

 Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana

LA CHIMICA & L'INDUSTRIA

IN QUESTO NUMERO:
CRITICAL REVIEW
DI GIOVANI RICERCATORI
DELLA SCI

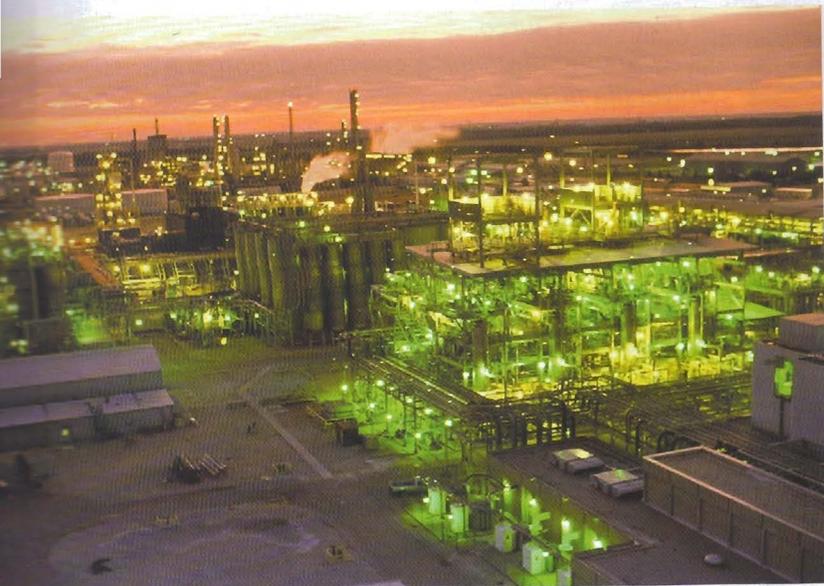
ANNO
91

Nasce l'imprenditore illuminato.
La cogenerazione, tutta l'energia di una nuova specie.

L'impresa che guarda al futuro con approccio strategico trova nella cogenerazione la soluzione ideale per ridurre significativamente i costi energetici aziendali e dare un concreto aiuto all'ambiente. Per questo la cogenerazione è la scelta evoluta che definisce l'imprenditoria "illuminata", quella che unisce efficienza ed ecosostenibilità, alla quale AB Energy si rivolge come partner propositivo e risolutivo. Il Gruppo AB, operativo da oltre 25 anni, è leader in Italia nella progettazione e realizzazione di impianti di cogenerazione da 100 a 10.000 kW_e. La modularità, l'efficienza e l'affidabilità sono i punti di forza delle soluzioni ECOMAX[®] che AB propone sia per la cogenerazione destinata all'industria, sia per la valorizzazione energetica del biogas.

AB Energy Spa - Tel. 0309945011 - www.gruppoab.it


AB Energy



Walter Mirabella
EFOA (European Fuel Oxygenates Association)

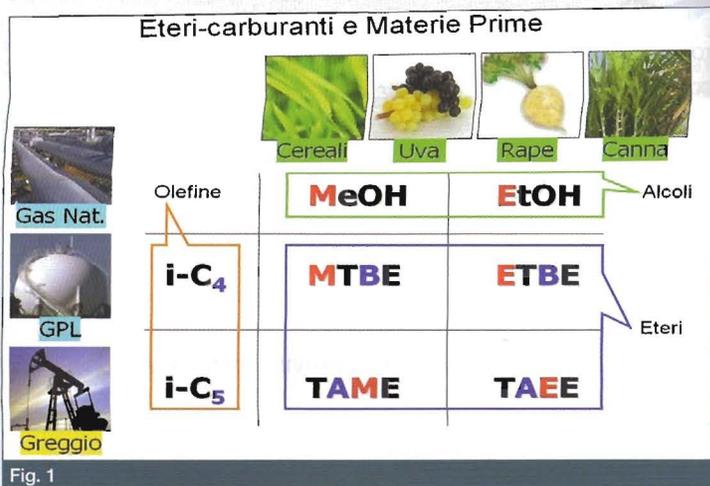
IL RUOLO DEI BIOETERI

Gli eteri combustibili, componenti chiave nel settore energetico dell'autotrasporto, sono miscelati nelle benzine UE in media al 5%. I bioeteri, il corrispondente per la benzina di quello che il bio-diesel è per il gasolio, rappresentano oggi l'85% dell'alcool etilico utilizzato in carburazione in Europa. Tale successo nasce da un insieme di caratteristiche positive, tecniche, logistiche ed ambientali, incluso un rilevante contributo alla riduzione delle emissioni di CO₂.

