



refining & marketing



Dalla “Oil Refinery” alla “Bio Refinery”

Nuove prospettive nella produzione di biocarburanti
Oltre la seconda generazione: il “Progetto Algae”

Relatore: Ing. F. Massetti (eni R&M R&S EAMB)

Roma, 07 novembre 2013

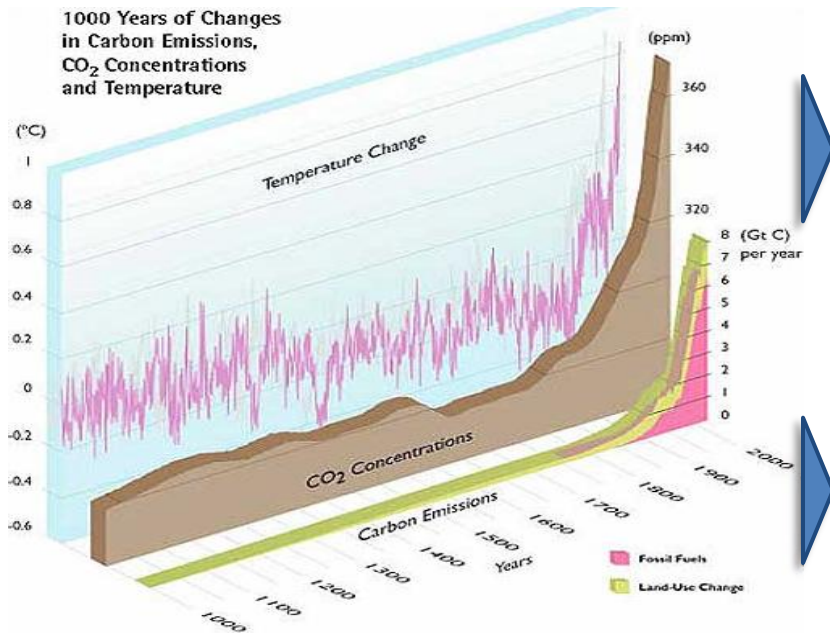
Università Campus Bio-Medico di Roma - Facoltà di Ingegneria

Sala Conferenze - PRABB



Premessa

L'aumento di anidride carbonica detta anche CO₂ è responsabile dell'effetto serra naturale ed interagisce con l'atmosfera per cause naturali e antropiche. Proprio l'eccessiva quantità di emissioni antropiche stanno causando un cambiamento climatico sempre più importante.



L'incremento globale della concentrazione di CO₂ è principalmente dovuto all'uso di combustibili fossili e ai cambiamenti nell'utilizzo dei suoli

Anidride carbonica (e altri gas serra) e temperatura media globale sono fattori fra loro strettamente connessi

Per correggere questa tendenza e per combattere il continuo aumento del prezzo del greggio è necessario investire nella ricerca e sviluppo di nuovi processi e prodotti per la produzione di energia da fonti rinnovabili.

Normative di Riferimento

Nel **decreto legislativo n°28 del 3 marzo 2011** l'Italia recepisce le normative europee relative ai combustibili che promuovono l'uso di prodotti da fonti rinnovabili (le direttive sono indirizzate agli Stati Membri della UE che devono applicare varando specifiche leggi nel proprio ordinamento).

Obiettivi: Incentivare e regolamentare la produzione di energia a partire da fonti rinnovabili

Renewable Energy Directive (2009/28/EC)

Obiettivi: definire le linee guida della qualità dei fuels e introdurre un meccanismo inteso a controllare e ridurre le emissioni di gas ad effetto serra dovute ai combustibili per trasporti

Fuel Quality Directive (2009/30/EC)

Criteri di Sostenibilità:

Period	Date production started at an installation		
	Pre 23/01/2008	Post 23/01/2008	Post 01/01/2017
05/12/2010 to 31/03/2013	No criteria	35%	N/A
01/04/2013 to 31/12/2016	35%	35%	N/A
01/01/2017 to 31/12/2017	50%	50%	50%
01/01/2018 to 31/12/2020	50%	50%	60%

(Es. di tabella nel documento di consultazione DIT UK)

- La riduzione delle emissioni di gas serra grazie all'utilizzo di biocarburanti e bioliquidi è pari almeno al 35% fino al 31/12/2016
- Dal 1° Gennaio 2017 la riduzione delle emissioni di gas a effetto serra grazie all'uso di biocarburanti e bioliquidi è pari almeno al 50%
- Dal 1° Gennaio 2018 tale riduzione di emissioni di gas serra è pari ad almeno al 60% per i biocarburanti ed i bioliquidi prodotti negli impianti in cui la produzione è iniziata il 1° Gennaio 2017 o successivamente

