



Ferruccio Trifirò

BIOBUTANOLO IL CARBURANTE IDEALE PER LA BIORAFFINERIA DEL FUTURO

Il biobutanolo prodotto direttamente da biomasse per fermentazione o per gassificazione e successive trasformazioni del gas di sintesi è considerato un biocarburante ideale, essendo un ottimo additivo della benzina, del diesel e del jet fuel, utilizzabile per produrre idrogeno in situ in celle a combustibili ed anche come materia prima per la chimica. Non ci sono ancora processi commerciali a causa del suo elevato costo di produzione, ma sono arrivate notizie di recente o prossima inaugurazione di impianti macropilota e dimostrativi. I risultati di queste prove potranno dire qual è il reale costo del biobutanolo, quali ricerche effettuare per abbassarlo e sapere quando avverrà la sua entrata in scena.

Da diversi anni di fronte ai problemi ambientali connessi all'uso dei combustibili fossili, alla sicurezza del loro approvvigionamento, all'aumento del loro prezzo ed alla previsione dell'esaurimento delle loro riserve, anche se sempre più lontano, ma inesorabile, è allo studio la produzione di carburanti da biomasse e di elettricità da altre fonti rinnovabili. Sono già in commercio [1-3] il bioetanolo, il biodiesel, il bio-ETBE, il biogas (CH_4) e sono stati proposti il bio-DME, il bio- H_2 , il BTL (biomass to liquids), ossia la produzione di paraffine, ed, infine, il biobutanolo. Fra tutti questi biocarburanti il biobutanolo è considerato quello l'ideale [4-7], per le sue ottime proprietà e perché può essere utilizzato come materia prima per la chimica, realizzando così in pieno il concetto di bioraffineria. Per biobutanolo si intendono 1-butanolo, 2-butanolo, isobutanolo o loro miscele (è escluso il *ter*-butanolo).

L'1-butanolo e l'isobutanolo sono prodotti attualmente da materie prime fossili via reazione di ossosintesi di propilene e idrogenazione successiva delle butirraldeidi formate, mentre il 2-butanolo è prodotto per idratazione dei buteni [8].

Nel passato [4], prima del 1960, il butanolo veniva sintetizzato per condensazione aldolica dell'acetaldeide prodotta da etanolo, deidratazione a crotonaldeide e sua idrogenazione successiva ed in maggiori quantità per fermentazione anaerobica di amido di mais o di zucchero con microrganismi tipo *Clostridium acetobutylicum* (il processo ABE). Questi processi sono stati chiusi perché non più economici rispetto ai processi petrolchimici, ma in questi ultimi anni è ripartita la ricerca per farli ridiventare competitivi [9]. In particolare si è cercato di aumentare la selettività in butanolo e la sua produttività con modifiche genetiche del microrganismo utilizzato nel sistema

di fermentazione, di ottimizzazione della separazione e della purificazione del prodotto e scegliendo come materie prime colture energetiche (miscanthus, panico ecc.) o scarti agricoli, boschivi o dell'industria alimentare e della carta o alghe, in alternativa alle coltivazioni alimentari come il mais, il grano, la barbabietola e la canna da zucchero. Comunque, dopo più di vent'anni di ricerca, mirata a migliorare il vecchio processo fermentativo ed a realizzarne di nuovi a partire sempre da biomasse, sia con processi biotecnologici che bio-chimici o puramente chimici, non ci sono ancora processi commerciali di produzione di biobutanolo, anche se il prezzo del petrolio che li avrebbe fatti diventare competitivi era stato fissato a 40-60 dollari al barile. Ci sono, invece, alcune comunicazioni di realizzazione di impianti pilota e dimostrativi in diverse parti del mondo, proprio a partire dalla fine del 2009 e soprattutto nel 2010 allo scopo di verificare la bontà del prodotto ottenuto e soprattutto i costi del processo. Inoltre, proprio nel settembre 2009 [10], la BP ha deciso di fare correre una Mazda nelle gare automobilistiche con un miscela butanolo-etanolo (Fig. 1).

Perché il biobutanolo è un carburante ideale?

