



ECONOMIA CIRCOLARE E CARBURANTI RINNOVABILI

La Direttiva Europea RED II (Renewable Energy Directive) promuove l'utilizzo di biocarburanti avanzati prodotti da biomasse di scarto, non in competizione il settore alimentare, in un'ottica di economia circolare. L'articolo riporta una rassegna delle principali tecnologie per la produzione dei biocarburanti avanzati descrivendone l'attuale stato di sviluppo e l'impatto sul mercato.

Introduzione

La necessità di ridurre le emissioni di gas serra (es. CO₂) per contenere l'innalzamento della temperatura media del pianeta e combattere i cambiamenti climatici è ormai universalmente condivisa. Per fare questo è necessario intervenire riducendo in modo significativo il contributo delle fonti fossili, anche nel settore dei trasporti, responsabile, nel 2019, di circa il 25% delle emissioni totali di gas serra su scala mondiale. Questa è la ragione per cui si sta procedendo all'introduzione in misura sempre maggiore dei biocarburanti ottenuti da materie prime organiche di origine biologica [1]. La CO₂ emessa dalla combustione dei biocarburanti è considerata neutra in quanto la stessa può essere biofissata dalle piante mediante la fotosintesi clorofilliana, producendo nuova biomassa, da cui ricavare il biocarburante. Si realizza così un ciclo, virtualmente a "emissione zero".

I primi biocarburanti furono introdotti già nel secolo scorso, in particolare il bioetanolo da mais o da canna da zucchero e il biodiesel o estere metilico degli acidi grassi (acronimo inglese FAME da Fatty Acids Methyl Ester), ottenuto a partire da oli vegetali, come l'olio di colza o di soia. Più recentemente, sempre a partire da oli vegetali e da grassi animali, sono stati introdotti il *renewable diesel*, anche noto come HVO (Hydrogenated Vegetable Oil) diesel e il *renewable jet* (bio-cherosene per aerei). Nel 2019 bioetanolo, biodiesel (FAME) e Hydrogenated Vegetable Oil (HVO) fornivano quote di mercato dei biocarburanti pari a 63%, 31% e 6% [1].

L'uso di questi biocarburanti, classificati di prima generazione (1G), perché prodotti da materie prime in competizione con il settore alimentare, ha sollevato criticità sotto il profilo etico e di sostenibilità. Inoltre, recentemente è stata messa in discussione la loro efficacia nell'effettiva riduzione delle emissioni, specie se la loro produzione comporta un cambio di destinazione dei terreni (Indirect Land Use Change, ILUC), che vede come caso estremo lo spiazzamento della foresta pluviale con le piantagioni di palma da olio.

Per questo motivo le legislazioni adottate nei diversi Paesi promuovono l'introduzione di nuovi biocarburanti (definiti "avanzati") prodotti da biomasse agroforestali di scarto, biomasse coltivate per uso energetico su terreni marginali, alghe, frazione organica dei rifiuti urbani (FORSU), fanghi di depurazione delle acque e liquami zootecnici.

Il bioetanolo è il principale carburante utilizzato nel pool benzine: può essere miscelato con la benzina tradizionale in percentuali fino al 10% senza modificare la motorizzazione, o fino all'85-100% con motorizzazioni dedicate (Flex-fuel Vehicles). Il biodiesel FAME viene prodotto principalmente da oli vegetali mediante un processo di transesterificazione con metanolo. Ha delle proprietà chimico-fisiche non ottimali, quali la bassa stabilità all'ossidazione, le scarse proprietà a freddo e la tendenza a formare depositi sugli iniettori, che ne limitano al 7% la percentuale che può essere miscelata con il gasolio fossile. Il diesel HVO è anch'esso otte-

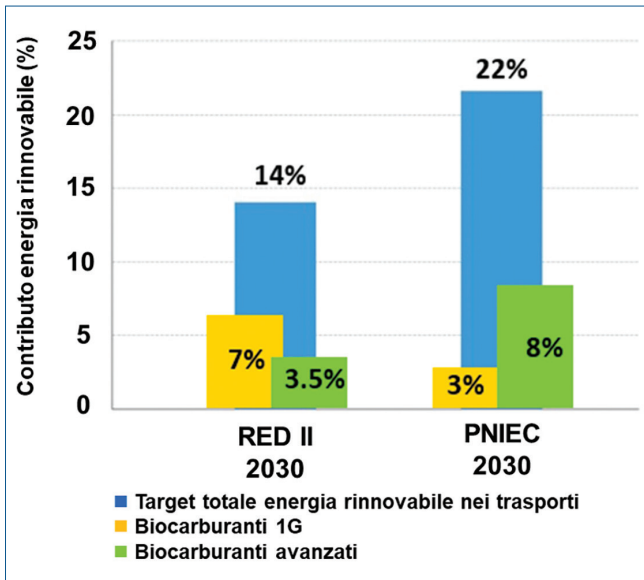
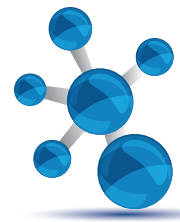


Fig. 1 - Obiettivi per l'introduzione dei biocarburanti nel settore dei trasporti

nuto a partire da oli vegetali, ma, utilizzando un processo di idrogenazione che porta alla completa rimozione dell'ossigeno, si ottiene un prodotto chimicamente analogo al gasolio di origine fossile. Si tratta di un carburante con prestazioni motoristiche superiori a quelle del biodiesel che non è soggetto a vincoli di miscelazione.

Dal punto di vista normativo l'uso dei biocarburanti è regolato in Europa dalla Renewable Energy

Directive, che nella versione adottata nel 2018 (RED II) ha fissato l'obiettivo per le rinnovabili nei trasporti al 14% (su base energetica) entro il 2030, ma, mentre i biocarburanti 1G saranno limitati al 7%, è previsto di rafforzare la diffusione dei biocarburanti avanzati che dovranno raggiungere il 3,5% (Fig. 1). Inoltre, i biocarburanti prodotti da materie prime considerate ad alto rischio ILUC (Indirect Land Use Change), per

esempio l'olio di palma coltivato in aree sottratte alla foresta pluviale, saranno progressivamente banditi. Il governo italiano ha varato nel 2020 il Piano Nazionale Integrato per Energia e Clima (PNIEC) che fissa degli obiettivi ancora più sfidanti, come illustrato nella parte destra della Fig. 1. L'obiettivo per i biocarburanti avanzati è significativamente più alto e sale all'8%. Questo rende ancora più importante lo sviluppo, la produzione e l'utilizzo dei biocarburanti ottenuti a partire da biomasse residuali o di scarto. La valorizzazione dei rifiuti e degli scarti per produrre biocarburanti avanzati è perfettamente in sintonia con i criteri di un nuovo approccio circolare all'economia, finalizzato alla riduzione o all'eliminazione degli scarti e alla completa valorizzazione delle risorse. Nonostante gli evidenti vantaggi in termini di sostenibilità, i biocarburanti avanzati non hanno ancora raggiunto la fase della commercializzazione su larga scala, a causa dell'elevata complessità delle tecnologie coinvolte e degli alti costi di produzione. Questo è innanzitutto dovuto alle differenze fra la composizione chimica delle materie prime fossili (petrolio, gas naturale) e delle biomasse, caratterizzate da un elevato contenuto di ossigeno (10-40%), e da una bassa densità energetica (paglia di grano = 15 MJ/kg vs petrolio = 45 MJ/kg) e di massa volumetrica (paglia di grano = 24 kg/m³ vs petrolio = 870 kg/m³).