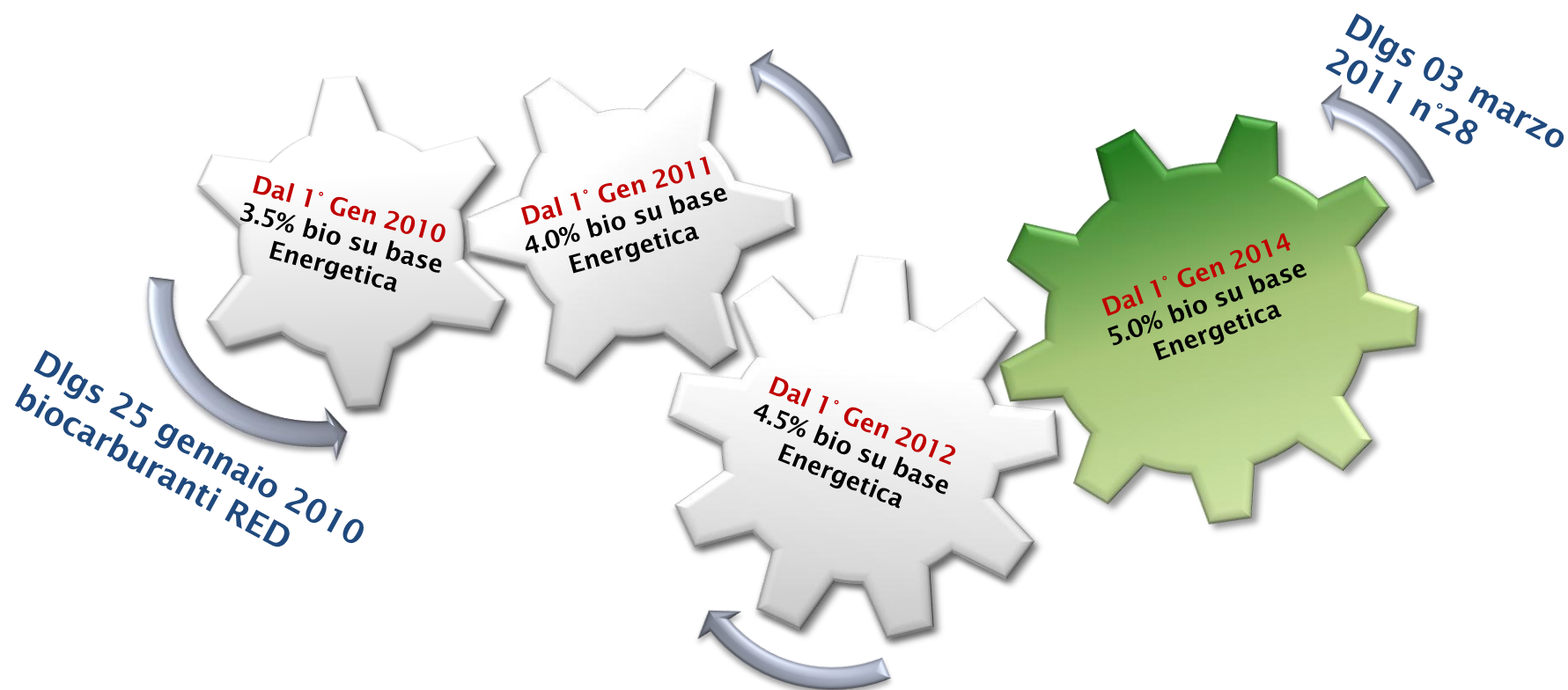


eni

refining & marketing

Normative di Riferimento

La situazione normativa Italiana riguardo i biocombustibili per autotrazione prevede che:



Con il **DL n°83 del 22/06/2012** si fissano i limiti per le fonti rinnovabili di seconda generazione che hanno una valenza energetica doppia rispetto a quelli di prima generazione fino ad un massimo del 20% dei prodotti “*bio*”.

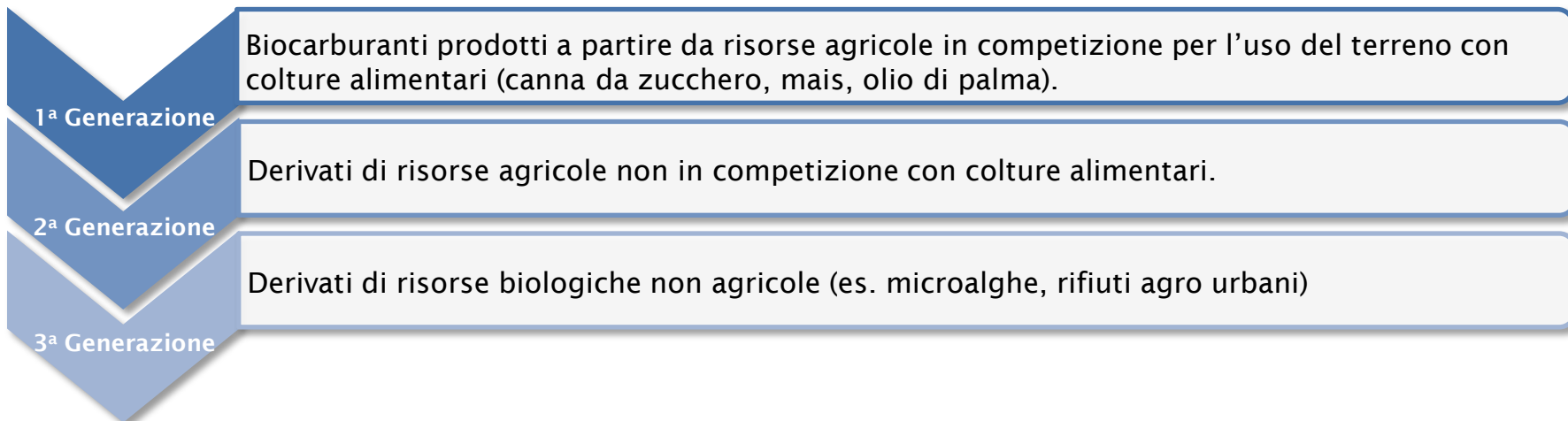


eni

refining & marketing

Proposta ufficiale revisione FQD e RED

Definizioni:



