

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102008901667404A1

Publication Date

20100413

Applicant

B.T BIOMEDICAL TISSUES S.R.L.

Title

PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE DI BIOPETROLIO CHE PREVEDE
L'IMPIEGO DI CO₂

Deposito della domanda di brevetto per invenzione industriale dal titolo:

“PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE DI BIOPETROLIO CHE PREVEDE L'IMPIEGO DI CO₂”

CAMPO DELL'INVENZIONE

La presente invenzione concerne un procedimento per la produzione di biopetrolio, che prevede l'impiego di CO₂, e relativo impianto per la sua implementazione.

In particolare, tale procedimento si basa sull'impiego di alghe dalle quali il biopetrolio viene estratto, dopo che, per fotosintesi clorofilliana, esse sono cresciute e si sono replicate.

Il procedimento della presente invenzione consente di preparare biocarburanti da biopetrolio quali, per esempio, biodiesel, carbone verde e torte residue.

Inoltre, in aggiunta al biopetrolio, attraverso tale procedimento sono contestualmente ottenuti composti impiegabili come materia prima in industrie, quali alimentare, biomedica, cosmetica e zootecnica.

STATO DELLA TECNICA

Nei paesi occidentali, circa il 70% del petrolio viene utilizzato nel settore dei trasporti. Poiché quest'ultimo assorbe circa il 30% di tutta la richiesta energetica di una nazione, esso rappresenta la principale voce di consumo del petrolio in quanto la produzione di energia elettrica e i processi industriali invece possono far leva sul carbone, sul gas naturale, sull'energia idroelettrica e sul nucleare. L'ascesa del prezzo del petrolio unitamente alle problematiche ambientali derivanti dall'utilizzo di combustibili fossili, quali “effetto serra” e mutamenti climatici, stanno diventando sempre più pressanti.

Pertanto, risulta seriamente auspicabile la riduzione del ricorso al petrolio fossile e l'individuazione di fonti alternative per la produzione di carburanti.

Per la sostituzione del petrolio fossile, sono stati proposti biocarburanti, così nominati in quanto provengono da sorgenti biologiche e, primariamente, da piante. Essi vengono prodotti principalmente attraverso processi di fotosintesi.

Recentemente, i procedimenti di produzione di biopetrolio hanno previsto l'impiego di alghe, quali supporto vegetale per la fotosintesi in fotobioreattori e successiva

estrazione da tali fonti biologiche.

Tale scelta si è basata sull'osservazione di una serie di vantaggi associabili alla natura stessa delle alghe. Infatti, la loro coltivazione può avvenire in zone industriali o in zone aride, evitando in tal modo di sottrarre all'agricoltura terreni utili per la coltivazione di prodotti destinati all'alimentazione sia umana che animale. Inoltre, le elevate velocità di crescita delle alghe e il loro elevato contenuto in olio consentono di ottenere, a parità di superfici dedicate, produttività molto più elevate (anche tre ordini di grandezza in alcuni casi) di quelle delle piante coltivate a terra.

La letteratura scientifica e brevettuale in materia risulta focalizzata essenzialmente sull'aspetto relativo alla ottimizzazione dei fotobioreattori, ossia dei reattori nei quali le alghe sono coltivate, in relazione alla loro capacità di captare la luce solare e di incrementare la produttività delle colture algali stesse. I fotobioreattori sono stati già utilizzati per produrre grandi quantità di biomassa algale (Molina Grima, E., Acien Fernández, F.G., García Camacho, F. and Chisti Y. "Photobioreactors: light regime, mass transfer, and scale-up", *Journal of Biotechnology*, 70, 231-47 (1999); Tredici, M.R. *Bioreactors, photo*. In: Flickinger MC, Drew SW, editors. "Encyclopedia of bioprocess technology: fermentation, biocatalysis and bioseparation", Wiley, 395-419, (1999); Molina, G., Acien, Fernández, F.G., García Camacho, F., Camacho Rubio, F. and Chisti, Y. "Scale-up of tubular photobioreactors", *Journal of Applied Phycology*;12, 355-68, (2000); Pulz, O. "Photobioreactors: production systems for phototrophic microorganisms", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 57, 287-93 (2001); Carvalho, A. P., Meireles. L. A., Malcata, F. X. "Microalgal reactors: a review of enclosed system designs and performances", *Biotechnology Progress*, 22, 1490-506 (2006)) da destinare anche a usi diversi da quelli del settore energetico.

Nella pubblicazione scientifica di Chisti, Y. "Biodiesel from microalgae beats bioethanol", *Trends in Biotechnology* 26,126 (2008), è stato proposto un processo che prevede una fase di fornitura di anidride carbonica, acqua e nutrienti inorganici ad una coltura di microalghe per la produzione di biomassa algale. Da quest'ultima, è poi estratto olio algale e, successivamente, prodotto biodiesel. La biomassa residua derivante dal processo di estrazione dell'olio viene inviata ad un

reattore di digestione anaerobica per la produzione di biogas. La maggior parte dell'energia ricavata dal biogas è impiegata nel processo di produzione di biomassa algale stesso. Sebbene il documento proponga un procedimento per produrre biocarburanti, tuttavia non è stato proposto un impianto di realizzazione dello stesso che permette di comprendere la reale convenienza e fattibilità del sistema.

Un altro processo che impiega alghe per la produzione di biodiesel è riportato nella domanda di brevetto statunitense, numero di pubblicazione US2008/0160593. In tale processo, è previsto l'uso dell'anidride carbonica atmosferica per la crescita delle alghe. Come riportato al paragrafo [0054], per ottenere i tassi di crescita algale necessari a garantire una razionale produttività del processo, si rendono necessarie superfici di coltura particolarmente estese.

Un altro documento che riguarda un processo per la produzione di biocarburanti è la domanda di brevetto internazionale PCT/US2007/015514 a nome Greenfuel Technologies Corporation. Nel processo descritto, è previsto il trattamento di sabbie petrolifere per estrarre petrolio, che ha, come sottoprodotto, gas contenente CO₂. Quest'ultimo è condotto in un sistema fotobioreattore in cui sono presenti organismi fototropici. All'interno del fotobioreattore, quindi, il gas viene impiegato da tali organismi per la propria crescita e riproduzione. Dalla biomassa così ottenuta, è possibile poi ricavare biopetrolio. Questo processo è espressamente limitato al trattamento di sabbie petrolifere, per il quale è stato proposto un percorso di riciclo dei sottoprodotti gassosi che ne derivano, attraverso la produzione di biomassa algale.

Sono stati altresì proposti procedimenti integrati per produzione di biocarburanti da alghe, dove per "procedimento integrato" si intende un procedimento in cui contestualmente sono abbattuti inquinanti ed è prodotto biopetrolio, del quale tali inquinanti rappresentano una delle materie prime.

Un esempio di processo integrato di produzione di biocarburanti è descritto nella domanda di brevetto internazionale PCT/US2007/081141 a nome General Atomics. Il processo proposto prevede l'utilizzo di uno scrubber, costituito da una camera, attraverso la quale è fatto scorrere un fluido contaminato da inquinanti comprendente biossido di carbonio, ossido di zolfo e ossidi di azoto, su cui è

spruzzata una soluzione di idrossido di sodio e bicarbonato di sodio che agisce da scrubber. Il fluido in uscita da tale camera è poi immesso in un bioreattore contenente una coltura algale, alimentata con una miscela di nutrienti arricchita in azoto e fosforo. A valle del bioreattore seguono note fasi di trattamento per l'ottenimento di biopetrolio. Benché il documento non citi rese di reazione né di tipo qualitativo, né quantitativo, tuttavia la fornitura di idrossido di sodio e bicarbonato di sodio impiegati come scrubber, nonché l'alimentazione con nutrienti arricchiti comportano dei costi operativi che possono inficiare la resa e la convenienza economica del processo stesso.

Da quanto sopra riportato relativamente alla letteratura scientifica e brevettuale in materia, scopo della presente invenzione è di individuare processi di produzione di biopetrolio di elevata efficienza e in grado di risolvere gli svantaggi sopra rilevati in merito ai processi noti.

SOMMARIO DELL'INVENZIONE

Lo scopo indicato più sopra è stato raggiunto mediante un procedimento per la produzione di biopetrolio, comprendente le fasi di:

- a) fornire un gas ad elevato contenuto di CO₂;
- b1) far passare detto gas ad elevato contenuto di CO₂ attraverso un supporto solido;
- b2) fare passare acqua di mare attraverso il medesimo supporto solido della fase b1) per sottrarre CO₂ a detto gas, detta fase b2) essendo effettuata contemporaneamente alla fase b1);
- c) aggiungere agenti nutrienti ricchi in azoto e/o fosforo all'acqua di mare così arricchita in CO₂, a formare una miscela nutriente;
- d) mettere a contatto detta miscela nutriente con una coltura algale;
- e) esporre detta coltura algale, messa a contatto con detta miscela nutriente, ad una sorgente di luce in grado di promuovere la fotosintesi, così ottenendo la formazione di biomassa algale;
- f) separare la biomassa algale ottenuta; ed
- g) estrarre il biopetrolio dalla biomassa algale.

Sotto un altro aspetto, l'invenzione concerne un impianto per l'implementazione del procedimento dell'invenzione comprendente:

- almeno una unità di assorbimento per il trasferimento di CO₂ da gas avente elevato contenuto di CO₂ ad acqua di mare, comprendente almeno una colonna in cui è impaccato un supporto solido;
- almeno una unità per il miscelamento di detta acqua di mare arricchita in CO₂ con agenti nutrienti ricchi in azoto e fosforo;
- almeno un fotobioreattore per la produzione di biomassa algale, in cui una coltura algale è a contatto con la miscela in uscita da detta almeno una unità di miscelamento;
- almeno una unità per la separazione della biomassa dai fluidi in uscita dall'almeno un fotobioreattore;
- almeno una unità di separazione della biomassa; ed
- almeno una unità di estrazione del biopetrolio dalla biomassa separata.

Secondo la presente invenzione, preferibilmente il gas ad elevato contenuto CO₂ comprende fumi di scarico da centrali termoelettriche o impianti industriali.

Nella presente invenzione, quando si impiega:

- "gas ad elevato contenuto di CO₂" si intende un gas avente un contenuto minimo di CO₂ non inferiore al contenuto di CO₂ presente nell'atmosfera;
- "coltura algale" si intende una coltura di cellule algali ivi compreso il terreno di coltura e i nutrienti necessari allo sviluppo dell'attività fotosintetica;
- "biomassa algale" si intende la coltura algale arricchita dei prodotti di fotosintesi derivanti dal procedimento dell'invenzione.

