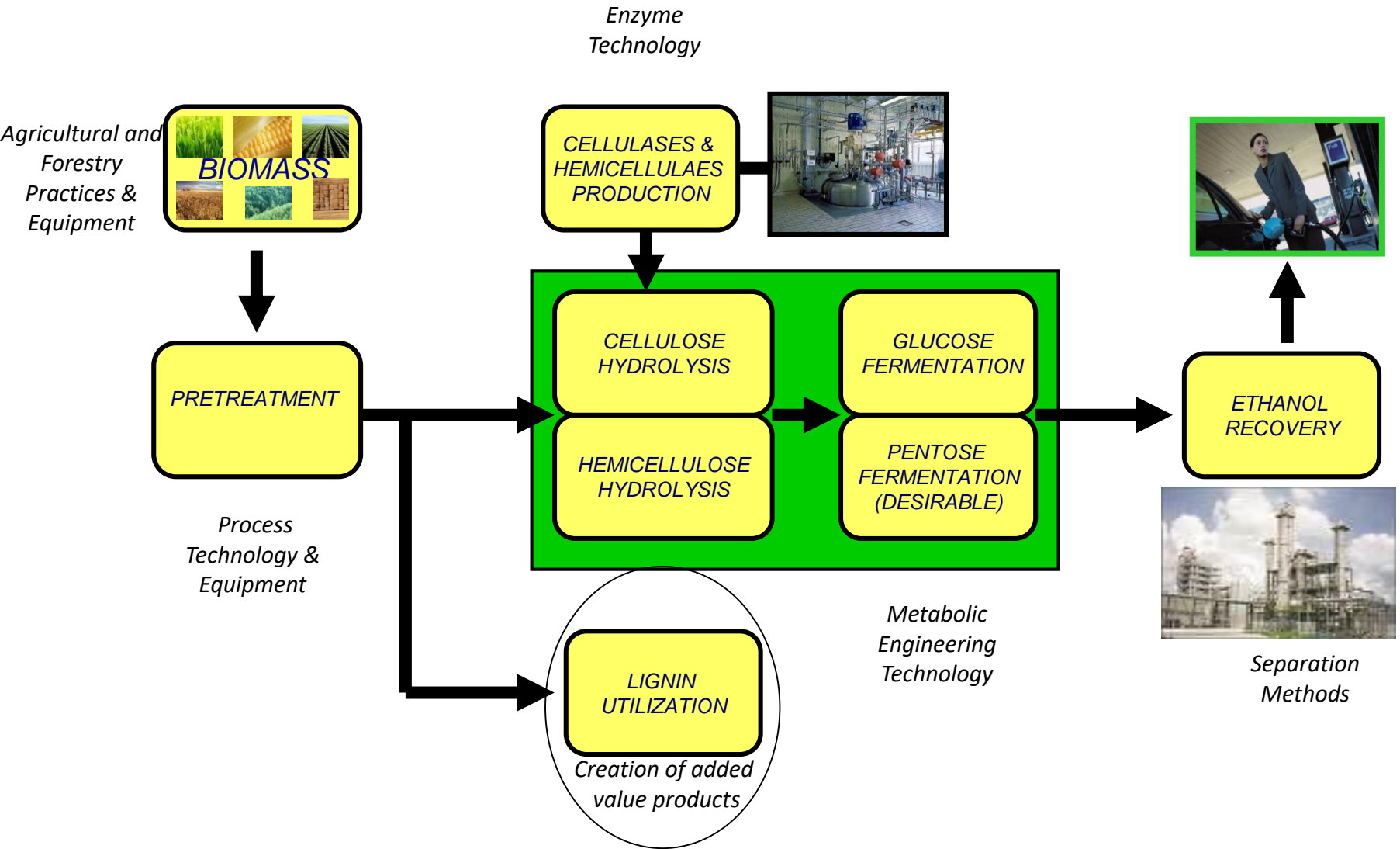
Recentemente, inoltre, Versalis ha acquisito da **DSM** - azienda globale focalizzata sui settori della salute, nutrizione e bioscienze - **la tecnologia per la produzione di enzimi per etanolo di seconda generazione** che va ad integrarsi con la tecnologia PROESA® migliorandone la competitività e le produzioni.

Gli enzimi, infatti, sono fondamentali per la produzione di zuccheri di seconda generazione in quanto permettono la saccarificazione delle biomasse. Tali zuccheri vengono poi trasformati, attraverso processi di fermentazione, in **etanolo cellulosico** ("bioetanolo advanced") o in altri intermedi chimici. Il bioetanolo, prodotto attraverso la tecnologia PROESA®, viene utilizzato per la formulazione di benzina con componente rinnovabile.

L'acquisizione di questa tecnologia rafforza il posizionamento di Versalis nella chimica da fonti rinnovabili dando un ulteriore impulso al percorso di decarbonizzazione della società.

Gli **enzimi DSM** sono stati già testati positivamente nei centri di ricerca di Versalis per un loro specifico utilizzo integrato con la tecnologia proprietaria PROESA®.

Lignin from biorefineries



Use of lignin

The processing of 140 million tons cellulose and pulp in paper production lead to 50 million tons lignin

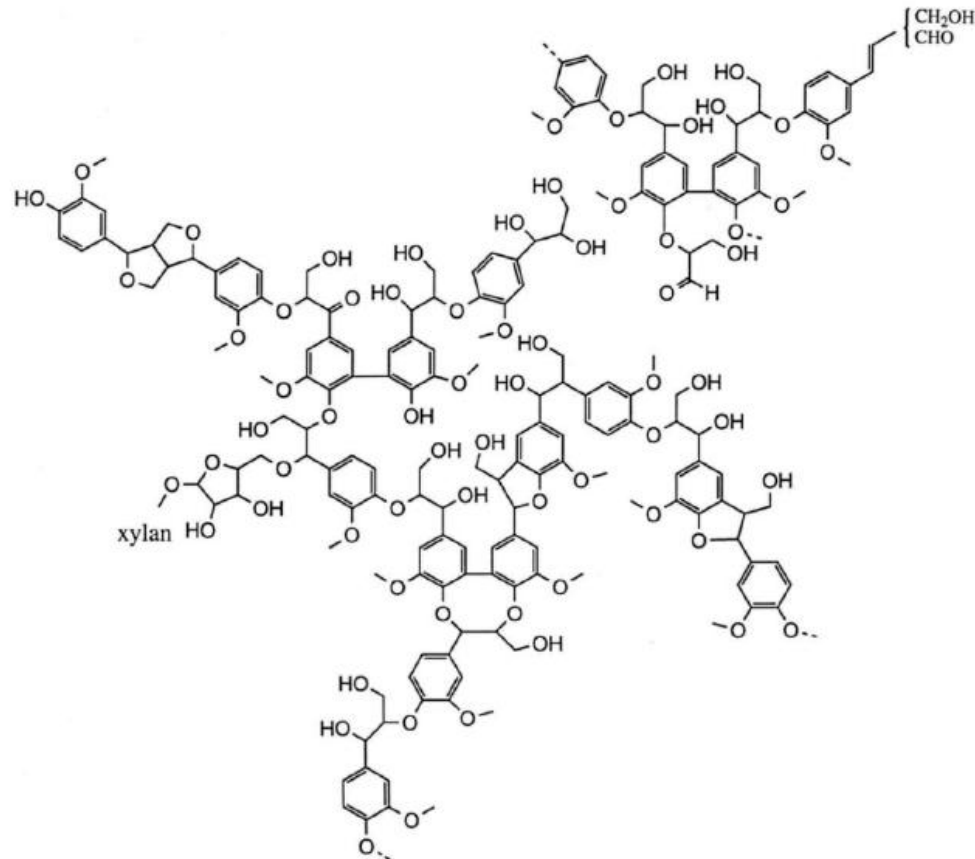
*About 95% is burned
Only 5% reutilized*

Opportunities that arise from utilizing lignin fit into three categories:

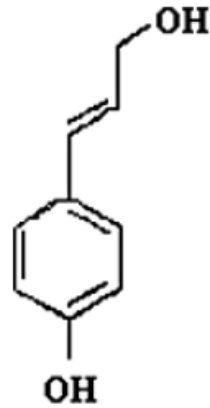
- power, fuel (near-term)*
- macromolecules (medium-term; <10y)*
- aromatics and miscellaneous monomers (long-term; >10y)*

Lignin

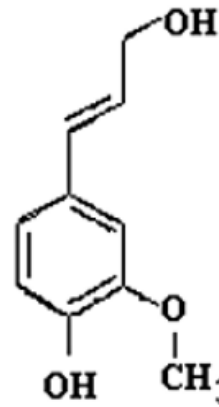
Lignin is a **branched polymer of substituted phenylpropane units** joined by carbon-carbon and ether linkages. Biosynthesis of lignin formation proceeds via **polymerisation of the free radical forms of precursors**.



