



Biotecnologie
per lo
sviluppo
Sostenibile

Applicazioni e Sicurezza



Pubblicazione realizzata da

INAIL

Settore Ricerca, Certificazione e Verifica
Dipartimento Processi Organizzativi
U.F. Comunicazione - Redazione

Progetto “Biotecnologie per lo sviluppo sostenibile. Applicazioni e Sicurezza” realizzato con il supporto finanziario del Ministero della Salute - CCM 36/2011

AUTORI

Biancamaria Pietrangeli, Roberto Lauri, Daniele Salvatore Accardi
INAIL Settore Ricerca, Dipartimento Installazioni di Produzione ed Inseidamenti Antropici

RESPONSABILI SCIENTIFICI

Biancamaria Pietrangeli
INAIL Settore Ricerca, Dipartimento Installazioni di Produzione ed Inseidamenti Antropici

Aleandro Renzi
Ministero della Salute - Direzione generale, Prevenzione sanitaria

SEGRETERIA SCIENTIFICA

Roberto Lauri, Daniele Salvatore Accardi
INAIL Settore Ricerca, Dipartimento Installazioni di Produzione ed Inseidamenti Antropici

COLLABORAZIONE REDAZIONALE E GRAFICA

Maria Castriotta, Tiziana Belli, Alessandro Di Pietro
INAIL Settore Ricerca, Dipartimento Processi Organizzativi

CONTATTI

INAIL - Settore Ricerca, Certificazione e Verifica
Dipartimento Installazioni di Produzione ed Inseidamenti Antropici
Viale Stefano Gradi, 55 - Roma
b.pietrangeli@inail.it; r.lauri@inail.it
www.inail.it

© 2014 INAIL

ISBN 978-88-7484-385-5

La pubblicazione viene distribuita gratuitamente e ne è quindi vietata la vendita nonché la riproduzione con qualsiasi mezzo. È consentita solo la citazione con l'indicazione della fonte.

Tipolitografia INAIL - Milano, settembre 2014

INDICE

INTRODUZIONE

LE BIORAFFINERIE

- Le Bioraffinerie: un'opportunità di sviluppo per l'Italia 11
Biancamaria Pietrangeli, Daniele Salvatore Accardi
- Gestione della sicurezza e sostanze pericolose nel settore dei combustibili da fonte rinnovabile 30
Paolo Angelo Bragatto
- Produzione di bioetanolo nell'impianto di Crescentino (Gruppo M&G) ed aspetti di sicurezza 42
Biancamaria Pietrangeli, Roberto Lauri
- Aspetti di sicurezza nella produzione di bioplastiche nello stabilimento Novamont di Terni 80
Roberto Lauri, Biancamaria Pietrangeli
- Le nuove prospettive Eni per la produzione di biocarburanti: dalla *biorefinery* di Venezia alle microalghe 98
Andrea Amoroso, Felicia Massetti

IL SETTORE DEL BIOGAS IN ITALIA ED ASPETTI DI SICUREZZA

- Biogas: le opportunità di sviluppo per l'Italia 101
Ezio Veggia
- La valorizzazione delle biomasse attraverso la digestione anaerobica 104
Marco Boggetti
- La sicurezza ambientale ed occupazionale negli impianti di produzione del biogas 114
Biancamaria Pietrangeli, Roberto Lauri, Domenico Davolos, Paolo Angelo Bragatto
- Esposizione professionale a particolato sottile e bioaerosol in impianti di digestione anaerobica per la valorizzazione energetica di biomasse 151
Deborah Traversi, Riccardo Leinardi, Ilaria Gorrasi, Giorgio Gilli

LA RICERCA DI FRONTIERA NEL SETTORE

- Aspetti a confronto della produzione del butandiolo da petrolio e da biomasse 159
Luca Di Palma, Roberto Bubbico, Emanuela Capogrosso

- Processi innovativi per la produzione di polimeri biodegradabili a partire da scarichi municipali o industriali 167
Francesco Valentino, Marianna Villano, Sabrina Campanari, Mauro Majone

- Processi biotecnologici per la produzione di energia elettrica mediante sistemi biofotovoltaici (BPVs) 176
Antonella Di Battista, Paolo De Filippis

- ALLEGATO: *Check list* per la sicurezza degli impianti di produzione di biogas 185