Punti Salienti della **nuova proposta UE del 17/10/2012***:

- I biofuel di prima generazione non potranno superare il 5% dei consumi finali di energia del settore trasporti al 2020. Gli stati membri restano liberi di fissare obiettivi anno per anno
- E' introdotto un elenco dettagliato dei feedstock validi per la produzione di biofuel avanzati il cui apporto energetico possa essere conteggiato due o quattro volte ai fini del target del 10%:
 - **Feedstock validi per conteggio quadruplo:** **alghe**, frazione di biomassa dei rifiuti urbani, paglia, letami e liquami di fogna, scarico delle macine di palma (POME-palm oil mill effluent) e gusci vuoti di datteri, pece di resina, glicerina grezza, bagassa, feccia dell'uva e vinaccia, gusci di noci, lolla di frumento, corteccia, foglie e segatura.
 - **Feedstock validi per il doppio conteggio:** oli residui di cucina, grassi animali, cellulosa non alimentare, ligno-cellulosa eccetto tronchi segati o impiallacciati



**Fonte: nota eni SMOV R&M Chem del 25/10/2012*

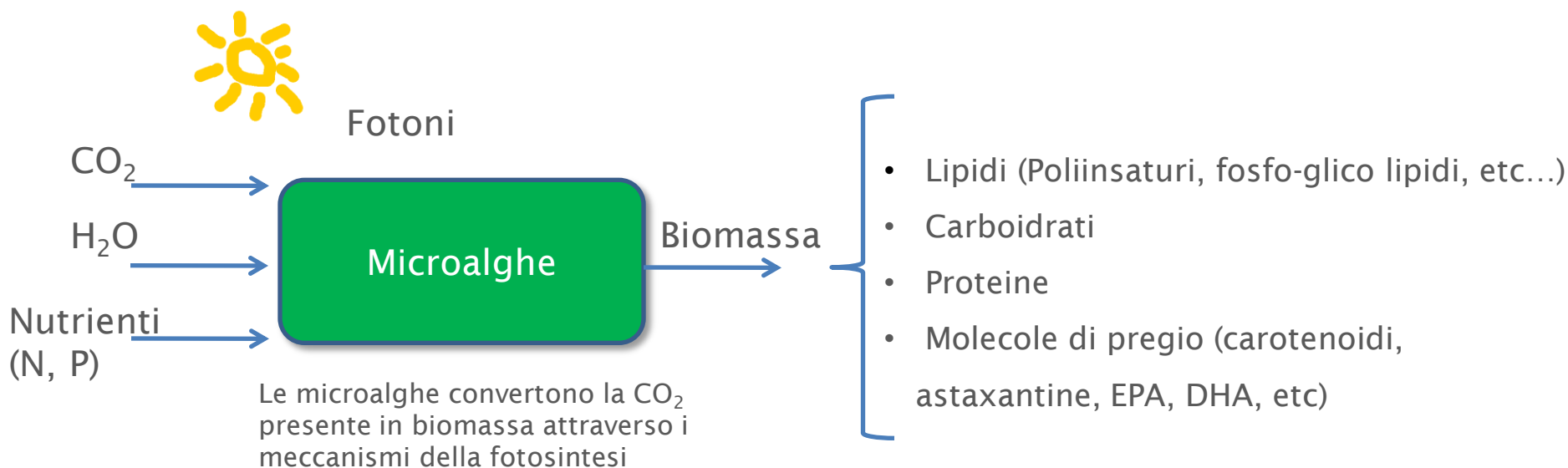
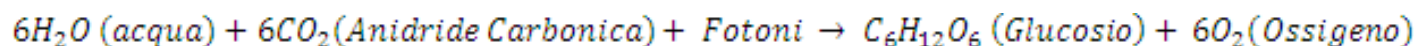
eni

refining & marketing

Microalghe feedstock per biocarburante

Le microalghe sono organismi microscopici (10 - 40 micron) che vivono in sospensione acquosa e che sfruttano la reazione di fotosintesi clorofilliana.

Le microalghe convertono la CO_2 in biomassa sfruttando energia solare secondo il meccanismo della fotosintesi:



Le microalghe rispetto alle altre biomasse presentano notevoli vantaggi potenziali sintetizzati di seguito:

Possono crescere su acque di scarico o marine con possibilità di riciclo

feedstock	Totale Water Footprint [kg _{H2O} /kg _{Biodiesel}]
Maize	4015
Potatoes	3748
Sugar cane	3931
Sugar beet	2168
Sorghum	15,331
Soybean	13,676
Switchgrass	2189
Corn	263-956
Microalgae	591-3650

Life-cycle analysis on biodiesel production from microalgae: Water footprint and nutrients balance Bioresource technology (impact factor: 4.25). 01/2011; 102(1):159-65.

Non impattano sul mercato alimentare e non necessitano di terreni fertili

Fuel	Land-use intensity [km ² /TWh/yr]
Petroleum	45
Ethanol from corn	350
Ethanol from cellulose	460
Biodiesel from Soy	890

1. McDonald, R.I., J.Fargione, J. Klesecker, et al. 2009. Energy sprawl or energy efficiency: climate policy impacts on natural habitat for the United States of American. PLoS ONE 4:e6802. doi:10.1371/journal.pone.0006802.