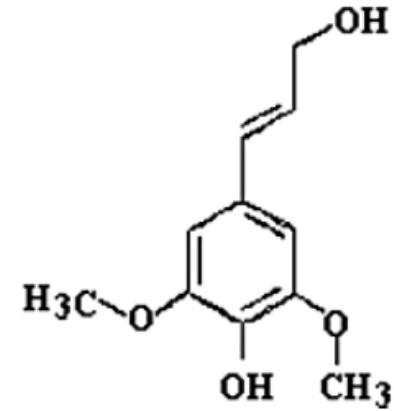
Lignin precursors



p-coumaryl alcohol

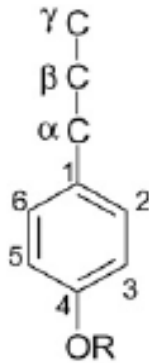


Coniferyl alcohol

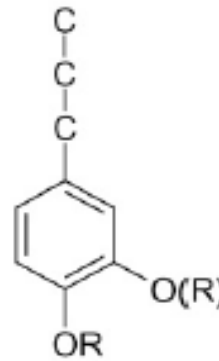


Synapil alcohol

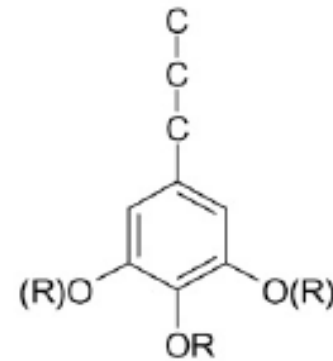
In the final polymer they form:



p-Hydroxyphenyl



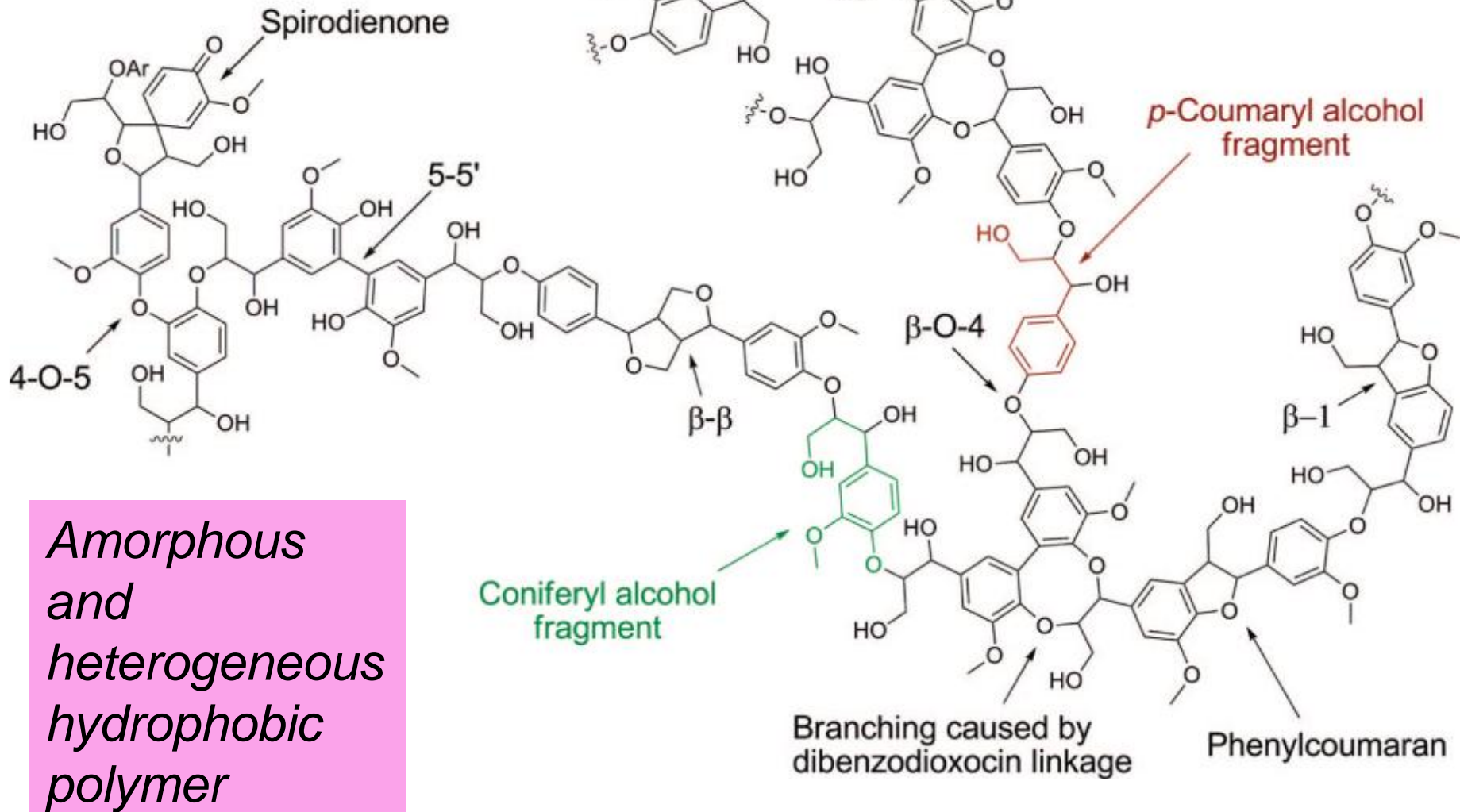
Guaiacyl



Syringyl

R=H, alkyl, aryl

Structural model of softwood lignin



Amorphous and heterogeneous hydrophobic polymer

G. Brunow, "Oxidative coupling of phenols and the biosynthesis of lignin", In: Lewis N.G. and Sarkanen S. Ed, "Lignin and lignan biosynthesis", 1998 American Chemical Society, Washington, DC, p.131.

Lignin is polymerized from the three main building blocks by peroxidase (POD) and laccase (LAC) in secondary cell wall

