Energia dal Sole e dalla Terra
Biocombustibili & feed-stocks

F. Cavallino

Gennaio 2026

INDICE

Argomento	Figure	Situazione
La fotosintesi clorofilliana ed il ciclo dell'Azoto	3 – 8	Id.
Bio – Combustibili – fine 1990, motori benzina, fermentazione → etanolo (E10)	9	Id.
Bio – Combustibili – fine 1990, motori diesel, transesterificazione → FAME (B7)	10	Id.
Bio – Combustibili avanzati – Dir. 2018/2001 Annex IX Parte A & B	11 – 12	new
Processi termici: Combustione & Pirolisi	13 – 18	new
Processi termici: Gassificazione	19	new
Alcohol-to-JET – Sustainable Aviation Fuel (SAF)	20	new
Raffinazione → Idrogenazione → HVO	21 – 23	≈
Digestione Anaerobica	24 – 29	≈
Valutazione della riduzione CO2	30 – 35	≈
Stima delle quantità prodotte in Europa	36 – 37	new
Conclusioni & Bibliografia	38 – 39	≈
La situazione riporta la situazione dei nuovi argomenti (new), quelli aggiornati (≈) e quelli inalterati (id.) rispetto alla precedente edizione di Aprile 2025		

Le origini della Terra

L'atmosfera primitiva della Terra, circa 5 miliardi di anni fa, conteneva i composti più leggeri, Idrogeno ed Elio che tuttavia sparirono rapidamente e la intensa attività vulcanica determinò il rilascio di Metano, Ammoniaca, Anidride carbonica, vapore acqueo e Azoto determinando quindi una miscela riducente.

L'azoto chimicamente inerte, non solubile in acqua e non condensabile, nel corso del tempo geologico si è accumulato nell'atmosfera divenendo il componente più abbondante.

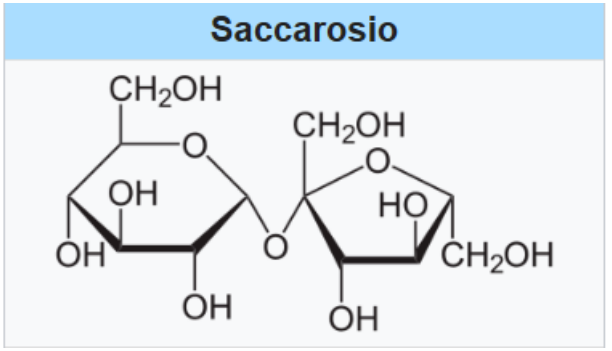
In questa particolare atmosfera prosperarono i batteri anaerobici ed i relativi enzimi capaci cioè di vivere senza ossigeno e che, come sembra, comparvero sulla Terra 4,5 miliardi di anni fa.

Invece, gli esseri umani che ci hanno preceduto, hanno iniziato a respirare circa 400 milioni di anni fa grazie al diffondersi di una vegetazione simile a quella che conosciamo oggi capace di determinare l'aumento della concentrazione di Ossigeno che, progressivamente, ha raggiunto la attuale percentuale del 21% come prodotto secondario della **fotosintesi**; inizieremo quindi a dettagliarne il meccanismo che assicura la nostra sopravvivenza.

La fotosintesi clorofilliana

La fotosintesi clorofilliana è il processo biochimico vitale che assicura la sopravvivenza e la salute della pianta che, con questo processo, si procura il nutrimento necessario alla sua crescita.

Base e motore del processo è la **clorofilla**, un pigmento di colore verde disposto sullo strato superficiale della foglia. Questa cattura l'energia del sole trasformandola in energia chimica che, a sua volta, **trasforma l'anidride carbonica assorbita dall'aria in zuccheri e carboidrati** assicurando così il nutrimento fondamentale per l'alimentazione della pianta. La figura mostra la formula di struttura del più semplice degli zuccheri, il saccarosio.



Durante il complesso processo della sintesi clorofilliana si libera **Ossigeno**, come sotto-prodotto del processo stesso.

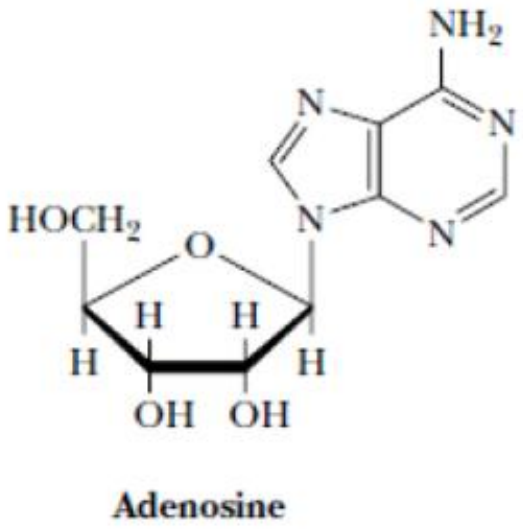
L'assorbimento dell'energia è promosso da **due composti chimici**, identificai come **ATP e NADPH2 che la immagazzinano e la trasferiscono alle differenti parti della pianta**.
L**'acqua (H2O) e l'anidride carbonica (CO2)** rappresentano i componenti fondamentali per la **fotosintesi dei carboidrati (CH2O) che** includono gli zuccheri più semplici quali saccarosio e glucosio.

La prima fase della fotosintesi

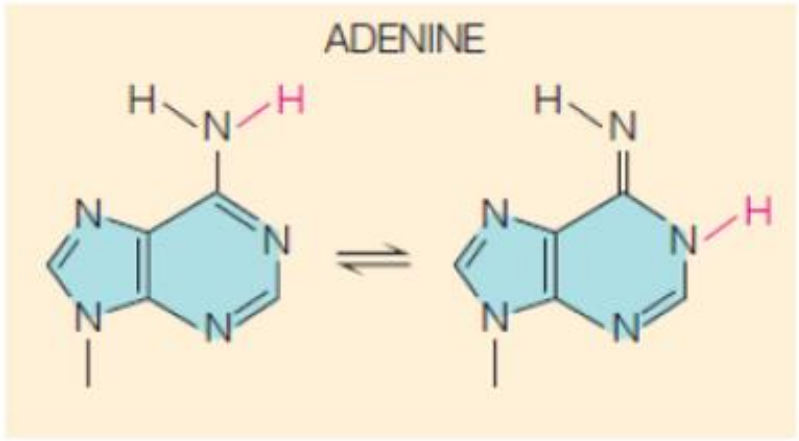
In sostanza la pianta, con la **fotosintesi,** assorbe **6 molecole di CO2 e 6 molecole di H2O e** le trasforma producendo **1 molecola di glucosio e 6 molecole di ossigeno**.