Alte produttività

Fonti vegetali	Produttività delle fonti vegetali [ton _{OLIO} /ettaro/anno]
Mais	0.15
Soia	0.41
Girasole	0.87
Colza	1.08
Palma	5.43
Alghe	9.0 -30.0

Possono fissare la CO₂ contenuta nelle emissioni industriali



Per la crescita della biomassa algale è possibile usare la CO₂ direttamente da impianti presenti nelle zone industriali

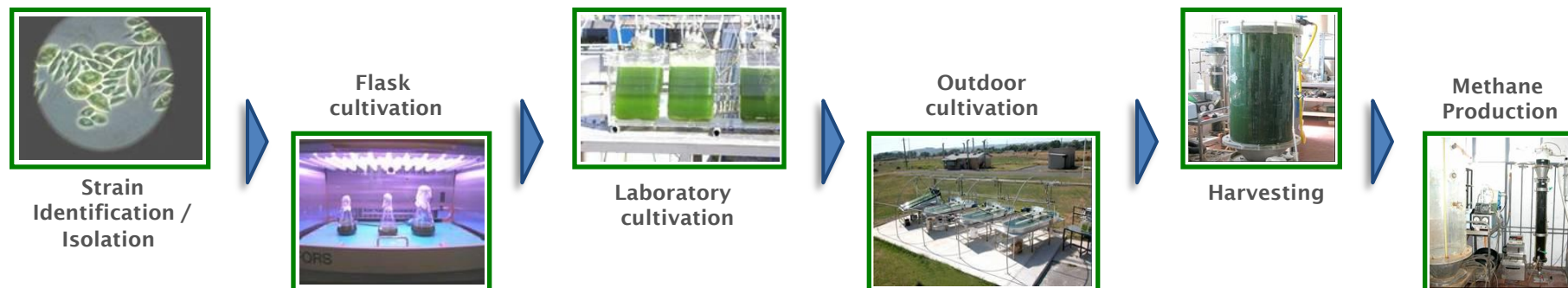
refining & marketing



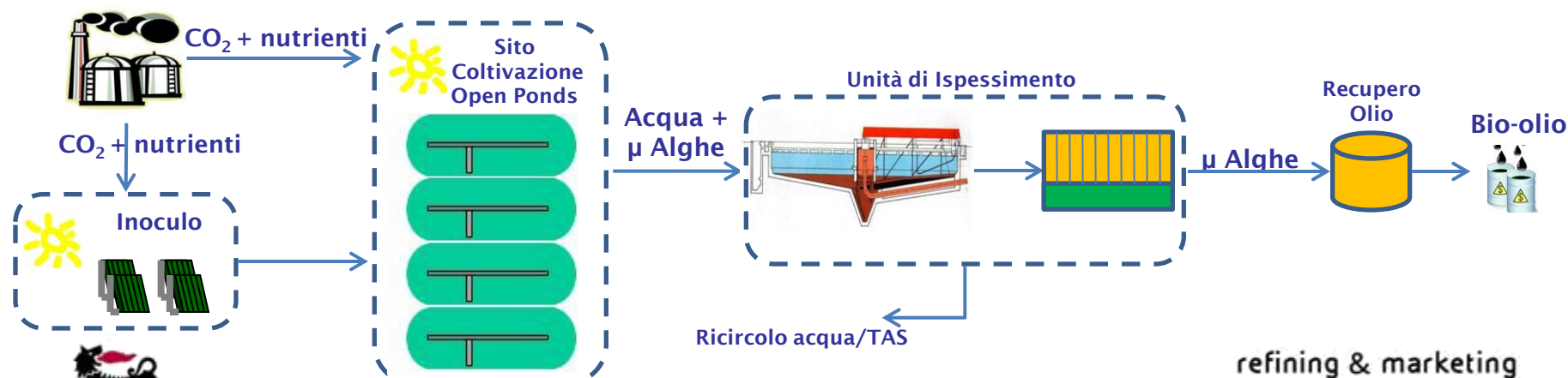
1. Synthetic Genomics, Inc. (San Diego, CA, CEO: Craig Venter): Collabora con ExxonMobil. La principale attività riguarda la manipolazione genetica delle cellule microalgali mirata all'aumento della resistenza e produttività, nonché all'aumento della frazione lipidica. Il binomio ExxonMobil - Synthetic Genomics rappresenta la realtà più importante in questa tecnologia. Recentemente il lavoro della joint venture ha conosciuto una battuta di arresto per la difficoltà di produrre in tempi brevi un ceppo modificato ad alta resa. ExxonMobil sta focalizzando il suo impegno sulla crescita di ceppi algali autoctoni.
2. Sapphire Energy (New Mexico, US): obiettivo dichiarato è il raggiungimento di una tecnologia proprietaria per la manipolazione genetica delle cellule che potrebbero così produrre idrocarburi direttamente. Sono stati i fornitori del Jet fuel utilizzato dalla Continental per il volo dimostrativo con biocombustibile da microalghe. Il procedimento utilizzato da Sapphire Energy (United States Patent 8192628) prevede l'utilizzo di un trattamento termico della biomassa liquida, in alternativa o complementare all'estrazione dei lipidi con un solvente. Attualmente stanno ultimando un impianto basato su open ponds da 300 acri.
3. Solazyme, Inc. fondata nel 2003 Redwood City, CA. CEO: Jonathan Wolfson. Investors: Braemar Energy Ventures, Lightspeed Venture Partners, Chevron, Unilever, Bunge, Virgin Airlines. Azienda specializzata in coltivazioni di microalghe in regime di eterotrofia. Il procedimento utilizzato da Solazyme (United States Patent 7935515) prevede l'utilizzo di microalghe eterotrofe (ad es. *Prototheca moriformis*, una *Chlorellacea*). Queste microalghe sono in grado di produrre acidi grassi in concentrazioni significativamente superiori rispetto a cellule non-ricombinanti della stessa specie.
4. Solix Biosystems, Inc. Colorado US. Fondata nel 2006, CEO Joel Butler. Propongono soluzioni innovative nel campo dei fotobioreattori.
5. Algenol, LLC, Fondata nel 2006. Florida. CEO Paul Wood. Oltre alle colture tradizionali (principalmente in fotobioreattori) dichiara di voler sviluppare una tecnologia basata su organismi geneticamente modificati che coltivati in fotobioreattori (plastic bags) producono direttamente etanolo.

