



Tre volte bioenergia!

Un nuovo procedimento di fermentazione del glicerolo grezzo, sottoprodotto delle industrie di biodiesel, consente di ricavarne etanolo e idrogeno in maniera efficiente e a basso costo

Three times bioenergy!

Ethanol and hydrogen can be obtained with a new efficient and low-cost fermentation process from crude glycerol, a by-product of biodiesel industries

The initial problem

Biodiesel is a fuel obtained from vegetable oils and animal fats, and has characteristics similar to to gasoil, which is obtained from petroleum. It is the result of a chemical process, from which crude glycerol is produced as a byproduct. In the last few years the global biodiesel production has recorded an exponential growth, with a consequent considerable increase in crude glycerol production (over 100 kg per ton of biodiesel). It contains a set of contaminants, such as methanol, soaps, salts, etc..., which do not allow its direct use in industries prior to chemical purification. The surplus production of crude glycerol by the biodiesel industries – which is approximately twice the amount of pure glycerol used per year by pharmaceutical and cosmetic industries (the major users of this product), and food supplement

Il problema di partenza

Il biodiesel è un combustibile ottenuto da oli vegetali e grassi animali analogo al gasolio derivato dal petrolio.

È il risultato di un processo chimico dal quale si ottiene, come sottoprodotto, glicerolo grezzo.

La produzione mondiale di biodiesel ha registrato in questi ultimi anni un aumento di tipo esponenziale, che ha comportato un notevole accumulo di glicerolo grezzo prodotto (per ogni tonnellata di biodiesel si formano oltre 100 kg di glicerolo grezzo). Esso contiene una serie di contaminanti - quali metanolo, saponi, sali ecc. - che non ne consentono l'uso diretto nelle industrie; è, pertanto, necessario sottoporlo ad un processo di purificazione chimica.

Il surplus di produzione del glicerolo grezzo dalle industrie di biodiesel (si tratta, annualmente, all'incirca del doppio di quello puro che viene consumato dalle industrie farmaceutiche e di cosmetici, principali utilizzatori di tale prodotto, e da quelle degli integratori alimentari) ha determinato un crollo dei prezzi di vendita del prodotto, al punto che oggi la purificazione chimica del glicerolo grezzo può venire a costare più di quanto sia possibile guadagnare dalla sua vendita (nei casi peggiori anche 6-7 volte), e il glicerolo va assumendo sempre più la connotazione di uno "scarto".

L'invenzione

Per superare questi problemi, si è pensato in ENEA di sfruttare il glicerolo per ricavarne due prodotti ad alto valore aggiunto, l'etanolo e l'idrogeno,

Patent No.: RM2011A000480
Title: Procedimento di fermentazione di glicerolo crudo per la preparazione di etanolo e idrogeno
Inventor: Cristiano Varrone
Contact person: Giulio Izzo, giulio.izzo@enea.it

producers – has led to a slump in its sale prices, to the extent that today the cost of chemical purification of raw glycerol can by far exceed the amount earned by selling it (in the worst case, 6-7 times as much), and glycerol is more and more being considered as a “waste”.

The invention

To overcome these problems, ENEA researchers have thought of exploiting glycerol to produce two high-value-added products, ethanol and hydrogen, with the aim of developing a new efficient, low-cost fermentation process.

To date, still few studies exist on the production of hydrogen from raw glycerol, and even less are those dedicated to ethanol. Crude glycerol bioconversion is typically targeted at producing 1,3-propanediol, a high-value-added compound, which can be used by textile industries. Yet, Italian industries have shown low interest in the possible conversion of crude glycerol into non-biofuel products, actually preferring waste combustion. Instead, their interest is in the possible conversion of their waste/by-product into bioethanol, which can be marketed, or directly added to biodiesel for its better performance, or even added in the place of methanol during the conversion of vegetable oils or fat animals into biodiesel. On the other hand, using crude glycerol to produce biofuels would considerably benefit from important EU incentives for the production of the so-called “second-generation biofuels” – i.e., fuels produced from wastes and by-products, instead of food feedstocks like corn or sugarcane. This represents the so-called “multiple accounting mechanism”, that would allow to earn twice or up to 4 times the value of energy obtained with biofuel from conventional substrates (EC Directive Proposal COM (2012) 595 final, Annex IX).