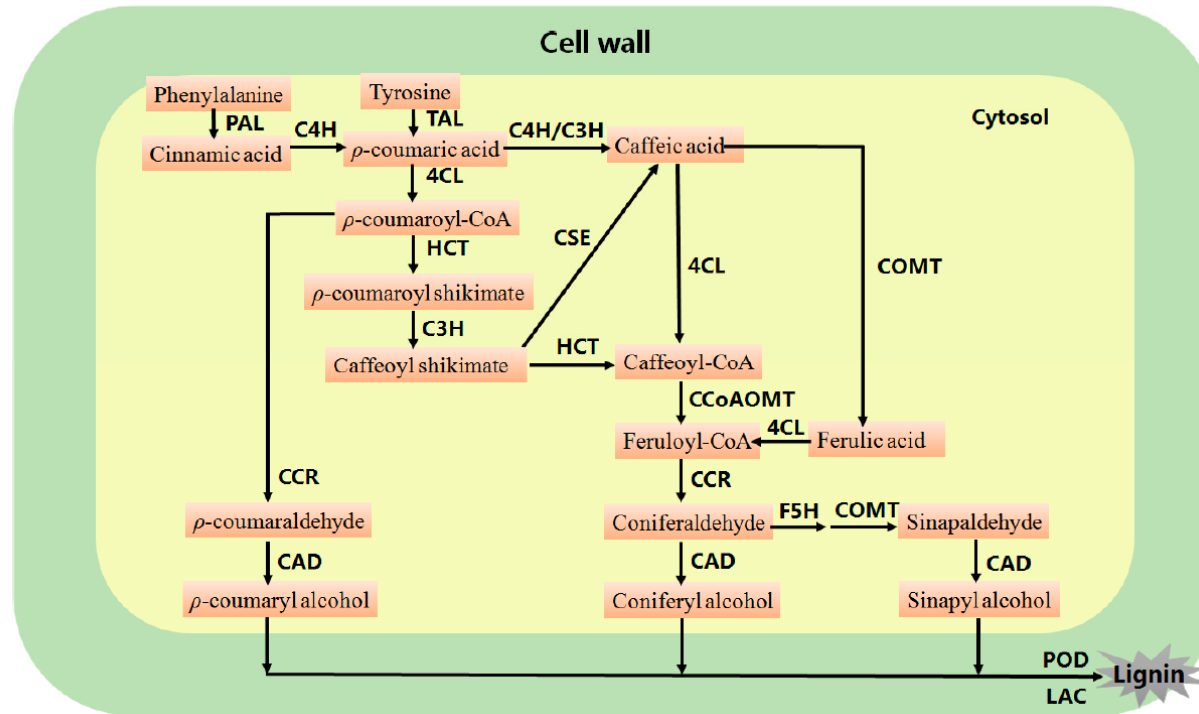


Figure 1. The general biosynthesis pathway of lignin in higher plants. PAL, phenylalanine ammonia-lyase; TAL, tyrosine ammonia-lyase; C4H, cinnamate 4-hydroxylase; 4CL, 4-coumarate: CoA ligase; CCR, cinnamoyl-CoA reductase; HCT, hydroxycinnamoyl-CoA shikimate/Quinatehydroxycinnamoyltransferase; C3H, *p*-coumarate 3-hydroxylase; CCoAOMT, caffeoyl-CoA *O*-methyltransferase; F5H, ferulate 5-hydroxylase; CSE, caffeoyl shikimate esterase; COMT, caffeic acid *O*-methyltransferase; CAD, cinnamyl alcohol dehydrogenase; LAC, laccase; POD, peroxidase.

Enzymes for lignin synthesis and degradation: laccases (oxidative enzymes)



*Since **white-rot fungi** are the only organisms capable of efficient lignin degradation, their ligninolytic enzyme system has been studied extensively.*

Lignin polymer structure is irregular, which means that the degradative enzymes must show lower substrate specificity compared to the hydrolytic enzymes in cellulose or hemicellulose degradation.

Enzymes for lignin degradation

Plant laccases and peroxidases catalyse the generation of radical formations.

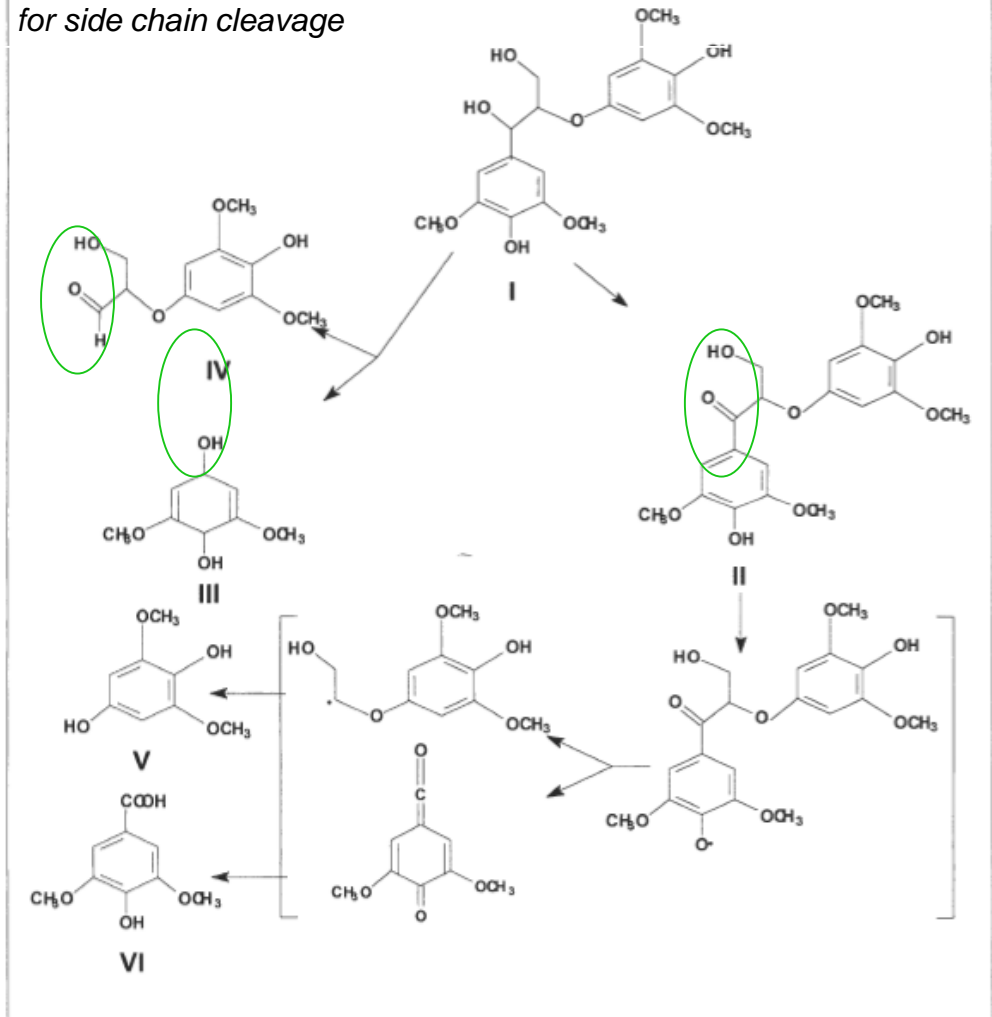
Since **white-rot fungi** are the only organisms capable of efficient lignin degradation, their ligninolytic enzyme system has been studied extensively.

Lignin polymer structure is irregular, which means that the degradative enzymes must show lower substrate specificity compared to the hydrolytic enzymes in cellulose or hemicellulose degradation.

Because lignin consists of interunit carbon-carbon and ether bonds, the enzymes must be oxidative rather than hydrolytic.

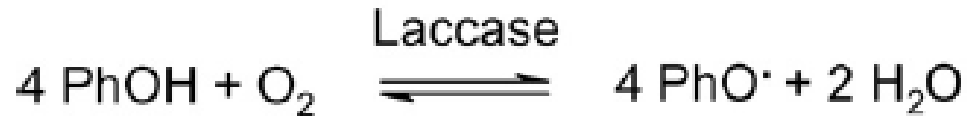
The major consequence of enzymatic one-electron oxidation of lignins and lignin-related phenols is oxidative coupling/polymerisation

Beta-O-4 lignin substructure: possible mechanism for side chain cleavage



LACCASES

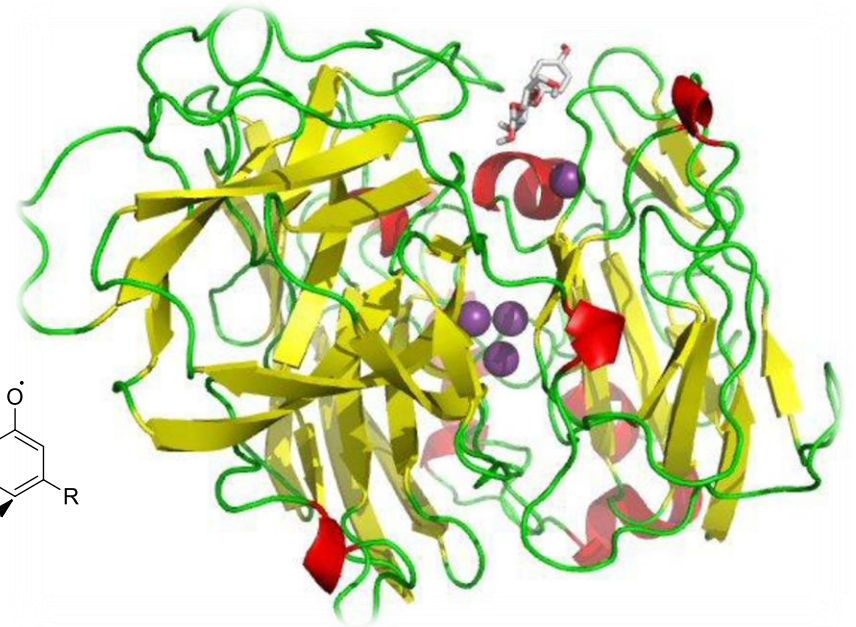
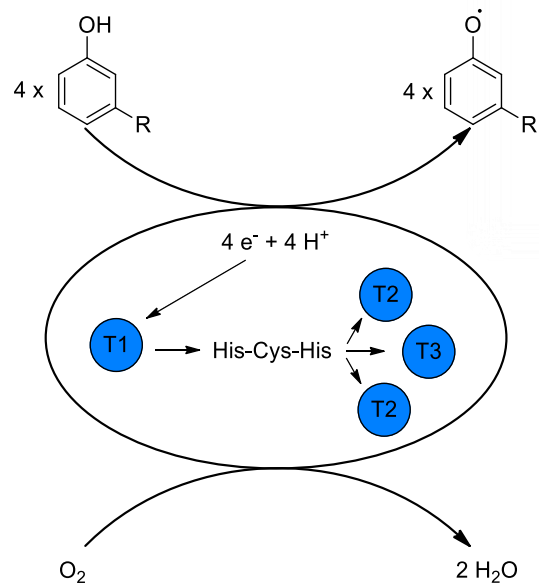
*Benzenediol oxygen oxidoreductases, EC 1.10.3.2:
glycoproteins members of the
“blue” multi-Cu oxidase family.*