Gli eteri combustibili hanno svolto, negli ultimi quattro decenni, un ruolo assai rilevante nelle alterne vicende dei carburanti. Introdotti inizialmente sul mercato, negli anni Settanta, quali combustibili strategici di sostituzione ai derivati del greggio, per aiutare a far fronte all'allora crisi petrolifera, hanno rappresentato, negli anni Ottanta, un'eccellente fonte ottanica alternativa al piombo nelle benzine. Negli anni Novanta, poi, i nuovi obiettivi di miglioramento della qualità dell'aria hanno visto gli eteri come strumenti chiave per la riduzione delle emissioni di composti organici volatili. Infine, nell'ultima decade, gli eteri derivati da bio-alcoli hanno rappresentato, e tuttora rappresentano, una soluzione efficace, efficiente e diffusa.

Molte sono state, nel tempo, le classi chimiche ossigenate investigate, alla ricerca dei prodotti tecnicamente e commercialmente più promettenti, e, tra le decine di prodotti vagliati, solo alcuni sono sopravvissuti, i più diffusi dei quali sono appunto eteri: MTBE (metil-ter-butil-etero), ETBE (etil-ter-butil-etero), TAME (ter-amil-metil-etero) e TAEE (ter-amil-etil-etero).

Chimicamente gli eteri derivano da un alcool e da un'olefina, tramite una reazione chiamata appunto di eterificazione. Le olefine più utilizzate sono l'iso-butilene (che fornisce gli eteri "TB"-ter-butilici) e l'iso-amilene (eteri "TA"-ter-amilici). A seconda poi che l'alcool utilizzato sia il metanolo (generalmente di origine fossile) o l'etanolo (di derivazione



biologica) si avranno eteri fossili o bio-eteri (Fig. 1).

Anche gli eteri derivati da metanolo fossile debbono però considerarsi "alternativi" al greggio, in quanto il metanolo viene prodotto da gas naturale e non dal crudo.

Interessante ricordare come la leadership industriale degli eteri combustibili sia sostanzialmente europea. Il prodotto capostipite, l'MTBE, fu infatti "inventato" in Europa nel 1842 da un chimico inglese, mentre il suo primo utilizzo commerciale quale componente delle benzine

Articolo presentato al seminario "Verso la bioraffineria, carburanti e materie prime da fonti rinnovabili", dedicato al prof. Ferruccio Trifirò in occasione del suo 70° compleanno e al suo grande contributo nello sviluppo della catalisi eterogenea e della chimica industriale - Milano, 19 novembre 2008.

avvenne in Italia nel lontano 1973. Italiano (Snamprogetti - 1974) anche il brevetto del processo produttivo dell'MTBE. Ancora, i più rilevanti progressi di processo sono europei (Hüls, Germania - 1980; IFP, Francia - 1981). Infine, e sempre in Europa, nel 1991 la Francia autorizza il primo uso di ETBE in benzina, mentre nel 2006 PCK inizia la produzione di TAAE.

Non sorprende quindi che in Europa siano oggi attivi quasi una settantina di impianti di eterificazione (Fig. 2).

Sul totale dei consumi europei di eteri, circa l'80% è di produzione europea, mentre solo un 20% viene importato. Praticamente tutti i 27 Paesi della UE miscelano eteri alle proprie benzine, in percentuali variabili, e la media dell'Unione si attesta poco sotto il 5%.

I biocarburanti

E veniamo ora ai biocarburanti.

Utile anzitutto considerare i diversi "livelli", su cui si posizionano i vari prodotti, nelle due principali filiere: benzina e gasolio. L'origine è naturalmente la biomassa stessa, che però, ovviamente, non può essere bruciata direttamente nei tradizionali motori a combustione interna. Al secondo livello si situano i cosiddetti bio-componenti "diretti", l'etanolo nel caso della filiera dei motori "Otto" e l'olio vegetale per quelli "Diesel". Al terzo livello troviamo i prodotti chimicamente derivati dai "diretti": i bioeteri dall'etanolo ed i bioesteri ("Biodiesel") dagli oli vegetali. L'ultimo livello, infine, è naturalmente quello della miscelazione dei componenti nel carburante. È bene notare che, sebbene i due prodotti generalmente più conosciuti siano l'etanolo ed il biodiesel, essi si situano su due livelli diversi nella rispettiva catena produttiva, e che i corrispondenti del biodiesel sono, nel caso della benzina, appunto gli eteri (Fig. 3).