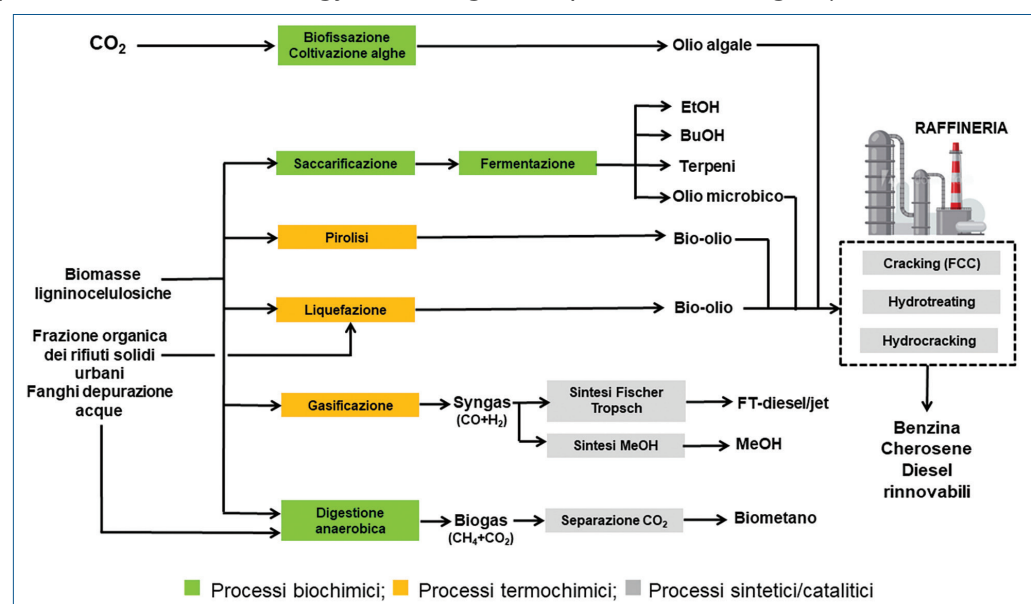


Fig. 2 - Processi per la produzione di biocarburanti avanzati

Dal punto di vista tecnologico, i processi per la produzione di biocarburanti avanzati sono classificabili come processi biochimici, termochimici e processi sintetici/catalitici (Fig. 2) [2].

In questo articolo ci concentreremo sui biocarburanti liquidi, lasciando quelli gassosi, ed in particolare il biogas e il biometano, ad una trattazione dedicata.

Processi biochimici per biocarburanti avanzati

I processi biologici di maggior interesse per la produzione dei biocarburanti sono la fermentazione e la biofissazione della CO₂, basata sulla fotosintesi clorofilliana. Il vantaggio dei processi biologici rispetto a quelli termochimici è la selettività dei microorganismi, che sono in grado di trasformare molecole complesse e ricche di ossigeno (nei carboidrati il rapporto molare C/O è 1) in singoli prodotti con elevato rapporto C/O, idonei all'uso come biocarburanti.

Le materie prime per questi processi sono gli zuccheri, estratti dalle biomasse saccharifere (es. canna e barbabietola da zucchero) o ricavate per idrolisi dei polisaccaridi (amido, cellulosa, emicellulosa) presenti nelle biomasse amidacee (es. mais e grano) e lignocellulosiche (es. scarti agricoli e forestali). Mentre le biomasse saccharifere e amidacee sono principalmente la fonte di biocarburanti 1G, le biomasse lignocellulosiche, in particolare quelle di scarto, sono la fonte per i biocarburanti avanzati. Partendo da biomassa lignocellulosica (composizione tipica: cellulosa 38-50%, emicellulosa 23-32% e lignina 15-25%), il primo stadio del processo è la saccharificazione, che comprende un pretrattamento fisico/meccanico per destrutturare la biomassa e rendere le fibre di cellulosa accessibili a una successiva idrolisi enzimatica. Un metodo molto utilizzato per il pretrattamento è la *steam-explosion*, dove la biomassa viene prima pressurizzata (tra 0,7 e 4,8 MPa) con vapore ad alta temperatura (160-260 °C) e quindi rapidamente decompressa, ottenendo la parziale idrolisi dell'emicellulosa e una trasformazione della lignina, che rende le fibre di cellulosa esposte all'azione degli enzimi. Normalmente vengono utilizzati dei cocktail di enzimi che risultano molto più

selettivi rispetto ai metodi chimici (basati su acidi come H₂SO₄ e H₃PO₄), e operano a condizioni più blande (T < 60 °C, pH neutro e P ambiente). Gli zuccheri così ottenuti (miscele di glucosio, mannosio, xilosio, arabinosio e galattosio) possono essere alimentati nei processi di fermentazione. Per applicazioni nel campo dei biocarburanti è possibile produrre alcoli (es. etanolo e butanolo), trigliceridi (oli microbici) o terpeni, come riportato nella Fig. 2 [2].

Bioetanolo avanzato

La produzione mondiale di bioetanolo 1G nel 2019 è stata pari a 112 miliardi di litri [1]. I maggiori produttori sono gli Stati Uniti, con 61 miliardi di litri, ottenuti prevalentemente da mais e il Brasile, con 33 miliardi di litri prodotti da canna da zucchero. L'utilizzo di biomasse alimentari mostra però dei limiti nell'effettivo abbattimento delle emissioni di gas serra. La RED II ha evidenziato che il bioetanolo prodotto da grano fornisce una riduzione di emissioni di CO₂ rispetto alla benzina compreso tra 16 e 45%, quando l'obiettivo generale di riduzione per il 2030 è stato fissato al 65%. Questo valore può essere raggiunto se si parte per esempio da paglia di grano (riduzione di emissioni fra 85 e 87%) ovvero da scarti agroforestali. Questo è il motivo per cui a partire dal 2014 sono state avviate le prime bioraffinerie per la produzione di bioetanolo avanzato da parte di Biochemtex (ora acquisita da Eni/Versalis), Abengoa, Dupont, Poet/DSM e Clariant.

In particolare, il primo impianto di questo tipo è stato avviato in Italia, a Crescentino (Vercelli) ed è tuttora esercito da Eni-Versalis per processare scarti agricoli lignocellulosici, come la paglia di grano, e le biomasse dedicate all'uso energetico, come il pioppo. Il processo si basa sulla tecnologia PROESA™ che consiste in uno stadio preliminare di pretrattamento della biomassa via *steam explosion*, seguito da un'idrolisi enzimatica e dalla fermentazione a etanolo utilizzando lieviti ad elevata produttività (Fig. 3) [3].

La lignina co-prodotta può essere valorizzata per la produzione di energia da esportare come energia elettrica rinnovabile o per sostenere il processo, mentre dalle acque reflue è possibile ottenere biogas mediante digestione anaerobica (Fig. 3).