LA RICERCA DI FRONTIERA NEL SETTORE

Aspetti a confronto della produzione del butandiolo da petrolio e da biomasse

Luca Di Palma, Roberto Bubbico, Emanuela Capogrosso

Università di Roma "Sapienza", Dipartimento di Ingegneria Chimica, Materiali, Ambiente, Roma

Introduzione

In questo lavoro ci si è soffermati sull'analisi delle tecnologie tradizionali (chimiche) e innovative (biochimiche) per la produzione dell'1-4 butandiolo, sostanza intermedia per un gran numero di processi chimici. Si è provveduto ad una analisi dettagliata delle principali operazioni di processo che riguardano le due tecnologie, considerando come riferimento per il processo chimico la tecnologia Davy, attualmente la più utilizzata in campo industriale. Basandosi su informazioni reperibili in letteratura si è provveduto ad effettuare una analisi di dettaglio delle operazioni condotte nei due processi evidenziandone i possibili impatti ambientali e i rischi in materia di sicurezza sul lavoro. L'analisi effettuata ha avuto come obiettivo quello di individuare le operazioni, che presentano le maggiori criticità, in vista di fornire uno strumento per lo sviluppo di norme di sicurezza proattive all'interno di tutti i siti industriali, anche di natura diversa.

Lo studio effettuato riguarda la valutazione delle problematiche di gestione impiantistica per gli aspetti relativi all'impatto ambientale e alla sicurezza connesse alla produzione dell'1,4 butandiolo.

Il butandiolo è un alcol che presenta diversi isomeri (1-2 butandiolo, 1-3 butandiolo, 1-4 butandiolo e 2-4 butandiolo), prodotto industrialmente fin dagli anni '30, e utilizzato in genere come solvente ma la cui principale applicazione è come intermedio chimico per la produzione di numerosi composti, tra i quali:

- il tetraidrofurano (THF), a sua volta utilizzato come precursore per l'ottenimento di altri composti chimici come PTMEG (politetrametiletere glicole) precursore per la produzione di fibre;
- il gamma butirrolattone, utilizzato principalmente come solvente;
- il 2-pirrolidone, utilizzato come solvente e intermedio di interesse dell'industria farmaceutica, oltre che utilizzato per la sintesi del n-vinilpirrolidone (NPV) impiegato a sua volta per ottenere il polivinilpirrolidone (PVP);
- il butadiene, fondamentale per l'ottenimento delle gomme sintetiche per polimerizzazione.

Di particolare interesse, inoltre, è il fatto che il potere calorifico del butandiolo 27,2 MJ/kg è simile a quello dell'etanolo, il che ha portato all'apertura di una nuova strada per l'utilizzo di tale prodotto anche come biocombustibile. Tale ultima possibilità ha pertanto incentivato la ricerca a trovare strade diverse da quella chimica per la produzione del butandiolo. In particolare, negli ultimi anni sono state sviluppate tecniche di produzione biochimica, messe a punto nell'ottica di una produzione di un biocarburante ad emissioni zero.

In tale prospettiva, si rivela pertanto utile operare uno studio finalizzato alla valutazione delle diverse tecnologie di sintesi del butandiolo, al fine di evidenziarne l'impatto ambientale e le problematiche connesse con la sicurezza.

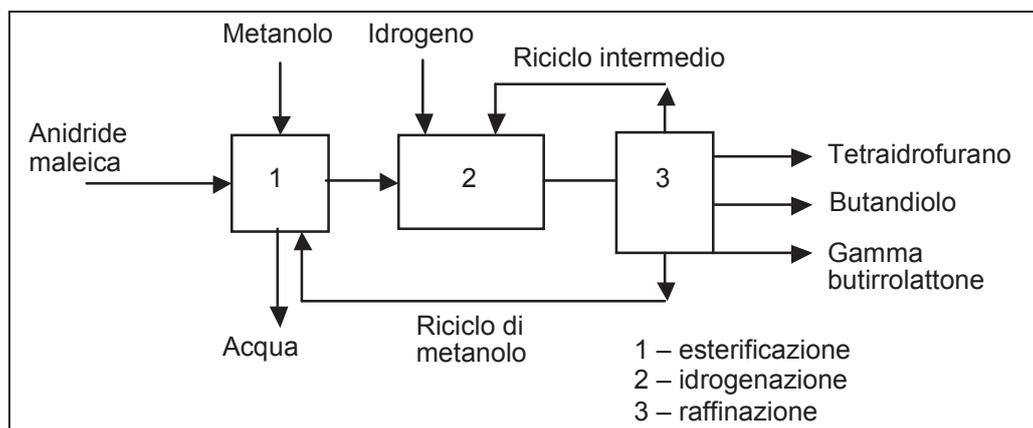
In questo lavoro, sulla base di dati di letteratura, si è operato un primo confronto tra la tecnologia tradizionale e quella innovativa, in modo da mettere in risalto i vantaggi e i limiti di entrambe le tecnologie.