I vantaggi della disponibilità di biobutanolo a basso prezzo ed in grandi quantità a partire da biomasse sono molteplici [3-7] e sono i seguenti:

- 1) la possibilità di utilizzarlo in alternativa all'etanolo nei motori a benzina fino al 100% e nei diesel e nel jet fuel come additivo fino al 20% senza modifica del motore e con le stesse infrastrutture dei carburanti fossili;
- 2) la possibilità di ottenere a partire da butanolo paraffine per sintesi chimica utilizzabili, come benzina, diesel e jet fuel convenzionali;
- 3) la possibilità di utilizzarlo per la produzione di idrogeno *in situ* nei motori a celle a combustibile;
- 4) la possibilità di produrre solventi e intermedi da utilizzare in settori diversi dell'industria chimica.

Il butanolo è un sostituto ideale dell'etanolo come carburante alternativo alla benzina o come suo additivo ed i vantaggi rispetto a questo biocarburante, già in commercio da anni, sono i seguenti: un maggiore potere calorifico (maggiore energia specifica e densità di energia), solo leggermente inferiore alla benzina, caratteristica che permette di usarlo in minori quantità o meglio di realizzare più chilometri con un litro; una minore tendenza a smiscelarsi in presenza di acqua ed un minore potere corrosivo che rendono possibile utilizzare le stesse strutture di trasporto e di distribuzione della benzina ed in particolare di miscelarlo con la benzina già nelle raffinerie, mentre l'etanolo lo deve essere solo prima del suo utilizzo; non provoca dannosi rigonfiamenti di gomme e plastiche nell'impianto di alimentazione e nel motore e si può utilizzare fino al 100% senza effettuare modifiche al motore e con le stesse prestazioni; una minore tensione di vapore rispetto all'etanolo ed alla benzina che rende facile la sua miscelazione e lo rende più sicuro (meno infiammabile). Infine il biobutanolo può essere sintetizzato con le stesse apparecchiature del bioetanolo con solo piccole modifiche dello stadio di fermentazione e del sistema di separazione e purificazione ed anche con le stesse materie prime.

Nel 2005 una Buick del '92, senza nessuna modifica, ha percorso 15.000 km negli Stati Uniti con butanolo al 100% (Fig. 2).

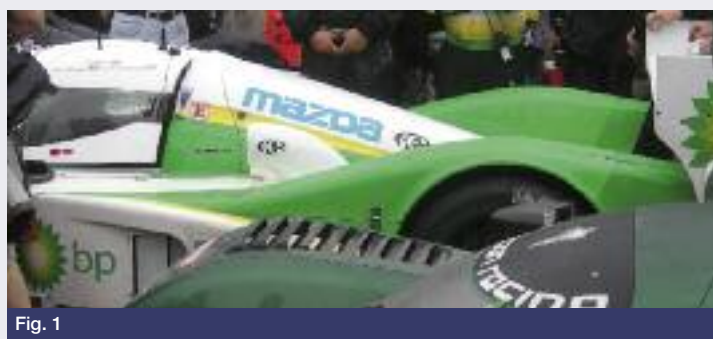


Fig. 1

L'interesse attuale è di utilizzare il butanolo in miscela con la benzina al 16% contro il 10% dell'etanolo, composizioni che corrispondono allo stesso contenuto di ossigeno.

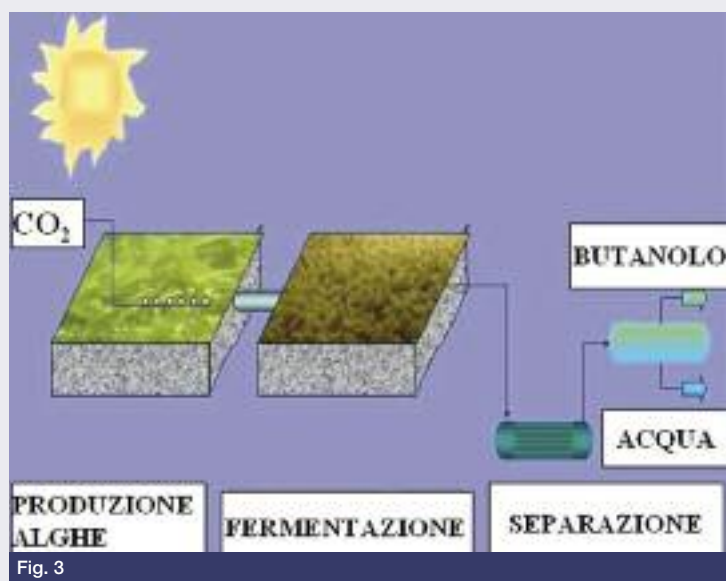
Rispetto, invece, alla benzina il biobutanolo ha il vantaggio che la sua combustione nel motore produce minore quantità di emissioni di CO, NOx, SOx ed idrocarburi e che, essendo più biodegradabile, eventuali sue fuoriuscite nell'ambiente provocano minori danni. Inoltre occorre ricordare che l'utilizzo del biobutanolo rispetto alla benzina da petrolio riduce le emissioni di CO₂. Il butanolo può anche essere utilizzato per produrre il biodiesel, non esterificando più gli acidi grassi con metanolo, ma con butanolo e questo carburante viene chiamato butobiodiesel (un diesel completamente verde) [11].