BREVE DESCRIZIONE DELLA FIGURA

Le caratteristiche ed i vantaggi della presente invenzione saranno evidenti dalla descrizione dettagliata di seguito riportata, dall'esempio realizzativo fornito a titolo illustrativo e non limitativo, e dalla Figura allegata, in cui è rappresentato il diagramma di flusso del procedimento di produzione di biopetrolio in accordo con l'esempio della presente invenzione.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

L'invenzione ha quindi come oggetto un procedimento per la produzione di biopetrolio comprendente una fase di pretrattamento di gas ad elevato contenuto CO₂. In particolare, l'invenzione concerne un procedimento per la produzione di biopetrolio, comprendente le fasi di:

- a) fornire un gas ad elevato contenuto di CO₂;
- b1) far passare detto gas ad elevato contenuto di CO₂ attraverso un supporto solido;
- b2) fare passare acqua di mare attraverso il medesimo supporto solido della fase b1) per sottrarre CO₂ a detto gas, detta fase b2) essendo effettuata contemporaneamente alla fase b1);
- c) aggiungere agenti nutrienti ricchi in azoto e/o fosforo all'acqua di mare così arricchita in CO₂, a formare una miscela nutriente;
- d) mettere a contatto detta miscela nutriente con una coltura algale;
- e) esporre detta coltura algale, messa a contatto con detta miscela nutriente, ad una sorgente di luce in grado di promuovere la fotosintesi, così ottenendo la formazione di biomassa algale;
- f) separare la biomassa algale ottenuta; ed
- g) estrarre il biopetrolio dalla biomassa algale.

Il procedimento della presente invenzione prevede quindi che nella fase a) sia fornito gas ad elevato contenuto di CO₂. Secondo l'invenzione, maggiore è la concentrazione di CO₂ nel gas, più elevati sono i tassi di crescita della coltura algale e, di conseguenza, maggiori sono la produttività e l'efficacia del procedimento.

Preferibilmente, il gas fornito nella fase a) comprende fumi di scarico di centrali termoelettriche o impianti industriali. In questo modo, il procedimento, oltre che presentare elevate rese in termini di crescita algale e quindi di biopetrolio, contestualmente, consente vantaggiosamente di abbattere le emissioni di CO₂. Più preferibilmente, il gas fornito consiste nel solo fumo di scarico di centrali termoelettriche o impianti industriali. Infatti, risulta estremamente conveniente sia ai fini realizzativi del procedimento, che ai fini della riduzione dell'inquinamento dell'aria, captare direttamente e interamente i fumi in uscita da centrali termoelettriche o impianti industriali.

Secondo una forma di realizzazione preferita, il gas è raffreddato prima di essere fornito nella fase a).

Per quanto concerne la fase b1) del procedimento, essa prevede che il gas fornito nella fase a) sia fatto passare attraverso un supporto solido. Attraverso il

medesimo supporto solido, è contemporaneamente fatta passare acqua di mare per sottrarre CO₂ al gas stesso, come da fase b2). Come sarà evidente dalla descrizione dell'impianto secondo la presente invenzione di seguito riportata, tale fase trova vantaggiosa realizzazione nella utilizzazione di un supporto solido, preferibilmente di materiale ceramico o metallico, attraverso il quale il gas ad elevato contenuto di CO₂ è fatto passare contemporaneamente ad acqua di mare. In corrispondenza delle zone di contatto tra liquido (acqua di mare) e gas ha luogo il trasferimento, per diffusione molecolare, dell'anidride carbonica presente nel gas verso la fase liquida. Si ottiene, in tal modo, acqua di mare arricchita in CO₂.

La scelta di impiegare acqua di mare come liquido per la sottrazione di CO₂ comporta i seguenti vantaggi. Innanzitutto, l'acqua di mare costituisce una materia prima a costo zero prelevabile anche in grandi quantitativi senza gli inconvenienti di natura ambientale e logistica che si riscontrerebbero ad esempio con l'utilizzo di acque di falda o di acque di fiume. In aggiunta, l'acqua di mare, e in particolare l'acqua del mare Mediterraneo, è caratterizzata da livelli di concentrazione di sali disciolti tali da garantire alle alghe i micro-elementi per la loro crescita e replicazione, quali Si, Fe, Mg, Ca ed altri. Questo implica un significativo abbattimento dei costi operativi, in quanto vengono meno le voci di costo associate all'acquisto di tali elementi. Inoltre, la basicità dell'acqua di mare e la presenza di sali disciolti consentono rispettivamente di limitare l'acidità delle soluzioni ottenute dopo l'assorbimento e di incrementare i quantitativi di anidride carbonica trasferibili nella fase b2) in virtù delle reazioni di consumo dell'anidride carbonica che possono instaurarsi in fase fluida.

Qualora il gas impiegato provenga da centrali termoelettriche e impianti industriali, si riscontra l'ulteriore vantaggio dato dal fatto che spesso essi sono localizzati proprio in prossimità del mare, tipicamente per poter utilizzarne l'acqua in processi di raffreddamento. Ciò si traduce vantaggiosamente in ridotti costi di pompaggio dell'acqua e in notevoli semplificazione e risparmio economico relativamente alla realizzazione dei sistemi di condotte.

Nella forma di realizzazione preferita che impiega i fumi di scarico provenienti da una centrale termoelettrica, i valori medi delle caratteristiche chimico-fisiche che influenzano il trasferimento dell'anidride carbonica dai fumi all'acqua di mare,

sono, preferibilmente, come di seguito riportato in Tabella 1. Si tenga presente che i valori in Tabella 1 sono stati rilevati impiegando acqua di mare del mar Mediterraneo, pertanto non si escludono variazioni, ancorché minime, qualora fosse impiegata acqua di mare di diversa provenienza.

Tabella 1

Caratteristica	U.M.	Valore
Diffusività anidride carbonica in fase gas $\times 10^3$	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	169,00
Diffusività anidride carbonica in fase liquida $\times 10^6$	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	21,06
Tensione superficiale della fase liquida	dyn cm^{-1}	30,00
Viscosità della fase liquida	cp	1,06
Viscosità della fase gas	cp	0,018
Perdita di carico nell'impaccamento	bar	0,169
Perdita di carico lineare	bar m^{-1}	0,022

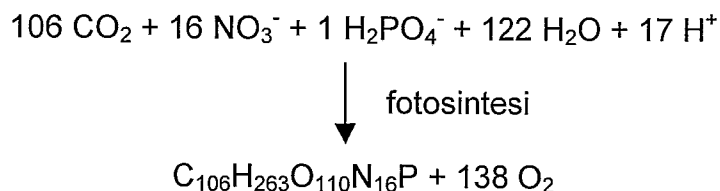
Dalla fase b2), si ottiene quindi un'acqua di mare arricchita in anidride carbonica, mentre il gas in uscita risulta essenzialmente privato dell'anidride carbonica e può essere quindi re-immesso in atmosfera.

Vantaggiosamente, nella forma di realizzazione preferita che impiega i fumi di scarico provenienti da una centrale termoelettrica, le fasi b1) e b2) possono vantaggiosamente portare anche ad un significativo abbattimento di inquinanti residui presenti nei gas di scarico, quali NO_x e SO_x .

Preferibilmente, la direzione lungo la quale il gas ad elevato contenuto di CO_2 della fase b1) è fatto passare attraverso il supporto solido è opposta alla direzione lungo la quale l'acqua di mare della fase b2) è fatta passare attraverso il medesimo supporto. La scelta di far passare il gas in controcorrente rispetto all'acqua di mare si traduce in una maggiore efficienza di trasferimento di CO_2 dalla fase gassosa alla fase liquida.

Il fluido in uscita dalla fase b2) è, pertanto, costituito da acqua di mare contenente l'anidride carbonica e i micro-nutrienti necessari alla crescita fotosintetica delle alghe. I macro-nutrienti, quali azoto e/o fosforo, non sono, invece, presenti in concentrazioni sufficienti a garantire la crescita algale. La richiesta di tali macro-nutrienti può essere stimata grazie a reazioni stechiometriche semplificate

riportate in letteratura, quali la seguente:



Quindi, secondo la presente invenzione, i macro-nutrienti (azoto e/o fosforo) sono forniti, in accordo con la fase c), all'acqua di mare arricchita in anidride carbonica a formare una miscela nutriente.

Preferibilmente, tali macro-nutrienti sono aggiunti sotto forma di acque reflue. In tal modo, si ottiene un duplice vantaggio. Da un lato vi è l'aspetto ambientale, in quanto si realizza un reimpiego di acque inquinate tipicamente di scarico, dall'altro vi è l'aspetto dell'economicità del procedimento, poiché tali acque sono disponibili a costo praticamente zero. Infatti, diversamente i macro-nutrienti devono essere acquistati "ad hoc", aggiungendo inevitabilmente al procedimento una voce di costo non trascurabile.

Più preferibilmente, dette acque reflue sono depurate, non denitificate, non defosforate, e facoltativamente pastorizzate. Infatti, le acque reflue depurate, ma non denitificate e non defosforate presentano concentrazioni di azoto e fosforo tali per cui anche aggiunte in piccoli quantitativi all'acqua di mare arricchita in CO₂ consentono di ottenere una miscela contenente le concentrazioni di azoto e fosforo tale da conseguire una buona crescita algale. Vantaggiosamente, il procedimento dell'invenzione presenta una fase di pastorizzazione delle acque reflue precedente all'immissione delle stesse nella fase c) al fine di impiegare anche acque reflue con elevate cariche batteriche.

I quantitativi di acque reflue da aggiungere possono essere calcolati in relazione alle concentrazioni di macro-nutrienti già presenti nell'acqua di mare proveniente dalla fase b2) e a quelle presenti nelle stesse acque reflue.

La fase d) della presente invenzione prevede che la miscela nutriente della fase c), formata dall'acqua di mare arricchita in CO₂ con i nutrienti ricchi in azoto e/o fosforo, sia messa a contatto con una coltura algale.

La scelta di impiegare una coltura algale, preferibilmente di micro-alghe, si basa sulla loro capacità di utilizzare l'anidride carbonica e la luce per sopravvivere e

replicarsi sfruttando il processo di fotosintesi clorofilliana.

Queste caratteristiche delle alghe convenientemente consentono, a parità di superfici occupate, produttività molto più elevate (anche tre ordini di grandezza in alcuni casi) rispetto a quelle delle piante coltivate a terra. Inoltre, la loro coltivazione può avvenire vantaggiosamente in zone industriali o in zone aride non sottraendo all'agricoltura superfici utili per la coltivazione di prodotti destinati all'alimentazione, eliminando così i problemi di competitività *"food for fuel"*.

Un'importante caratteristica peculiare delle micro-alghe è quella di presentare elevate velocità di duplicazione ed un contenuto in biopetrolio, estraibile dalle stesse, variabile tra il 40 e il 70% in peso.