La tecnologia in R&M – origini e background

Lo studio della biofissazione della CO_2 con microalghe inizia presso il Centro di Monterotondo dove agli inizi del 2000 esistevano competenze di fotosintesi. In questo centro sono state svolte attività di ricerca di laboratorio e sull'impianto bench.



Lo schema di riferimento delle sezioni di upstream/downstream che si è deciso di adottare in base alle esperienze acquisite presso il CR MR è il seguente:



Valutazione tecnica economica preliminare

Eseguito un primo studio di fattibilità tecnico economica per la realizzazione di un impianto per la produzione di 50.000 ton/anno di olio da alghe attraverso il processo di termolisi (2010).

Principali Ipotesi Valutazione tecnica economica

Localizzazione in area desertica marginale con ampia disponibilità di terreno

Buone caratteristiche di insolazione

Disponibilità di acqua salata proveniente dal mare o da pozzi petroliferi

Si esclude il valore del terreno

Si escludono i costi del trattamento delle acque e dello spurgo

Si escludono i costi dell'upgrading del bio-olio prodotto

Si ipotizza la presenza di una centrale termoelettrica per prelevarne la CO₂ dallo scarico

Considerando alghe autotrofe, riportiamo di seguito i principali parametri:

Biomassa algale	Resa Olio	Consumo
ton/ha/anno	ton/ha/anno	kWh/kg _{olio}
100 (27 gr/m ² g)	26,5	7,8



Valutazione tecnica economica - risultati ottenuti*



Il costo di produzione di olio da alghe su larga scala risulta circa 1.700 €/ton, approssimativamente 1,5-2 volte l'equivalente olio vegetale ottenuto da altre colture, a scenario corrente con greggio a 50 \$/bbl, e circa 2,5-3,0 volte il prezzo del gasolio a pari scenario.



I costi di produzione, a meno dei costi energetici, sono indipendenti dallo scenario del greggio. Tra i costi variabili la voce che incide maggiormente è l'energia elettrica, pertanto nella definizione e messa a punto della tecnologia nel futuro è necessario tener conto in particolare di possibili ottimizzazioni e recuperi energetici.



Considerando eventuali incidenze dei costi esclusi (terreno, trattamento acque, maggior costo lavoro, ecc...) e sulla base delle sensitivity riportate, una stima plausibile del costo finale di produzione di bio-olio da microalghe è stato valutato tra 2.000 e 2.500 €/ton.



** I risultati di questa prima valutazione rappresentano dei valori indicativi di riferimento, in quanto ottenuti con opportune elaborazioni sulla base dei risultati sperimentali, in particolare per la sezione upstream della realizzazione Seambiotic da 10 ha e della letteratura (fino al 2010).*



eni

refining & marketing

Sulla base:

- dei risultati sperimentali incoraggianti ottenuti al CR MR, dove utilizzando media sintetiche (acqua di coltura, CO₂, nutrienti) si sono ottenute produttività medie annuali dell'ordine di 25 g/m²/giorno;
 - dei risultati preliminari della valutazione tecnica economica
- è stato deciso di testare questa tecnologia in un contesto “reale” sia per le correnti in entrata che per la taglia dell'impianto sperimentale. E' stato concepito quindi il “*progetto Gela*”.

Progetto Gela

L'obiettivo principale del progetto consiste nella verifica della fattibilità tecnico-economica ed ambientale di un processo basato sulla biofissazione con microalghe

Perché Gela?

- Disponibilità di CO₂ in forma concentrata dagli impianti di raffineria e di acqua (scarico industriale e acqua marina)
- Presenza di sito industriale (Raffineria di Gela)
- Disponibilità di terreno
- Disponibilità di energia termica
- Situazione climatica favorevole

Consentire il riciclo della CO₂ contenuta negli off-gas dagli impianti della raffinazione del petrolio

Produzione di carburanti diesel usando come acque per la crescita: acque reflue industriali o acque marine