1. Processi di produzione dell'1-4 butandiolo

1.1 Il processo chimico

Il processo di produzione tradizionale dell'1-4 butandiolo più utilizzato prevede la conversione del butano in due fasi in serie. È necessaria infatti la produzione di un intermedio chimico, l'anidride maleica, sebbene essa non sia l'unico intermedio possibile. Quando il *feedstock* è costituito da olefine (in particolare butano) l'anidride maleica è il risultato di un'ossidazione parziale in fase vapore condotta in presenza di un catalizzatore. Il primo *step* di processo prevede quindi una alimentazione proveniente da materie prime fossili (butano) e porta alla produzione dell'anidride maleica (Tuck et al., 2000). Quest'ultima viene successivamente alimentata ad una fase di transesterificazione, necessaria per la produzione del dimetilmaleato, che viene poi a sua volta alimentato al vero e proprio processo di produzione del butandiolo, costituito da due fasi di reazione, il primo operante ad alta pressione il secondo ad una pressione più bassa, secondo lo schema a blocchi riportato in Figura 1.

Figura 1 - Schema a blocchi del processo Davy per la produzione di 1,4 butandiolo



1.2 Il processo biochimico

Le possibili vie per la produzione biologica del BDO sono essenzialmente due: la prima passa attraverso l'ottenimento di intermedi di fermentazione di zuccheri, come l'acido succinico (Beauprez et al., 2010; Jiang et al., 2010), utilizzato poi nella sintesi standard del BDO; la seconda via prevede l'ottenimento diretto di quest'ultimo attraverso l'utilizzo di batteri geneticamente modificati (de Barros et al., 2013).

Nel presente lavoro, entrambe le strade sono state valutate, considerando come tecnologia di produzione biochimica, sia il processo che prevede la produzione di acido succinico, sia il processo di fermentazione diretta.

In ogni caso le materie prime sono costituite da zuccheri a 5-6 atomi di carbonio, ottenuti a loro volta da scarti agricoli (biomasse), quali canna da zucchero o amido di mais (Cheng et al., 2010).

La biomassa è costituita da cellulosa, emicellulosa e lignina. La cellulosa è costituita da lunghe catene di glucosio organizzate in fasci cristallini. L'emicellulosa è costituita principalmente da xilosio, zucchero costituito da 5 atomi di carbonio. La lignina è costituita principalmente da composti fenolici e lega tra di loro i fasci di cellulosa. Questa complessa struttura rende la biomassa molto difficile da attaccare e quindi risulta

difficile estrarne zuccheri di base: ciò rende indispensabili dei pretrattamenti, che rappresentano una fase molto onerosa per l'impianto stesso dal punto di vista economico.

Il pretrattamento principale in entrambi i casi è l'idrolisi della biomassa, che serve ad attaccare la complessa struttura separando la lignina (Song and Lee, 2006). L'idrolisi può essere realizzata tramite acidi, diluiti o concentrati, ovvero impiegando enzimi. Il primo metodo, che consiste in un trattamento con acido solforico ad una temperatura variabile in funzione della concentrazione dell'acido (200°C se acido concentrato, 100°C se acido diluito), è il più utilizzato in virtù del costo inferiore. Nella produzione biologica di BDO, tuttavia, l'utilizzo di acidi rappresenta comunque un legame con la via petrolchimica, in quanto l'acido solforico è prodotto a partire da zolfo, a sua volta prodotto della raffinazione del petrolio.

L'alternativa al trattamento acido è l'idrolisi enzimatica, processo a minor impatto ambientale e che permette di realizzare il trattamento in condizioni meno acide, consentendo delle migliori conversioni, ed evitando al contempo la produzione di sottoprodotti tossici per la successiva fase di fermentazione.

2. Analisi dell'impatto ambientale e della sicurezza

2.1 Il processo chimico

I risultati dell'analisi effettuata sul processo chimico sono riportati nelle tabelle seguenti da 1 a 4, non considerando l'assorbimento di energia e gli impatti ambientali a monte del processo o legati alle utenze.