La coltura algale, così a contatto con la miscela nutriente sopra descritta, è esposta ad una sorgente di luce in grado di promuovere la fotosintesi clorofilliana, così ottenendo la formazione di biomassa algale, in accordo con la fase e) del procedimento dell'invenzione. Preferibilmente, si tratta di luce naturale, ossia di luce solare, benché in caso di luminosità ridotta si possa altresì prevedere l'utilizzo di fonti luminose di ausilio.

Una volta formata, nella fase f), la biomassa algale è separata dai fluidi. Tale separazione è effettuata preferibilmente per sedimentazione o filtrazione.

Secondo una forma di realizzazione preferita, i fluidi separati dalla biomassa possono essere fatti ri-passare attraverso il supporto delle fasi b1)-b2) e pertanto convenientemente e vantaggiosamente riciclati.

Inoltre, una volta avviato il procedimento, vantaggiosamente parte delle alghe della biomassa ottenuta è fatta ricircolare e, quindi, è re-impiegata nella fase d), ossia è riportata a contatto con la miscela nutriente per formare altra biomassa, con un evidente vantaggio sia in termini economici che di efficienza. La porzione di biomassa da portare a ricircolo dipende dal sistema fotobioreattore utilizzato e dalle concentrazioni raggiunte in uscita ad esso.

Preferibilmente, il procedimento della presente invenzione ulteriormente comprende una fase h) di essiccamento della biomassa algale successiva alla fase f) di separazione. Tale essiccamento serve a rimuovere l'acqua eventualmente rimasta nella biomassa dopo la separazione dai fluidi.

Secondo una forma di realizzazione preferita, il gas viene raffreddato prima di

essere fornito nella fase a) ed il calore così sottratto è impiegato per l'effettuazione dell'essiccamento della biomassa algale nella fase h), conseguendo in questo modo un evidentemente vantaggioso risparmio energetico.

La fase g) prevede infine l'ottenimento di biopetrolio dalla biomassa algale per estrazione. Preferibilmente, detta estrazione avviene per pressatura meccanica della biomassa stessa, principalmente per ragioni di economicità di sistema.

Dall'estrazione, si ottiene biopetrolio liquido ad elevato contenuto di trigliceridi e una torta solida residua.

Il biopetrolio ottenuto non è adatto ad essere utilizzato tal quale come biocarburante, soprattutto nei motori Diesel veloci, a causa della sua elevata viscosità (70-80 cSt a 20°C contro i 4-7 cSt del gasolio). Un netto miglioramento di questa caratteristica può essere ottenuto mediante una reazione di transesterificazione, che ha come risultato più immediato la rottura della molecola dei trigliceridi generando quindi un liquido meno viscoso. La reazione di transesterificazione può prevedere ad esempio l'utilizzo di metanolo e di un catalizzatore quale idrossido di sodio. I prodotti di tale reazione sono biodiesel e glicerolo che dovranno poi essere separati mediante opportuni sistemi, ad esempio, di decantazione.

Per quanto concerne la torta solida residua, sono possibili diverse applicazioni industriali a seconda delle sue caratteristiche composizionali. Infatti, a seconda della tipologia di alga utilizzata (ad esempio, *Porphyridium cruentum*, *Phaeodactylum tricornutum*, *Chlorella vulgaris*) è possibile ottenere una torta solida residua contenente significativi quantitativi di composti ad elevato valore aggiunto, quali vitamine e antiossidanti (β -carotene ed astaxantina), precursori per la produzione di ormoni (steroli) che li rendono potenzialmente riutilizzabili nei settori agro-alimentare, farmaceutico o cosmetico (Rodriguez-Garcia, I., Guil-Guerrero, J. L. Evaluation of the antioxidant activity of three microalgal species for use as dietary supplements and in the preservation of foods. Food Chemistry 108, 1023–1026 (2008)). Alcune torte solide provenienti dall'impiego di alcuni ceppi algali (quali *Spirulina platensis*, *Rhodella reticulata*, *Porphyridium sp.*, *Porphyridium cruentum*, *Phaeodactylum tricornutum*, *Tetraselmis suecica*, *Chlorella autotrophica*, *Dunaliella tertiolecta*, *Dunaliella bardawil*, *Isochrysis galbana*,

Isochrysis galbana 6ar Tiso, *Ellipsoidon* sp., *Tetraselmis tetrahele*) presentano, inoltre, una serie di applicazioni nel settore bio-medico in qualità di antimicrobici, antivirali e antitumorali (Bing Li, B., Zhanga, X., Gao, M., and Chu, X. Effects of CD59 on antitumoral activities of phycocyanin from *Spirulina platensis*. Biomedecine & Pharmacotherapy. 59, 551-560 (2005); Yasumoto, T., Satake, M. Bioactive Compounds from Marine Microalgae. CHIMIA International Journal for Chemistry, 52, 63-68 (1998); Talyshinsky, M., Souprun, Y., Huleihel, M. Anti-viral activity of red microalgal polysaccharides against retroviruses. Cancer Cell International, Published online. doi: 10.1186/1475-2867-2-8 (2002); Fabregas, J., Garcia, D., Fernandez-Alonso, M., Rocha, A.I., Gomez-Puertas, P., Escribano, J.M., , Otero, A., Coll, J.M. In vitro inhibition of the replication of haemorrhagic septicaemia virus (VHSV) and African swine fever virus (ASFV) by extracts from marine microalgae. Antiviral Research 44, 67–73 (1999)). Alternativamente, qualora tali caratteristiche composizionali non permettessero le applicazioni sopra riportate, la torta solida residua può essere impiegata a sua volta in qualità di combustibile. Essa, infatti, è risultata possedere un buon potere calorifico e, ad esempio, imballata in forma di “crocchette” (*pellets*) può costituire il cosiddetto “carbone verde” da bruciare in impianti termoelettrici, con conseguente vantaggio in termini di risparmio energetico.

Sotto un altro aspetto, la presente invenzione concerne un impianto per la produzione di biopetrolio. In particolare, tale impianto 1 comprende:

- almeno una unità di assorbimento 2 per il trasferimento di CO₂ da gas avente elevato contenuto di CO₂ ad acqua di mare, comprendente almeno una colonna in cui è impaccato un supporto solido;
- almeno una unità per il miscelamento 3 di detta acqua di mare arricchita in CO₂ con agenti nutrienti ricchi in azoto e/o fosforo;
- almeno un fotobioreattore 4 per la produzione di biomassa algale, in cui una coltura algale è a contatto con la miscela nutriente in uscita da detta almeno una unità di miscelamento 3;
- almeno una unità per la separazione della biomassa 5 dai fluidi in uscita dall'almeno un fotobioreattore 4;
- almeno una unità di separazione 5 della biomassa; ed

- almeno una unità di estrazione del biopetrolio 6 dalla biomassa separata.

Per quanto riguarda l'almeno una unità di assorbimento 2, in essa il gas ad elevato contenuto di CO_2 in ingresso è fatto passare attraverso un supporto solido che si trova impaccato all'interno dell'almeno una colonna. Attraverso la medesima almeno una colonna, è contemporaneamente fatta passare acqua di mare la quale, come descritto sopra per la fase b) del procedimento dell'invenzione, sottrae CO_2 al gas. In tal modo, l'acqua di mare in uscita da detta almeno una colonna risulta arricchita in CO_2 , mentre il gas ne è conseguentemente impoverito.

Preferibilmente, nell'almeno una colonna la direzione lungo la quale il gas fluisce attraverso la colonna è opposta alla direzione lungo la quale l'acqua di mare è fatta passare. Ciò si traduce in una maggiore efficienza di trasferimento di CO_2 dalla fase gassosa alla fase liquida. Facendo riferimento alla Figura, secondo una forma di realizzazione preferita, il gas attraverso detta almeno una colonna fluisce dal basso verso l'alto. In tal modo, l'acqua di mare è convenientemente fatta percolare sfruttando la forza di gravità lungo l'almeno una colonna, vantaggiosamente semplificando la realizzazione dell'impianto 1.

Preferibilmente, il supporto solido nell'almeno una colonna dell'almeno una unità di assorbimento 2 è fatto, preferibilmente, di materiale ceramico o metallico, in quanto sono materiali che garantiscono un convenientemente elevato assorbimento di gas.

Più preferibilmente, detto supporto solido nell'almeno una colonna dell'almeno una unità di assorbimento 2 è in forma di anelli Raschig, sellette Berg, sellette Intalox, anelli di Pall, anelli a spirale, anelli di Lessing, anelli a setti incrociati e loro combinazioni. Come sarà evidente dall'Esempio di realizzazione riportato di seguito, queste tipologie di supporti solidi presentano, una volta impaccati in colonna, una elevata area superficiale che vantaggiosamente favorisce una elevata superficie di contatto tra il gas e l'acqua di mare passanti attraverso, agevolando il trasferimento di CO_2 .

Vantaggiosamente, nella forma di realizzazione preferita che impiega i fumi di scarico provenienti da una centrale termoelettrica, l'unità di assorbimento 2 è in grado di determinare anche un significativo abbattimento di inquinanti residui

presenti nei gas di scarico, quali NO_x e SO_x .

Nell'almeno una unità di miscelamento 3, sono introdotti e mescolati l'acqua di mare arricchita in CO_2 , in uscita dall'almeno una unità di assorbimento 2, e gli agenti nutrienti ricchi in azoto e/o fosforo a formare una miscela nutriente che costituirà il nutrimento della coltura algale.

La miscela nutriente in uscita dall'almeno una unità di miscelamento 3 è convogliata in almeno un fotobioreattore 4, per mezzo di un condotto, lungo il quale è inoculata una coltura algale.

In tale almeno un fotobioreattore 4, avviene la produzione di biomassa algale per fotosintesi clorofilliana.

I fotobioreattori possono essere di diversi tipi, ma preferibilmente sono di tipo tubolare, perché meno ingombranti e più adatti all'esposizione del loro contenuto alla luce. Un fotobioreattore tubolare è costituito da un insieme di tubi trasparenti allineati (array) e realizzati in plastica o vetro. Questi "array" di tubi costituiscono il collettore su cui viene catturata la luce che garantisce la fotosintesi. I tubi per la captazione della luce hanno preferibilmente un diametro inferiore a 0,1 m, poiché diversamente la luce non penetra adeguatamente nelle zone meno esposte delle colture molto dense e quindi per assicurare la giusta intensità luminosa alle alghe è preferibile avere tubi non troppo larghi in diametro. Tuttavia, diametri superiori possono essere impiegati adottando opportuni regimi di turbolenza, tali da garantire lo spostamento delle alghe dalla zona illuminata a quella buia e viceversa; in tal modo, le alghe non rimangono mai troppo tempo in uno stesso punto, evitando così che si instaurino fenomeni di foto-limitazione o di foto-inibizione.

La disposizione dei tubi può essere in parallelo o in serie e orizzontalmente o verticalmente sul suolo.