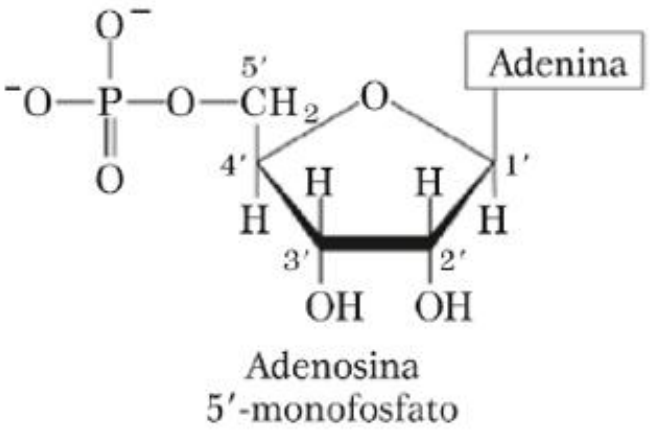
La reazione complessiva è il risultato di due fasi distinte:

(1) fase luce-dipendente: durante questa la fotosintesi accumula energia per via chimica grazie alle due strutture complesse già citate ATP (adenosina) e NADPH (adenosina + adenina fosfato) che determinano l'associazione di azoto e fosforo alla struttura del glucosio e, in particolare il primo, sempre definito come inerte, assume rilevante importanza.



Adenosine





Adenosina
5′-monofosfato

La seconda fase della fotosintesi

Le strutture ora presentate attivano la formazione delle proteine e degli amminoacidi e quindi l'accrescimento della pianta.
L'energia accumulata con le precedenti strutture chimiche determina la **fotolisi dell'acqua** con il rilascio dell'idrogeno ma soprattutto dell'ossigeno di cui abbiamo assoluto bisogno:

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

Tuttavia si segnala anche come la natura sia capace di realizzare, a temperatura ambiente, una dissociazione che conosciamo come complessa ed energivora. Ha quindi seguito la:
(2) fase di luce-indipendente durante la quale avviene la trasformazione della CO2 in un composto organico infatti la sua eliminazione determina la formazione del glucosio con la cattura del carbonio.

Le fasi (1) + (2) favoriscono la **reazione complessiva così** sintetizzabile:

$$6\ H_2O + 6\ CO_2 + \text{fase (1)} + \text{fase (2)} \rightarrow \boxed{C_6H_{12}O_6\ \text{(glucosio)}} + 6\ O_2$$

La pianta è invece in grado di assorbire direttamente dal terreno altre bio-molecole complesse + minerali che entrano nella formazione dei tessuti che sostengono la pianta stessa.

Il ciclo dell'azoto

Sappiamo ora che il vapore acqueo e la CO2 dell'atmosfera sostengano la sintesi clorofilliana ma, poiché il nostro corpo comprende il 3 % in peso di azoto sarebbe logico pensare che ciò si verifichi grazie al 78 % dello stesso presente nell'atmosfera ma che, come sappiamo, non ha nessuna intenzione di combinarsi. Gli scambi con l'atmosfera sono difficili e, in pratica, l'unico mezzo di attivare l'inerzia dell'azoto è affidata alle scariche elettriche dei temporali che lo espongono ad altissime temperature e determinano la formazione degli NOx ben noti ai motoristi.

Tuttavia non è l'unico modo possibile, infatti l'evoluzione ha fatto nascere anche i batteri presenti nel terreno e che vivono in simbiosi con alcune piante leguminose quali soia, fagioli, ceci e lenticchie. Questi batteri sono in grado di convertire l'azoto atmosferico in una forma più disponibile arricchendo il suolo di azoto bio-disponibile. Grazie a queste simbiosi si forma **ammoniaca (NH3)** che origina composti organici vitali, quali **proteine e amminoacidi.**
Le piante possono quindi assorbire azoto dalle loro radici ma soltanto se si trova in una forma assimilabile dalla pianta stessa, ad esempio, sotto forma di **ioni nitrici (NO3-) o ammoniacali (NH4+).**

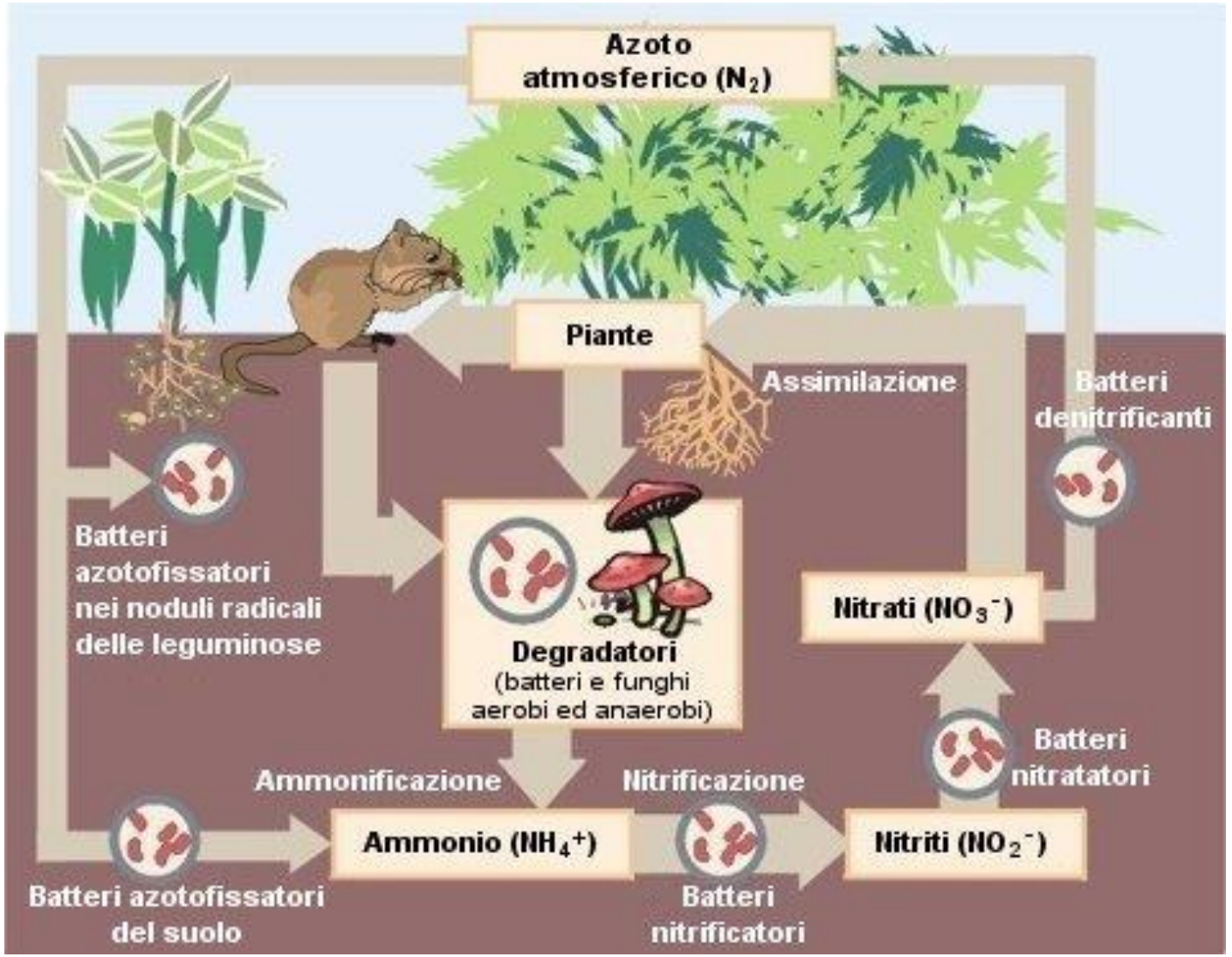
I **concimi nitrici** sono forniti concimando con **Urea** che di per sé non è utilizzabile dalla pianta, ma, nel terreno, subisce una serie di trasformazioni da parte dei batteri fino a raggiungere la forma di **ione nitrico.** Occorre tuttavia dosarla nella giusta quantità poiché può disperdersi nell'ambiente dando luogo a quello che viene individuato come **«particolato secondario»** e può anche promuovere la formazione dei **«nitriti»,** tossici e limitati per legge. E' chiaro che un produttore, più interessato alla quantità di mono-colture più redditizie, tenda, talvolta, ad ignorare certe accortezze.