Per quanto riguarda lo studio dell'impatto ambientale, in particolare nella sezione di processo relativa alla produzione dell'anidride maleica, si evidenzia innanzi tutto l'utilizzo del butano come materia prima. Tale materia prima è generalmente prodotta per via petrolchimica, per cui nella valutazione dell'impatto ambientale, bisogna tener presente tutte le cause di impatto ambientale legate all'impianto a monte della materia prima per la produzione della stessa.

L'impianto relativo alla produzione dell'anidride maleica, genera delle acque di scarico a valle della colonna di separazione, che richiedono un apposito sistema di smaltimento, in quanto le stesse risultano essere classificate come rifiuto. Nella sezione di processo relativa alla produzione dell'1-4 butandiolo si pone particolare attenzione sul fatto che in tale impianto avviene la produzione di un prodotto indesiderato in piccola quantità, l'aldeide THF. Tale sottoprodotto risulta particolarmente importante dal punto di vista dell'analisi relativa all'impatto ambientale, in quanto risulta essere un rifiuto speciale che necessita di trattamenti specifici per lo smaltimento. Inoltre tale impianto prevede la produzione di una notevole quantità di CO₂ che genera inevitabilmente un impatto ambientale proprio dell'impianto, proporzionale alla quantità prodotta.

Per quel che concerne lo studio sugli aspetti legati alla sicurezza, tra le criticità relative all'impianto Davy vi è l'utilizzo del butano come materia prima. Tale sostanza è infiammabile e, quando miscelata con aria, è necessario che la miscela rispetti rapporti di diluizione (20:1) tali da mantenerla al di fuori dei limiti di infiammabilità. Per questioni di sicurezza legate alle sostanze impiegate è necessario che il reattore di produzione dell'anidride maleica, sia inertizzato con azoto, al fine di eliminare il rischio di formazione di miscele esplosive all'interno del reattore stesso in fase di manutenzione. Per la sezione di processo relativa allo step di produzione dell'1-4 butandiolo bisogna porre particolare attenzione sul fatto che tutte le sostanze in forma vaporizzata che potrebbero essere scaricate dalle apparecchiature in condizioni di emergenza

devono essere smaltite tramite convogliamento in apposito sistema di scarico (torcia o *blow down*) al fine di eliminare il rischio di dispersione di sostanze esplosive e infiammabili.

Tabella 1 - Studio dell'impatto ambientale relativo all'impianto di produzione chimica dell'anidride maleica - valutazione relativa alle sostanze utilizzate e alle condizioni operative

Operazioni	Prodotti/ materie prime	Impatto ambientale
Riscaldamento butano	Butano 350°C - 450°C	Emissioni di CO ₂ legate al sistema di riscaldamento
Compressione aria	Aria 1-3 bar	-
Reattore	Butano, aria, pentossido di vanadio, anidride maleica, O ₂ , CO, N ₂ , Acido formico, acetico acrilico. Refrigerante: Sali fusi 350°C - 450°C, 1-3 bar	Sfiati del reattore in torcia. Emissione CO ₂ e VOC. Fluido refrigerante operante in un circuito chiuso e successivamente inviato ad apposito impianto di trattamento
Unità di raffreddamento	Stream prodotto e acqua di raffreddamento. Fino a 160°C steam prodotto Fino a 60°C H ₂ O raffreddamento	Spurgo acque di raffreddamento (temperatura e eventuali agenti chimici per il trattamento) Il sistema di riscaldamento prevede emissioni in CO ₂ proporzionali al carico termico
Lavaggio- recupero solvente	Fluido di lavaggio (dibutilftalato); sottoprodotti: acido maleico, fumarico, butano.	Sversamento, spillaggio da apparecchiature e tubazioni
Colonna di separazione	<i>Light ends</i> , anidride maleica e corrente di ricircolo	La frazione leggera è inviata a torcia. Emissione CO ₂ e VOC

Tabella 2 - Studio dell'impatto ambientale relativo all'impianto di produzione chimica dell'1-4 butandiolo - valutazione relativa alle sostanze utilizzate e alle condizioni operative