Diversi strati di tubi orizzontali possono essere sovrapposti a costituire una sorta di recinzione al fine di aumentare il numero di tubi che possono essere disposti in una data area. I tubi sono preferibilmente orientati in direzione Nord-Sud e il suolo sotto i collettori è vantaggiosamente coperto mediante fogli di plastica bianca per incrementare l'albedo. Infatti, un elevato albedo determina un incremento della luce totale ricevuta dai tubi.

Nel caso invece di fotobioreattori con tubi a sviluppo verticale, essi vantaggiosamente consentono di sfruttare maggiormente le aree a disposizione. Tale aspetto è molto vantaggioso quando si devono captare quantitativi molto elevati di anidride carbonica essendo in gran parte dei casi la disponibilità di superfici il principale aspetto che ne limita l'applicazione.

I fotobioreattori secondo la presente invenzione sono, pertanto, preferibilmente tubolari a sviluppo verticale.

Secondo una forma di realizzazione preferita, la coltura algale fluisce in parallelo attraverso i tubi costituenti la prima fila dal basso verso l'alto, per poi convergere in un collettore e, di nuovo, verso il basso per essere inviata alla seconda fila di tubi fluendo sempre dal basso verso l'alto e così via per le altre file. In tal modo, il flusso avviene in parallelo tra i diversi tubi, mentre le diverse file (array di tubi) sono disposte in serie tra loro, così da garantire un tempo di residenza sufficiente alla crescita algale ed alla produzione di biomassa.

Una eventuale sedimentazione della biomassa algale nei tubi può essere evitata fornendo un adatto livello di turbolenza nel flusso, che può essere promosso sia da una pompa meccanica che da una pompa idropneumatica (o air-lift).

Vantaggiosamente, per evitare l'inibizione e il danneggiamento delle cellule algali, il livello di ossigeno è preferibilmente inferiore a valori pari al 400% dei valori di saturazione dell'aria. Poiché l'ossigeno, prodotto dalla fotosintesi, non può essere rimosso all'interno del tubo del fotobioreattore, la coltura algale vantaggiosamente è periodicamente inviata ad un sistema di degasaggio, nel quale viene insufflata aria al fine di strappare l'ossigeno presente nella coltura. Secondo la presente invenzione, la rimozione dell'ossigeno è preferibilmente effettuata mediante sistemi di sfiato o valvole di sfogo distribuiti in maniera opportuna lungo il tubo. Tipicamente, ogni elemento costituente un fotobioreattore è preferibilmente un tubo avente lunghezza inferiore a 80 m (Molina Grima, E., Fernández, J., Ación Fernández, F. G., Chisti Y. Tubular photobioreactor design for algal cultures. *Journal of Biotechnology*, 92, 113–31 (2001)), ma la scelta della lunghezza del tubo dipende da diversi fattori che includono la concentrazione della biomassa, l'intensità della luce, la velocità del flusso e la concentrazione di ossigeno all'ingresso del tubo. Oltre a rimuovere l'ossigeno in eccesso, il sistema di

degasaggio rimuove vantaggiosamente tutti i gas presenti nel fluido costituito da acqua di mare arricchita in CO₂ e macro-nutrienti.

Inoltre, mentre la coltura algale fluisce lungo i tubi del fotobioreattore, il pH aumenta a causa del consumo di anidride carbonica. Possono essere posti convenienti punti di iniezione di anidride carbonica a diversi intervalli lungo il tubo al fine vantaggiosamente di prevenire inibizioni da limitazione di anidride carbonica e incrementi troppo elevati del pH.

Preferibilmente, sono impiegati sensori che consentono di valutare se le concentrazioni dei macro-nutrienti e i valori di pH nella miscela nutriente in ingresso rientrano in intervalli adatti. Gli stessi sensori, qualora tali valori fossero non adeguati, vantaggiosamente procedono all'attivazione di dosatori che permettono di correggere le quantità in ingresso.

I fotobioreattori sono generalmente associati ad un sistema di raffreddamento e di controllo della temperatura durante le ore di luce, che risulta estremamente vantaggioso anche durante la notte. Per esempio, la perdita notturna di biomassa dovuta alla respirazione può essere ridotta abbassando la temperatura. I fotobioreattori tubolari possono essere raffreddati in maniera efficace e non dispendiosa utilizzando scambiatori di calore.

In uscita dall'almeno un fotobioreattore 4, la biomassa algale ottenuta è portata in almeno una unità di separazione 5 della biomassa. Preferibilmente, tale unità di separazione 5 è una vasca di sedimentazione o un sistema di filtrazione. Vantaggiosamente, detta unità 5 è dotata di sensori in grado di analizzare la concentrazione di biomassa ottenuta, per cui, se quest'ultima raggiunge i valori prestabiliti, è prelevata e inviata alle sezioni di raccolta, altrimenti è ri-circolata in testa all'almeno un fotobioreattore 4.

L'impianto 1 della presente invenzione comprende infine almeno una unità di estrazione del biopetrolio 6 dalla biomassa separata nell'almeno una unità di separazione 5.

L'estrazione del biopetrolio può essere effettuata con diversi strumenti, ma preferibilmente la presente invenzione prevede una pressa meccanica, per praticità di operazione ed economia di sistema. In uscita a tale unità di estrazione 6, si ottiene una fase liquida costituente il biopetrolio ad elevato contenuto di

trigliceridi e una fase solida già denominata torta solida residua.

Preferibilmente, l'impianto 1 della presente invenzione comprende scambiatori di calore a monte della unità di assorbimento 2, mediante i quali il gas in ingresso ad essa è vantaggiosamente raffreddato.

Secondo una forma di realizzazione, l'impianto 1 della presente invenzione ulteriormente comprende almeno una unità di essiccamento 7 a valle dell'almeno una unità di separazione 5 della biomassa algale. Preferibilmente e vantaggiosamente, il calore necessario per l'evaporazione dell'acqua dalla biomassa separata può essere fornito dagli scambiatori di calore utilizzati per il raffreddamento del gas in ingresso all'almeno una unità di assorbimento 2.

Secondo un'altra forma di realizzazione, l'impianto 1 ulteriormente comprende almeno un condotto per il convogliamento dei fluidi separati dalla biomassa algale nell'almeno una unità di separazione 5 e la fornitura degli stessi all'almeno una colonna dell'almeno una unità di assorbimento 2 per il loro ricircolo nell'impianto. In tal modo, si consegue un risparmio in termini sia economici che realizzativi.

Secondo una forma di realizzazione preferita, l'impianto 1 della presente invenzione comprende:

(i) una unità di assorbimento 2 comprende: almeno una colonna nella quale è impaccato un supporto solido, detta almeno una colonna avendo:

- almeno un primo ingresso tramite il quale fluisce acqua di mare,
- almeno un secondo ingresso tramite il quale fluisce gas ad elevato contenuto di CO₂,
- almeno una prima uscita dalla quale fuoriesce acqua di mare arricchita in CO₂, ed
- almeno una seconda uscita dalla quale fuoriesce gas impoverito di CO₂;

(ii) una unità per il miscelamento 3 di detta acqua di mare arricchita in CO₂ con agenti nutrienti ricchi in azoto e/o fosforo, presenta:

- almeno un primo ingresso per l'alimentazione dell'acqua di mare arricchita in CO₂ collegato a detta prima uscita della colonna dell'unità di assorbimento 2,
- almeno un secondo ingresso per l'alimentazione degli agenti nutrienti; ed
- almeno una uscita per lo scarico della miscela nutriente ottenuta;

(iii) un fotobioreattore 4 per la produzione di biomassa algale, presenta:

- almeno un primo ingresso per l'alimentazione della miscela proveniente dall'uscita dell'unità di miscelamento 3, a cui detto primo ingresso è collegato per mezzo di un condotto, lungo il quale è inoculata una coltura algale; ed
- almeno una uscita per lo scarico dei fluidi e della biomassa ottenuta nel fotobioreattore 4;

(iv) una unità per la separazione della biomassa dai fluidi 5, presenta:

- almeno un ingresso per l'alimentazione di biomassa e fluidi scaricati del fotobioreattore 4, collegato alla sua uscita,
- almeno una prima uscita per la biomassa separata, ed
- almeno una seconda uscita per i fluidi separati;

(v) una unità di estrazione del biopetrolio 6, presenta:

- almeno un ingresso per l'alimentazione della biomassa separata, collegato all'uscita dell'unità di separazione 5,
- almeno una prima uscita per il biopetrolio ottenuto, ed
- almeno una seconda uscita per la torta residua ottenuta.

Si riporta di seguito un Esempio di realizzazione della presente invenzione fornito a titolo illustrativo e non limitativo.

PARTE SPERIMENTALE

Esempio. Schema di realizzazione e funzionamento dell'impianto per la produzione di biopetrolio secondo la presente invenzione

È stata presa in considerazione una centrale termoelettrica, quale sorgente di anidride carbonica. Tale centrale si trova in prossimità del mare ed è caratterizzata da una potenza di 1040 MW. Da rapporti ambientali forniti dalla centrale stessa, si rileva che nel 2006 essa ha prodotto energia per un totale di 4749 GWh e che le emissioni nello stesso anno sono state pari a 3,455 Mton.

Nell'esempio, è stato progettato un impianto per la produzione di biopetrolio e sono stati calcolati i parametri per il funzionamento dello stesso in accordo con il procedimento secondo l'invenzione, considerando come fonte di CO₂ quella proveniente dalla centrale termoelettrica.

Si è supposta la captazione di una aliquota pari al 10% dei fumi totali emessi da questa centrale. La scelta di una aliquota pari al 10% è stata dettata in vista dell'ottemperanza agli obiettivi di riduzione delle emissioni di anidride carbonica previste per l'Italia secondo gli accordi stipulati nell'ambito del protocollo di Kyoto. Tali obiettivi sono stati fissati secondo lo stesso accordo in una riduzione dei gas serra in misura pari al 6,5% rispetto ai quantitativi emessi nel 1990 da tutte le sorgenti di emissione presenti su scala nazionale. Pertanto, in tale ottica, una riduzione dei quantitativi emessi dalla centrale del 10% rispetto ai quantitativi emessi nel 2006 dalla stessa risultava essere soddisfacente anche in virtù del fatto che i quantitativi emessi nel 2006 risultavano essere molto superiori rispetto a quelli emessi nel 1990.

Precisati gli aspetti che avevano dettato la scelta della aliquota di fumi da captare, si è proceduto alla progettazione dell'impianto in accordo con il procedimento secondo l'invenzione, come da annessa Figura. I fumi contenenti l'anidride carbonica in percentuali in volume pari a circa il 12% venivano captati e inviati all'unità di assorbimento 2. Considerando una operatività di 7920 ore/anno della centrale termoelettrica, le emissioni di anidride carbonica nel 2006 calcolate erano risultate pari a circa 607 ton/ora come mostrato in Tabella 2 di seguito.