*Laccases oxidize aromatic compounds,
in particular PHENOLS and AMINES,
giving reactive radicals.*

Laccasi

- Le laccasi sono enzimi appartenenti alla classe delle **ossidasi blu multi rame** (EC 1.10.3.2).
- Catalizzano la **riduzione dell'ossigeno ad acqua** e contemporanea **ossidazione di substrati fenolici**.

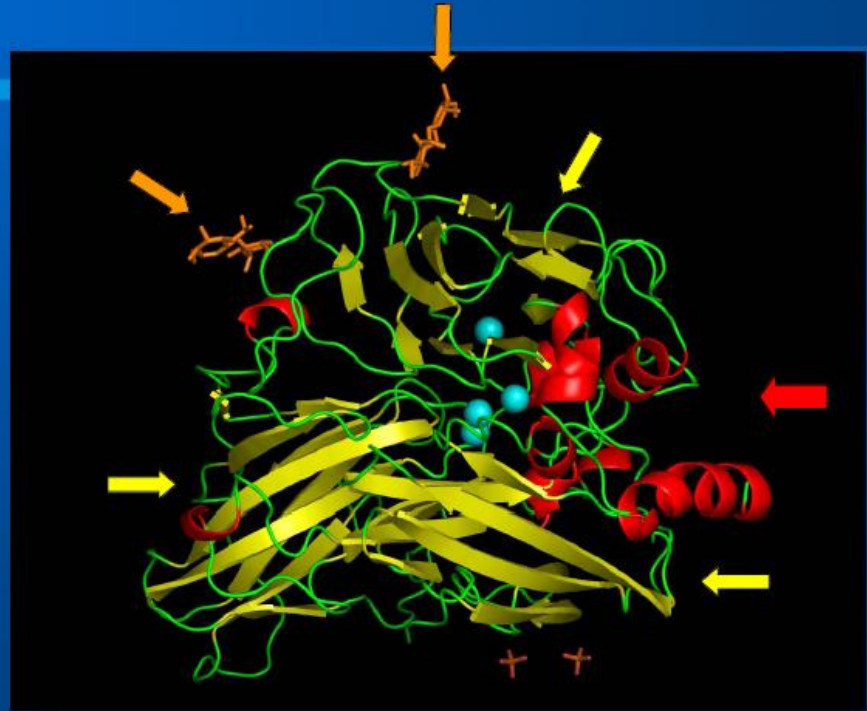


Laccases: limitations

1. Laccase is a large and glycosylated molecule (MW 70,000) which cannot penetrate deep into wood

2. Has a rather low-redox potential ($\sim 0.5\text{--}0.8\text{ V}$): it is unable to oxidize nonphenolic (C4-etherified) lignin units, which have a high-redox potential ($>1.5\text{ V}$)

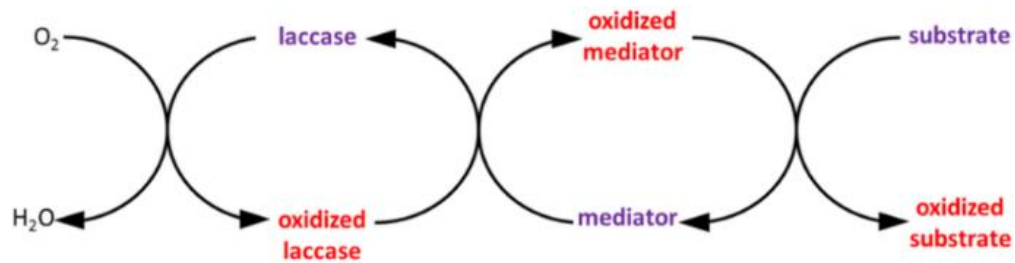
Crystall structure of laccase II molecule from *Steccherinum ochraceum* 1833



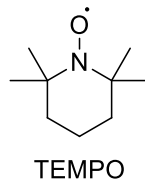
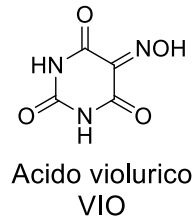
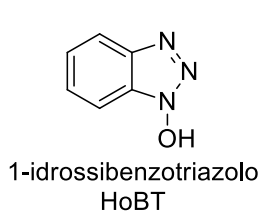
3. Because of these limitations, laccase alone can only oxidize phenolic lignin units (<20% of all lignin units in native wood) at the substrate surface.

Ossidazione di substrati non fenolici

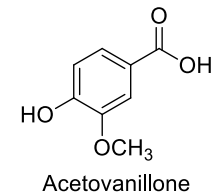
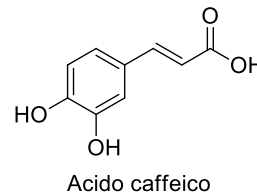
- Le laccasi **non sono in grado di ossidare substrati non fenolici** o **substrati troppo grandi** per entrare nel sito attivo.
- È possibile ossidare questi tipi di substrati in presenza del **sistema laccasi mediatore (LMS)**