Il ciclo dell'azoto ed i composti organici

I concimi ammoniacali hanno un'assimilazione più lenta poiché devono essere convertiti in nitrici. Tra i più usati troviamo il **solfato di ammonio**, ma devono essere scelti in funzione del tipo di terreno che, ad esempio, potrà essere di **tipo calcareo o alcalino.**

La figura può fornire una idea di quanto siano complesse le giuste scelte e quanto sia importante la **combinazione tra i vari concimi ed i diversi tipi di batteri del terreno.**

Durante le reazioni che trasformano l'azoto in ammoniaca si forma lo **ione ammonio (NH4+).** Questo processo è svolto dai **funghi e batteri** del terreno che tra l'altro**, trasformano anche la sostanza organica in decomposizione rimettendo nel ciclo biologico l'azoto intrappolato nella stessa.**



Benzina + primi bio-combustibili: E5 – E10

I processi ora descritti permettono la produzione dei cosiddetti **bio-combustibili convenzionali** ottenuti da prodotti a potenziale uso alimentare quali; **canna da zucchero** in Brasile, **barbabietole** In Europa e **mais** negli Stati Uniti. Sottoponendo gli **amidi $C_6H_{10}O_5$** e gli zuccheri di queste biomasse a:

- idrolisi della soluzione zuccherina +
- fermentazione alcoolica +
- distillazione finale ad etanolo puro,

si ottiene **la trasformazione del glucosio in alcool etilico, o etanolo, + CO2** ad opera di particolari enzimi non molto dissimili da quelli utilizzati nella produzione delle birre e dei vini che, nel caso del pane, prendono il nome di lieviti.

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2\ C_2H_5OH + 2\ CO_2$$

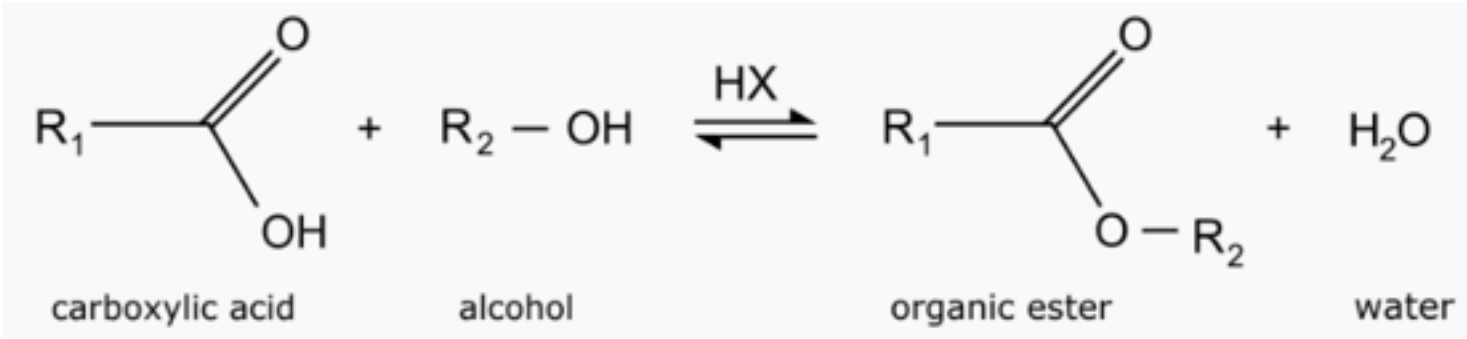
L'etanolo si è affermato in Brasile grazie alla ottima resa nella lavorazione della canna da zucchero che, come alcool, ha richiesto l'adeguamento della capacità del serbatoio delle vetture e la messa a punto degli elastomeri utilizzati negli impianti di alimentazione.
Per rispettare le prime direttive europee, anni 1995 – 2000, e utilizzando le culture europee, è stato aggiunto nelle percentuali del 5 o 10 % identificando la miscela con le ben note sigle **E5** e/o **E10.**

Gasolio + primi biodiesel: B7

La produzione di biodiesel avviene con un procedimento più complesso che prevede la transesterificazione degli acidi grassi ricavati dagli **oli vegetali (colza, girasole, etc.)** trattandoli con **alcool metilico CH_3OH.**
Nel composto finale compaiono infatti i due radicali quello dell'acido R_1 e quello dell'alcool R_2.
La reazione deve essere attivata con uno specifico catalizzatore indicato con HX.

Il prodotto così ottenuto ha comunque la tendenza di rilasciare nell'impianto di iniezione **depositi indesiderati** infatti i motoristi hanno dovuto limitare la percentuale di questo prodotto, il **FAME**, a non più del 7 % nel diesel fossile distribuendolo come **B7.** Ciò avviene soprattutto negli impianti di iniezione Common Rail ed è quindi soltanto utilizzabile come **«DROP-IN»**.
Con le opportune modifiche motoristiche è stato possibile utilizzarlo **«in PUREZZA»** distribuendolo come **B 100** ma si è trattato di quantitativi limitati.