Tabella 2. Calcolo delle emissioni orarie di anidride carbonica in relazione all'operatività dell'impianto

Parametro	Valore	U.M.
Ore esercizio annue	7920	h anno ⁻¹
Giorni esercizio	330	giorni anno ⁻¹
CO ₂ emessa	4807000	t anno ⁻¹
CO ₂ emessa	606,9	t ora ⁻¹
Carbone bruciato	1726000	t anno ⁻¹

Per il calcolo dei volumi e delle masse totali di gas emesso, era stata considerata una composizione media in volume pari a quella riportata nella seconda colonna della Tabella 3 seguente. I dati di questa Tabella erano stati reperiti in letteratura ed erano stati dedotti da medie effettuate su centrali termoelettriche alimentate a carbone. Nella stessa Tabella, sono riportati poi i calcoli effettuati per valutare le

quantità totali di gas emesso dalla centrale in esame. Si è assunto che il gas in uscita dal camino di detta centrale presentasse una temperatura di circa 100°C ed una pressione pari a quella atmosferica.

Tabella 3. Composizione media del gas da centrali termoelettriche e calcolo dei quantitativi da trattare

Gas	Volume % v/v	Frazione molare moli/moli _{tot}	Pressione parziale atm	Peso molecolare g mole ⁻¹	Massa g	Massa %wt/wt	Massa totale nel gas ton ora ⁻¹	Densità condiz. normali g L ⁻¹	Volumi da trattare Nm ³ ora ⁻¹
CO ₂	15,1	0,151	0,151	44,01	21,7	0,222	606,900	1,962	309327
H ₂ O	7,9	0,079	0,079	18,00	4,6	0,048	129,860	0,803	161799
O ₂	6	0,06	0,06	32,00	6,3	0,064	175,337	1,427	122871
N ₂	71	0,71	0,71	28,01	64,9	0,666	1816,406	1,249	1454288
Totali	100	1	1		97,5	1,000	2728,503	1,332	2048307

Captando il 10% di tutta l'anidride carbonica emessa dalla centrale, i quantitativi risultanti di CO₂ erano come riportati nella Tabella 4 seguente.

Tabella 4.

Riduzione desiderata %	Massa anidride carbonica ton ora ⁻¹	Volume anidride carbonica da trattare Nm ³ ora ⁻¹	Massa totale gas da trattare ton ora ⁻¹	Volumi da trattare Nm ³ ora ⁻¹
10	60,69	30932,72	272,85	204830,66

Secondo il procedimento dell'invenzione, i quantitativi di fumi riportati nella Tabella 4 erano captati e, dopo una fase di raffreddamento mediante scambiatori di calore, inviati all'unità di assorbimento 2.

All'interno di tale unità di assorbimento 2, era impiegata acqua di mare. Nel caso del presente esempio, si trattava di acqua del mare Mediterraneo, che presenta una composizione media tale da garantire la presenza dei micro-nutrienti in concentrazioni sufficienti a garantire la crescita della maggior parte dei ceppi algali utilizzati per la produzione di biopetrolio.

Il dimensionamento delle colonne è stato effettuato in modo tale da garantire la rimozione del 99,99% dell'anidride carbonica dal flusso gassoso in entrata. Nelle colonne impaccate, il supporto solido poteva essere formato da anelli Raschig, anelli Pall, selle Berl o altre tipologie analoghe, realizzati in materiale ceramico o

metallico. Alcune caratteristiche tipiche dei riempimenti utilizzabili, nonché caratteristiche dell'impaccamento, sono riportate nella Tabella 5.

Tabella 5.

Caratteristiche impaccamento	U.M.	Valore
Tipologia impaccamento		anelli Raschig, sellette Berg, sellette Intalox, anelli di Pall, anelli a spirale, anelli di Lessing, anelli a setti incrociati e loro combinazioni
Materiale		Ceramico o metallico
Costante di impaccamento		155,00
Area specifica totale	$\text{m}^2 \text{ m}^{-3}$	190,00
Diametro nominale	m	0,025
Porosità	$\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$	0,7
Tensione superficiale critica	dyn cm^{-1}	40,00

Le caratteristiche del fluido e del supporto solido che influenzano il dimensionamento erano previste come riportato in Tabella 1. Si tenga conto che è stata supposta una operatività dell'impianto per 330 giorni all'anno per un totale di 7920 ore annuali. I calcoli per il dimensionamento sono stati effettuati in conformità al modello proposto in letteratura da Onda et al. (Onda, K., Takeuchi, H. and Okumoto, Y. Mass Transfer Coefficients between Gas and Liquid Phases, in Packed Columns. Journal of Chemical Engineering Japan, 1, 56-62 (1968)).

I risultati del dimensionamento in termini di caratteristiche delle colonne e numero delle colonne necessarie alla rimozione del 99% dell'anidride carbonica dai fumi emessi dalla centrale sono riportati nella Tabella 6.

Tabella 6, Caratteristiche chimico fisiche delle due fasi messe a contatto nella colonna di assorbimento

Parametro	U.M.	Valore
Numero di colonne di assorbimento da utilizzare	-	69
Materiale di costruzione	-	Calcestruzzo
Diametro singola colonna	m	2,99
Altezza singola colonna (dell'impaccamento)	m	7,76
Ingombro area totale	m^2	1725

L'ingombro totale dell'unità di assorbimento è stato stimato considerando una distanza tra una colonna e l'altra di circa 4 m.

Per quanto concerne le caratteristiche dei flussi in entrata e in uscita dalle colonne, le portate di acqua da utilizzare, nonché le portate di ogni singolo componente presente nei flussi, si è fatto riferimento alla seguente Tabella 7.

Tabella 7

	Liquido ingresso	Gas ingresso	Gas uscita	Liquido uscita
Proprietà dei flussi				
Temperatura (°C)	21	20	21	21
Pressione (bar)	1,01	1,01	1,01	1,01
Densità (g/L)	996,16	1,35	1,25	898,24
Flussi dei componenti (t/h)				
CO ₂	0,0	60,6	0,6	60,0
N ₂	0,0	181,7	181,7	0,0
O ₂	0,0	17,5	17,5	0,0
H ₂ O	300000,0	0,0	0,0	300000,0
TOTALE (t/h)	300000,0	272,9	212,9	300060,0
TOTALE (m ³ /h)	301155,7	202315,9	170106,8	334054,7

Dalla Tabella 7, si notano le elevate portate di acqua da utilizzare ($\sim 300000 \text{ m}^3 \text{ ora}^{-1}$) per favorire il trasferimento dei quantitativi di anidride carbonica desiderati. Tali portate, sebbene elevate, sono del tutto confrontabili con quelle utilizzate dalla stessa centrale per il raffreddamento del vapore di scarico delle turbine ed il raffreddamento dei macchinari (acqua servizi) che nel 2006 erano risultate pari a circa $1087 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ anno}^{-1}$, le quali, considerando un'operatività di 7920 ore anno^{-1} , si traducevano in circa $140000 \text{ m}^3 \text{ ora}^{-1}$.

Si tenga conto, inoltre, che, come già precisato nella descrizione dettagliata del procedimento, è possibile che tali portate siano pompate solo in fase di avvio dell'impianto, poiché, a regime, buona parte dell'acqua di mare impiegata può essere fatta provenire dal ricircolo della miscela nutriente, a meno di esaurimento dei micro-nutrienti in esso presenti durante i cicli di crescita algale. A regime, pertanto, le portate di acque di mare da pompare sono solo quelle necessarie a reintegrare le perdite nei circuiti di ricircolo.

Nella Tabella 8 seguente, si specificano le concentrazioni di anidride carbonica disciolte nel flusso liquido. Si ricorda che tale composto costituisce infatti il nutriente fondamentale per la crescita algale nei fotobioreattori.

Tabella 8. Concentrazione di anidride carbonica nell'effluente liquido in uscita dagli assorbitori e quindi anche in entrata ai fotobioreattori

Flusso	Portate t ora ⁻¹	Concentrazione CO ₂ g L ⁻¹
Input		
Acqua IN	300000,0	0
Gas IN	272,9	0,29942
Output	0,0	
Acqua OUT	300060,0	0,179526
Gas OUT	212,9	0,003561

Una volta valutate le portate di acqua di mare da inviare all'unità di assorbimento, è stato possibile anche calcolare il numero di pompe da utilizzare e le condizioni operative che esse devono garantire. Come riportato nelle Tabelle precedenti, le portate da inviare alle colonne sono risultate pari a circa 300000 m³ ora⁻¹. Tenendo conto del fatto che il liquido è inviato in testa a colonne di assorbimento alte circa 7 m e stimando le perdite di carico nelle tubazioni che inviano l'acqua alle colonne stesse in circa 3 m di acqua, la prevalenza che devono garantire tali pompe risultava pari a circa 10 m, ossia 1 atm, dove con "prevalenza" si intende il salto idraulico o altezza di sollevamento di un fluido, esprimibile in metri di colonna di fluido o in atm (pressione).

Le caratteristiche e il numero di pompe da utilizzare per pompare l'acqua di mare agli assorbitori sono state quindi previste e riportate nella Tabella 9.

Tabella 9. Risultati del dimensionamento della stazione di pompaggio

Parametro	U.M.	Valore
Tipologia pompe	-	Centrifughe
Materiale costruzione pompe	-	Acciaio
Potenza singola pompa	kW	299
Prevalenza pompe	m	10

Portata totale da pompare	m ³ ora ⁻¹	300000
Numero pompe necessarie	-	40
Portata pompata da singola pompa	m ³ ora ⁻¹	7500
Fattore di utilizzo a regime	Ore _{pompe} Ore _{totali} ⁻¹	0,5
Energia elettrica totale consumata	MWh anno ⁻¹	118484,6
N° pompe in standby	-	0

Nel seguito, sono riportati i calcoli delle portate di acqua reflua da aggiungere per garantire le concentrazioni di macro-nutrienti (azoto e fosforo) adatte alla crescita algale. Dal confronto tra i valori di concentrazione tipicamente necessari per la crescita algale con quelli relativi alla composizione chimica dell'acqua di mare, si è estrapolato che l'unico elemento non presente in concentrazione adatta era costituito dal fosforo. Le stechiometrie generali di crescita algale e i dati impiantistici mostravano infatti che per ogni 1,7 kg di anidride carbonica disciolta, le alghe utilizzavano azoto e fosforo per la loro crescita in misura pari rispettivamente a 40 g e 4 g. Considerando che nell'acqua di mare proveniente dalle colonne era presente anidride carbonica in concentrazione pari a 0,179526 g L⁻¹, sarebbero stati necessari circa 0,004224141 g L⁻¹ di N e circa 0,000422414 g L⁻¹ di P. Il confronto tra le concentrazioni di azoto e fosforo presenti nelle acque in uscita dalle colonne e quelle minime richieste per la crescita algale è mostrato nella Tabella 10.