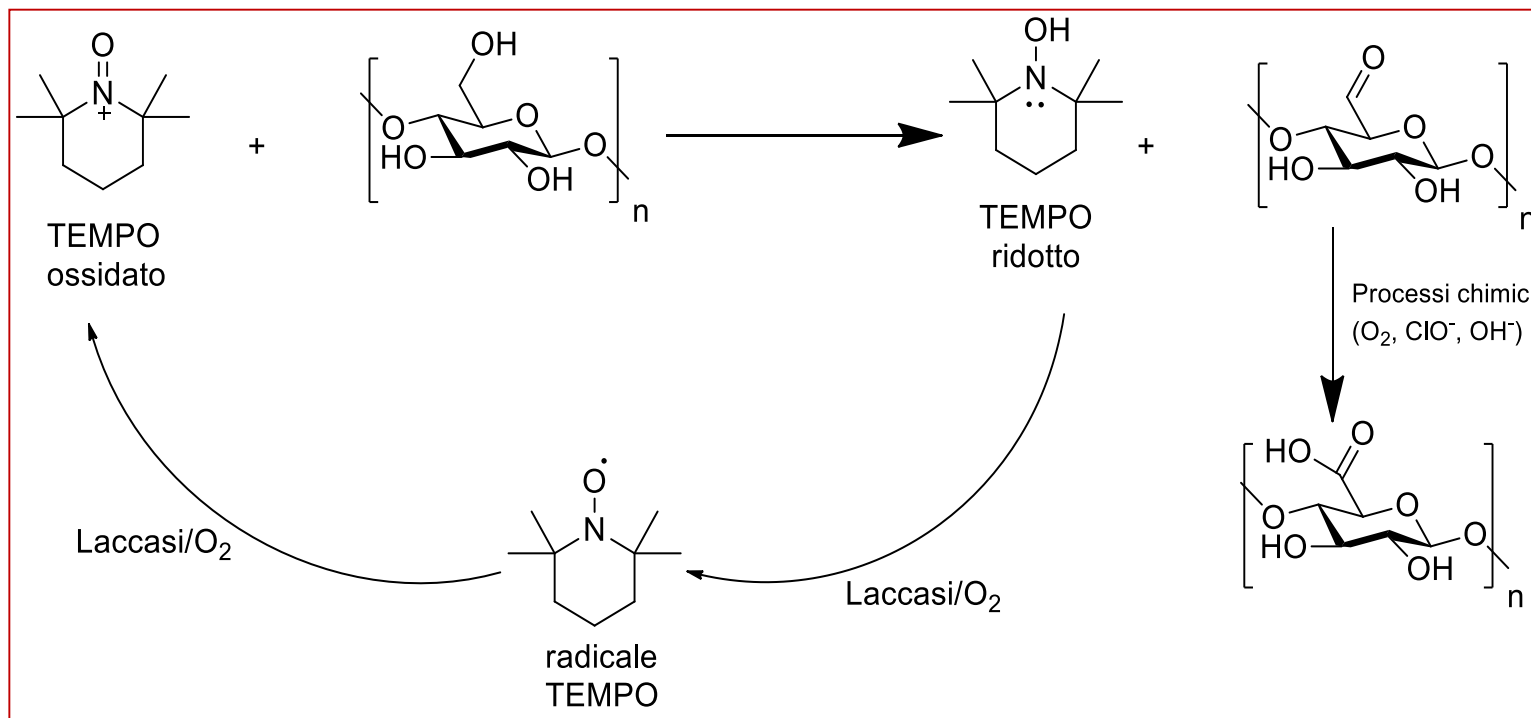
Mediatori sintetici



Mediatori naturali



Enzymatic oxidation of cellulose in the presence of chemical mediator



Corici, Ferrario, Pellis, Ebert, Lotteria, Cantone, Voinovich, e Gardossi. *RSC Advances* 6 (68): 63256–70, 2016
 Cespugli, Lotteria, Navarini, Lonzarich, Del Terra, Vita, Zweyer. *Catalysts* 8 (10): 471, 2018

CHAPTER 4



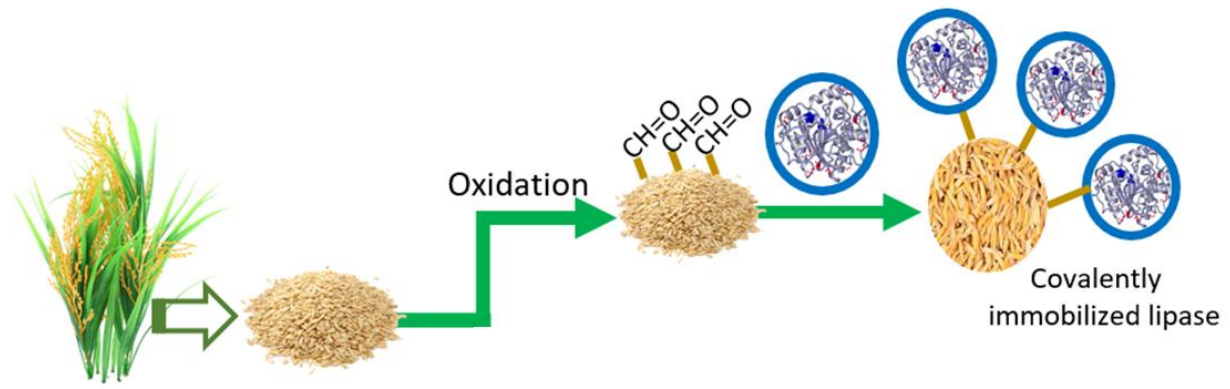
Covalent immobilization of lipases on oxidized rice husk



Turning biomass into functional composite materials: Rice husk for fully renewable immobilized biocatalysts



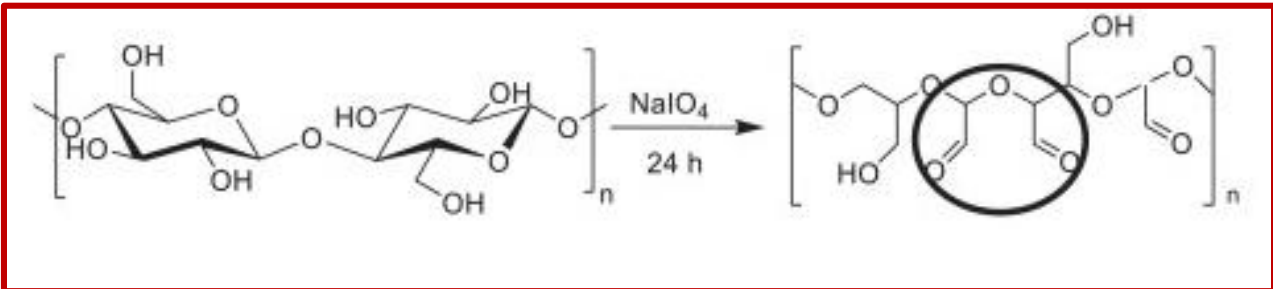
Mariachiara Spennato^a, Anamaria Todea^a, Livia Corici^{a,#}, Fioretta Asaro^a, Nicola Cefarin^b, Gilda Savonitto^c, Caterina Deganutti^a, Lucia Gardossi^{a,*}



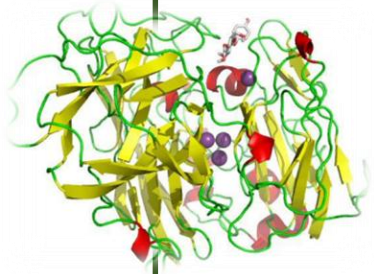
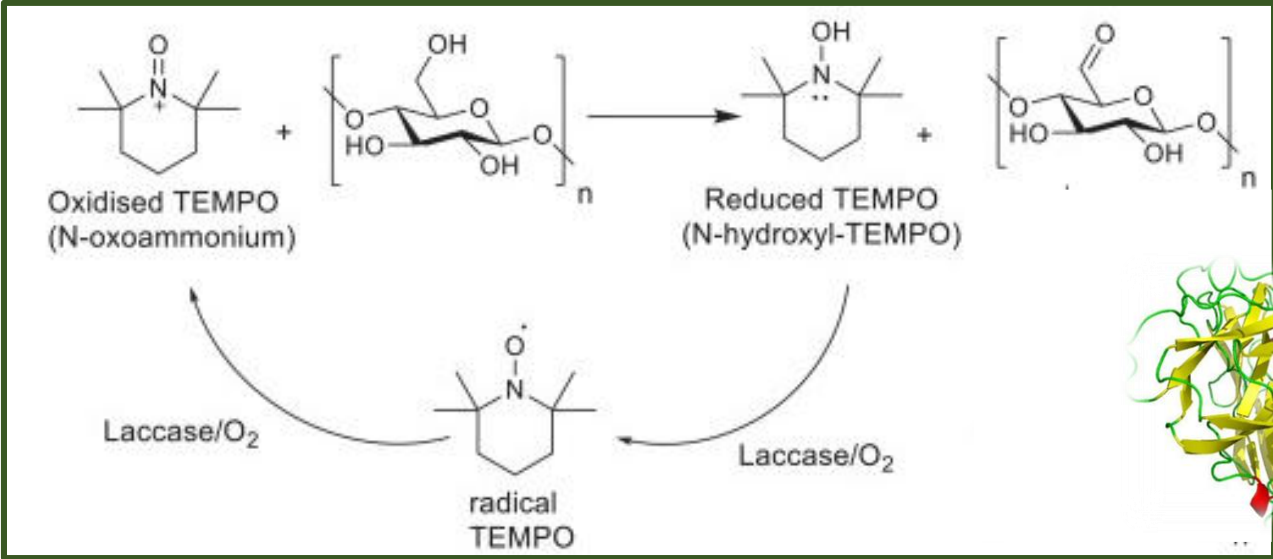