Operazioni	Prodotti - materie prime/ condizioni operative	Impatto ambientale
Pre frazionamento	Anidride maleica	Sversamento, spillamento
Reattore esterificazione	H ₂ O, metanolo, dimetilmaleato 65-135°C; 1-3 bar	Emissioni di CO ₂ legate al circuito di riscaldamento. Reflui (l'acqua residua è catalogata come rifiuto pericoloso)
Colonna separazione leggeri	H ₂ O, metanolo	Reflui (l'acqua residua è catalogata come rifiuto pericoloso) Emissioni torcia (CO ₂ , VOC)
Colonna separazione pesanti	Anidride maleica dimetilmaleato	Reflui (l'acqua residua è catalogata come rifiuto pericoloso) Emissioni torcia (CO ₂ , VOC)
Reattore L.P.	H ₂ , succinato 130-140°C; 30 bar	Impatto legato alla tipologia di fornitura dell'idrogeno.
Separatore L.P.	Metanolo, butanolo, metilbutirrato metossibutirrato	Residuo inviato allo smaltimento rifiuti organici pericolosi
Compressore di ricircolo	-	-
Reattore H.P.	H ₂ , succinato, tetraidrofurano gammabutirrolattone, 1-4 butandiolo 170 - 180°C; 70-80 bar	Impatto legato alla tipologia di fornitura dell'idrogeno.
Separatore H.P.	Dimetilsuccinato, idrossibutirrato, metile DMS, aldeide THF	Residuo inviato allo smaltimento rifiuti organici pericolosi Sversamenti, spillaggio Per l'aldeide del THF sono necessari specifici sistemi di smaltimento
Compressore ricircolo H.P.	-	-

Tabella 3 - Analisi delle criticità in materia di sicurezza relativa all'impianto per la produzione chimica di anidride maleica

Operazioni	Prodotti/ materie prime; condizioni operative	Principali criticità in materia di sicurezza
Riscaldamento butano	350°C - 450°C	Butano: esplosivo e infiammabile. Alta temperatura. Miscela aria-butano esplosiva: necessari controllo delle portate e adozione di sistemi di controllo P e T di riscaldamento. Apparecchiatura in pressione. Area classificata ATEX. Rilasci in atmosfera
Compressione aria	Aria 1-3 bar	Protezione motore compressore; necessaria adozione di sistemi di controllo e di interblocco
Miscelamento delle correnti	Aria; butano	Miscela infiammabile: possibilità di innesco. Area classificata ATEX. Rilasci in atmosfera
Reattore	Butano, aria, pentossido di vanadio, anidride maleica O ₂ , CO, N ₂ , acido formico, acetico acrilico 350°C - 450°C; 1-3 bar Sali fusi	Apparecchiatura in pressione; <i>runaway</i> ; eccesso di flusso; mancanza di azoto per inertizzazione; controllo termico; stoccaggio e trasporto sali fusi. Rilasci in atmosfera
Unità di raffreddamento	Fino a 160°C steam prodotto Fino a 60°C H ₂ O raffreddamento	Alta temperatura; circuito in pressione
Lavaggio - recupero solvente	Fluido lavaggio (dibutilftalato) sottoprodotti: acido maleico, fumarico, butano e sottoprodotti	Stoccaggio solvente; rilasci in atmosfera di infiammabili e nocivi. Alta temperatura. Sfiati con emissione in atmosfera (vaso di espansione)
Colonna di separazione	<i>Light ends</i> , anidride maleica e corrente di riciclo	Apparecchiatura in pressione (in caso di sovrappressione o mal funzionamento i <i>light ends</i> sono scaricati in torcia). Alta temperatura. Rilasci in atmosfera

Tabella 4 - Analisi delle criticità in materia di sicurezza, relativa all'impianto per la produzione dell'1-4 butandiolo

Operazioni	Prodotti/ materie prime; condizioni operative	Principali criticità in materia di sicurezza
Pre-frazionamento	anidride maleica	Apparecchiatura in pressione. Eccesso di flusso (una variazione di portate può generare una sovrappressione che si ripercuote sul reattore)
Reattore esterificazione	H ₂ O, metanolo, dimetil maleato	Apparecchiatura in pressione; eccesso di flusso; alta temperatura; <i>runaway</i> . Rilasci in atmosfera
Colonna separazione leggeri	H ₂ O metanolo	Apparecchiatura in pressione. Alta temperatura. Rilasci in atmosfera
Colonna separazione pesanti	Anidride maleica dimetilmaleato	Apparecchiatura in pressione. Alta temperatura. Rilasci in atmosfera
Reattore L.P.	H ₂ , succinato 130-140°C 30 bar	Stoccaggio e dosaggio H ₂ ; apparecchiatura in pressione; controllo temperatura. Rilasci in atmosfera
Separatore L.P.	-	Apparecchiatura in pressione. Eccesso di flusso. Rilasci in atmosfera
Compressore di ricircolo	-	Protezione motore compressore; adozione di sistemi di controllo e di interblocco
Reattore H.P.	H ₂ , dimetil succinato tetraidrofurano gammabutirrolattone 1-4 butandiolo	Apparecchiatura in pressione; alta temperatura; mancanza azoto per inertizzazione; eccesso di flusso; e rilasci in atmosfera
Separatore H.P.	-	Apparecchiatura in pressione
Compressore ricircolo H.P.	-	Protezione motore compressore; adozione di sistemi di controllo e di interblocco