FAME
Fatty Acid Metyl Esther



I bio-combustibili avanzati (da: Dir. 2018/2001 RED II Annex IX)

In generale la efficienza di conversione dell'energia ricevuta dal sole trasferita nei bio-combustibili non è molto elevata poiché la fotosintesi può trasformare e accumulare in etanolo soltanto il 2 – 3 % dell'energia.

E' quindi necessario poter attivare un decisivo aumento delle loro quantità senza determinare la competizione con le colture di tipo alimentare ricorrendo quindi ai cosiddetti **bio-combustibili avanzati** che possono derivare da:

- frazione di biomassa derivante da rifiuti urbani non differenziati ed organici;
- culture di tipo non alimentare, es.: colza, soia, girasole;
- paglia, concimi animali e fanghi di depurazione
- biomassa come risultante dell'industria del settore forestale: cortecce, rami, segatura, etc.
- bagasse, ossia dai residui fibrosi delle culture importanti: canna da zucchero, granoturco, frumento e altri cereali risolvendo quindi anche il problema del loro smaltimento;
- effluenti di lavorazioni agricole e oli di cucina esausti e grassi animali

Occorre selezionare **feed-stocks di seconda generazione** che non entrino in competizione con le colture alimentari. Per incentivare la scelta di quelli più interessanti, ne viene assegnato il doppio del loro contenuto energetico.

La RED II considera un biogas o bioliquido accettabili quando, utilizzati nel settore trasporti, forniscono una riduzione delle emissioni di gas a effetto serra (CO2 + NOx) di almeno il 65% (Articolo 29 – comma 10). Ad esempio l'olio di colza presenta Emissioni di gas a effetto serra di 33,4 g CO2eq/MJ che (Allegato V – Tabella D) che, confrontate con il valore del combustibile fossile pari a 94 determina una riduzione del 64 %.

Diventa così interessante individuare coltivazioni e terreni anche inusuali, individuabili, ad esempio, in Africa tenendo conto che il peso o meglio l'impronta carbonica del trasporto rappresenta, a grandi linee, un terzo dell'onere della trasformazione. In questa direzione si è mossa l'ENI individuando in Paesi quali Congo, Kenia, Costa d'Avorio e Mozambico terreni fertili o degradati, ma inutilizzati, per colture quali soia e girasole.

La direttiva RED II 2018/2001

La direttiva RED III 2023/2413 Conferma tutti i feed-stocks ma elimina di «considerare il doppio» sia per Parte A che B

***ALLEGATO IX* Parte A**. Materie prime per la produzione di biogas per il trasporto e biocarburanti avanzati, ~~il cui contributo per il conseguimento delle quote minime di cui all'articolo 25, paragrafo 1, primo, secondo e quarto comma, può essere considerato il doppio del loro contenuto energetico~~ **a)** Alghe, se coltivate su terra in stagni o fotobioreattori;

b) Frazione di biomassa corrispondente ai rifiuti urbani non differenziati, ma non ai rifiuti domestici non separati soggetti agli obiettivi di riciclaggio di cui all'articolo 11, paragrafo 2, lettera a), della direttiva 2008/98/CE;

c) Rifiuto organico come definito all'articolo 3, punto 4), della direttiva 2008/98/CE, proveniente dalla raccolta domestica e soggetto alla raccolta differenziata di cui all'articolo 3, punto 11), della stessa direttiva;

d) Frazione della biomassa corrispondente ai rifiuti industriali non idonei all'uso nella catena alimentare umana o animale, incluso materiale proveniente dal commercio al dettaglio e all'ingrosso e dall'industria agroalimentare, della pesca e dell'acquacoltura, ed escluse le materie prime elencate nella parte B del presente allegato;

e) Paglia; **f)** Concime animale e fanghi di depurazione; **g)** Effluente da oleifici che trattano olio di palma e fasci di frutti di palma vuoti: **h)** Pece di tallolio; **i)** Glicerina grezza; **j)** Bagasse; **k)** Vinacce e fecce di vino; **l)** Gusci; **m)** Pule; **n)** Tutoli ripuliti dei grani di mais;

o) Frazione della biomassa corrispondente ai rifiuti e ai residui dell'attività e dell'industria forestale, vale a dire corteccia, rami, prodotti di diradamenti pre-commerciali, foglie, aghi, chiome, segatura, schegge, liscivio nero, liquame marrone, fanghi di fibre, lignina e tallolio; **p)** Altre materie cellulosiche di origine non alimentare; **q)** Altre materie ligno-cellulosiche, eccetto tronchi per sega e per impiallacciatura.

Parte B. Materie prime per la produzione di biocarburanti e biogas per il trasporto il cui contributo per il conseguimento delle quote minime stabilite all'articolo 25, paragrafo 1, primo comma, è limitato ~~e può essere considerato il doppio del loro contenuto energetico~~

a) Olio da cucina usato. **b)** Grassi animali classificati di categorie 1 e 2 in conformità del regolamento (CE) n. 1069/2009.

Capacità delle piante di rilasciare Ossigeno

Non tutte le piante sono in grado di produrre Ossigeno nella stessa quantità e quella **che un albero produce** dipende principalmente dalla superficie fogliare totale rapportata al metro quadrato di suolo.
In parole povere, più foglie ci sono, più fotosintesi avviene, più ossigeno viene rilasciato nell'atmosfera.
Le specie **più efficienti** nella produzione di ossigeno sono il **faggio**, l'**acero**, e gli **abeti.** All'estremo opposto troviamo i **pini che p**resentano aghi sottili e quindi una minore superficie fogliare per unità di suolo.
In posizione intermedia si collocano le **querce ed i pioppi.**
Anche il **ciclo stagionale** fa la differenza. Gli alberi decidui, come faggi, querce e aceri, producono ossigeno quando hanno le foglie, concentrando l'attività fotosintetica in primavera ed estate.

Quanti alberi servono per una persona? Non esiste un numero fisso, tuttavia un adulto consuma in media circa 700-750 kg di ossigeno all'anno e, ad esempio, un grande faggio maturo potrebbe produrre ossigeno sufficiente per circa 10 persone all'anno anche se si tratta di una semplificazione estrema. Tendenzialmente la massima capacità di cattura della CO2 può arrivare a 20 kg/anno quando l'albero, dopo circa 20 – 30 anni abbia raggiunto la sua maturità.

Quindi non basta piantare qualche albero simbolico ma servono molti alberi, ecosistemi sani e continui. Infatti soltanto una **foresta viva,** quindi accuratamente controllata, presenta una significativa **capacità di assorbire CO2.**
Infatti, quando una pianta muore, il carbonio in essa trattenuto viene rilasciato nell'atmosfera. La crescita dei nuovi alberi può compensare questo fenomeno ma il cambiamento climatico rallenta il meccanismo poiché rende l'ambiente più secco e caldo, causando così un aumento del tasso di morte ed il conseguente rallentamento della crescita.
La biomassa ed il legname in eccesso andrebbero infatti utilizzati per produrre bio-combustibili evitando così che la stessa diventi un emettitore di gas serra.