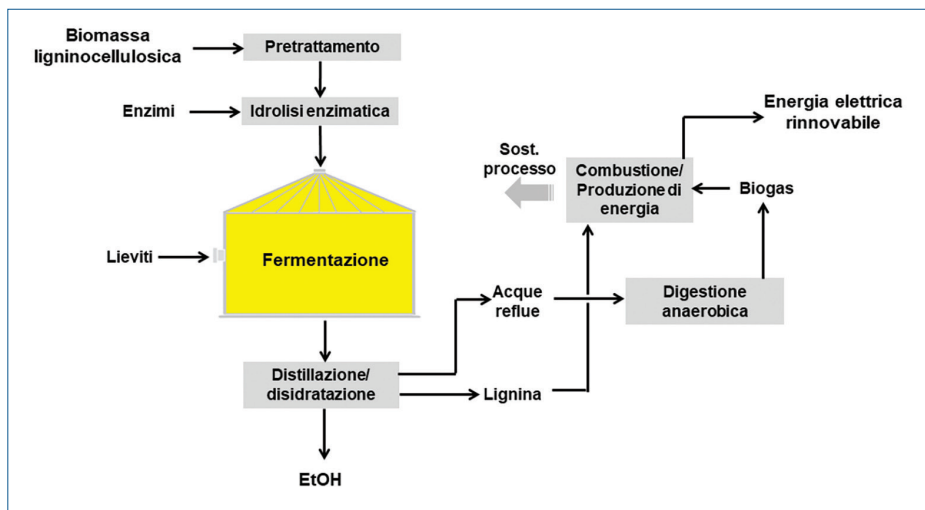


Fig. 3 - Schema del processo per la produzione di etanolo da biomasse lignocellulosiche

cesso di lisi ed estrazione con un solvente organico apolare. Questo processo è integrabile a valle con tecnologie di idrogenazione (per esempio Ecofining) per la produzione di *renewable diesel* da oli microbici.

Oli algali

La biofissazione con microalghe è il processo attraverso cui questi microorganismi fotosintetici fissano la CO₂, utilizzandola come fonte di carbonio per crescere producendo biomassa, con l'ausilio

Oli microbici

Gli zuccheri prodotti da biomasse lignocellulosiche possono essere impiegati anche per produrre lipidi o oli microbici. I lieviti idonei a questo scopo appartengono ai generi *Yarrowia*, *Candida*, *Rhodotorula*, *Rhodospiridium*, *Cryptococcus*, *Trichosporon* e *Lipomyces* e possono accumulare lipidi in quantità variabili fra il 20 e l'80% del loro peso cellulare [4]. Come riportato nella Tab. 1, la composizione degli oli microbici è analoga a quella degli oli vegetali. Per queste loro caratteristiche possono essere

utilizzati come alternativa agli oli vegetali nella produzione di biodiesel e di HVO, avendo così accesso a una maggiore quantità di materia prima, dato che la disponibilità a livello mondiale di biomasse lignocellulosiche è molto più elevata rispetto a quella degli oli vegetali vergini e di scarto (es. oli di cucina usati).

A differenza del processo per la produzione di etanolo, la fermentazione dei lieviti oleaginosi è di tipo aerobico, richiede cioè l'alimentazione di aria. I lipidi sono accumulati all'interno delle cellule e vengono recuperati mediante un pro-

cesso della luce solare. Alcune microalghe sono classificate come oleaginose per la loro capacità di accumulare lipidi intracellulari in modo analogo ai lieviti, raggiungendo un contenuto di olio che può superare il 70% del loro peso [6].

L'efficienza fotosintetica, cioè la capacità di trasformare la luce in biomassa, nelle microalghe può raggiungere il 5%, valore superiore a quello tipico delle colture terrestri. Nelle regioni equatoriali è possibile una produttività teorica di biomassa algale pari a 250 t/ettaro anno (peso secco), superiore

Specie lieviti ^a	Accumulo lipidi (% peso secco) ^b	Principali catene di acidi grassi (% in peso)					
		C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
<i>Cryptococcus curvatus</i>	58	25	Tracce	10	57	7	0
<i>Cryptococcus albidus</i>	65	12	1	3	73	12	0
<i>Candida sp 107</i>	42	44	5	8	31	9	1
<i>Lipomyces starkeyi</i>	63	34	6	5	51	3	0
<i>Rhodotorula glutinis</i>	72	37	1	3	47	8	0
<i>Rhodotorula graminis</i>	36	30	2	12	36	15	4
<i>Rhizopus arrhizus</i>	57	18	0	6	22	10	12
<i>Trichosporon pullulans</i>	65	15	0	2	57	24	1
<i>Yarrowia lipolytica</i>	36	11	6	1	28	51	1

^aRisultati ottenuti utilizzando glucosio come fonte di carbonio;

^bcalcolato come percentuale di lipidi rispetto al peso secco della biomassa cellulare

Tab. 1 - Accumulo lipidi e profilo degli acidi grassi in diverse specie di lieviti oleaginosi [5]

ai valori ottenibili con biomasse terrestri (dato massimo: 60 t/ettaro anno per la canna da zucchero).

La coltivazione delle microalghe può essere condotta in vasche aperte (*open ponds*), direttamente esposte alla luce solare, oppure in fotobioreattori chiusi. Le vasche aperte hanno bassi costi di investimento, gestione e mantenimento, però richiedono più superficie a causa della minore produttività, risentono della stagionalità e raggiungono basse densità volumetriche della sospensione algale prodotta (<1 g/l).

La coltivazione in fotobioreattori chiusi ha dei costi più elevati ma, oltre a garantire la sterilità, offre i vantaggi di un migliore controllo di temperatura, pH e alimentazione della CO₂, limita i fenomeni di evaporazione e porta a una maggiore densità della biomassa in uscita, che può raggiungere i 5 g/l. A causa dei costi, questa tecnologia è applicata per ottenere prodotti algali di elevato valore commerciale, come i carotenoidi, gli oli polinsaturi omega-3 e principi attivi per la farmaceutica, cosmetica e nutraceutica.

Nella Fig. 4 è riportato uno schema semplificato del processo per la coltivazione delle microalghe e la produzione degli oli algali pro-biocarburanti [2]. Gli oli prodotti con le diverse tecniche di estrazione riportate nella Fig. 4 hanno un profilo di acidi grassi analogo a quello degli oli vegetali.

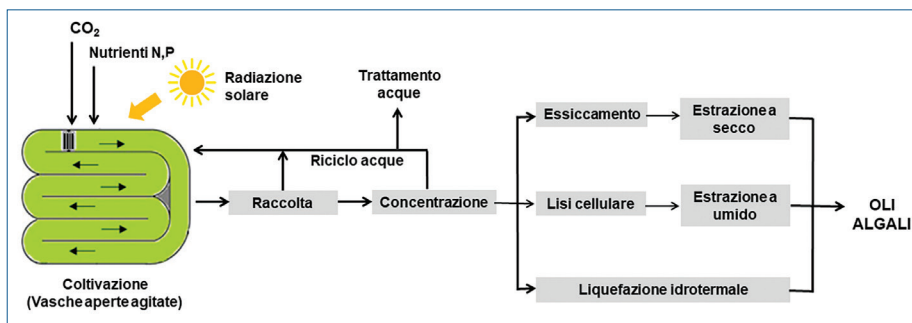


Fig. 4 - Schema del processo per la produzione di oli algali da CO₂

I massimi valori di produttività fino ad ora riportati in letteratura per la coltivazione delle microalghe su scala di laboratorio o pilota raggiungono le 100 t/ettaro anno, con un notevole incremento rispetto alle tipiche colture oleaginose terrestri che, nel caso migliore, rappresentato dalla palma, sono limitate a 5 t/ettaro anno (Tab. 2).