Attualmente nell'Unione Europea i tre quarti circa dei combustibili "diretti" è rappresentato dagli oli vegetali, mentre poco meno di un quarto dall'etanolo. Importante tuttavia comprendere che solo in minima parte questi "combustibili diretti" finiscono "direttamente in miscela", mentre per la grande maggioranza essi vengono utilizzati previa trasformazione nei loro "derivati". In particolare più del 95% dell'olio vegetale è trasformato in biodiesel, e circa l'85% dell'alcool etilico viene, ad oggi, convertito in bioeteri prima di aggiungerlo alla formulazione delle benzine della UE (Fig. 4).

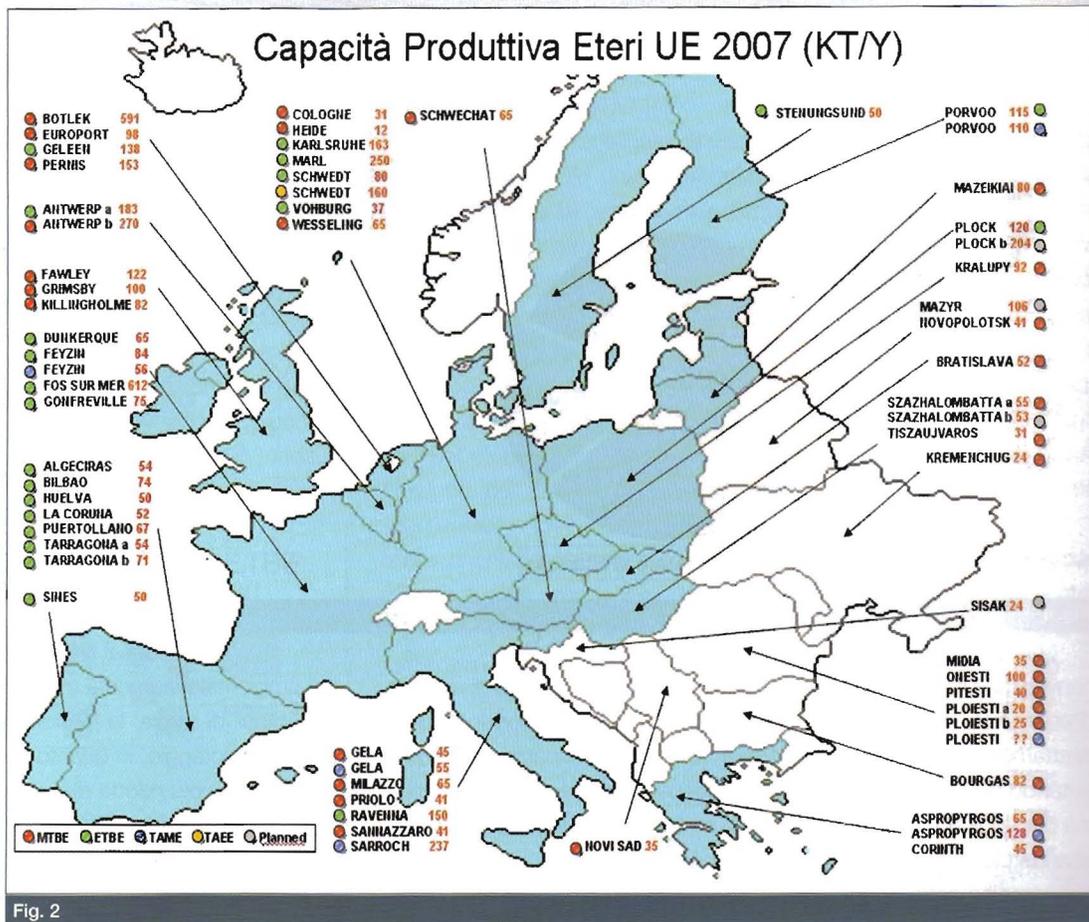


Fig. 2

Sebbene il bioetere di gran lunga più diffuso sia l'ETBE, in Europa si produce già anche il TAAE, sempre derivato dal bio-etanolo ma a partire da iso-amilene invece che da iso-butilene; notevoli solo le quantità di questa olefina disponibili nelle raffinerie europee potenzialmente utilizzabili per nuova capacità produttiva di TAAE.