Biomasse: trattamento di Combustione e Pirolisi

La decomposizione delle bio-masse secche e lignocellulosiche ricche di lignina può avvenire con processi termochimici che utilizzano il calore. Si tratta di metodi diversi: la **Combustione**, la **Pirolisi** e la **Gassificazione.**

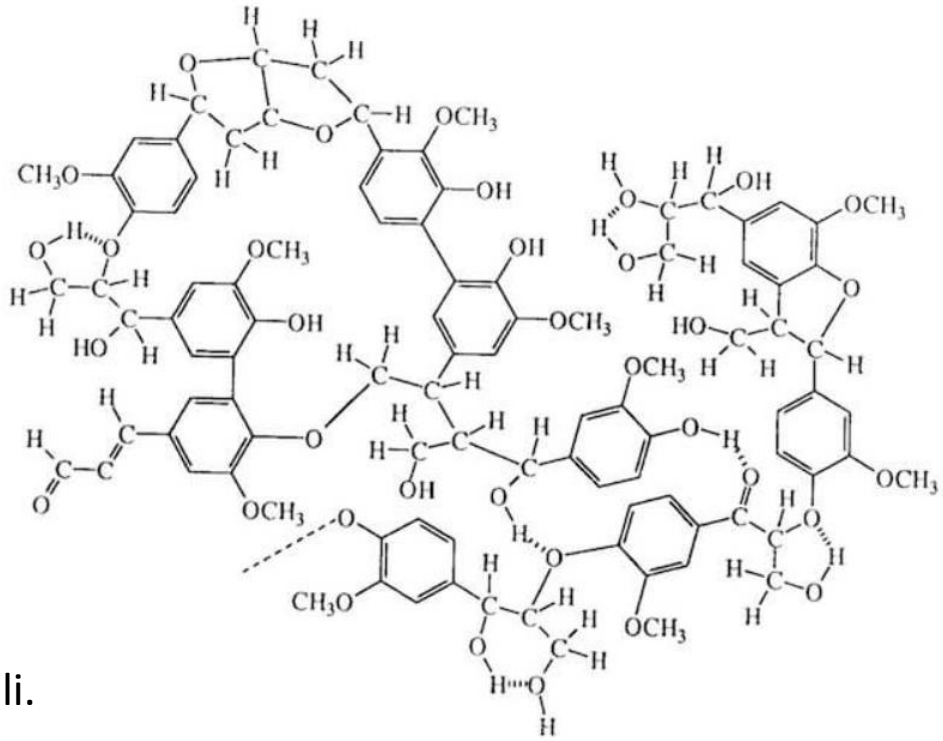
La Combustione: è certamente la più antica.
Ancora oggi, secondo ISTAT, il 14,5% delle famiglie italiane utilizzano legna o cippato per scaldarsi.
Tenendo conto del potere calorifico della legna (3,4 MWh/t) e del pellet (4,6 MWh/t) si sono già risparmiate circa 5,8 kTEP (tonnellate di petrolio equivalente) di combustibili fossili; quindi una soluzione senz'altro positiva.
Purtroppo la combustione determina notevoli quantità di Particolato, CO e idrocarburi policiclici aromatici particolarmente dannosi soprattutto in ambito urbano. Infatti recentemente i camini, le stufe e gli impianti che utilizzano questi combustibili solidi sono classificati in funzione della loro completezza di combustione che, come sempre, si ottimizza assicurando il corretto rapporto aria/combustibile.

La Pirolisi (o Termolisi): si tratta di un processo ampiamente usato nei secoli passati che sottopone la biomassa e gli altri materiali combustibili ad un **riscaldamento rapido di 400 - 600°C in assenza di ossigeno quindi: ambiente riducente**.
Oggi, la presenza di opportuni catalizzatori permette contenere la temperatura a 350°C ottenendo gas, liquidi e solidi.
Le figure successive descrivono:

- alcuni dettagli relativi alla biomassa legnosa ed alla sua struttura molecolare
- il **forno** per realizzare la pirolisi
- la composizione dei **componenti gassosi volatili o condensabili**
- le caratteristiche del liquido denso denominato «**bio-olio**»
- il residuo solido carbonioso denominato «**BIOCHAR**»

Pirolisi: decomposizione della biomassa legnosa

La figura mostra un tronco con un certo grado di decomposizione naturale formato da **lignina** e **cellulosa**. Si osserva come la lignina, contenuta in maggior misura nella corteccia, resista meglio al degrado conservando, almeno, la forma della stessa.



Purtroppo resisterà anche meglio ad un attacco chimico o fisico quando se ne volesse determinare la decomposizione. Ottenere quest'ultima non è comunque facile considerando che sia la lignina che la cellulosa sono composte da polimeri organici molto stabili.

Logico quindi che i primi bio-combustibili sono stati ottenuti trattando **amidi e zuccheri** delle tradizionali aziende agricole piuttosto che **lignina e cellulosa** fornite dalle industrie forestali.

Pirolisi: alimentazione del forno

L'alimentazione del forno di Pirolisi avviene con le **biomasse vergini o residuali** prima descritte, dalla **frazione secca dei rifiuti urbani non riciclabili** e da **scarti delle lavorazioni industriali** compreso il **Car Fluff**.
Quest'ultimo deriva dal riciclo delle vetture in demolizione selezionando le parti leggere quali plastiche, tessuti, schiume e gomme che, mediamente, rappresentano il 20 - 25% del peso vettura.
Sotto questo aspetto la Pirolisi aiuta quindi ad ottenere la corretta gestione di una varietà di rifiuti e scarti.

Fonte IRLE

Fonte KINTEK

Pirolisi: i prodotti ottenuti

Nei forni utilizzati in passato, lontanamente simili agli attuali, si ottenevano componenti gassosi costituiti sia da molecole semplici, **CO e CH4**, da alcune più complesse come la **trementina** e da quelle più pesanti quali **catrame** e **pece**.
In particolare quest'ultima, contenete idrocarburi a catena lunga era allora preziosissima nelle costruzioni navali.
Questi impianti erano dedicati, in particolare, alla produzione del **carbone di legna**.

Negli impianti moderni, oltre agli idrocarburi leggeri, si ottiene il «**bio-olio**» liquido e ricco di legami Idrogeno-Carbonio ma non abbastanza per ottenere la struttura di un vero combustibile anche perché è ricco di Ossigeno che determina corrosioni negli impianti. Il bio-olio può anche essere ottenuto con il processo di **Hydrotermal Liquefaction (HTL)** capace di trattare biomasse umide come **microalghe o fanghi di depurazione**.
Per ottenere combustibile diventa necessario il successivo processo di raffinazione basato sulla Idrogenazione che stabilizza i legami H/C per ricavare, prevalentemente, paraffine. Questo ulteriore trattamento aumenta i costi e la complessità dell'impianto e, in parte vanifica il **bilancio energetico dell'intero processo**.