Il biobutanolo è stato provato con successo anche in miscela con diesel fino al 20% (meglio se insieme al suo prodotto di deidratazione il dibutillere) senza modifica del motore, migliorando diverse proprietà del diesel, come il potere lubrificante le proprietà ossidative, il comportamento a freddo e l'impatto ambientale di quest'ultimo a seguito della diminuzione delle emissioni tossiche. Gli svantaggi del biobutanolo sono la maggiore tossicità rispetto all'etanolo ed anche rispetto alla benzina, solo se in questa sono assenti gli aromatici, un più basso numero di ottano rispetto all'etanolo e di cetano rispetto al diesel e un più basso flash point rispetto al diesel ed al jet fuel.

Per compensare queste ultime proprietà negative è stato proposto di ottenere per trasformazione chimica del butanolo [12], un biocarburante di sintesi simile a quello ottenuto dai combustibili fossili, deidratandolo prima ad olefine, che vengono oligomerizzate con catalizzatori Ziegler-Natta o cata-



Fig. 2



lizzatori acidi e successivamente idrogenate rispettivamente a paraffine C8, C12 o C16, a seconda che si voglia produrre benzina, diesel o jet fuel. Questa scelta, alternativa all'utilizzo diretto del butanolo come carburante, comporta notevoli costi addizionali, ma sembra che per il diesel o il jet fuel possa essere motivata dall'esigenza di produrre carburanti uguali a quelli ottenuti da materie prime fossili.

Il butanolo, inoltre, è la materia prima ideale per produrre idrogeno per reforming in motori a celle a combustibile. Infatti il contenuto di idrogeno è del 13,51% più elevato dell'etanolo (13,04%) e del metanolo (12,5%). Inoltre il reforming del butanolo è migliore di quello degli altri due alcoli perché porta alla formazione di minore quantità di carbone nelle celle a combustibile ad ossidi. Un ulteriore vantaggio di alcuni dei processi di produzione di biobutanolo per fermentazione è che si ottiene come coprodotto idrogeno che può essere utilizzato sempre per fini energetici.

Il biobutanolo può essere anche utilizzato nell'industria chimica [8] come solvente o diluente, per la produzione di esteri (in particolare acrilici e metacrilici), di ammine e di intermedi ossidati, come isobutirraldeide, 1,3-butanoliolo e metiletilchetone. Tutti questi prodotti trovano applicazione nel settore delle vernici, degli adesivi, dei sigillanti, delle gomme, dei tessili, dei flocculanti e assorbenti, delle fibre delle plastiche, dei pesticidi, dei farmaceutici e dei cosmetici.

La sintesi del biobutanolo

Sono stati proposti tre metodi diversi per la preparazione di biobutanolo:

- 1) la fermentazione anaerobica a 1-butanolo o isobutanolo [13-15] di substrati zuccherini disponibili come tali o derivati da amido o da cellulosa con microrganismi (Fig. 3);
- 2) la sintesi mista bio e chimica attraverso la produzione per fermentazione di intermedi come etanolo, 1,3-butanoliolo, butirraldeide o acido butirrico e loro trasformazione chimica successiva ad uno dei tre butanoli sopra indicati [16-18];
- 3) la sintesi chimica attraverso la gassificazione di biomasse lignocellulosiche (eventualmente dopo loro previa pirolisi) e la successiva trasforma-

zione del gas di sintesi ottenuto o ad una miscela di alcoli, dai quali vengono separati 1-butanolo e isobutanolo, o a metanolo e successivamente a propilene e sua ossosintesi e idrogenazione finale a 1-butanolo ed isobutanolo.