Surface activation of rice husk: oxidation of cellulose

Chemical



Enzymatic

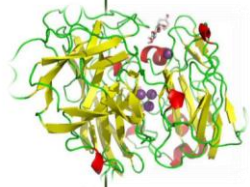
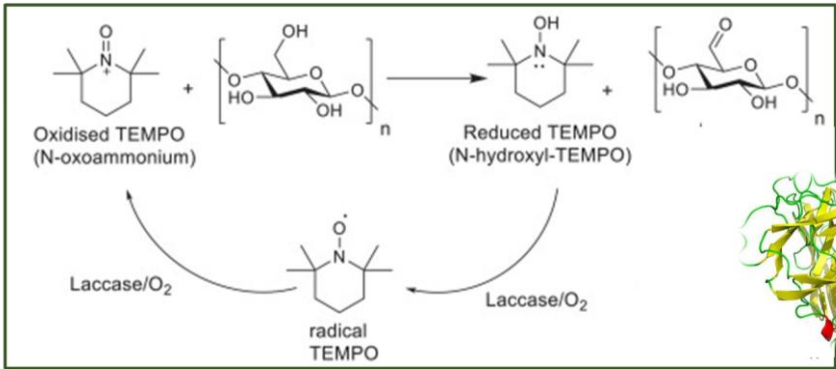


Corici L. et al., *RSC Adv.*, 6, 63256-63270, 2016; Cespugli et al., *Catalysts* 8 (10): 471,2018

CHAPTER 4



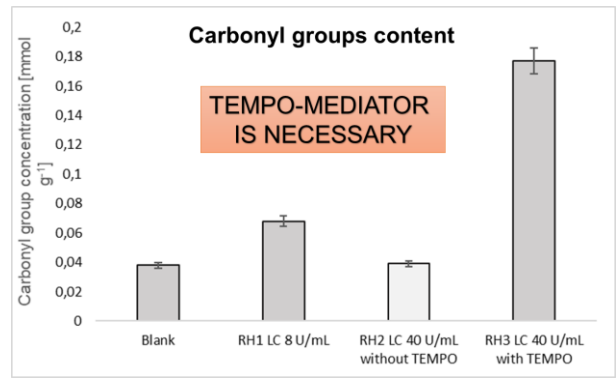
Fuctionalization of rice husk: enzymatic oxidation of cellulose



Laccase C

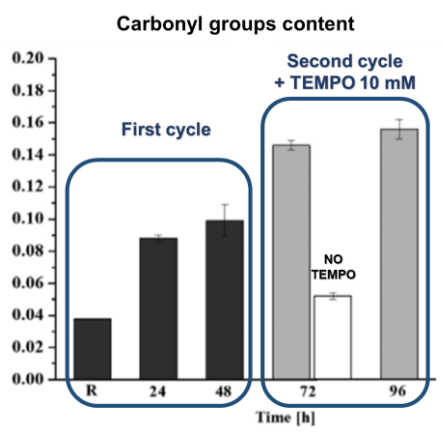
1. Effect of laccase concentration

Reaction conditions:
 T = 20°C
 10mM TEMPO



2. Effect of temperature

Reaction conditions:
 T = 70°C
 Laccase 8 U/mL; 10mM TEMPO



- ✓ *The same laccase solution is usable for the oxidation of a second batch of rice husk*
- ✓ *24 h are sufficient for each oxidation cycle*
- ✓ *TEMPO must be added in the second cycle but in lower concentration*

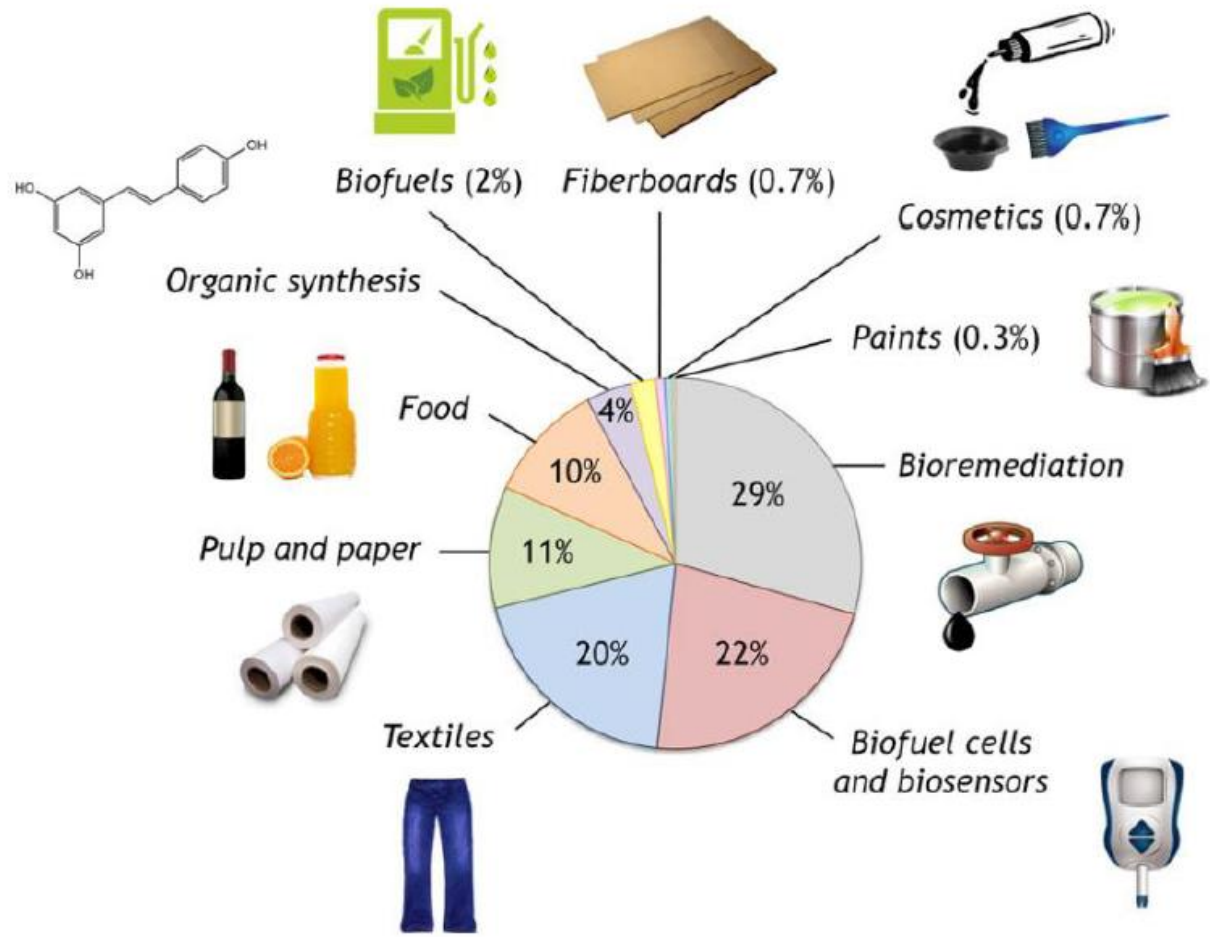


Fig.4¹: fields in which laccases are used

HVO: Hydrogenated Vegetable Oil



[CHI SIAMO](#)

[APP ENILIVE](#)

[LA NOSTRA OFFERTA](#)

[PER LE AZIENDE](#)

[ASSISTENZA](#)

[NEWS](#)

[Home](#) / [Offerta](#) / [Vettori energetici](#) / [HVOlution](#)

HVOlution: il biocarburante per il cambiamento

Il primo biocarburante HVO di Enilive prodotto da materie prime al 100% rinnovabili*. Un'alternativa per ridurre** le emissioni di CO₂eq calcolate lungo l'intera catena del valore e rendere la mobilità più sostenibile.



Le bioraffinerie di Venezia e Gel X

https://www.eni.com/it-IT/attivita/energy-evolution/bioraffinerie.html

Come iniziare Università degli studi ... Homepage area pubbl... Moodle@Units Area Docente, Univers... google traduttore - C... Accedi a Outlook Google Posta - GARDOSSE LU...

Biocarburanti avanzati per decarbonizzare i trasporti

Le bioraffinerie hanno un ruolo centrale nell'**evoluzione di Eni** perché contribuiscono a realizzare il nostro obiettivo principale: raggiungere le **zero emissioni nette entro il 2050**. I **biocarburanti** idrogenati che produciamo da materie prime che non competono direttamente con colture alimentari e foraggiere, come rifiuti e residui agricoli, sono fondamentali per contribuire a **ridurre le emissioni** di gas serra nel **settore dei trasporti**.