Ci si potrebbe chiedere come mai, se l'obiettivo è quello di miscelare biocomponenti ai carburanti, il raffinatore utilizzi oggi in Europa precipuamente i derivati (eteri e biodiesel); si potrebbe cadere cioè nel "frintendimento dell'intermediario". L'ingannevole idea sarebbe che la

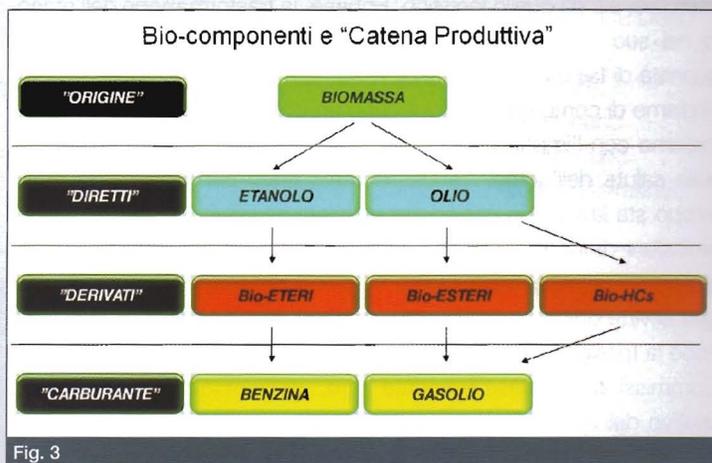


Fig. 3

Consumi Bio-carburanti per tipo: UE-27 (2007)

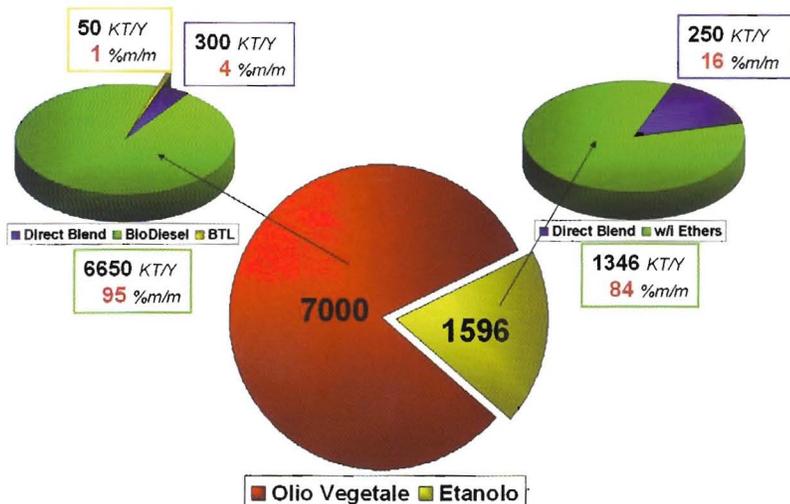


Fig. 4

conversione in prodotti derivati rappresenti solo uno spreco di energia. "Perché non risparmiamo energia ed investimenti rifornendo i veicoli direttamente col greggio?" O ancora "perché non risparmiamo tempo evitando di cuocere il cibo?" La risposta naturalmente è che si trasforma per aggiungere valore, non per sprecare soldi, tempo o energia. In altre parole, l'energia investita nei processi di trasformazione viene più che ampiamente ricompensata dall'aumento di qualità, tecniche, ambientali e quant'altro, insito nel nuovo prodotto. Vediamo quali sono questi vantaggi nel caso del più diffuso bioetere: l'ETBE.

L'ETBE

Il raffinatore ha come obiettivo la formulazione di un carburante (una benzina in questo caso specifico) che risponda sia alle molteplici specifiche tecniche (il carburante deve essere adeguato alle crescenti necessità dei motori), sia attemperato alle sempre più severe normative in ambito ambientale. Inoltre naturalmente il processo produttivo deve essere ottimizzato, sia dal punto di vista dei costi di investimento e di esercizio, sia da quello logistico. Ebbene, la trasformazione dell'etanolo nel suo derivato etero migliora considerevolmente una grande quantità di tali parametri (Fig. 5).

Vediamo di comprenderne qualcuno un po' più in dettaglio.