Impianti pilota e dimostrativi

È stata annunciata la realizzazione di diversi impianti pilota e dimostrativi di produzione di biobutanolo in diverse parti del mondo [19-22], proprio fra la fine del 2009 ed il 2010, allo scopo di valutare l'economicità di una successiva realizzazione di una vasta produzione industriale. È utile ricordare che solo in Russia fino 1980 ha operato un impianto commerciale di produzione di biobutanolo da materie prime cellulosiche, poi chiuso, ed uno in Cina a partire da melasse, riaperto alcuni anni fa e subito chiuso, perché non ancora economico. Saranno di seguito riportate le informazioni fornite dalle singole aziende sui loro progetti nel campo della produzione di biobutanolo.

Green Biologics (www.greenbiologics.com), società inglese, e Laxmi Organic Industries, con sede a Mumbai, hanno siglato un accordo per avviare una produzione in India di biobutanolo. Le due società partiranno con un impianto dimostrativo da 1 milione di litri anno di butanolo a partire dal 2010, utilizzando le melasse sottoprodotte dell'industria dello zucchero di canna in India. Green Biologics sta già operando con un pilota da 300 litri in Inghilterra (dopo avere operato con un pilota da 30 litri) utilizzando microrganismi termofili ed enzimi termostabili. L'azienda ha già ottenuto dei brevetti sull'idrolisi della cellulosa e sulla fermentazione successiva per produrre butanolo. Green Biologics ha anche intenzione di modificare con la sua nuova tecnologia un vecchio impianto in Cina da 300 milioni di litri di biobutanolo, fermo da alcuni anni, partendo come materia prima da melasse e poi utilizzando materiale cellulosico.

Cobalt Biofuels (www.cobaltbiofuels.com), una società americana con sede a Mountainview (CA), dopo avere realizzato un pre-pilota da 3.000 litri di butanolo l'anno, ha inaugurato un impianto pilota da 140.000 l/anno nell'ottobre 2009 a partire da emicellulosa, cellulosa e amido, utilizzando batteri a base di *Clostridium*, ha intenzione nel 2011 di costruire un impianto dimostrativo da 10 milioni di litri l'anno ed, infine, un impianto



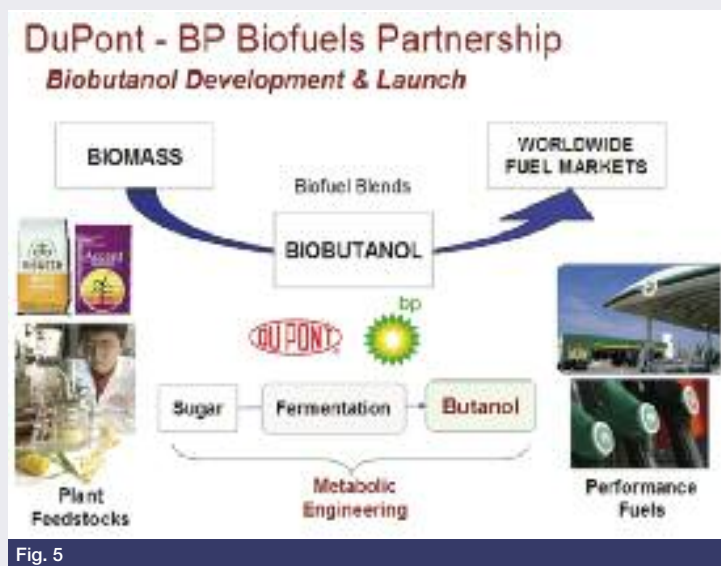


Fig. 5

commerciale fra il 2012 e 2014 da 100 milioni di litri anno. L'azienda ha messo a punto microrganismi che operano con diverse materie prime, come scarti dell'agricoltura, colture energetiche e sottoprodotti della produzione della carta e dell'industria alimentare, e che operano ad alta concentrazione di butanolo con un sistema di fermentazione continua ed un sistema finale di separazione basato sulla tecnica "vapor compression distillation", dove i vapori vengono condensati per compressione, realizzando così un forte risparmio energetico.