Tabella 10. Concentrazioni di macro-nutrienti e confronto con valori minimi

Composto	Concentrazione in acqua all'uscita da assorbitori g/L	Concentrazioni minime richieste g/L
N totale (NH ₄ +NO ₃)	0,0155	0,00422
P totale (H ₂ PO ₄)	0,000088	0,000422414

Si notava che, mentre l'azoto era già presente in concentrazioni sufficienti, il fosforo non era in concentrazioni tali da garantire la crescita algale.

Si trattava, quindi, di integrare il fosforo necessario e aumentare eventualmente le concentrazioni di azoto mediante miscelamento con piccoli quantitativi di acque

reflue depurate (anche chiarificate), ma non assoggettate a processi di denitrificazione e defosforazione.

Poiché le concentrazioni degli elementi nei vari effluenti erano un parametro noto, il problema si riduceva al calcolo delle portate di refluo depurato da inviare a miscelazione per ottenere le proporzioni minime richieste tra azoto e anidride carbonica e tra fosforo e anidride carbonica.

I risultati del calcolo delle portate di acque reflue richieste sono indicati nella Tabella 11 che segue dove sono riportati anche dei valori tipici di concentrazione di azoto e fosforo calcolati in reflui in uscita da depuratori in cui non erano avvenute operazioni di denitrificazione e defosforazione.

Tabella 11. Calcolo delle portate di reflui

Portata refluo ($L\ h^{-1}$)	10000000	Portata da colonne assorbimento ($L\ h^{-1}$)	300059971,4
Composto	g/L	Composto	g/L
N totale disciolto	0,02808	N totale disciolto	0,0155
P totale disciolto	0,015	P totale disciolto	0,000088
CO ₂ disciolta	0,001757	CO ₂ disciolta	0,179526
Concentrazioni minime necessarie	g/L	Portata risultante da miscelamento ($L\ h^{-1}$)	310059971,4
		Composto	g/L
N totale disciolto	0,004084127	N totale disciolto	0,015906
P totale disciolto	0,000408413	P totale disciolto	0,000569
		CO ₂ disciolta	0,173793

Si può notare che era sufficiente una portata di acqua reflua pari a $10000\ m^3\ h^{-1}$ (appena il 3,3 % di quella provenienti dalle colonne) per garantire le proporzioni tra anidride carbonica, azoto e fosforo desiderate.

Essendo l'alimentazione delle due correnti costante, la miscelazione poteva avere luogo facendo convergere i due flussi su una stessa tubazione senza necessità di particolari unità impiantistiche.

La miscela prodotta dopo l'assorbimento dell'anidride carbonica e la miscelazione con le acque reflue conteneva, quindi, tutti i nutrienti per la crescita e la moltiplicazione di microalghe. Per poter garantire i processi fotosintetici che consentono la crescita e la replicazione algale, dopo l'inoculo delle microalghe, è

stato previsto che la coltura fosse inviata ai fotobioreattori tubolari, nei quali durante il giorno veniva fornita l'energia luminosa necessaria.

Nel presente esempio, è stata scelta una tipologia di fotobioreattore già disponibile sul mercato. Le caratteristiche generali del singolo modulo di fotobioreattore utilizzato nel presente esempio, sono riportate nella Tabella 12.

Tabella 12. Caratteristiche del singolo fotobioreattore considerate

Parametro	Valore	U.M.
Caratteristiche geometriche		
Altezza max singolo tubo	12,00	m
Lunghezza totale tubazioni	30000,00	m
Diametro tubi	0,90	m
Sezione utile	0,64	m ²
Volume totale tubazioni	19085,18	m ³
n tubi per modulo	2500,00	-
Ingombro areale modulo	40000,00	m ²
Consumi energetici		
Unitari	0,75	kW tubo ⁻¹
Totali	1875	kW
Produttività impianto		
Produttività giornaliera	100	t _{biomassa secca} · giorno ⁻¹
Produttività annua	33000	t _{biomassa secca} · anno ⁻¹
Captazione anidride carbonica		
anidride carbonica fissata	200000	kg · giorno ⁻¹
anidride carbonica fissata	66000	t · anno ⁻¹
Costo d'investimento solo fotobioreattore e annessi		
Impianto a corpo	10000000	Euro
Impianto a corpo	10	MEuro
Costi di produzione (solo fotobioreattore e annessi compresa energia)		
Unitario (10 cent/kg)	100	Euro t _{biomassa secca} ⁻¹
Totale costi di gestione annui	3300000	Euro anno ⁻¹

Il problema del dimensionamento della sezione fotobioreattori si riconduceva al calcolo del numero di moduli necessari per garantire il trattamento di tutta la CO₂ da captare. Per il dimensionamento, si teneva conto del fatto che l'anidride

carbonica da captare era quella proveniente dalle unità di assorbimento e miscelamento precedentemente illustrate. L'operatività dei fotobioreattori è supposta pari a 10 ore per giorno per 330 giorni anno. Le caratteristiche dello "flusso" che costituisce poi la miscela di nutrimento per le microalghe sono riportate in sintesi nella Tabella 14.

Tabella 14. Caratteristiche di operatività dei fotobioreattori e delle portate da trattare

Operatività assorbitori (h giorno ⁻¹)	24		
Operatività fotobioreattori (h giorno ⁻¹)	10		
Portata da inviare ai PBR solo nelle ore diurne (L h ⁻¹)	744143931		
Composto	Concentrazione g L ⁻¹	Carico kg h ⁻¹	Carico kg giorno ⁻¹
N totale	0,015906	11836	118362
P totale	0,000569	423	4234
CO ₂ disciolta	0,173793	129327	1293267

Per la scelta del numero di moduli necessari, era sufficiente quindi dividere il carico di anidride carbonica da captare per quello che era in grado di fissare biologicamente un solo modulo a regime. Il dimensionamento si riconduceva, quindi, alla scelta del numero di moduli da verificare. L'unica verifica da effettuare era quella sulla velocità del fluido nei tubi. Il valore della velocità, infatti, doveva essere pari almeno a 8 cm s⁻¹. Tale valore, infatti, era in grado di garantire i regimi di turbolenza sufficienti all'instaurarsi di cicli luce-buio che ottimizzano il processo fotosintetico limitando fenomeni di foto-limitazione e foto-saturazione.

Tale verifica è stata effettuata tenendo conto del fatto che la portata, da distribuirsi sui diversi moduli, sarebbe passata su un array di 500 tubi per modulo (moduli quadrati con n° di tubi pari a 2500) aventi la sezione definita nella Tabella 13. I risultati del dimensionamento e della verifica sono riportati nella Tabella 15.

Tabella 15. Risultati del dimensionamento

Parametro	Valore
Numero moduli necessari (-)	6
Portata alimentata a ciascun modulo ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$)	124024
Portata alimentata a ciascun modulo ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	34
Numero tubi prima fila modulo (-)	500
Velocità del fluido nei tubi (cm sec^{-1})	11

Dalla Tabella 15, è possibile notare che la velocità del fluido nei fotobioreattori soddisfaceva le condizioni del procedimento e, pertanto, la configurazione calcolata poteva considerarsi valida. L'impianto secondo il progetto era quindi costituito da 6 moduli di fotobioreattori aventi le caratteristiche riportate in Tabella 14. Le caratteristiche dell'intero impianto sono riportate in Tabella 16.

Tabella 16. Caratteristiche generali dell'impianto

Parametro	Valore	U.M.
Caratteristiche geometriche		
Altezza max singolo tubo	12,00	m
Lunghezza totale tubazioni	1080000,00	m
Diametro tubi	0,90	m
Sezione utile	0,64	m^2
Volume totale tubazioni	687066,31	m^3
n tubi totali impianto	15000,00	-
Ingombro area totale	240000,00	m^2
Ingombro area totale	24,00	ha
Consumi energetici		
Unitari	0,75	kW tubo^{-1}
Totali	11250	kW
Produttività impianto		
Produttività giornaliera	600	$t_{\text{biomassa secca}} \cdot \text{giorno}^{-1}$
Produttività annua	198000	$t_{\text{biomassa secca}} \cdot \text{anno}^{-1}$
Captazione anidride carbonica		
anidride carbonica fissata	1200000	$\text{kg} \cdot \text{giorno}^{-1}$
anidride carbonica fissata	396000	$\text{t} \cdot \text{anno}^{-1}$

Costo d'investimento solo fotobioreattori e annessi		
Impianto a corpo	60000000	Euro
Impianto a corpo	60	MEuro
Costi di produzione solo fotobioreattore e annessi (compresa energia)		
Unitario (10 cent/kg)	100	Euro $t_{\text{biomassa secca}}^{-1}$
Totale costi di gestione annui	19800000	Euro anno ⁻¹

Come si può notare, l'ingombro dell'intero impianto da dedicare a fotobioreattori era pari a circa 24 ha. Considerando che l'intera superficie attualmente occupata dalla centrale è particolarmente vasta, la percentuale di superficie da dedicare ai fotobioreattori risultava essere pari circa 15 % del totale occupato dalla centrale termoelettrica.

Il procedimento fino a questo punto implementato, attraverso l'impianto progettato secondo il presente esempio, portava alla produzione di uno "*slurry*" ad elevato tenore di umidità e contenente la biomassa algale. Seguendo il diagramma di flusso della Figura, la fase successiva era la separazione del solido (biomassa) dal liquido, fase eseguibile mediante apparecchiature quali vasche di sedimentazione, idro-cicloni o filtropresse. In uscita, si prevedeva che il solido fosse inviato ad opportuni essiccatori per l'ulteriore rimozione dell'acqua residua. Il liquido ottenuto dalla filtrazione era invece ri-circolato in testa all'unità di assorbimento, come mostrato in Figura.

Dalle fasi di disidratazione ed essiccazione si otteneva biomassa secca che si presentava in forma di polverino secco o zolle di colore verde.

Tale prodotto veniva inviato ad una unità di pressatura dove era estratto l'olio contenuto nelle microalghe. L'olio estratto, che presenta un potere calorifico mediamente elevato ($\sim 30000 \text{ MJ ton}^{-1}$), è denominato biopetrolio.

Come detto nella descrizione dettagliata sopra, a seconda del tipo di alga coltivata e delle condizioni operative le percentuali in peso di olio riscontrate nelle cellule algali possono variare all'interno di un intervallo di valori estremamente ampio compreso tra 30 e 80%. Nel presente esempio, le valutazioni successivamente effettuate sulla produttività in biopetrolio sono basate sul contenuto percentuale pari a 40%. Pertanto, dalla pressatura della biomassa essiccata si otteneva il 40% del peso totale di biopetrolio e il restante 60% come torta solida residua o

pressato. Sulla questa base, i quantitativi calcolati di biopetrolio e di torta che si ottenevano erano quelli riportati nella Tabella 17.