La coltivazione delle microalghe per la produzione di biocarburanti non ha ancora raggiunto la scala commerciale a causa degli elevati costi degli oli algali, principalmente legati all'elevata diluizione della biomassa. Molte compagnie sono attive nel settore con attività di R&D finalizzate al miglioramento di queste criticità; fra queste ExxonMobil (focalizzata sul miglioramento genetico dei ceppi algali), Eni (che ha avviato iniziative pilota con tecnologie a open ponds e fotobioreattori) e Neste oil.

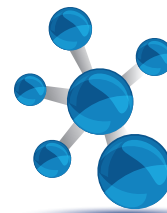
Processi termochimici per biocarburanti avanzati

Pirolisi, liquefazione e gassificazione sono le tipologie di processo termochimico per il trattamento di biomasse. Differiscono per le condizioni operative: temperatura, pressione, tempi di reazione e presenza o assenza di ossigeno. Possono essere applicati a diverse tipologie di substrati, come le biomasse lignocellulosiche e la FORSU. Sono anche applicabili ad altri tipi di rifiuti a base carbonio come il combustibile solido secondario o CCS (ottenuto dalla separazione meccanico-biologica dei rifiuti urbani) e i residui della raccolta differenziata delle plastiche dopo la valorizzazione delle plastiche riciclabili (Plasmix). Nel caso delle biomasse, i processi termochimici sono in grado di utilizzare l'intera materia, inclusa la frazione di lignina, senza richiedere pretrattamenti di destrutturazio-

Coltura	litri _{olio} /ettaro anno
Mais	172
Soia	446
Colza	1.190
Palma	5.950
Microalghe ^a	136.900
Microalghe ^b	58.700

^aBiomassa algale con contenuto di olio pari a 70%;
^bbiomassa algale con contenuto di olio pari a 30%

Tab. 2 - Produzione di oli da microalghe a confronto con le colture oleaginose terrestri [6]



Tipologia pirolisi	Temperatura (°C)	Tempo di residenza	Prodotti (%)		[a]
			Liquidi	Solidi	Gas
Torrefazione	~290	10-60 min	0	80	20
Slow	~400	60 min-giorni	30	35	35
Intermediate	~500	10-30 sec	50	25	25
Fast	~500	0,5-1 sec	75	12	13

[a] Rese ponderali ottenute utilizzando legno come materia prima di riferimento

Tab. 3 - Distribuzione dei prodotti nei processi di pirolisi [7]

ne e di idrolisi della componente polisaccaridica. I prodotti sono intermedi biogenici liquidi o gassosi (bio-oli e bio-syngas) che possono essere trasformati in biocarburanti tramite opportuni processi catalitici.

Py-oil o bio-olio di pirolisi

La pirolisi è una reazione di cracking termico della biomassa condotta in assenza ossigeno. Le condizioni operative influenzano resa e qualità dei prodotti, come riassunto in Tab. 3.

La *fast pyrolysis* è quella che fornisce la resa più elevata in prodotti liquidi (bio-oli) e quindi è la più interessante ai fini della produzione di biocarburanti. Durante la pirolisi la biomassa decompone generando vapori, aerosol e una frazione minoritaria di residuo solido (char). Dopo la separazione del solido tramite cicloni, il bio-olio viene condensato mediante rapido raffreddamento dei vapori. La fase gassosa incondensata contiene H_2 , CO , CH_4 e idrocarburi leggeri. La biomassa in ingresso viene tipicamente macinata tra 2-10 mm ed essiccata fino al 10% di umidità, in modo da minimizzare il contenuto di acqua nel bio-olio.

Esistono diverse tipologie di reattori di *fast pyrolysis*: letto fluidizzato, letto ricircolato, reattori ablativi o operanti sottovuoto. In Fig. 5 è riportato uno schema con reattore a letto ricircolato [2]. La *fast pyrolysis* può trattare diverse tipologie di biomasse fornendo elevate rese in bio-olio, in particolare conifere (resa 70-80%), cortecce di conifera (55-65%), residui agricoli del mais (resa 65-75%), residui agricoli della canna da zucchero (resa 70-75%), rifiuti cartacei (resa 60-80%). Il bio-olio prodotto è caratterizzato da un elevato contenuto di ossigeno (35-40%) e di acqua (15-30%) con un basso potere calorifico, come riportato nella Tab. 4.

I bio-oli sono delle complesse miscele contenenti più di 400 specie organiche che includono acidi organici (formico, acetico), alcoli (metanolo, etanolo), esteri, chetoni (acetone) aldeidi (acetaldeide, formaldeide), furani, fenoli, guaiacoli, siringoli, oltre a frammenti condensati o parzialmente depolimerizzati a medio-alto peso molecolare.

Il processo di *fast pyrolysis* è in controllo cinetico, perciò il bio-olio prodotto risulta chimicamente instabile ed è soggetto a fenomeni di invecchiamento per effetto di temperatura e tempo. Durante lo stoccaggio l'olio evolve verso l'equilibrio termodinamico e le trasformazioni chimiche delle molecole più reattive producono aumenti di viscosità e peso molecolare medio e la precipitazione di solidi. Per questo il bio-olio da pirolisi non può essere misce-

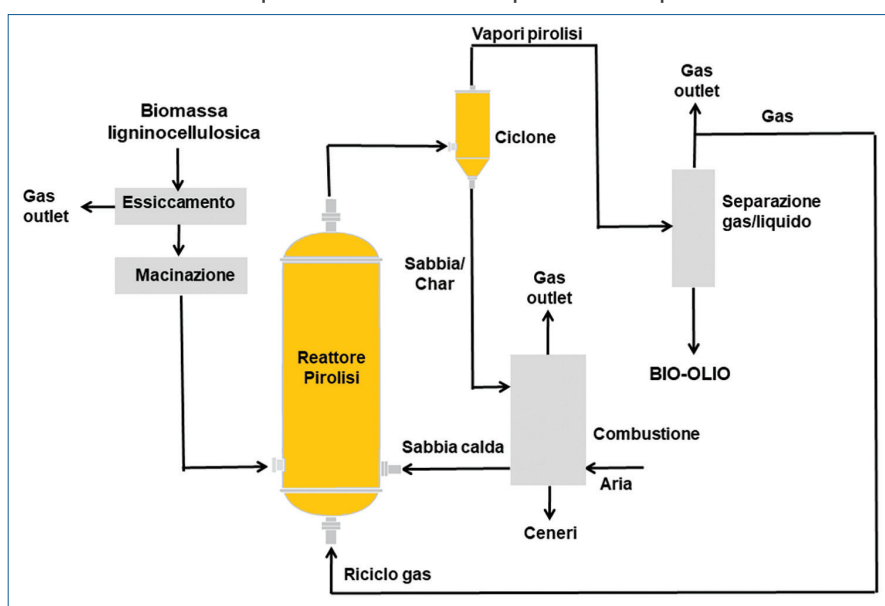


Fig. 5 - Schema del processo di pirolisi con reattore a letto ricircolato

Specie lieviti ^a	Bio-olio da fast pyrolysis ^a	Bio-olio da liquefazione ^a	Olio combustibile fossile
Acqua (% peso)	15-30	5,1	0,1
pH	2,5		
Densità	1,2	1,1	0,94
Analisi elementare			
Potere calorifico (MJ/kg)	16-20	34-36	40
Viscosità (50 °C), cP	40-100	15.000	180
C	54-58	73	85
H	5,5-7,0	6,0-7,3	11
O	35-40	13-16	1
N	0-0,2	0-7,0	0,3
Ceneri	0-0,2		0,1