Buthyfuel LLC (www.butanol.com), un'azienda americana, ha costruito un pilota da 190 litri alla settimana e successivamente uno da 380 litri la settimana con intenzione di costruire un impianto dimostrativo da 3.780 litri la settimana ed un industriale da 38 milioni di litri l'anno. Il processo sviluppato dall'azienda coinvolge l'uso di due batteri in serie *Clostridium tyrobutyricum* per produrre butirrato ed idrogeno e *Clostridium acetobutylicum* per trasformare il butirrato in butanolo. Questo processo ha una resa doppia rispetto al vecchio processo ABE e produce come coprodotto in gran parte idrogeno ed etanolo (Fig. 4).

L'americana Gevo Development LLC (www.Gevo.com), dopo avere operato con un pilota da 40.000 litri l'anno, ha realizzato nell'ottobre 2009, a San Joseph (Missouri), un impianto dimostrativo da 4 milioni di litri l'anno di produzione di isobutanolo, il primo al mondo, mediante un retrofitting di un impianto analogo di produzione di etanolo, utilizzando materie zuccherine e amido da mais e prevedendo di utilizzare in futuro materie prime cellulosiche. L'intenzione dell'azienda è di realizzare un impianto commerciale nel 2011 da 80-200 milioni di litri l'anno. Nell'operazione di retrofitting è stato solo cambiato il microrganismo. È stato utilizzato un *Escherichia coli* modificato geneticamente ed impiegata una metodologia di separazione con un recupero del butanolo più economica.

Butamax Advanced Biofuels (www.butamax.com), un'azienda creata da BP e Dupont insieme a British Sugar, costruirà a Saltend (Hull, UK), sembra nel 2010, un impianto pilota da 20.000 litri l'anno di 1-butanolo e 2-butanolo per poi realizzare nel 2012-2013 un retrofitting di un impianto esistente di produzione di etanolo da 420 milioni di litri l'anno a partire da bar-

babietola da zucchero e amido e con l'obiettivo di realizzare nel 2022 la costruzione di diversi impianti, con una produzione totale di 120 miliardi di litri l'anno di biobutanolo. Sembra che il microrganismo utilizzato sia il *Clostridium beijerinckii* (Fig. 5).

Diesel Brewing (www.dieselbrewing.com), un'azienda americana, avrebbe dovuto costruire entro la fine del 2009 un impianto dimostrativo a Salem (Oregon) che avrebbe dovuto trattare 1 t/d di biomassa cellulosica e scarti zootecnici, successivamente avrebbe dovuto realizzare un impianto dimostrativo a Boardman sempre nell'Oregon da 10 t/d di biomassa secca nell'ottobre 2010 con l'obiettivo di realizzare nel 2012 un impianto commerciale da 100 t/d sempre a Boardman. Nell'Oregon si producono 20 milioni di t di biomasse e 2,6 milioni di scarti zootecnici. Verrà utilizzata la tecnologia BTL, ossia la gassificazione della biomassa a gas di sintesi, la sua purificazione, la sintesi catalitica di alcoli (butanolo, propanolo, etanolo e metanolo) e loro separazione (Fig. 6).

Syntec Biofuel Inc. (www.syntecbiofuel.com), un'azienda canadese, ha studiato la gassificazione di rifiuti cittadini e dell'agricoltura a CO e H₂ e la loro trasformazione ad una miscela di alcoli ed ha per adesso raggiunto una resa di 400 litri di alcoli (etanolo, metanolo, *n*-butanolo e *n*-propanolo) per tonnellata di biomassa, operando con un reattore a letto fluido da laboratorio da 0,5 a 2 kg/h a 815 °C e 10 atm. Nel gennaio 2010 è stato firmato un accordo per lo sviluppo del processo con l'Energy & Environmental Research Center (EERC) e l'Università del Nord Dakota (UND).