Addizionato al gasolio, l'HVO (Hydrotreated Vegetable Oil) dà vita a **Eni Diesel +**, il carburante premium di Eni. Il biocarburante composto al 100% da HVO puro si chiama **HVolution** ed è il primo diesel di Eni Sustainable Mobility prodotto con 100% di materie prime rinnovabili, materie prime di scarto e residui vegetali, e da olii generati da colture non in competizione con la filiera alimentare, secondo il criterio convenzionale della Direttiva (UE) 2018/2001 "REDII". Da febbraio 2023 è in vendita in 50 stazioni di servizio Eni e sarà disponibile entro aprile 2023 in 150 punti vendita in Italia. Prima della commercializzazione nelle stazioni di servizio Eni, il biocarburante HVO in purezza era già in utilizzo in diversi contesti: dai mezzi per la movimentazione dei passeggeri a ridotta mobilità in ambito aeroportuale fino alla logistica; inoltre, è stato testato su autobus, mezzi pesanti e treni con ottimi risultati. Per il trasporto pesante, quindi, il biocarburante è tra le soluzioni di immediata applicazione per i veicoli commerciali perché utilizzabile da subito, con le attuali infrastrutture e motorizzazioni senza impatti sui costi di adeguamento della logistica, delle infrastrutture e dei mezzi.

Anche le bioraffinerie sono il risultato del nostro impegno costante nella ricerca e nell'innovazione tecnologica. Grazie allo sviluppo di tecnologie proprietarie, brevettate nei nostri Centri Ricerche, infatti, abbiamo ripensato completamente le raffinerie tradizionali di **Venezia e Gela**, convertendole alla lavorazione di **materie prime di origine biologica** (oli vegetali, ma anche grassi animali e oli da cucina usati) e prevedendo **utilizzo sempre maggiore di cariche waste and residues**.

Inoltre, le nostre raffinerie sono **palm oil free**. Dal mese di ottobre 2022, **Eni ha messo lo stop alla importazione di olio di palma** per le raffinerie di Gela e Venezia in anticipo rispetto alle precedenti previsioni e alle norme vigenti. Al suo posto è stata massimizzata la lavorazione di cariche

10°C Nuvoloso

Cerca

22:08 25/04/2023

Ecofining™: the technological heart of biorefineries



FEEDSTOCK

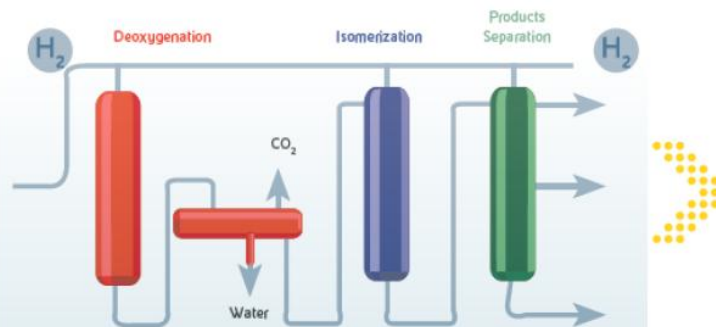


Renewable Feedstock



5

ECOFINING PROCESS



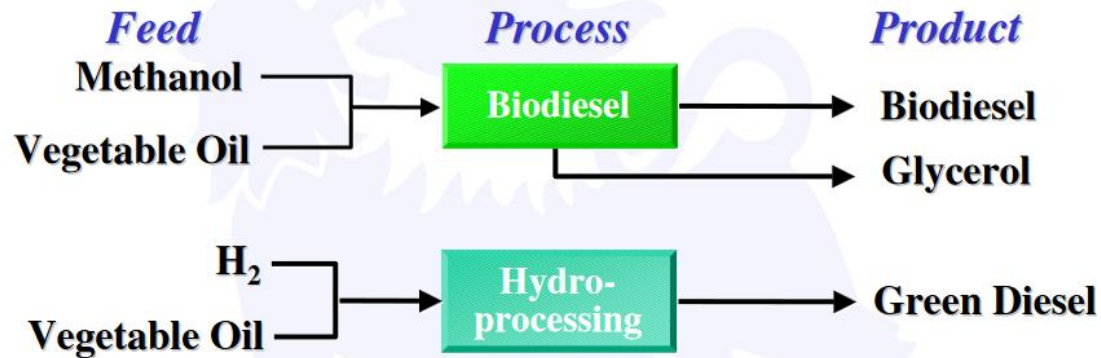
- Process different renewable feedstocks, removing oxygenated components through hydrogenation
- The outputs of the process have an entirely hydrocarbon molecular structure

PRODUCT: HVO

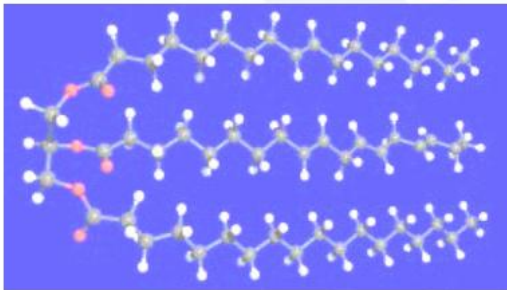
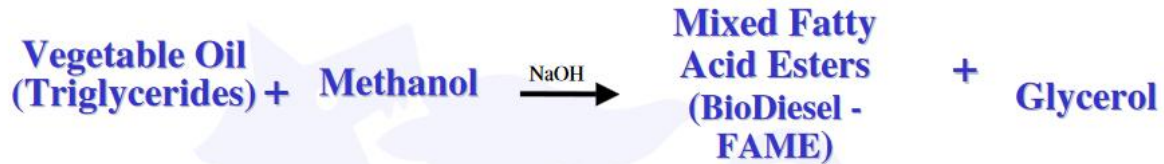
- HVO - LPG
- HVO - Jet Fuel
- HVO - Nafta
- HVO - Diesel