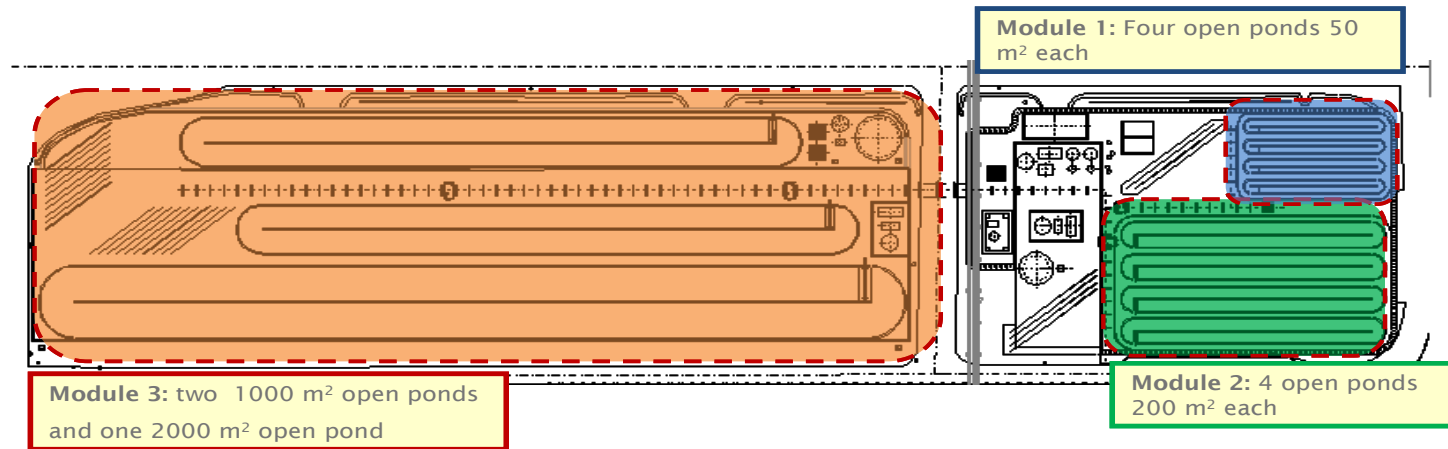


eni

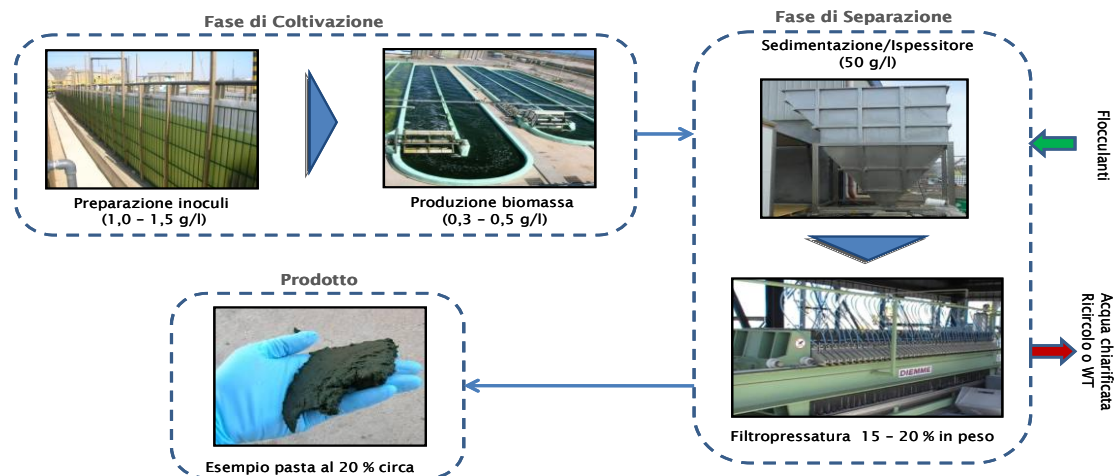
refining & marketing

Impianto di Gela – sezione upstream

Si riporta di seguito la schematizzazione della sezione upstream presente presso al raffineria di Gela



Le macro fasi che portano alla produzione della biomassa algale realizzate nella sezione di upstream sono schematizzate di seguito:



fining & marketing



eni

Sez. upstream – principali risultati su impianto da 1 ha

Nella tabella sottostante si riportano i ceppi microalgali sui quali sono state effettuate attività di tipo sperimentale (2004-2013):

Ceppi algali		Acqua	Coltivazione	Biomassa	Lipidi	Produttività	
		/	/	g/l	%	Biomassa [t/ha/anno]	Lipidi [t/ha/anno]
Chlorella sp. (ceppo Gela)		Scarico	Batch Continuo	0,40	19	86	16
Scenedesmus sp.		Scarico	Batch	0,56	15-20	80	15-20
Nannochloropsis sp.		Mare	Batch Continuo	0,60	24-27	75	26-29
Oocystis sp.		Scarico	Batch Continuo	0,60	13	85	15
Chlamydomonas sp.		Scarico	Batch	1,00	18	80	21
Tetraselmis sp.		Mare	Batch	0.50	15-20	80	15-20



eni

refining & marketing

Sez. upstream – principali evidenze impianto da 1 ha

A seguito delle attività svolte presso l'impianto di Gela sulla sezione di upstream è possibile rilevare:



Principali evidenze

- Allineato impianto che può lavorare sia a regime semi continuo (diluizione delle vasche con susseguente ripristino del mezzo di coltura fresco) che a regime continuo (immissione di acqua di processo più nutrienti in continuo e prelevamento della coltura in continuo).
- Individuate le condizioni operative (pH, salinità, quantità nutrienti, temperatura) per i diversi ceppi che consentono di mantenere le vasche in regime di monocoltura con stabilità e integrità soddisfacente.
- La sperimentazione ha evidenziato la necessità di migliorare la coltivazione nel periodo estivo



eni

refining & marketing

Impianto di Gela - pilota downstream

Sono state testati in laboratorio diversi approcci per il recupero dei lipidi dalla biomassa algale: sia partendo da biomassa secca che umida. Sono state poi selezionate due modalità di recupero quali la termolisi e l'estrazione degli acidi grassi.