Range Fuel (www.rangefuels.com), un'azienda americana, inaugurerà fra qualche mese un impianto commerciale da 400 milioni di litri di alcoli (essenzialmente etanolo e metanolo) da utilizzare come combustibili, con un impianto di gassificazione di residui lignocellulosici a gas di sintesi che sarà trasformato successivamente ad alcoli con un processo catalitico. Con questo impianto l'azienda in futuro potrebbe produrre anche una miscela di alcoli compreso il butanolo.

Ci sono inoltre diverse altre aziende che hanno mostrato il loro interesse alla sintesi del biobutanolo, ma che non risulta che abbiano ancora comunicato la realizzazione di impianti pilota o dimostrativi.

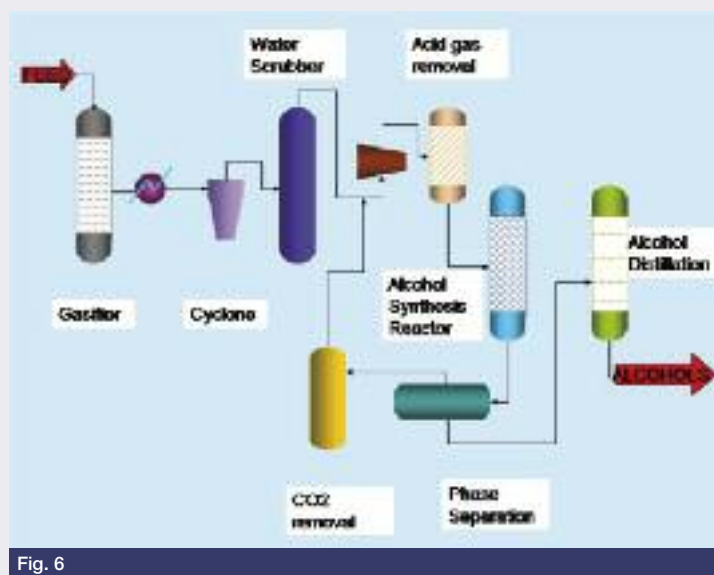


Fig. 6



Butalco GmbH (www.butalco.com), un'azienda svizzera, utilizza fermenti, non microrganismi, per la trasformazione di materiale cellulosico a butanolo. La tecnologia sviluppata dall'azienda parte dall'idrolisi della cellulosa a zuccheri C5 e C6, loro successiva fermentazione a butanolo e sua purificazione. L'azienda ha modificato geneticamente lieviti uti-

lizzati per la fermentazione ad etanolo.

L'americana Arbor Fuel Inc. (www.arborfuel.com) ha messo a punto microrganismi modificati e fermenti per trasformare cellulosa a butanolo, ma per adesso solo a livello di bench-scale.

Tetra Vitae Bioscience Inc. (www.tetravitae.com), un'azienda americana, ha messo a punto una forma modificata del *C. beijerinckii* che fornisce più alte selettività in butanolo, che risulta anche meno avvelenato dal butanolo ed è più stabile, e che può inoltre utilizzare cellulosa come materia prima: al momento è stato però realizzato solo un reattore da laboratorio.

La francese Metabolic Explorer (www.metabolic-explorer.com) sta studiando un processo fermentativo per la produzione di butanolo a partire da materie prime diverse, in particolare zuccherine ed emicellulosa.

Conclusioni

Le vie proposte dalla ricerca scientifica per produrre biobutanolo sono molteplici, ma quelle che saranno provate su impianti dimostrativi sono praticamente due: la gassificazione di residui lignocellosici con produzione di una miscela di alcoli, compreso il butanolo, via gas di sintesi e la fermentazione con microrganismi modificati geneticamente di diversi *Clostridium* o *Escherichia coli*.