ENEA has developed a new fermentation process for crude glycerol, aimed at producing ethanol and hydrogen, using activated sludge, enriched and directly acclimated on the biodiesel waste, as fermentation inoculum. This research - which the development of the process is based on - was funded by the European STF Science and Technology Fellowship Programme China (EuropeAid/127024/L/ACT/CN, STF China).

puntando allo sviluppo di nuovi processi di fermentazione efficienti e a basso costo.

Ad oggi esistono ancora pochi studi sulla produzione di idrogeno dalla fermentazione di glicerolo grezzo, e ancora meno sono quelli che riguardano l'etanolo.

La bio-conversione del glicerolo grezzo è normalmente finalizzata alla produzione di 1,3-propandiol, composto ad alto valore aggiunto che può essere utilizzato dalle industrie tessili, ma l'industria italiana del biodiesel ha mostrato uno scarso interesse per la possibilità di convertire glicerolo grezzo in prodotti che non siano biocombustibili, preferendo, allo stato attuale, la combustione dello scarto. Ha invece mostrato interesse per la possibilità di convertire il loro scarto in bio-etanolo, da vendere sul mercato, da aggiungere direttamente al biodiesel (consentendo di migliorarne le prestazioni), o da aggiungere al posto del metanolo durante la conversione degli oli vegetali o grassi animali in biodiesel. D'altra parte l'utilizzo del glicerolo grezzo per la produzione di biocarburanti ha il notevole vantaggio di godere di importanti incentivi europei per la produzione dei cosiddetti “biocarburanti di seconda generazione” (i biocarburanti prodotti a partire da rifiuti e sottoprodotti, invece di colture alimentari come mais o colza). Si tratta del cosiddetto “multiple accounting mechanism”, che consentirebbe di guadagnare il doppio - o il quadruplo - del valore del biocarburante ottenuto da substrati convenzionali (direttiva CE progetto COM (2012) 595 definitivo, allegato IX). Presso l'ENEA è stato messo a punto un nuovo procedimento di fermentazione di glicerolo grezzo per la produzione di etanolo e idrogeno, che usa come inoculo per la fermentazione fanghi attivi arricchiti ed acclimatati direttamente sullo scarto del biodiesel. Le ricerche che hanno condotto alla messa a punto del processo sono state finanziate dalla Cina mediante il Programma europeo STF per l'assegnazione di borse di studio in Scienza e Tecnologia (European STF Science and Technology Fellowship Programme China - EuropeAid/127024/L/ACT/CN, STF China).

In condizioni ottimizzate, l'etanolo prodotto è stimabile in oltre 500 kg per t di glicerolo, e può essere utilizzato direttamente o miscelato al biodiesel; l'idrogeno, prodotto nella misura di 260 m³ per t di glicerolo, può essere impiegato per il riscaldamento del fermentatore e il mantenimento del processo.

Vantaggi

Il processo messo a punto (per ora su scala di laboratorio) massimizza contemporaneamente sia la resa sia la produzione di etanolo e idrogeno: con esso si ottiene 2,5 volte più etanolo di quanto riportato finora alle stesse condizioni in letteratura e si consuma il 50% di substrato in più, con un abbattimento dei costi di gestione.

L'utilizzo come inoculo per la fermentazione di fanghi attivi arricchiti ed



acclimatati direttamente sullo scarto del biodiesel consente di evitare pretrattamenti costosi del substrato e l'impiego di terreni complessi (che contengono soluzioni di vitamine ed elementi in traccia, triptone ed estratto di lievito), che andrebbe evitato per ridurre i costi e i problemi di smaltimento del fermentato.