^aBio-oli ottenuti utilizzando legno come materia prima di riferimento

Tab. 4 - Proprietà chimico-fisiche degli dei bio-oli [8]

Biomassa	Umidità biomassa (%)	Contenuto di carbonio (%)	Resa a bio-olio (%) ^a
Frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU)	65-75	35-45	25-40
Fanghi depurazione acque	70-85	30-40	20-35
Fanghi depurazione acque dopo digestione anaerobica	70-80	25-30	10-15
Rifiuti alimentari da grande distribuzione	45-50	55-60	60-65

^aResa calcolata sulla base del peso secco della biomassa di partenza

Tab. 5 - Rese a bio-olio da liquefazione idrotermale di rifiuti umidi

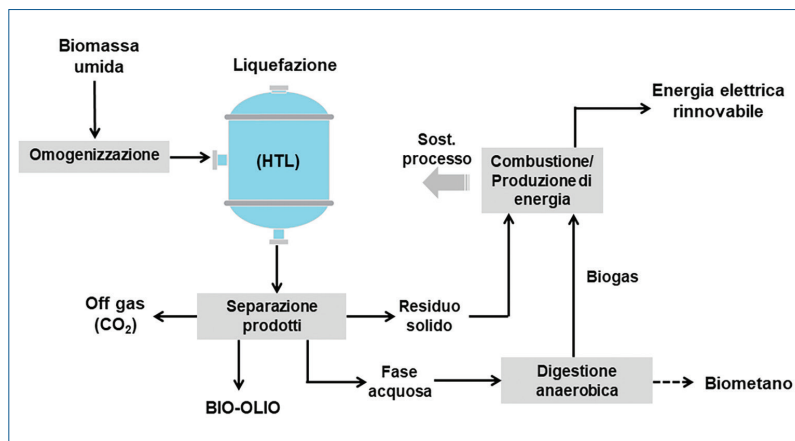


Fig. 6 - Schema del processo di liquefazione idrotermale di biomasse umide

lato tal quale con i carburanti tradizionali, ma necessita di trattamenti di up-grading che non sono ancora consolidati a livello industriale.

La tecnologia di pirolisi è stata sviluppata fino alla scala commerciale da parte di Ensyn (Canada), Fortum-Valmet (Finlandia) e BTG-Empyro (Olanda). Il bio-olio prodotto è attualmente utilizzato come combustibile in impianti di produzione di calore.

Bio-olio da liquefazione

La liquefazione idrotermale (HTL) è un trattamento termico condotto a temperature tra 250 e 350 °C, pressioni elevate (50-200 bar) e tempi compresi tra 15 e 90 minuti [9].

La reazione avviene in presenza dell'acqua già presente nella biomassa umida di partenza, per la quale non è richiesta un'essiccazione preliminare. La tecnologia è particolarmente indicata per materie prime con elevato contenuto di umidità quali FORSU, fanghi di depurazione delle acque urbane, biomasse acquatiche (microalghe), scarti dell'industria agroalimentare e biomasse lignocellulosiche fresche. Durante la liquefazione avvengono reazioni di idrolisi, disidratazione, deamminazione, decarbossilazione, condensazione e oligomerizzazione. Come prodotti si ottengono: un bio-olio, insolubile in acqua; una fase acquosa; un solido residuo e una fase gassosa (costituita per oltre il 90% da CO₂).

Le rese a bio-olio sono strettamente correlate al contenuto di acqua e alla composizione della biomassa alimentata, come riassunto in Tab. 5.

La fase acquosa contiene anche una componente organica disciolta che, nel caso del FORSU, ha un COD (Chemical Oxygen Demand) variabile fra 50 e 100 g/l. In Fig. 6 è riportato uno schema del processo di liquefazione idrotermale integrato in modo da recuperare anche la

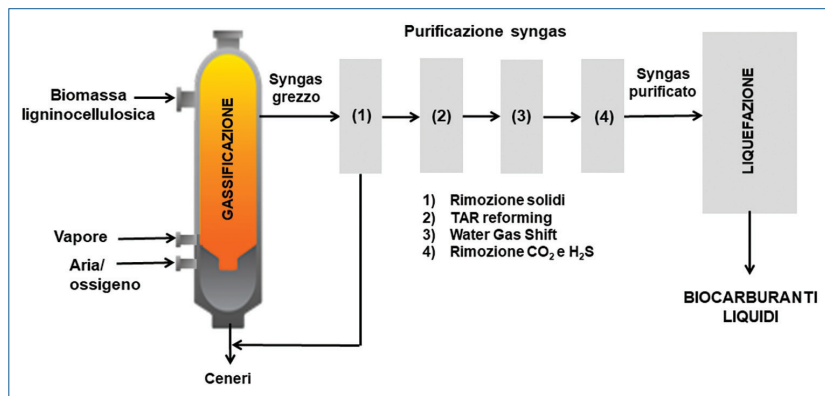
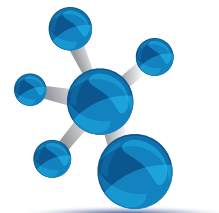


Fig. 7 - Schema del processo di gassificazione/liquefazione delle biomasse

frazione di energia contenuta nel residuo solido, tramite combustione, e nella fase acquosa, tramite digestione anaerobica e valorizzazione del biogas per generare energia o, in alternativa per produrre biometano [10].

Come riportato nella Tab. 4, il bio-olio prodotto da processi HTL ha un minore contenuto di ossigeno e, di conseguenza, un potere calorifico più elevato rispetto a quello ottenuto da *fast pyrolysis*. Inoltre il bio-olio è chimicamente più stabile e meno soggetto a fenomeni di invecchiamento [11].

Anche il bio-olio da HTL richiede degli ulteriori stadi di raffinazione per essere utilizzato come biocarburante.

La tecnologia di liquefazione è attualmente sviluppata fino allo stadio pilota e pre-commerciale da parte di Shell (Olanda), Steeper Energy (Danimarca/Canada), Battelle (USA) e Eni (Italia).