oni sustainable mobility

Conversione oli Vegetali in Diesel

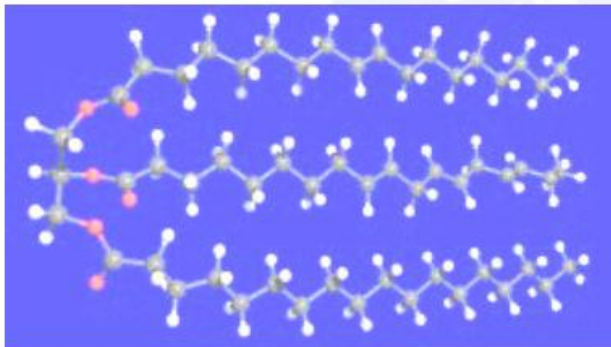


Produzione biodiesel (FAME): **I Problemi**



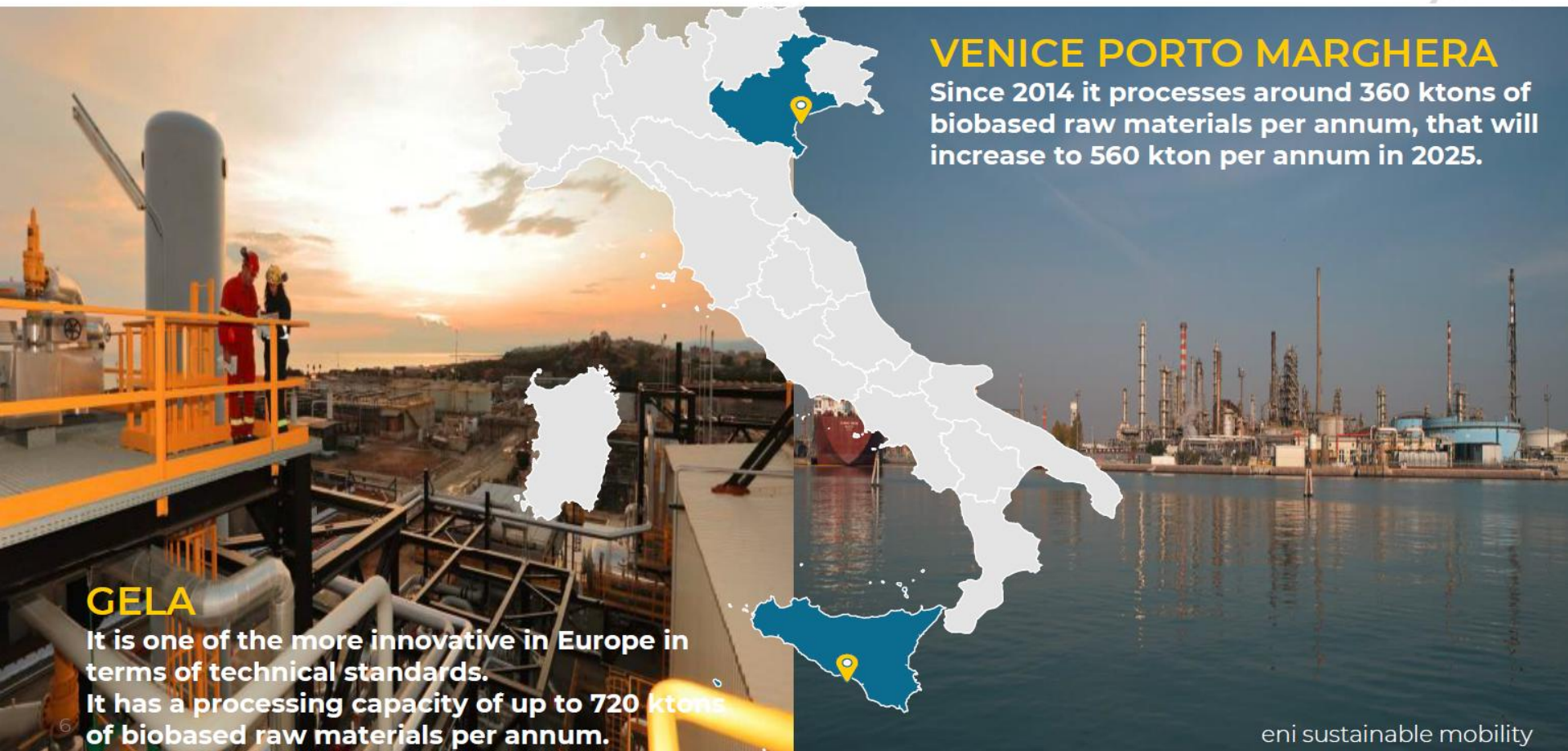
- 8 vol-% del prodotto è glicerina (prodotto di basso valore se non è raffinato)
- La presenza di acidi grassi liberi causa problemi operativi.
- La qualità del prodotto è fortemente legata al tipo di olio vegetale alimentato
- Difficoltà di integrazione all'interno di una raffineria petrolifera (sono necessarie infrastrutture dedicate per la produzione, stoccaggio e distribuzione)

Produzione green diesel: **benefici**



- *Diesel de-ossigenato (maggiore potere calorifico)*
- *Non si ottengono sottoprodotti liquidi di basso valore*
- *Può utilizzare oli vegetali con acidi grassi liberi (oli vegetali a costo ridotto)*
- *La qualità del prodotto non risente della variabilità della tipologia d'olio in carica*
- *Nessun problema di integrazione all'interno di una raffineria*

Biorefineries in Italy



VENICE PORTO MARGHERA

Since 2014 it processes around 360 ktons of biobased raw materials per annum, that will increase to 560 kton per annum in 2025.

GELA

It is one of the more innovative in Europe in terms of technical standards. It has a processing capacity of up to 720 ktons of biobased raw materials per annum.

Biorefining on global scale

Roadmap to >5 Mton/y by 2030



Focus in 3 key areas (N. America, Europe and Asia) for **biofuel demand** and **feedstock availability**

Out of Italy **partnerships** with **strong domestic industrial players** (eg. PBF in US /Petronas in Malaysia/ LG Chem in S. Korea)

Le materie prime da cui possiamo ricavare biocarburanti

Grazie alle soluzioni sviluppate nei nostri Centri di Ricerca siamo tecnicamente in grado di ricavare biocarburanti da un'ampia gamma di materie prime biogeniche.

Bio-oli ottenuti da coltivazioni in terreni marginali (cotone, ricino, camelina, cartamo)

Scarti agroforestali (ad esempio croton, hevea)

Scarti dell'industria agroalimentare (quali ad esempio grassi animali non edibili)

Oli da frittura esausti (Used Cooking Oil - UCO, Repurpose Used Cooking Oil - RUCO)

Dall’Africa all’Asia, passando per l’Italia

*L’azienda ha firmato accordi in sette Paesi – Angola, Congo, Costa d’Avorio, Kenya, Mozambico e Ruanda – e ha avviato sperimentazioni e studi di fattibilità in altre nazioni – tra cui l’Italia e il Kazakistan – per sviluppare i cosiddetti **agri-feedstock**, ovvero piante da cui estrarre oli vegetali, materia prima necessaria per la produzione dei biocarburanti, che alimenterà il sistema di bio-raffinazione.*

Obiettivo: 700.000 tonnellate di olio vegetale per le bioraffinerie ENI entro il 2026, grazie all’integrazione verticale della filiera degli agri-feedstock e del waste&residue

Coltivazioni non in competizione con la filiera alimentare

I progetti agri-feedstock sono in linea con i più alti standard europei e internazionali. Lo sviluppo delle coltivazioni non incide né sulla produzione tradizionale di colture alimentari, come cereali o canna da zucchero, né sulle risorse forestali. Ricino, croton, brassica, camelina e co-prodotti del cotone sono tra le colture già utilizzate.

*“Tutti gli agri-feedstock sviluppati da Eni sono certificati secondo lo schema di sostenibilità ISCC - International Sustainability & Carbon Certification a cui farà seguito la certificazione **low-ILUC**, che garantirà che le produzioni agricole siano a basso rischio di cambiamento diretto ed indiretto della destinazione d’uso dei terreni”,*

Già a partire dal 2023, le direttive europee prevedono che gli oli vegetali provenienti dall’agricoltura e destinati ai biocarburanti non impattino sulla produzione di cibo e non causino deforestazione.



Una pianta ricca di olio, resistente alla siccità e che cresce velocemente su terreni degradati, non in competizione con la produzione alimentare.

*I frutti di **ricino** raccolti sono destinati al primo agri-hub del Paese e dell'intero continente africano realizzato da Eni, un vero e proprio impianto di raccolta e spremitura dei semi. Sorge a Wote, capoluogo della Contea. L'olio estratto da questo agri-hub, dopo essere stato lavorato, è destinato alle bioraffinerie Eni che lo trasformeranno in biocarburanti, fondamentali per contribuire alla decarbonizzazione dei trasporti. Già all'inizio di ottobre 2022 il primo cargo di olio vegetale per la bioraffinazione prodotto da Eni in Kenya ha lasciato il porto di Mombasa alla volta della bioraffineria di Gela.*

Sempre in Kenya, Eni sta portando avanti la raccolta dell'olio di cucina esausto (UCO), sostanzialmente olio fritto, coinvolgendo catene di fast food, ristoranti e alberghi.

FORSU

Ogni anno in Italia vengono raccolte circa 30 milioni di tonnellate di rifiuti. Di queste, 18 milioni di tonnellate sono correttamente differenziate e, all'interno di queste, circa 7 milioni di tonnellate sono di FORSU. Promuovendo una maggiore e più corretta differenziazione degli scarti di cucina si potrebbero raggiungere **10 milioni di tonnellate di FORSU** ogni anno. Questa, attualmente, viene utilizzata soprattutto per produrre compost per l'agricoltura e **biogas**. Abbinando una buona **raccolta differenziata** a una diffusione degli impianti **Waste to Fuel**, su tutto il territorio nazionale, potremmo idealmente ricavare ogni anno circa un miliardo di litri di bio olio, equivalente a circa **6 milioni di barili di greggio all'anno**. Sarebbe come scoprire un piccolo giacimento senza, però, dover perforare pozzi e senza, soprattutto, emettere ulteriore CO₂ nell'ambiente. Con una sola azione potremmo dare un grande contributo alla sicurezza energetica del Paese e ridurre, al tempo stesso, la quantità di rifiuti e le emissioni di gas serra.