La Pirolisi ora descritta offre un potenziale energetico inferiore alla **Gassificazione** poiché circa il 45% della massa pirolizzata rimane allo stato solido sotto forma di carbone. Tuttavia quest'ultimo, chiamato **BIOCHAR**, non è facilmente biodegradabile e quindi non ritorna in atmosfera come CO2 ma determina una reale **CO2 Capture and Sequestration (CCS).**
Per contro, aggiungendolo ai terreni agricoli, migliora la capacità di ritenzione idrica e dei nutrienti utili per una crescita ottimale dei vegetali.

Fonte: Wikipedia

Pirolisi: decomposizione della Plastica

Anche nel caso della plastica, la pirolisi riveste notevole interesse. Utilizza infatti le alte temperature in un ambiente riducente privo di ossigeno per scomporre le complesse catene polimeriche. Si decostruisce così il rifiuto plastico a livello molecolare, convertendolo in componenti di maggior valore; olio sintetico, gas e residuo solido.
Come sempre, la pirolisi non è una combustione ma una reazione chimica controllata che inverte il processo di creazione della plastica e fornisce il calore intenso, in assenza di ossigeno, che spezza i polimeri in sostanze più semplici e utili anziché bruciare in cenere e fumo.
L'assorbimento di energia determina una violenta vibrazione delle catene polimeriche fino a romperle con un processo di **cracking termico**, simile a quello utilizzato in raffineria che spesso utilizza temperature inferiori.

Le molecole di idrocarburi complesse della plastica vengono così scomposte in una varietà di molecole meno complesse ottenendo, sostanzialmente, tre prodotti tipici della Pirolisi:

- **Olio di Pirolisi.** E' il prodotto liquido principale e, spesso, è l'obiettivo principale. Si tratta di una miscela complessa di diversi idrocarburi che può essere considerata simile ad un petrolio greggio sintetico che quindi richiede un'ulteriore raffinazione per essere utilizzato come combustibile o come materia prima per nuovi prodotti chimici e plastiche.
- **Gas non Condensabili o Gas Sintetico.** Sono le molecole più leggere che non si condensano in liquido quando raffreddate e si tratta di una miscela di gas quali: H_2. CH_4, CO, CO_2. Nei sistemi moderni, questo gas sintetico viene catturato e utilizzato per fornire l'energia necessaria a riscaldare il reattore migliorando l'efficienza.
- **Residuo Solido (Carbone).** Rimane il materiale solido ricco di carbonio noto come **carbone di pirolisi o nerofumo** utilissimo, ad esempio, nella costruzione dei pneumatici. La sua qualità dipende dalla purezza dei rifiuti plastici iniziali.

Gassificazione

Un processo simile alla Pirolisi è la gassificazione durante la quale i gas risultanti dalla decomposizione pirolitica della Biomassa vengono fatti reagire con vapore d'acqua surriscaldato e la miscela gas-vapore viene portata a circa 1.000 °C convertendo la biomassa in un gas combustibile detto **syngas (SNG)** - principalmente CO, CO2, H2 - con una reazione parziale di ossidazione alla temperatura elevata.
Il suo potere calorifico è basso 4 – 6 MJ/m^3 tuttavia è interessante perché contiene poche sostanze acide è quindi è meno corrosivo di quello ottenuto per pirolisi. Quindi l'utilizzo più conveniente è la sua combustione diretta meno inquinante rispetto alla combustione diretta della biomassa lignocellulosica solida poiché rilascia soltanto CO2 e vapore d'acqua. Quando la biomassa contiene letame ed altre biomasse agricole, ricche di azoto, verranno rilasciate quantità variabili di NOx proporzionali al contenuto di azoto.

Il syngas può essere sintetizzato in biocarburanti liquidi come metanolo o diesel tramite la sintesi ***Fischer-Tropsch*** in grado di produrre idrocarburi sia alcani che alcheni.

Formazione alcani: $nCO + (2n+1)\ H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$
Formazione alcheni: $nCO + 2nH_2 \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$

Alcohol-to-Jet (ATJ)

Alcohol-to-Jet (ATJ), è un processo tecnologico adatto a produrre i **Sustainable Aviation Fuel (SAF)** convertendo gli alcoli (come etanolo o iso-butanolo) in un carburante sintetico che può essere miscelato e usato nei motori a turbina degli aerei oggi in servizio, riducendo le emissioni del settore aereo.
Si ottiene un carburante idrocarburico "drop-in" simile al cherosene che soddisfa gli standard del cherosene convenzionale, fondamentale per decarbonizzare il settore aereo e certificato per l'uso in aviazione (ASTM D7566).
Si parte da alcoli di origine biologica (bio-etanolo, bio-isobutanolo) ottenuti da biomasse. Questi alcoli subiscono processi di disidratazione, di oligomerizzazione (formazione di catene più lunghe) ed idrogenazione.

Il processo è radicalmente diverso da quelli prima descritti poiché avviene in condizioni di temperatura e pressione simili a quelle ambiente ricorrendo alle bio-tecnologie. La produzione di questo etanolo è identificato come **«di terza generazione»** poiché la saccarificazione di lignina e cellulosa avviene con l'intervento di specifici enzimi.
Se confrontato con i processi di gassificazione precedenti, il reattore per processi enzimatici risulta più economico poiché appunto lavora a temperature e pressioni molto contenute.
Per contro, i costi produttivi aumentano poiché gli enzimi sono prodotti di alto valore.

L’Idrogeno in Raffineria

Come illustrato nelle prime figure, l’industria petrolifera, verso la fine degli anni ’90, si è attrezzata per produrre etanolo in Brasile e metanolo negli Stati Uniti per le benzina e FAME in Europa per il diesel con specifiche direttive che imponevano di introdurre nei combustibili fossili una certa quantità di bio-combustibili.

Dopo pochi anni è stato necessario implementare una nuova tappa e cioè la drastica riduzione dello Zolfo nei combustibili, sia benzina che diesel, per assicurare le prestazioni in durata dei diversi tipi di catalizzatori (ossidanti, tre-vie, DeNOx, DPF). Lo zolfo infatti presenta una affinità chimica elevata e tale da ridurre significativamente la efficienza di conversione dei catalizzatori, sia per le reazioni di ossidazione che di riduzione,

La riduzione della percentuale di zolfo al livello richiesto (10 ppm) è stata realizzata in raffineria introducendo una certa percentuale di idrogeno nei processi chimici.