Bio-syngas da gassificazione

La gassificazione è un processo condotto ad alte temperature (800-1000 °C), in presenza di vapore e ossigeno, in difetto rispetto a quello richiesto per la combustione. Il carbonio contenuto nella biomassa dà origine a bio-syngas, un gas di sintesi composto essenzialmente da monossido di carbonio e idrogeno. Si tratta di una tecnologia molto flessibile che, oltre alle biomasse, può trattare anche materiali di scarto contenenti plastiche e gomme.

Il bio-syngas può essere a sua volta utilizzato in processi catalitici o biologici per ottenere prodotti chimici o biocarburanti.

La gassificazione delle biomasse è un processo che genera bio-syngas contenente CO e H₂ in diverse proporzioni (in funzione della materia prima e della tipologia del reattore utilizzato), e una serie di sottoprodotti quali CH₄, CO₂, NH₃ e alcuni composti solforati (H₂S, COS) che derivano dagli eteroatomi presenti nella biomassa [12].

Nella Fig. 7 è riportato uno schema semplificato del processo per la produzione di biocarburanti a partire da una biomassa lignocellulosica [2].

Esistono diverse tipologie di reattori di gassificazione quali ad esempio: letto fisso contro-corrente, letto fisso equi-corrente, letto fluido e letto trascinato. Il syngas grezzo in uscita dal gassificatore viene purificato e inviato a processi catalitici di reforming (eq. 1) e Water Gas Shift (eq. 2) per adeguarne la composizione e renderlo idoneo per l'alimentazione ai processi di liquefazione catalitica, che sono descritti nella sezione successiva:



Processi sintetici/catalitici Conversione di oli (trigliceridi)

I trigliceridi sono la fonte principale di biodiesel, attraverso due diversi tipi di processi catalitici:

- produzione di FAME (Fatty Acid Methyl Ester), mediante transesterificazione con metanolo;
- idrotrattamento per produrre HVO (Hydrotreated Vegetable Oil).

Il FAME si ottiene dalla transesterificazione di trigliceridi con metanolo, catalizzata da basi o acidi (Fig. 8) [13]. La maggior parte degli impianti industriali funzionano con catalisi omogenea utilizzando NaOH o metilato di sodio come catalizzatori. Il processo produce glicerolo come sottoprodotto.

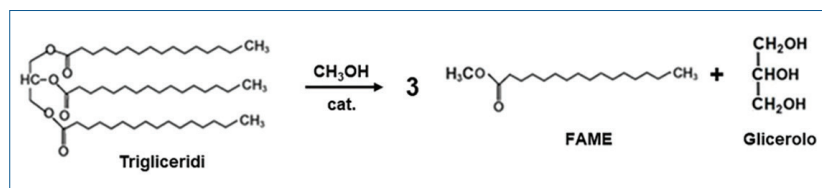


Fig. 8 - Sintesi di FAME da trigliceridi (oli vegetali)

Nel mondo ci sono centinaia di impianti con capacità che varia tra 3.000 e 250.000 t/anno per una produzione globale di circa 30 milioni di tonnellate nel 2019. Il processo condotto in fase omogenea è relativamente semplice e comporta bassi costi di investimento; tuttavia presenta diverse criticità, tra le quali la sensibilità a cariche molto ricche di acidi grassi liberi e di umidità. I tentativi di applicare la catalisi eterogena non hanno prodotto risultati rilevanti. L'unica tecnologia è stata sviluppata da Axens, con un catalizzatore a base di ossidi misti Zn/Al. Con questa tecnologia, sono però stati realizzati solo due impianti in Francia e in Svezia, di cui quest'ultimo recentemente chiuso.

La particolare sensibilità alla qualità dell'olio vegetale e, in particolare, agli acidi liberi, pone dei limiti all'utilizzo della tecnologia di transesterificazione a cariche tipo gli UCO (*Used Cooking Oil*, oli di cucina usati) che rientrano tra le cariche considerate "avanzate" secondo la direttiva RED II.

Per cariche di questo tipo, inclusi i grassi animali residui dell'industria alimentare, è più indicato l'idrotrattamento per ottenere HVO.

Idrotrattamento per la produzione di HVO

I processi di idrogenazione catalitica di oli e grassi per produrre biocarburanti sono simili ai processi di idrotrattamento utilizzati nella raffinazione del petrolio. Infatti, alcune società stanno applicando il co-feeding di queste cariche assieme alle frazioni petrolifere negli impianti di idrodesolforazione-idrocracking così da ottenere la deossigenazione dei trigliceridi mentre si tratta la carica fossile. In alternativa, la realizzazione di impianti dedicati comporta maggiori costi di investimento, ma consente la massima flessibilità sulla possibilità di utilizzare cariche di diversa natura e di modulare l'alimentazione per meglio controllare le specifiche del prodotto finale. Uno dei primi esempi di applicazioni industriali è il processo NExBTL di Neste Oil. Il primo impianto, realizzato a

Porvoo, in Finlandia, con capacità di 190 kt/anno, è in servizio dal 2007. Attualmente Neste Oil ha avviato quattro impianti nel mondo per una capacità totale di 2,4 Mton/anno di HVO.

Eni e UOP Honeywell hanno sviluppato congiuntamente un processo di idroconversione, chiamato Ecofining, per la produzione diesel e cherosene da oli vegetali e grassi animali [14]. Da agosto 2013 è in funzione a Norco (Louisiana, USA), un impianto per la produzione di diesel rinnovabile, con capacità di 360 kt/anno, da trasformazione di grassi animali e oli esausti. In seguito, Eni ha realizzato due impianti, rispettivamente a Venezia e a Gela, per una capacità totale di 1,1 Mton/anno da oli vegetali, grassi animali e oli usati [15].

Altre tecnologie appartenenti alla stessa famiglia, sono giunte a diversi gradi di sviluppo e di impiego da parte di Haldor Topsoe, Conoco-Phillips e Axens.

Il processo Ecofining™

Ecofining è un processo a due stadi per la produzione di diesel rinnovabile o HVO. Uno schema semplificato del processo è riportato nella Fig. 9 [15]. La conversione dei trigliceridi avviene in due stadi.

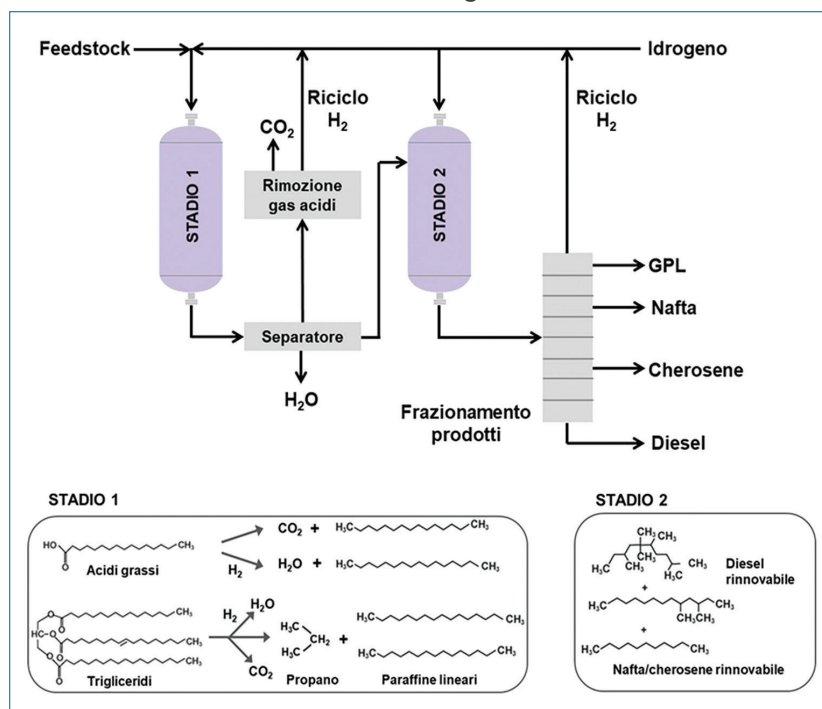
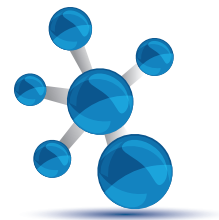