Un altro notevole vantaggio dell'utilizzo di fanghi attivi arricchiti consiste nel fatto di non richiedere condizioni sterili di processo, che comporterebbero costi molto elevati a livello di impianto industriale. Infatti, il processo ottimizzato ha mostrato di avere la stessa efficienza indipendentemente dall'utilizzo di glicerolo puro o grezzo e di condizioni sterili o meno. Più in generale, il processo consente la valorizzazione energetica del glicerolo grezzo e la riduzione dei costi di produzione del biodiesel. Uno studio pubblicato recentemente ha dimostrato come un ipotetico impianto industriale basato su tale processo (in grado di produrre 28 MW_{th}), consentirebbe di ottenere etanolo ad un costo molto interessante (pari a 0,21 €/litro), senza considerare gli incentivi europei del "multiple accounting" e con un costo energetico di 0,019 €/kWh_{th} e 0,057 €/kWh_{el}, prendendo in considerazione il contributo sia dell'idrogeno che dell'etanolo. Questi risultati sono promettenti e sembrano suggerire una ragionevole possibilità di sviluppo.

Interesse di mercato e sviluppi futuri

Come già detto, l'industria italiana del biodiesel ha mostrato interesse per la possibilità di valorizzare il glicerolo grezzo a fini energetici. Anche l'Europa

Under optimized conditions, the produced ethanol is estimated to yield over 500 kg per ton of glycerol, while the hydrogen production can reach up to 260 m³ per ton of glycerol, and can be used for heating the fermenter and keeping the process running.

The benefits

The process, for now developed on a lab-scale, maximizes both the performance and the production of ethanol and hydrogen: it produces 2.5 times more ethanol than as reported in literature under the same conditions, and consumes 50% substrate more, thus abating management costs.

As fermentation inoculum, activated sludge, enriched and directly acclimated on the biodiesel waste, allows to avoid expensive substrate pretreatment and the use of complex synthetic growth media – containing trace elements and vitamins, tryptone or yeast extract – which would be better excluded, if costs and the problems of fermentation waste disposal are to be reduced. An additional considerable benefit from using enriched activated sludge is that sterile conditions for the process are not required, as they would involve heavy costs in terms of industrial facilities. Actually the optimized process has proven to be efficient anyway, whether with pure or crude glycerol, and regardless of whether sterile conditions are used or not. More in general, the process allows to valorise crude glycerol and can thus help reduce the costs of biodiesel production. A recently-published study has shown how an hypothetical industrial plant based on this process (allowing to generate 28 MW_{th}) would produce ethanol at a very interesting cost (0.21 €/liter), without taking into account the European "multiple accounting" incentives, and at an energy cost of 0.019 €/kWh_{th} and 0.057 €/kWh_{el}, considering the contributions of both, hydrogen and ethanol. These promising results suggest that it is possible to reach economic viability of this process, and thus, a reasonable opportunity for development does exist.

The market's interest and future developments

The Italian biodiesel industry has shown interest in the possible exploitation of crude

glycerol for energy purposes. Also Europe has trusted in the potential of glycerol and has funded a TFP project (with 15 international partners from 10 different countries, including an Italian company), which will lead to a process scale-up, first through a pilot plant and then, should the results be promising, by the technical evaluation of a demonstration plant. The final goal of this project, named "GRAIL", will be the development of a biorefinery for glycerol exploitation into bio-fuels, green chemicals and food additives. ●

(translated by: Carla Costigliola)

ha creduto nelle potenzialità della valorizzazione del glicerolo, e ha finanziato un progetto del settimo programma quadro (che coinvolge 15 partner internazionali, provenienti da 10 paesi diversi, tra cui anche una industria italiana), grazie al quale sarà possibile sperimentare lo scale-up del processo, prima tramite un impianto pilota e poi, se i risultati dovessero essere promettenti, anche a livello di impianto dimostrativo. Obiettivo finale di tale progetto (chiamato "GRAIL") sarà quello di sviluppare una bioraffineria per la valorizzazione del glicerolo in biocarburanti, green chemicals e additivi alimentari. ●

(a cura di Diana Savelli)