2.2 Il processo biochimico

I risultati dell'analisi effettuata sul processo biochimico sono riportate in Tabella 5.

Per quanto riguarda lo studio dell'impatto ambientale e della sicurezza di un processo biologico per la produzione dell'1-4 butandiolo si pone particolare attenzione sul fatto che alla preparazione della biomassa è associata una inevitabile produzione di polveri, particolato e liquidi di lavaggio. Questi ultimi possono tuttavia essere smaltiti con metodologie tradizionali. Relativamente ai due fermentatori previsti (il primo atto alla produzione biologica di acido succinico, il secondo alla produzione del BDO), è necessario porre particolare attenzione sul rischio biologico ad essi associato, e alla conseguente gestione dei residui di fermentazione.

Tabella 5 - Impatto ambientale e sicurezza nella produzione biochimica dell'1.4 butandiolo

Operazioni	Impatto ambientale	Principali criticità in materia di sicurezza
Preparazione biomassa	Emissioni di particolato, produzione di reflui liquidi (acque di lavaggio). Emissioni dai motori dei nastri trasportatori.	Gestione polveri in fase di carico. Sversamento acque di lavaggio.
Fermentatore per produzione di acido succinico	Problemi di gestione dei residui di fermentazione; trattamento delle acque di lavaggio	Rischio biologico nelle operazioni di pulizia e smaltimento residui. Controllo formazione atmosfere esplosive; utilizzo di acidi o basi per la pulizia
Separazione cristalli: <ul style="list-style-type: none"> • Distillazione • Estrazione liq/liq • Cristallizzazione 	Nessuna emissione, dalle correnti si ottiene acido succinico e il sottoprodotto è completamente riciclato.	Apparecchiatura in pressione. Alta temperatura.
Fermentazione	Problemi di gestione dei residui di fermentazione; trattamento delle acque di lavaggio	Rischio biologico nelle operazioni di pulizia e smaltimento residui. Controllo formazione atmosfere esplosive; utilizzo di acidi o basi per la pulizia
Separazione a membrana (UF)	Previsti periodici trattamenti per la pulizia delle stesse: smaltimento effluenti.	Controllo della pressione.
Separazione (distillazione)	Liquidi di lavaggio, sfiati in atmosfera	Apparecchiatura in pressione. Alta temperatura.

BIBLIOGRAFIA

- Accardi DS, Bubbico R, Di Palma L, Pietrangeli B. Environmental and safety aspects of integrated biorefineries (IBR) in Italy, Chem Eng Trans, 2013;32: 169-174.
- Beauprez JJ, De Mey M, De Soetaert WK. Microbial succinic acid production: Natural versus metabolic engineered producers, Process Biochem, 2010;45: 1103-1114.
- Cheng K-K, Zhao X-B, Zeng J, Zhang J-A. Biotechnological production of succinic acid: current state and perspectives, Biofuel Bioprod Bior, 2012;6: 302-318.
- De Barros M, Freitas S, Padilha GS, Alegre RM. Biotechnological Production of Succinic Acid by Actinobacillus Succinogenes Using Different Substrate, Chem Eng Trans 2013;32: 985-990.
- Jiang M, Chen K, Liu Z, Wei P, Ying H, Chang H. Succinic acid production by Actinobacillus succinogenes using spent brewr's yeast hydrolysate as a nitrogen souce, Appl Biochem Biotechnology 2010;160: 244-254.
- Song H, Lee SY. Production of succinic acid by bacterial fermentation, Enzyme and Microb Tech, 2006;39: 352-361.
- Tuck MWM, Wood MA, Hiles AG. Process for the production of butanediol, y_butyr()lact()ne and tetrahydrofuran, 2000, US Patent n. 6100410.