Fig. 9 - Schema del processo Eni/UOP Ecofining™



Il primo stadio consiste nella idrodeossigenazione (HDO), ovvero la rimozione dell'ossigeno come CO, CO₂ e H₂O. Il prodotto è costituito da una miscela di *n*-paraffine. Nel secondo stadio queste ultime vengono isomerizzate per migliorare il comportamento a freddo. L'HDO avviene a pressione di idrogeno di 30-100 bar, a circa 300 °C, in presenza di un catalizzatore bimetallico con solfuri di metalli di transizione supportati. La miscela di idrocarburi in uscita dallo stadio di HDO viene alimentata assieme all'idrogeno al reattore di isomerizzazione, dove le *n*-paraffine sono convertite in *iso*-paraffine. In questo stadio avvengono anche delle reazioni di hydrocracking. Il processo viene condotto in pressione di idrogeno e in presenza di un idoneo catalizzatore bifunzionale a base di metalli nobili. Le condizioni operative possono essere modulate in modo da produrre anche una frazione di bio-cherosene (*jet fuel*). Il tipo di ramificazione delle *n*-paraffine porta a un notevole incremento delle proprietà a freddo, conservando un numero di cetano elevato.

La Tab. 6 mostra un confronto delle caratteristiche dell'HVO diesel così ottenuto rispetto ad un diesel fossile tradizionale e al FAME.

Il prodotto da HVO presenta un numero di cetano molto alto, di gran lunga superiore rispetto alle specifiche. Inoltre, presenta un più elevato potere calorifico e una migliore stabilità alla ossidazione, che permettono di superare i limiti di blending tipici del FAME.

Liquefazione del bio-syngas

Il syngas prodotto dai processi di gassificazione delle biomasse può essere trasformato in un'ampia gamma di prodotti utilizzabili come biocarburanti, quali, ad esempio, gli idrocarburi di taglio gasolio, cherosene e benzina (ottenuti via sintesi di Fischer-Tropsch), il metanolo e l'etanolo.

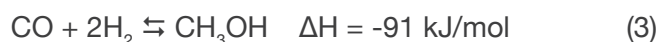
Questi processi sono comunemente definiti *Bio-mass to Liquid* (BtL) [10].

	Ultra Low Sulphur Diesel	Biodiesel FAME	HVO Diesel Ecofining™
Ossigeno %	0	11	0
Densità kg/l	0,84	0,88	0,78
Contenuto zolfo, ppm	<10	<1	<1
Potere calorifico inferiore MJ/kg	43	38	44
Cloud Point, °C	-5	-5 to +15	-20 to +10
Intervallo punti ebollizione, °C	200 to 350	340 to 355	200 to 320
Poliaromatici %w	11	0	0
Emissioni idrocarburi	Baseline	nd	-60%
Emissioni CO	Baseline	nd	-40%
Numero cetano	51	50-65	70-90
Stabilità all'ossidazione	Baseline	Poor	Excellent

Tab. 6 - Confronto tra le caratteristiche di carburanti diesel [15]

Bio-metanolo

Il metanolo è uno dei principali prodotti dell'industria chimica e può essere prodotto da syngas via idrogenazione dell'ossido di carbonio (eq. 3):



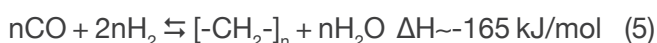
Per questa reazione è richiesta una stechiometria H₂/CO pari a 2. Nel caso della gassificazione di biomasse, che normalmente forniscono un rapporto H₂/CO inferiore, è necessario un riequilibrio tramite reazione di Water Gas Shift (eq. 2).

La sintesi del metanolo è una reazione esotermica e viene tipicamente condotta operando a 230-270 °C e 50-100 bar con catalizzatori a base di Cu/ZnO/Al₂O₃ [12].

Il processo è consolidato a livello commerciale a partire da syngas di origine fossile. Il metanolo può essere utilizzato direttamente in miscela con la benzina fossile, oppure per la sintesi di metil-*ter*-butil etere (MTBE, impiegato come componente ossigenato nelle benzine), dimetil etere (DME, componente dei carburanti diesel) e per la sintesi del biodiesel FAME. Introducendo in tutti questi prodotti una componente rinnovabile quando si usa bio-metanolo.

Bio-idrocarburi da Sintesi di Fischer-Tropsch

La sintesi di Fischer-Tropsch (FT) permette di trasformare il bio-syngas in miscele di paraffine e olefine lineari (eq. 5) che possono a loro volta essere idrogenate, isomerizzate e frazionate ottenendo biocarburanti, completamente idrocarburici:



La reazione è stata scoperta nel 1923 dai chimici tedeschi Franz Fischer e Hans Tropsch che avevano come obiettivo la produzione di carburanti a partire da carbone. I processi Coal to Liquid (CtL), basati sulla gassificazione del carbone e sulla sintesi FT, hanno trovato storicamente vaste applicazioni sia in Germania che in Sudafrica. Recentemente la stessa tecnologia è stata applicata al gas naturale (processi Gas to Liquid, GtL). I catalizzatori comunemente utilizzati nella sintesi FT sono i metalli del VII gruppo (tipicamente Co e Fe) [10].

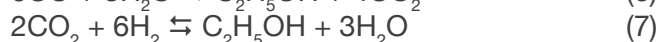
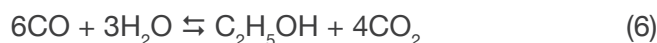
La frazione di cere ($C > 35$) presenti nella miscela di prodotti può essere sottoposta a hydrocracking per ottenere distillati medi (cherosene e diesel) e nafta. Utilizzando biomasse lignocellulosiche in processi tipo BtL, in accordo con la direttiva europea RED II, si producono biocarburanti classificabili come “avanzati”. Tuttavia, i processi BtL non hanno ancora raggiunto la maturità commerciale, principalmente a causa degli elevati costi di investimento e i limiti della logistica di approvvigionamento delle biomasse, che non permettono di raggiungere le dimensioni di impianto tipiche dei processi CtL e GtL (140.000-160.000 barili/giorno) e le conseguenti economie di scala.