Tabella 17

Parametro	Valore	U.M.
Contenuto oli nella biomassa	0,40	$\text{kg}_{\text{olio}} \cdot \text{kg}_{\text{biomassa secca}}^{-1}$
Produzione biopetrolio	79200	t. anno^{-1}
Torta (proteine, carboidrati, ecc.)	118800	t. anno^{-1}
CO ₂ captata	480700	t. anno^{-1}

Il biopetrolio può essere ulteriormente trattato in situ mediante processi di transesterificazione per la produzione di biodiesel da destinare al mercato dei trasporti oppure venduto tal quale alla stregua di petrolio greggio per essere poi raffinato in impianti diversi. Si tenga conto del fatto che il rendimento di produzione del biodiesel a partire dall'olio algale è pari a circa l'80% in peso. Ciò significa che a partire dalle 79200 tonnellate di olio prodotte annualmente si stima la produzione di circa 63360 tonnellate annue di biodiesel.

Tali quantitativi sarebbero sufficienti a coprire una significativa parte della domanda di biodiesel per il settore dell'auto-trazione un'intera regione italiana.

Per quanto riguarda l'altro flusso di materiale prodotto dalla pressatura, ossia la torta solida residua, la sua valorizzazione è possibile in differenti modi a seconda delle sue caratteristiche composizionali. Alcune applicazioni, infatti, hanno mostrato che, da particolari tipologie di alghe è possibile estrarre vitamine e antiossidanti quali β -carotene ed astaxantina. La torta proveniente dalla pressatura delle microalghe potrebbe essere utilizzata anche nel settore farmaceutico in quanto può contenere sterolo che può essere utilizzato per la sintesi di ormoni. Infine, alcuni ciano-batteri presentano una serie di applicazioni nel settore bio-medico in qualità di antimicrobici, antivirali e antitumorali.

Anche nel caso in cui, per motivi legati alla dimensione della domanda o alle caratteristiche composizionali, la torta non fosse direttamente ricollocabile sul mercato, si potrebbe riutilizzare nella centrale termoelettrica stessa. La torta, infatti, possiede un buon potere calorifico residuo e, una volta imballato in forma di "crocchette" per costituire il cosiddetto carbone verde (o green coal), può essere

bruciato in camera di combustione insieme al carbone proveniente dalle miniere. Anche in tal caso si avrebbe un vantaggioso significativo recupero energetico.

Dalla descrizione dettagliata e dall'Esempio sopra riportato, risultano evidenti i vantaggi conseguiti mediante il procedimento della presente invenzione, nonché mediante l'impianto ad implementazione dello stesso. In particolare, il procedimento consente di produrre biopetrolio abbattendo al tempo stesso i gas inquinanti, specialmente la CO₂, provenienti da fonti puntuali di emissione. Infatti, la fase di pretrattamento del gas inquinante, effettuata mediante contatto con acqua di mare durante il contemporaneo passaggio attraverso un adatto supporto solido così da ottenere il trasferimento di CO₂ dal gas al liquido, ha permesso di raggiungere percentuali di sequestro di CO₂ tali da rendere disponibili per la fotosintesi elevatissime quantità di CO₂ mentre il gas in uscita è liberato nell'atmosfera ne è vantaggiosamente essenzialmente privo.

Il risparmio energetico e la notevole riduzione dell'impatto ambientale derivano anche dalla scelta di impiegare le alghe, per la cui coltivazione peraltro non sono sottratti terreni all'agricoltura. Secondo l'invenzione infatti, il nutrimento di tali alghe può provenire da CO₂ di gas di scarico, da acqua di mare e da sostanze azotate e fosforate presenti in acque reflue. Pertanto, è possibile costituire una miscela nutriente praticamente a costo zero, riducendo al contempo la diffusione degli inquinanti, che il procedimento dell'invenzione impiega come materie prime. In aggiunta, una volta a regime, l'impianto che implementa il procedimento prevede molteplici possibilità di ricircolo dei materiali, incrementando in tal modo la convenienza del sistema e l'economicità di realizzazione.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la produzione di biopetrolio, comprendente le fasi di:
 - a) fornire un gas ad elevato contenuto di CO₂;
 - b1) far passare detto gas ad elevato contenuto di CO₂ attraverso un supporto solido;
 - b2) fare passare acqua di mare attraverso il medesimo supporto solido della fase b1) per sottrarre CO₂ a detto gas, detta fase b2) essendo effettuata contemporaneamente alla fase b1);
 - c) aggiungere agenti nutrienti ricchi in azoto e/o fosforo all'acqua di mare così arricchita in CO₂, a formare una miscela nutriente;
 - d) mettere a contatto detta miscela nutriente con una coltura algale;
 - e) esporre detta coltura algale, messa a contatto con detta miscela nutriente, ad una sorgente di luce in grado di promuovere la fotosintesi, così ottenendo la formazione di biomassa algale;
 - f) separare la biomassa algale ottenuta; ed
 - g) estrarre il biopetrolio dalla biomassa algale.
2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui detto supporto solido consiste in materiale ceramico o metallico.
3. Procedimento secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui la coltura algale consiste in microalghe.
4. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-3, in cui la direzione lungo la quale il gas ad elevato contenuto di CO₂ della fase b1) è fatto passare attraverso il supporto solido è opposta alla direzione lungo la quale l'acqua di mare della fase b2) è fatta passare attraverso il medesimo supporto.
5. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-4, in cui il gas fornito nella fase a) comprende fumi di scarico di centrali termoelettriche o impianti industriali e altre fonti di CO₂.
6. Procedimento secondo la rivendicazione 5, in cui il gas fornito consiste in fumo di scarico di centrali termoelettriche o impianti industriali.
7. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-6, in cui gli agenti nutrienti della fase c) sono aggiunti sotto forma di acque reflue.
8. Procedimento secondo la rivendicazione 7, in cui dette acque reflue sono

depurate, non denitificate, non defosforate, e facoltativamente pastorizzate.

9. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-8, in cui nella fase f) la separazione della biomassa è effettuata mediante sedimentazione o filtrazione.

10. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-9, in cui il gas è raffreddato prima di essere fornito nella fase a).

11. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-10, ulteriormente comprendente una fase h) di essiccamento della biomassa algale successiva alla fase f).

12. Procedimento secondo le rivendicazioni 10 e 11, in cui il gas è raffreddato prima di essere fornito nella fase a) ed il calore così sottratto è impiegato per l'effettuazione dell'essiccamento della biomassa algale nella fase h).

13. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-12, in cui i fluidi rimasti dalla separazione della biomassa algale della fase f) sono fatti ri-passare attraverso il supporto della fase b).

14. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-13, in cui la fase g) di estrazione del biopetrolio è effettuata per pressatura meccanica.

15. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-14, in cui il biopetrolio è trasformato in biodiesel mediante reazione di transesterificazione.

16. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-15, in cui dalla fase di estrazione g) oltre al biopetrolio si ottiene una torta solida residua.

17. Impianto (1) per la produzione di biopetrolio, comprendente:

- almeno una unità di assorbimento (2) per il trasferimento di CO₂ da gas avente elevato contenuto di CO₂ ad acqua di mare, comprendente almeno una colonna in cui è impaccato un supporto solido;
- almeno una unità per il miscelamento (3) di detta acqua di mare arricchita in CO₂ con agenti nutrienti ricchi in azoto e/o fosforo;
- almeno un fotobioreattore (4) per la produzione di biomassa algale (5), in cui una coltura algale è a contatto con la miscela in uscita da detta almeno una unità di miscelamento (3);
- almeno una unità per la separazione della biomassa (5) dai fluidi in uscita dall'almeno un fotobioreattore (4); ed
- almeno una unità di estrazione del biopetrolio (6) dalla biomassa separata.

18. Impianto (1) secondo la rivendicazione 17, in cui la almeno una unità di assorbimento (2) per il trasferimento di CO₂ comprende almeno una colonna, in cui la direzione lungo la quale il gas fluisce attraverso la colonna è opposta alla direzione lungo la quale l'acqua di mare è fatta passare attraverso la colonna medesima.

19. Impianto (1) secondo la rivendicazione 18, in cui il gas attraverso detta almeno una colonna fluisce dal basso verso l'alto.

20. Impianto (1) secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 17-19, in cui detto supporto solido nell'almeno una colonna dell'almeno una unità di assorbimento (2) è fatto di materiale ceramico o metallico.

21. Impianto (1) secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 17-20, in cui detto supporto solido nell'almeno una colonna dell'almeno una unità di assorbimento (2) è in forma di anelli Raschig, sellette Berg, sellette Intalox, anelli di Pall, anelli a spirale, anelli di Lessing, anelli a setti incrociati e loro combinazioni.

22. Impianto (1) secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 17-21, in cui

(i) una unità di assorbimento (2) comprende: almeno una colonna nella quale è impaccato un supporto solido, detta almeno una colonna avendo:

- almeno un primo ingresso tramite il quale fluisce acqua di mare,
- almeno un secondo ingresso tramite il quale fluisce gas ad elevato contenuto di CO₂,
- almeno una prima uscita dalla quale fuoriesce acqua di mare arricchita in CO₂, ed
- almeno una seconda uscita dalla quale fuoriesce gas impoverito di CO₂;

(ii) una unità per il miscelamento (3) di detta acqua di mare arricchita in CO₂ con agenti nutrienti ricchi in azoto e/o fosforo, presenta:

- almeno un primo ingresso per l'alimentazione dell'acqua di mare arricchita in CO₂ collegato a detta prima uscita della colonna dell'unità di assorbimento (2),
- almeno un secondo ingresso per l'alimentazione degli agenti nutrienti; ed
- almeno una uscita per lo scarico della miscela nutriente ottenuta;

(iii) un fotobioreattore (4) per la produzione di biomassa algale, presenta:

- almeno un primo ingresso per l'alimentazione della miscela proveniente

dall'uscita dell'unità di miscelamento (3), a cui detto primo ingresso è collegato per mezzo di un condotto, lungo il quale è inoculata una coltura algale; ed

- almeno una uscita per lo scarico dei fluidi e della biomassa ottenuta nel fotobioreattore (4);

(iv) una unità per la separazione della biomassa dai fluidi (5), presenta:

- almeno un ingresso per l'alimentazione di biomassa e fluidi scaricati del fotobioreattore (4), collegato alla sua uscita,
- almeno una prima uscita per la biomassa separata, ed
- almeno una seconda uscita per i fluidi separati;

(v) una unità di estrazione del biopetrolio (6), presenta:

- almeno un ingresso per l'alimentazione della biomassa separata, collegato all'uscita dell'unità di separazione (5),
- almeno una prima uscita per il biopetrolio ottenuto, ed
- almeno una seconda uscita per la torta residua ottenuta.