Iniziamo con l'impatto sulla qualità dell'aria che respiriamo e, quindi, sulla salute dell'uomo. La UE, come il resto del mondo, da molto tempo sta lavorando per ridurre gli effetti negativi dei carburanti sulle emissioni di indesiderati composti organici volatili (COV). È noto da tempo che la miscelazione di combustibili ossigenati alle benzine, proprio in virtù dell'aumento del contenuto in ossigeno delle stesse, riducono la tossicità delle emissioni allo scarico. Ebbene, recentemente la Commissione Europea è andata oltre, verificando il comportamento relativo dell'etanolo e del suo derivato etero (ETBE) da un punto di vista di emissioni di COV [1]. È stata giustamente considerata non solo

la qualità delle emissioni allo scarico dei veicoli, ma anche le emissioni evaporative o "fuggitive", quelle emissioni cioè che non si riferiscono ai prodotti incombusti allo scarico, ma alle frazioni di carburante che evaporano e permeano dal veicolo direttamente in atmosfera. Ebbene si è trovato che l'ETBE migliora decisamente le prestazioni dell'etanolo in tal senso (Fig. 6).

Altra grande categoria di vantaggi dell'ETBE riguarda il suo comportamento "lineare" in miscela con la benzina, che lo distingue decisamente dall'alcool da cui deriva. L'etanolo, infatti, per sua natura chimico-fisica, (presenza del gruppo -OH che forma legami a "ponte di idrogeno", polarità, ecc.) presenta caratteristiche in miscela idrocarburica (parte fossile della benzina) molto diverse a seconda della sua concentrazione.

In particolare la volatilità (parametro di specifica

che ambientale) aumenta (peggiora) drasticamente anche per piccole percentuali di alcole: la trasformazione in etere trasforma tale problema in un vantaggio, in quanto la volatilità dell'ETBE è, non solo lineare, ma anche più ridotta di quella della specifica per le benzine.

Un'altra caratteristica chiave dei componenti per benzina è naturalmente il loro contributo ottanico. Ebbene, a parità di etanolo-equivalente (questo è il parametro, visto che si sta parlando di biocomponenti) l'ETBE fornisce più del doppio di "barile ottanico" rispetto allo stesso

ETBE eleva le Prestazioni dell'Etanolo

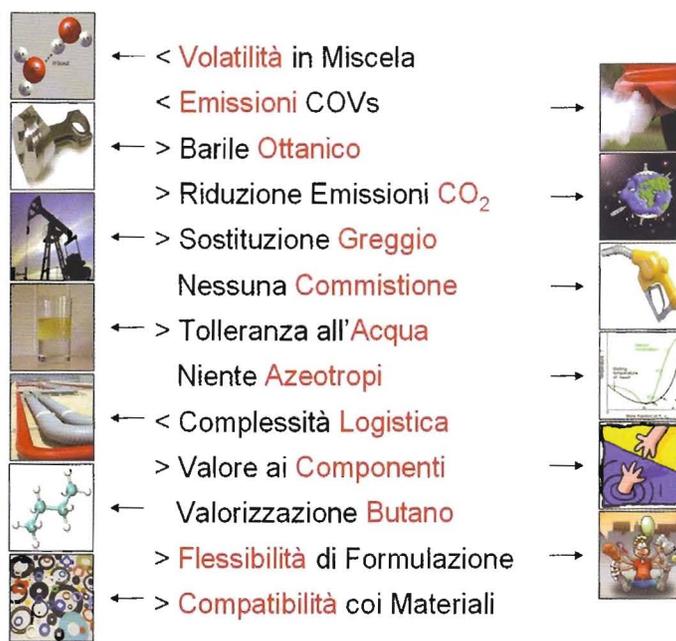


Fig. 5

so etanolo direttamente miscelato in benzina. Ciò naturalmente rappresenta un grande valore, sia tecnico che economico, per il raffinatore, ma il vantaggio non si limita a questo.

Come sappiamo, infatti, l'altro grande obiettivo della Comunità è quello di ridurre le emissioni di gas climalteranti, e, a tal specifico proposito, è stata appena licenziata la nuova Direttiva Energie Rinnovabili. In questo contesto, ci si è chiesto se, e come, gli eteri contribuissero alla riduzione delle emissioni di CO₂. Ben tre diversi recentissimi studi internazionali [2-4] hanno dimostrato che "l'utilizzo di bio-ETBE riduce il fabbisogno di greggio di raffineria e l'intensità di lavorazione, richiede meno combustibile e, comportando notevoli cambiamenti di composizione della benzina, consente la riduzione del fattore carbonio e minori emissioni di CO₂" [2] e che "i migliori risultati, di gran lunga, si raggiungono quando l'etanolo è convertito in bio-ETBE. L'utilizzo di

ETBE può far risparmiare 4 volte l'energia primaria richiesta per produrre la sua alternativa fossile. Si raccomanda di sfruttare tutto il potenziale del bio-ETBE" [4].