Gli oli recuperati dai processi di termolisi e di idrolisi acida sono stati caratterizzati e sono state effettuate prove di idrogenazione presso i laboratori *eni* di San Donato Milanese e Novara per individuare eventuali criticità negli step successivi della tecnologia.

Olio da Termolisi

- disattivazione del catalizzatore causata dall'occlusione da parte delle ceneri presenti.
- Presenza di una quantità di azoto residuo troppo elevata.
- Emerge come fase necessaria il pretrattamento carica.

Acidi grassi

- Prova di idrogenazione svolta con successo, ottenuto l'idrocarburo liquido 75% rispetto alla carica iniziale.
- Criticità connessa alla natura acida della carica (problemi di corrosione).

Pilota Downstream



Principali evidenze

- L'olio da termolisi richiede un fase di trattamento onerosa prima di poter essere idrogenato.
- L'olio da idrolisi (acidi grassi) risulta migliore ma i quantitativi disponibili appaiono troppo bassi.

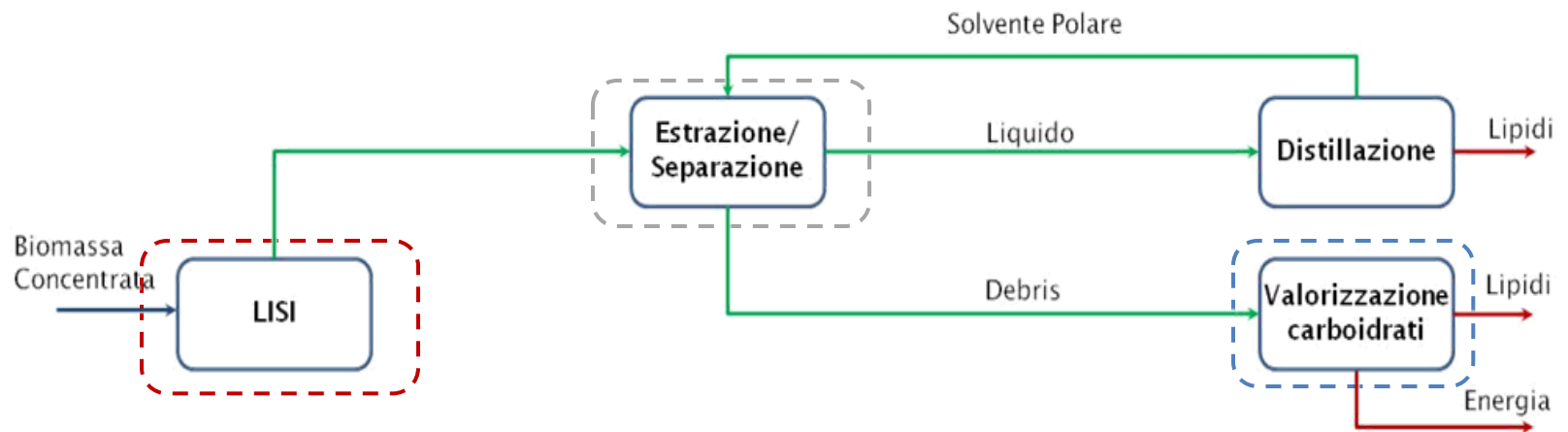
refining & marketing



eni

Nuovo processo di estrazione lipidica

Messa a punto di un nuovo processo di estrazione dei lipidi ad umido mediante un solvente polare.



Come valorizzare i lipidi in biocarburanti? Forte differenza della composizione dell'olio da microalghe rispetto agli oli vegetali di prima generazione: la compatibilità con le tecnologia di trasformazioni in biocarburanti ("Ecofining", transesterificazione) richiede un approfondimento dell'attività di "*upgrading*" della frazione lipidica.

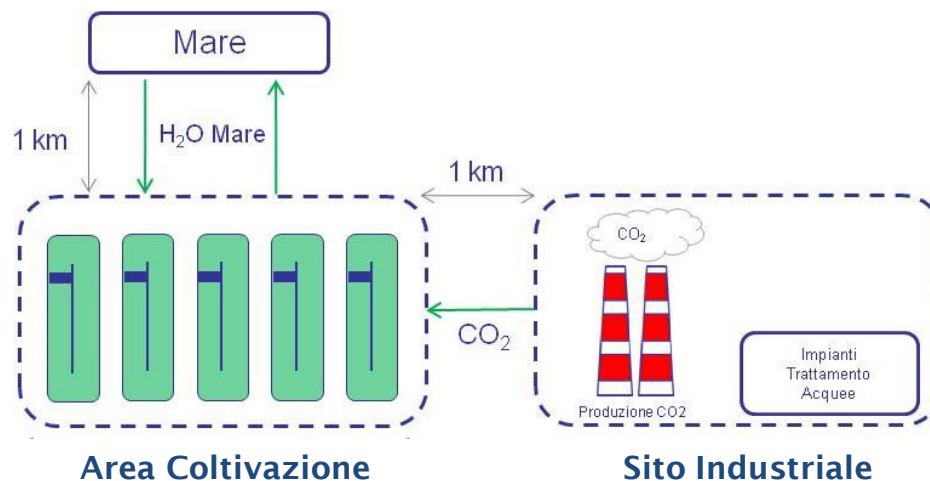
- Dall'attività svolta nel 2011/2012 sono stati prodotti dei piccoli lotti di olio estratto con i diversi trattamenti testati: solvente, termolisi, idrolisi acida.
- Presso il Centro di San Donato e Novara sono state eseguite prove preliminari di idrogenazione/isomerizzazione che hanno confermato la necessità di individuare pretrattamenti idonei.