Questo passo ha aperto la strada al trattamento di rifiuti di origine vegetale ed animale che hanno dato luogo al prodotto identificato come **Hydrotreated Vegetabile Oil (HVO)**.

Questo combustibile ottenuto per **idrogenazione** può essere usato **«in PUREZZA» identificandolo come HVO 100.**

Ai fini della de-carbonizzazione si riconosce al B 100 una riduzione di CO2 limitata al 60% che invece con lo HVO può raggiungere il 90% utilizzando gli opportuni feed-stocks.

Il gasolio ENI – HVO e relativi Feedstocks

Il processo di **Idrogenazione**, data la sua grande flessibilità, consente di trattare diversi tipi di f**eed-stocks** contenenti **grassi animali**, oli di origine vegetale provenienti da scarti dell'industria agro-alimentare quali oli da cucina usati e grassi animali: **Used Cooking Oils (UCO) e Animal Fats (AF).**

Per produrre lo HVO, vengono inizialmente rimossi i componenti che risultano critici per la raffinazione finale (residui solidi e gomme) separandoli con procedure di lavaggio + centrifugazione + filtrazione.
L'olio così ottenuto passa al trattamenti chimici successivi, in particolare alla:

- **Idro-deossigenazione:** elimina l'ossigeno e la formazione di colonie batteriche e mucillagini
- **Isomerizzazione:** trasforma le n-paraffine in iso-paraffine. .

Questi due processi trasformano gli «oli iniziali» che contengono soprattutto trigliceridi e acidi grassi, in idrocarburi molto simili alle iso-paraffine del gasolio fossile assicurando così:

- buon avviamento alle basse temperature
- elevato potere calorifico
- elevato numero di Cetano: da circa 55 del fossile a circa 70
- eliminazione degli idrocarburi aromatici.

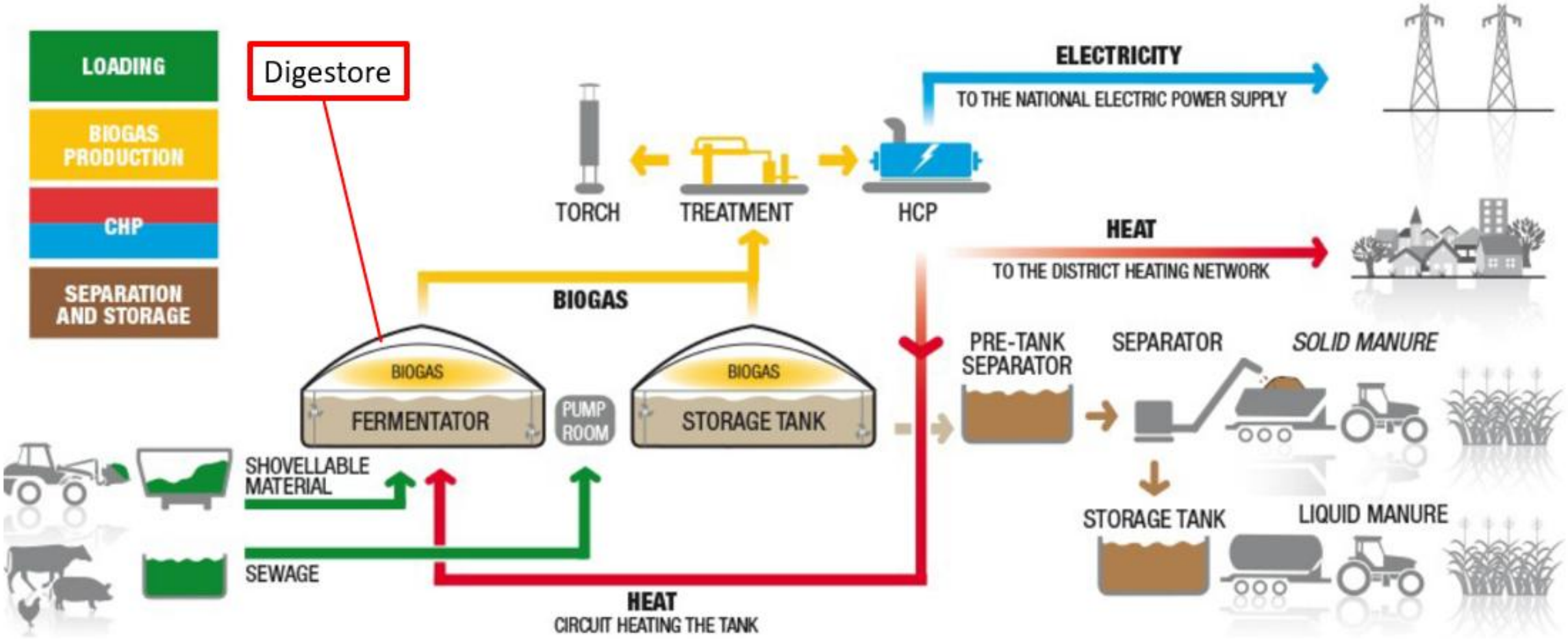
Distribuzione dello HVO – Stazioni XTL

E’ possibile trovare lo HVO nelle stazioni di rifornimento della categoria **XTL** dove X sta per fonte originale di energia e quindi To Liquid.
In Italia, i distributori così attrezzati sono ormai circa 1.000.
Più in generale questa etichetta è utilizzata per tutti i carburanti sintetici, inclusi **GTL** (Gas-to-Liquid), **BTL** (Biomass-to-Liquid), **CTL** (Coal-to-Liquid) e **HVO.**

L'etichetta XTL aiuta i consumatori a identificare il tipo di carburante rinnovabile disponibile, garantendo chiarezza, indipendentemente dalla fonte del carburante, che provenga da biomassa, gas naturale, carbone o, nel caso dell'HVO, da grassi e oli idro-processati.