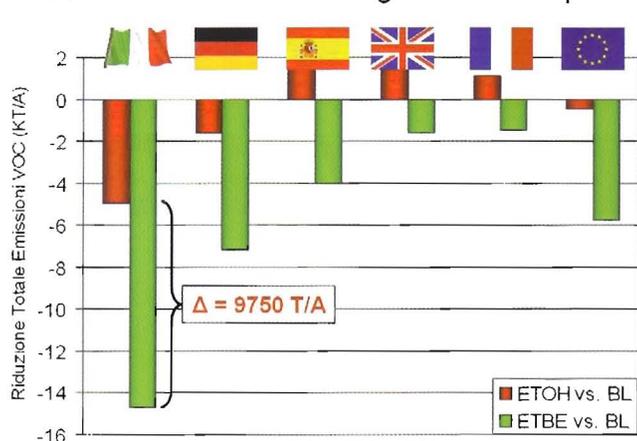
Un altro problema collegato all'uso di etanolo direttamente miscelato in benzina è quello della "tolleranza all'acqua". In parole povere la miscela ternaria benzina/etanolo/acqua, non è stabile ed è sensibile alle variazioni di temperatura e di concentrazione dei tre componenti. Ciò significa che potenzialmente una benzina contenente etanolo può, in certe condizioni, dar luogo a separazione di fase. In pratica l'acqua, con dissolto l'etanolo, potrebbe separarsi dalla parte idrocarburica, o nei depositi delle stazioni di servizio o nei serbatoi dei veicoli. Ciò rappresenta un grave problema, non ultimo perché gran parte dell'ottano andrebbe così perso, con dirette conseguenze sulla guidabilità e sull'integrità dell'autoveicolo. La conversione in ETBE elimina totalmente tale rischio.

Infine anche logisticamente il bio-etero impone la sua convenienza. Infatti, gli eteri, con le loro decadi di utilizzo massiccio sul mercato, hanno dimostrato al di là di ogni dubbio, ed in tutte le condizioni, la loro totale compatibilità con i componenti fossili della benzina. Nessun investimento logistico specifico è quindi richiesto per l'utilizzo di bio-ETBE, cosa che purtroppo non si può affermare per la miscelazione diretta di alcole.

Conclusioni

Mancando qui lo spazio per affrontare i molti altri aspetti interessanti dell'uso di bio-eteri, concludiamo con poche parole su cosa è necessario ad un sano ed armonico sviluppo del mercato dei biocarburanti: legislazione chiara e coerente, politiche di implementazione UE armonizzate tra gli Stati Membri, mantenimento di un mercato aperto, difesa della neutralità tecnologica delle soluzioni, massimizzazione della flessibilità e del portafoglio prodotti e, non ultima, la sostenibilità dei biocarburanti stessi, sia dal punto di vista ambientale che economico.

COPERT 2010: Riduzioni di VOCs con ETBE L'Italia è il Paese che ne gioverebbe di più



Fonte: Emissions and Health Unit - Institute of Environment and Sustainability - EC-JRC Ispra
An assessment of the impact of ethanol-blended petrol on the total NMVOC emissions from road transport in selected countries"

Fig. 6

Bibliografia

- [1] Emissions and Health Unit Institute of Environment and Sustainability, "An assessment of the impact of ethanol-blended petrol on the total NMVOC emissions from road transport in selected countries", EC-JRC, Ispra (Italy), Jun. 2005.
- [2] T. Higgins, "Study on Relative CO₂ Savings Comparing Ethanol and ETBE as a Gasoline Component", Hart Energy Consulting, Houston (USA), Jul. 2007.
- [3] H. Croezen, B. Kampman, G. van de Vreede, M. Sevenster, "ETBE and ethanol: a comparison of CO₂ savings", CE Delft, Delft (The Netherlands), Oct. 2007.
- [4] N. Rettenmaier, G. Reinhardt, S. Gärtner, J. Münch, "Bioenergie aus Getreide und Zuckerrübe: Energieund Treibhausgasbilanzen", IFEU - Institut für Energie - und Umweltforschung Heidelberg GmbH, Heidelberg (Germany), Aug. 2008.

The Role of Bioethers

Fuel-ethers, key components in the transport energy sector, are blended into EU petrol at 5% average. Bioethers, representing for petrol what biodiesel is for gasohol, account today for the 85% of total bio-ethanol used, within fuels, in the European Community. Their success is built on a pool of useful technical, logistic and environmental characteristics, including relevant contribution to the reduction of CO₂ emissions.

ABSTRACT