Sono in corso attività con società operanti nel campo degli oli per la ricerca del metodo più efficace per rimuovere gli inquinanti dall'olio (es. Sali) e valorizzare tutte le componenti lipidiche.

Nel 2012 è stata svolta attività per determinare la speciazione delle varie componenti lipidiche.

Valutazione tecnica impianto full-scale da 50.000 t/y

Parallelamente è stato portata avanti un'attività di aggiornamento della valutazione economica precedentemente discussa, sulla base delle nuove soluzioni considerate, di seguito le principali caratteristiche:



Area open pond $\approx 21,5 \text{ km}^2$

Dati di Base 2012	u.d.m	Valore
Produttività biomassa annua	ton/ha anno	88
Produttività biomassa giornaliera	g/m ² g	24
Contenuto Lipidico	ton/ha anno	23.3

Il costo energetico dell'impianto, espresso come kWh/kg_{olio}, è compreso tra i 7-9, il che conferma la prima stima eseguita del 2010 con riferimento alla termolisi come processo di downstream.



eni

refining & marketing

Sono numerosi gli studi di LCA eseguiti per la produzione di energia da biomasse algali, in particolare studi che fanno riferimento alla produzione di biodiesel. I bilanci energetici rappresentano una forte criticità e soprattutto variabilità per i diversi casi presi in esame. Gli studi recenti di letteratura indicano un forte miglioramento nel bilancio energetico se si valorizzano i sottoprodotti del processo in particolare il debris, prodotti ad alto valore aggiunto estraibili dalla fase oleosa, ecc.

In tutto questo va comunque sottolineato che ancora a livello di processo e tecnologico non si hanno evidenze di studi completi su fronte upstream e downstream oltre ai trattamenti dell'olio propedeutici all'ottenimento del prodotto finale.



Oltre allo studio di fattibilità tecnica ed economica per la produzione di 50.000 t/y di olio da microalghe, R&M sta procedendo ad uno studio di LCA



- PROCEDIMENTO PER LA COLTIVAZIONE DI MICROALGHE 26/06/2007 MI 2007A001278 - estensione WO2009/000534A1 31 dicembre 2008
- PROCESSO PER LA PRODUZIONE DI BIOMASSA ALGALE AD ALTO CONTENUTO LIPIDICO 14/12/2007 MI 2007A 002343 - estensione WO2009/077087A1 25/06/2009 .
- PROCEDIMENTO PER L'ESTRAZIONE DI ACIDI GRASSI DA BIOMASSA ALGALE 30/06/2008 MI 001203 - estensione WO2010/000416A1 7 Gennaio 2010.
- PROCEDIMENTO PER L'ESTRAZIONE DI LIPIDI DA BIOMASSA ALGALE 04/02/2009 - EP10/000570 estensione WO2010/089063A1 12 Agosto 2010.
- PROCESSO PER LA PRODUZIONE DI BIO-OLIO DA ALGHE FOTOTROFE ED ETEROTROFE 09/12/2009 - PCT/IB10/003179.
- INTEGRATED PROCESS OF ALGAE CULTIVATION AND PRODUCTION OF DIESEL FUEL FROM BIORENEWABLE FEEDSTOCK, 26.03.2009 - WO2009/039333
- PROCEDIMENTO PER LA COLTIVAZIONE DI ALGHE 03/12/2010 - MI 2010A002237.

Considerazioni conclusive

L'entrata in vigore delle normative sui biocarburanti, richiede delle scelte complesse a causa dello scenario di riferimento. Per ottemperare alle richieste di legge sarà necessario selezionare i biocarburanti (e quindi anche le alghe su produzione microalgale) sulla base di:

Interventi mirati per l'economicità e la sostenibilità dell'iniziativa: riduzione dei costi di produzione, massimizzazione della fase lipidica delle cellule, minimizzazione dei consumi (soprattutto relativi alla movimentazione dell'acqua), massimizzazione dell'efficienza dell'estrazione e conversione in idrocarburi della fase oleosa.

Messa a punto del processo per la valorizzazione di tutte le componenti dell'olio (non solo lipidi ma anche carboidrati, proteine e molecole ad alto valore aggiunto), minimizzando i consumi energetici e le emissioni di GHG.

Caratteristiche
prestazionali

Costo

Disponibilità

Accettabilità
ambientale

Idoneità all'utilizzo
in benzina/gasolio

Individuazione di tecnologie di coltivazione altamente produttive in termini di biomassa e di contenuto lipidico; messa a punto di procedure per la separazione, raccolta e conversione della biomassa algale in bio-olio.

Utilizzo di terreni marginali (non agricoli ed a basso costo).

Identificazione di processi di upgrading dei lipidi per la produzione di biocarburanti di nuova generazione.



eni

refining & marketing

SOSTENIBILE

EOLICA



FOTOSINTESI
CLOROFILLIANA



BIO
DIESEL

FONTE
RINNOVABILI

SISTEMA



eni

refining & marketing