La gassificazione consente di utilizzare qualsiasi tipo di materia prima, compresa la lignina, mentre la fermentazione ha bisogno di materie prime ben

definite, ed è esclusa la lignina. Nel caso della fermentazione saranno utilizzate coltivazioni zuccherine, amidacee o cellulosiche, trasformate, queste ultime, previamente a zuccheri via pretrattamenti chimico-fisici ed idrolisi enzimatica. È indubbio che il biobutanolo sia un carburante ideale, con prestazioni superiori all'etanolo, soprattutto perché può essere utilizzato in diversi tipi di motore e si possono impiegare le stesse strutture di distribuzione e di trasporto dei carburanti fossili attuali. Le applicazioni chimiche dell'1-butanol e dell'isobutanolo sono così molteplici che è molto probabile che il primo uso del biobutanolo potrebbe essere per la chimica, dove è possibile ottenere guadagni maggiori e non richiede grosse quantità di materia prima. Tuttavia ci sono attualmente due problemi legati all'impiego di biobutanolo: l'alto costo di produzione e la quantità ed il tipo di biomassa disponibile nei diversi Paesi [23]. Per quello che riguarda i costi occorre verificare se il biobutanolo può essere prodotto a prezzi comparabili o minori rispetto al bioetanolo, o se è meno caro del butanolo prodotto da idrocarburi fossili, oppure se è meno caro della benzina e di diesel e jet fuel da fossili. Senz'altro i processi a partire da biomasse cellulosiche o da alghe saranno quelli preferiti, ma la quantità di queste biomasse può essere elevata solo in alcuni Paesi come USA, Cina, Russia e Brasile, ma non in Europa. Per avere un'idea del costo dei diversi processi occorre che si realizzino gli impianti dimostrativi annunciati, che devono essere almeno 1/10 della dimensione degli eventuali impianti commerciali. Il costo del biobutanolo è anche legato all'utilizzo dei coprodotti e dei rifiuti, in particolare, nel caso della gassificazione, dei diversi alcoli ottenuti e, nel caso della fermentazione, di CO₂, H₂, solidi, microrganismi e grandi quantità di acqua di processo trattate.

La ricerca realizzata in questi ultimi vent'anni è vastissima e va dalla biologia all'ingegneria, mentre i processi chimici coinvolti sono nella gran parte processi ben noti e consolidati da tempo, salvo la pulizia del gas di sintesi. Occorre aspettare i risultati degli impianti dimostrativi per ripartire eventualmente con una nuova ricerca per poterli ottimizzare. Inoltre si può prevedere che prima della costruzione di nuovi impianti di biobutanolo si debba aspettare il retrofitting degli impianti esistenti di etanolo.

Bibliografia

- [1] J.S. Mc Laren, *Journal of Agrobiotechnology Management & Economics*, 2008, **11**(1), 8.
- [2] I.O. Okonko *et al.*, *EJEAFChe*, 2009, **8**(7), 472.
- [3] G.W. Fenster, *Chemical Engineering & Technology*, 2008, **31**(5), 715.
- [4] P. Durre, *Biotechnol. Journal*, 2007, **2**(12), 1525.
- [5] R. Cascone, *Chemical Engineering Progress*, 2008, **104**(8), 84.
- [6] O.L. Shapowalov, L.A. Ashkinazi, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2008, **81**(12), 2232.
- [7] E. Richenberg-Cecena *et al.*, *BioTecnologia*, 2009, **13**(3), 26.
- [8] H.D. Hahn *et al.*, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley, 2010, 1, versione on line.
- [9] Y.-N. Zheng *et al.*, *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 2009, **36**(9), 1127.
- [10] www.biofuelstp.eu/butanol.html
- [11] N.L. Leadbeater *et al.*, *Energy & Fuels*, 2008, **22**, 2005.
- [12] B.G. Harvey, R.L. Quintana, *Energy Environ. Sci.*, 2010, in press.
- [13] F. Napoli *et al.*, *Combustion Colloquia*, 2009, **IV**(2), 1.
- [14] N. Qureshi, *Biomass & Bioenergy*, 2008, **32**, 168.
- [15] T.C. Ezeji *et al.*, *Current Opinion in Biotechnology*, 2007 **18**(3), 220.
- [16] S. Atsumi *et al.*, *Nature Biotechnology*, 2009, **27**(12), 1177.
- [17] E.S. Olson, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2004, **113-116**, 913.
- [18] J. Hu, *et al.*, *Catalysis Today*, 2007, **120**, 90.
- [19] S.K. Ritter, *Chemical Eng News*, 2008, **17**, 57.
- [20] <http://buildinggreenlife.wordpress.com>
- [21] www.greencarcongress.com
- [22] <http://dglassassociates.wordpress.com/2010>
- [23] E. Davies, *Chemistry World*, 2009, **6**(4), 4.