23. Impianto (1) secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 17-22, in cui il gas in ingresso all'almeno una unità di assorbimento (2) è raffreddato mediante scambiatori di calore a monte della unità di assorbimento (2) stessa.

24. Impianto (1) secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 17-23, ulteriormente comprendente almeno una unità di essiccamento (7) a valle dell'almeno una unità di separazione (5) della biomassa algale.

25. Impianto (1) secondo le rivendicazioni 23 e 24, in cui il calore sottratto dagli scambiatori di calore è fornito all'almeno una unità di essiccamento (7) per l'essiccamento della biomassa algale.

26. Impianto (1) secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 17-25, ulteriormente comprendente almeno un condotto per il convogliamento dei fluidi separati dalla biomassa algale nell'almeno una unità di separazione (5) e la fornitura degli stessi all'almeno una colonna dell'almeno una unità di assorbimento (2) per il loro ricircolo nell'impianto.

(VIL/as)

CLAIMS

1. Process for producing biofuel, comprising the steps of:
 - a) providing a gas having high content of CO₂;
 - b1) passing said gas having high content of CO₂ through a solid support;
 - b2) passing sea water through the same solid support of step b1) for removing CO₂ from said gas, said step b2) being performed simultaneously to step b1);
 - c) adding nutrient agents rich in nitrogen and/or phosphorus to sea water so enriched in CO₂, to form a nutrient mixture;
 - d) contacting said nutrient mixture with an algal culture;
 - e) exposing said algal culture, so contacted with said nutrient mixture, to a light source capable to promote photosynthesis, thus obtaining the formation of algal biomass;
 - f) separating the obtained algal biomass; and
 - g) extracting bio-petrol from algal biomass.
2. Process according to claim 1, wherein said solid support consists of ceramic or metal material.
3. Process according to claim 1 or 2, in cu wherein the algal culture consists of microalgae.
4. Process according to any one of claims 1-3, wherein the direction along with the gas having high content of CO₂ of step b1) passes through the solid support is opposed to the direction along with sea water passes through the same support.
5. Process according to any one of claims 1-4, wherein the gas provided in step a) comprises waste fumes of thermoelectrical power plants or industrial plants and other sources of CO₂.
6. Process according to claim 5, wherein the gas provided consists of waste fumes of thermoelectrical power plants or industrial plants.
7. Process according to any one of claims 1-6, wherein the nutrient agents of step c) added are in form of waste water.
8. Process according to claim 7, wherein said waste water are depurated, not-denitrified, not-dephosphorated, and eventually pasteurized.
9. Process according to any one of claims 1-8, wherein in step f) the separation of biomass is performed by sedimentation or filtration.

10. Process according to any one of claims 1-9, wherein the gas is cooled before being provided in step a).
11. Process according to any one of claims 1-10, further comprising a step h) of drying the algal biomass subsequent to step f).
12. Process according to claim 10 or 11, wherein the gas is cooled before being provided in step a) and the heat so removed is used for performing the drying of the algal biomass in step f).
13. Process according to any one of claims 1-12, wherein the remaining fluids from the separation of the algal biomass of step f) re-pass through the support of step b).
14. Process according to any one of claims 1-13, wherein the step g) of extraction of biofuel is performed by mechanical pressure.
15. Process according to any one of claims 1-14, wherein biofuel is converted into biodiesel by a transesterification reaction.
16. Process according to any one of claims 1-15, wherein from the extraction step g), besides biofuel, a residual solid cake is obtained.
17. Plant (1) for producing biofuel comprising:
 - at least a sorption unit (2) for transferring CO₂ from gas having high content of CO₂ to sea water, comprising at least a column wherein a solid support is packed;
 - at least a mixing unit (3) of said sea water enriched in CO₂ with nutrient agents rich in nitrogen and/or phosphorus;
 - at least a photobioreactor (4) for producing algal biomass (5), wherein an algal culture contacts the outgoing mixture of said at least a mixing unit (3);
 - at least a separation unit (5) of biomass from the outgoing fluids of the at least a photobioreactor (4); and
 - at least an extraction unit (6) of biofuel from the biomass separated.
18. Plant (1) according to claim 17, wherein the at least a sorption unit (2) for transferring CO₂ comprises at least a column, wherein the direction along with the gas flows through the column is opposed to the direction along with sea water passes through the same column.
19. Plant (1) according to claim 18, wherein the gas through said at least a column

flows from bottom to top.

20. Plant (1) according to any one of claims 17-19, wherein said solid support in the at least a column of the at least a sorption unit (2) is made of ceramic or metal material.

21. Plant (1) according to any one of claims 17-20, wherein said solid support in the at least a column of the at least a sorption unit (2) is in form of Raschig rings, Berg saddles, Intalox saddles, Pall rings, spiral rings, Lessing rings, crossed septa rings, and combinations thereof.

22. Plant (1) according to any one of claims 17-21, wherein

(i) a sorption unit (2) comprises: at least a column wherein a solid support is packed, said at least a column having:

- at least a first inlet in which sea water flows through;
- at least a second inlet in which gas having high content of CO₂ flows through;
- at least a first outlet from which sea water enriched in CO₂ flows out, and
- at least a second outlet from which gas depleted of CO₂ flows out;

(ii) a mixing unit (3) of said sea water enriched in CO₂ with nutrient agents rich in nitrogen and/or phosphorus, has:

- at least a first inlet for feeding sea water enriched in CO₂ connected to said first outlet of the column of the sorption unit (2),
- at least a second inlet for feeding nutrient agents; and
- at least an outlet for discharging the obtained nutrient mixture;

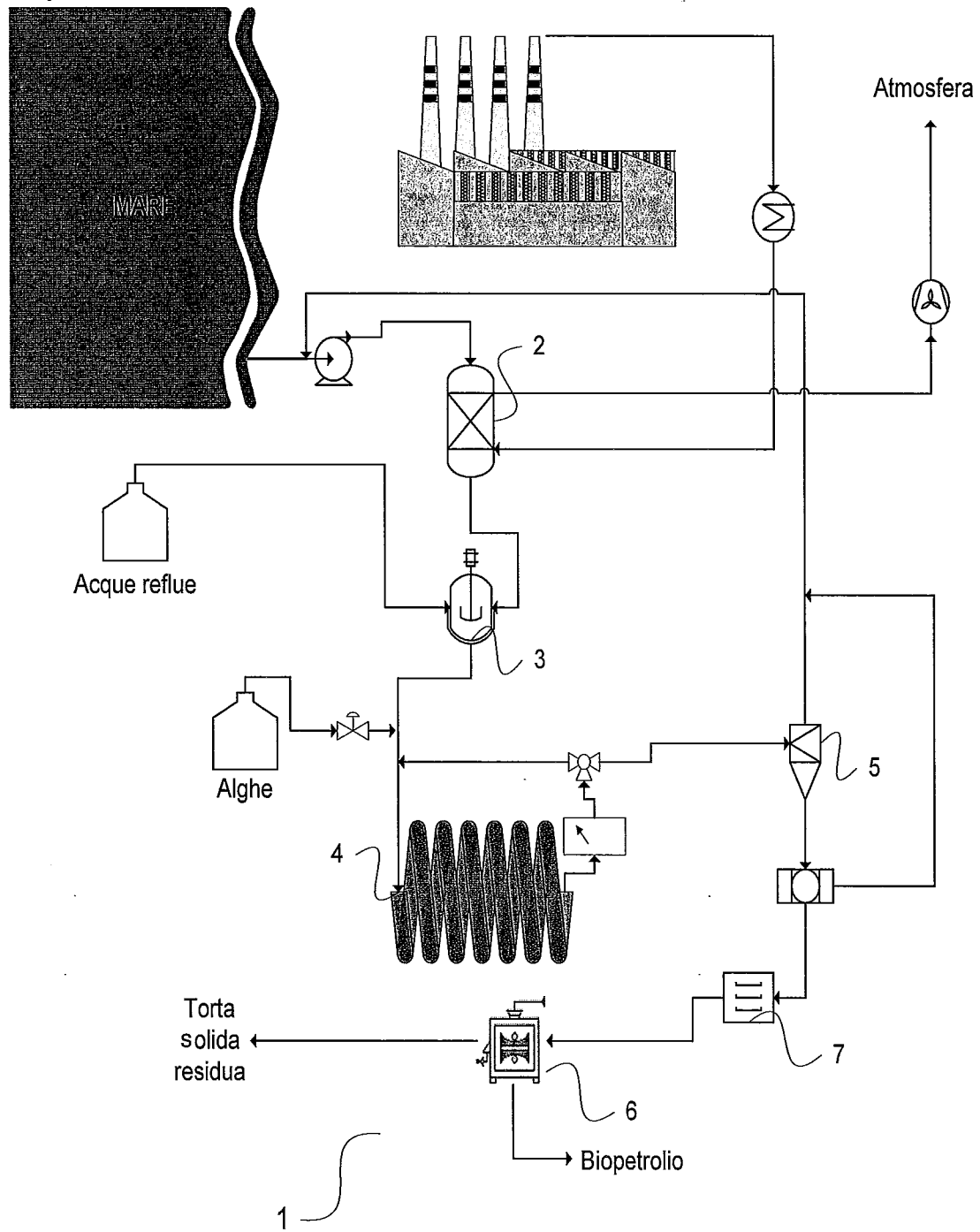
(iii) a photobioreactor (4) for producing algal biomass, has:

- at least a first inlet for feeding the mixture deriving from the outlet of the mixing unit (3), which said first inlet is connected to by means of a pipe, along which an algal culture is inoculated; and
- at least an outlet for discharging fluids and biomass obtained in the photobioreactor (4);

(iv) a separating unit (5) of biomass from fluids, has:

- at least an inlet for feeding biomass and fluids discharged by the photobioreactor (4), connected to the outlet thereof;
- at least a first outlet for the biomass separated; and

- at least a second outlet for fluids separated;
- (v) an extraction unit (6) of bio-petrol, has:
- at least an inlet for feeding the separated biomass, connected to the outlet of the separating unit (5);
 - at least a first outlet for the biofuel obtained, and
 - at least a second outlet for the obtained residual cake.
23. Plant (1) according to any one of claims 17-22, wherein the gas ingoing into the at least a sorption unit (2) is cooled by means of heat exchangers upstream the sorption unit (2) itself.
24. Plant (1) according to any one of claims 17-23, further comprising at least a drying unit (7) downstream the at least a separating unit (5) of the algal biomass.
25. Plant (1) according to claims 23 and 24, wherein the heat subtracted by the heat exchangers is provided to the at least a drying unit (7) for drying the algal biomass.
26. Plant (1) according to any one of claims 17-25, further comprising at least a pipe for conveying the fluids separated from the algal biomass in the at least a separating unit (5) and the feeding of the same to the at least a column of the at least a sorption unit (2) for their recirculation in the plant.



Figura