Il crescente interesse verso un'economia circolare ha permesso di applicare questa tecnologia ai rifiuti in un'ottica di processi Waste to Liquid (WtL). Dalla gassificazione/liquefazione di plastiche da raccolta differenziata non adatte al riciclo (plasmix) o di combustibile solido secondario (CSS) si possono ottenere per questa via i “Recycled Carbon Fuels”, come sono definiti dalla RED II. Pur essendo di origine fossile, questi prodotti, poiché ricavati da rifiuti, sono conteggiabili come rinnovabili per il raggiungimento degli obiettivi della direttiva. Il primo impianto WtL è stato avviato da Enerkem nel 2016 a Edmonton (Canada) ed è in grado di trat-

tare 100 kt/anno di rifiuti organici non riciclabili e non compostabili, per produrre 30 milioni di litri di metanolo e/o etanolo. Quest'ultimo prodotto dal metanolo per carbonilazione [16].

Bio-etanolo da Bio-syngas

Il syngas può anche essere alimentato a processi di fermentazione impiegando microorganismi in grado di utilizzare CO (eq. 6) o miscele di CO₂ e idrogeno (eq. 7) come fonti di carbonio:



Partendo da biomasse lignocellulosiche, lo stadio di gassificazione può essere considerato come un'alternativa ai processi di saccarificazione in precedenza descritti, col vantaggio di utilizzare anche il carbonio contenuto nella lignina.

Questa tecnologia può utilizzare anche miscele di CO e H₂ di altra provenienza, ed è stata sviluppata fino alla scala commerciale da Lanzatech [17] che l'ha applicata per la prima volta nel 2018 in Cina alimentando gas residui di acciaieria, con un impianto da 46.000 t/anno di etanolo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Renewables 2019 Global Status Report (Paris: REN21 Secretariat), ISBN 978-3-9818911-7-1.
- [2] D. Bianchi, C. Perego, F. Capuano, Biomass Transformation by Thermo- and Biochemical Processes to Diesel Fuel Intermediates, in Chemicals and Fuels from Bio-Based Building Blocks F. Cavani *et al.* (Eds.), Wiley-VCH, 2016, 643.
- [3] D. Giordano, Proesa® by Versalis: Enabling 2G sugars for Cellulosic Ethanol and Green Chemistry, 2nd EU India Conference on advanced biofuels, New Delhi, 11-13 March 2019.
- [4] C. Capusoni, V. Rodighiero *et al.*, *Bioresource Technology*, 2017, **338**, 281.
- [5] A. Beopoulos, J.M. Nicaud, C. Gaillardin, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2011, **90**, 1193.
- [6] Y. Chisti, *Biotechnology Advances*, 2007,



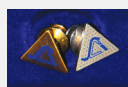
- 25(3), 294.
- [7] A.V. Bridgwater, *Biomass and Bioenergy*, 2012, **38**, 68.
- [8] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Catalysts, and Engineering, Chem. Rev.*, 2006, **106**, 4044.
- [9] D. Elliott, P. Biller *et al.*, *Bioresource Technology*, 2015, **178**, 147.
- [10] C. Perego, M. Ricci, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, **2**, 1776.
- [11] A. Matayeva, D. Bianchi *et al.*, *Fuel*, 2019, **240**, 169.
- [12] M. Ricci, C. Perego, From Syngas to fuels and chemicals: chemical and biotechnological routes, in *Biorefinery: From Biomass to Chemicals and Fuels*, M. Aresta *et al.* (Eds.), De Gruyter, 2012, 319.
- [13] C. Perego, D. Bianchi, *Chemical Engineering Journal*, 2010, **161**, 314.
- [14] J. Holmgren, G. Gosling *et al.*, *Hydrocarbon Process*, 2007, **86**, 67.
- [15] G. Bellussi, V. Calemme *et al.*, The Hydrogenation of Vegetable Oil to Jet and Diesel Fuels in a Complex Refining Scenario, in *Chemicals and Fuels from Bio-Based Building Blocks F*. Cavani *et al.* (Eds.), Wiley-VCH, 2016, 111.
- [16] G. Iaquaniello, G. Centi *et al.*, *Bioresource Techn.*, 2017, **243**, 611.
- [17] R.M. Handler, D.R. Shonnard *et al.*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, **55**, 3253.

Circular Economy and Renewable Fuels

The European RED II Directive (Renewable Energy Directive) promotes the use of advanced biofuels produced from waste biomass, not competing with the food and feed sector, in a circular economy perspective. The paper provides a review of the main technologies to produce advanced biofuels, describing their current state of development and their impact on the market.

VETRINA SCI

Polo SCI - Polo a manica corta, a tre bottoni, bianca ad effetto perlato, colletto da un lato in tinta, dall'altro lato a contrasto con colori bandiera (visibili solo se alzato), bordo manica dx con fine inserto colore bandiera in contrasto, bordo manica a costine, spacchetti laterali con colore bandiera, cuciture del collo coperte con nastro in jersey colori bandiera, nastro di rinforzo laterale. Logo SCI sul petto. Composizione: piquet 100% cotone; peso: 210 g/mq; misure: S-M-L-XL-XXL; modello: uomo/donna. Costo 25 € comprese spese di spedizione.



Distintivo SCI - Le spille in oro ed in argento con il logo della SCI sono ben note a tutti e sono spesso indossate in occasioni ufficiali ma sono molti i Soci che abitualmente portano con orgoglio questo distintivo. La spilla in oro è disponibile, tramite il nostro distributore autorizzato, a € 40,00. La spilla in argento, riservata esclusivamente ai Soci, è disponibile con un contributo spese di € 10.00.



Francobollo IYC 2011 - In occasione dell'Anno Internazionale della Chimica 2011 la SCI ha promosso l'emissione di un francobollo celebrativo emesso il giorno 11 settembre 2011 in occasione dell'apertura dei lavori del XXIV Congresso Nazionale della SCI di Lecce. Il Bollettino Informativo di Poste Italiane relativo a questa emissione è visibile al sito: www.soc.chim.it/sites/default/files/users/gadmin/vetrina/bollettino_illustrativo.pdf

Un kit completo, comprendente il francobollo, il bollettino informativo, una busta affrancata con annullo del primo giorno d'emissione, una cartolina dell'Anno Internazionale della Chimica affrancata con annullo speciale ed altro materiale filatelico ancora, è disponibile, esclusivamente per i Soci, con un contributo spese di 20 euro.



Foulard e Cravatta - Solo per i Soci SCI sono stati creati dal setificio Mantero di Como (www.mantero.com) due oggetti esclusivi in seta di grande qualità ed eleganza: un foulard (87x87cm) ed una cravatta. In oltre 100 anni di attività, Mantero seta ha scalato le vette dell'alta moda, producendo foulard e cravatte di altissima qualità, tanto che molte grandi case di moda italiana e straniera affidano a Mantero le proprie realizzazioni in seta. Sia sulla cravatta che sul foulard è presente un'etichetta che riporta "Mantero Seta per Società Chimica Italiana" a conferma dell'originalità ed esclusività dell'articolo. Foulard e cravatta sono disponibili al prezzo di 50 euro e 30 euro, rispettivamente, tramite il nostro distributore autorizzato.

Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968, o inviare un messaggio a simone.fanfoni@soc.chim.it