Produzione del biogas e bio-metano

Questo tipo di impianto è in grado di produrre il biogas e, con un successivo trattamento, ottenere il bio-metano adatto quindi ad alimentare motori a ciclo Otto di Light-duty o motori diesel Heavy-duty trasformati in ciclo Otto



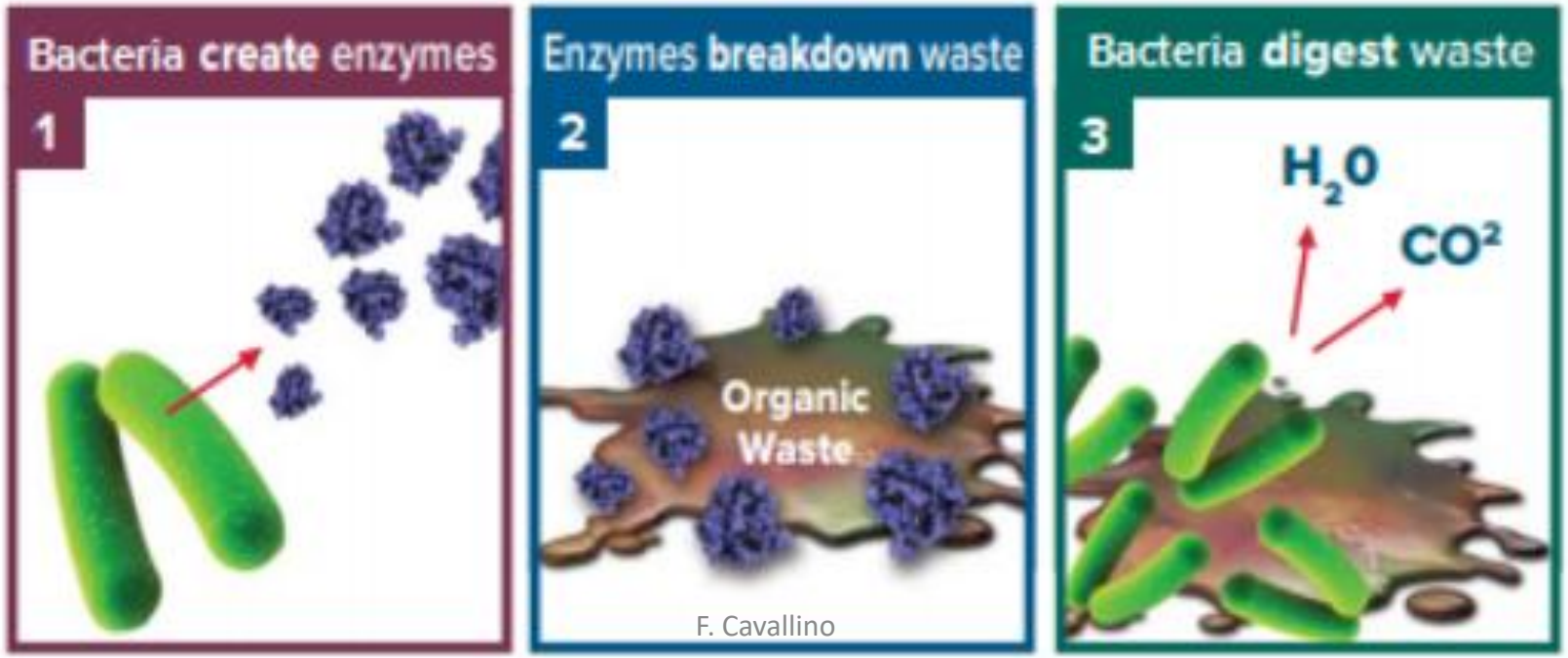
Fonte: Valerio Marini, Ph.D. CNR

Enzimi e batteri

Obiettivo dell'impianto è di produrre il biogas partendo dalle biomasse agricole ed agro-alimentari. Questo avviene ad opera dei batteri anaerobi che attivano la biodegradazione della sostanza organica in assenza di ossigeno e quindi con il processo della digestione anaerobica: **Anaerobic Digestion (AD)**.

I batteri, essendo monocellulari, non possiedono apparato digerente; per sopravvivere debbono produrre gli enzimi che consentono loro la digestione del cibo. Nel digestore si sviluppa questo meccanismo sintetizzato dalla sequenza 1, 2 e 3 della figura che evidenzia la collaborazione tra batteri ed enzimi.

Questi ultimi rappresentano un particolare tipo di catalizzatori estremamente versatili ed efficienti poiché attivano le reazioni desiderate a temperature molto contenute, quelle del digestore, circa 33 – 35 °C.



Il bio-gas

Conosciamo bene questi enzimi, ricordiamo, ad esempio la lattasi che nel nostro intestino provvede alla assimilazione del lattosio contenuto nel latte e quindi alla digestione di quest'ultimo.
Abbiamo già ricordato come intervengano nella preparazione della birra e del vino e del pane.

Quando si tratta di preparazioni industriali molti tipi di enzimi vengono prodotti separatamente.

Nel nostro caso gli enzimi sono catalizzatori biologici che i batteri utilizzano per scomporre le molecole più complesse in molecole semplici ma abbastanza piccole per attraversare la membrana cellulare del batterio.

In definitiva la combinazione batterio-enzima determina la decomposizione di materiale organico complesso degradandolo fino a ridurlo in molecole semplici.
La figura 25 rappresenta, come degrado, le molecole di acqua e CO_2.
Per il funzionamento del digestore occorre selezionare batteri «metanigeni» che rilascino CO_2 e CH_4 ottenendo così il biogas.

Oltre alla CO_2, sono presenti, in percentuale minore altri gas: monossido di carbonio, azoto e idrogeno solforato.
Il biogas così ottenuto presenta già un buon potere calorifico, circa 23 MJ/Nm^3, che lo rende adatto per utilizzarlo in **motori specifici HCP**, figura 23, che generano energia elettrica e calore mantenendo la temperatura del digestore a 33 – 35 °C.

La stessa figura schematizza in verde i feed-stocks utilizzabili per alimentare il digestore.

Bio-metano e fertilizzanti

Il biogas grezzo così ottenuto deve essere raffinato cioè essere sottoposto al cosiddetto **upgrading** per ottenere una concentrazione di metano pari ad almeno il 95 % separandolo appunto dalla CO_2 ed eliminando gli altri gas.
A valle dell'upgrading il bio-metano può essere immesso nella rete di distribuzione nazionale del metano rispettando il cosiddetto **«Codice di Rete».**

In relazione alla riduzione delle emissioni di CO_2, **il processo può addirittura passare da «neutrale» a «negativo» (CCS)**, nel caso in cui l'anidride carbonica prodotta e separata nella fase di upgrading venga catturata ed utilizzata per usi industriali e/o alimentari.

Ciò che rimane dopo la digestione anaerobica è il cosiddetto **«digestato»** in forma solida e liquida che contiene gli elementi della fertilità quali azoto, fosforo e potassio contenuti nei feed-stocks di origine vegetale od organica indicati come **Solid and Liquid Manure i**n figura 23.

La destinazione ottimale del digestato è il ritorno al suolo e diventa fondamentale per preservarne la fertilità e fornire nutrimento per le successive colture come ottimo fertilizzante rinnovabile alternativo a quelli chimici.

Il rifornimento con gas metano: CNG & LNG

Il bio-metano diventa così disponibile per essere efficacemente utilizzato nel tradizionale motore endotermico riducendo le emissioni di CO_2 rilasciate in funzione della percentuale immessa.
Potrà essere utilizzato sia in forma gassosa **(CNG)** che liquida **(LNG).**

In entrambi i casi:

- la tara del veicolo

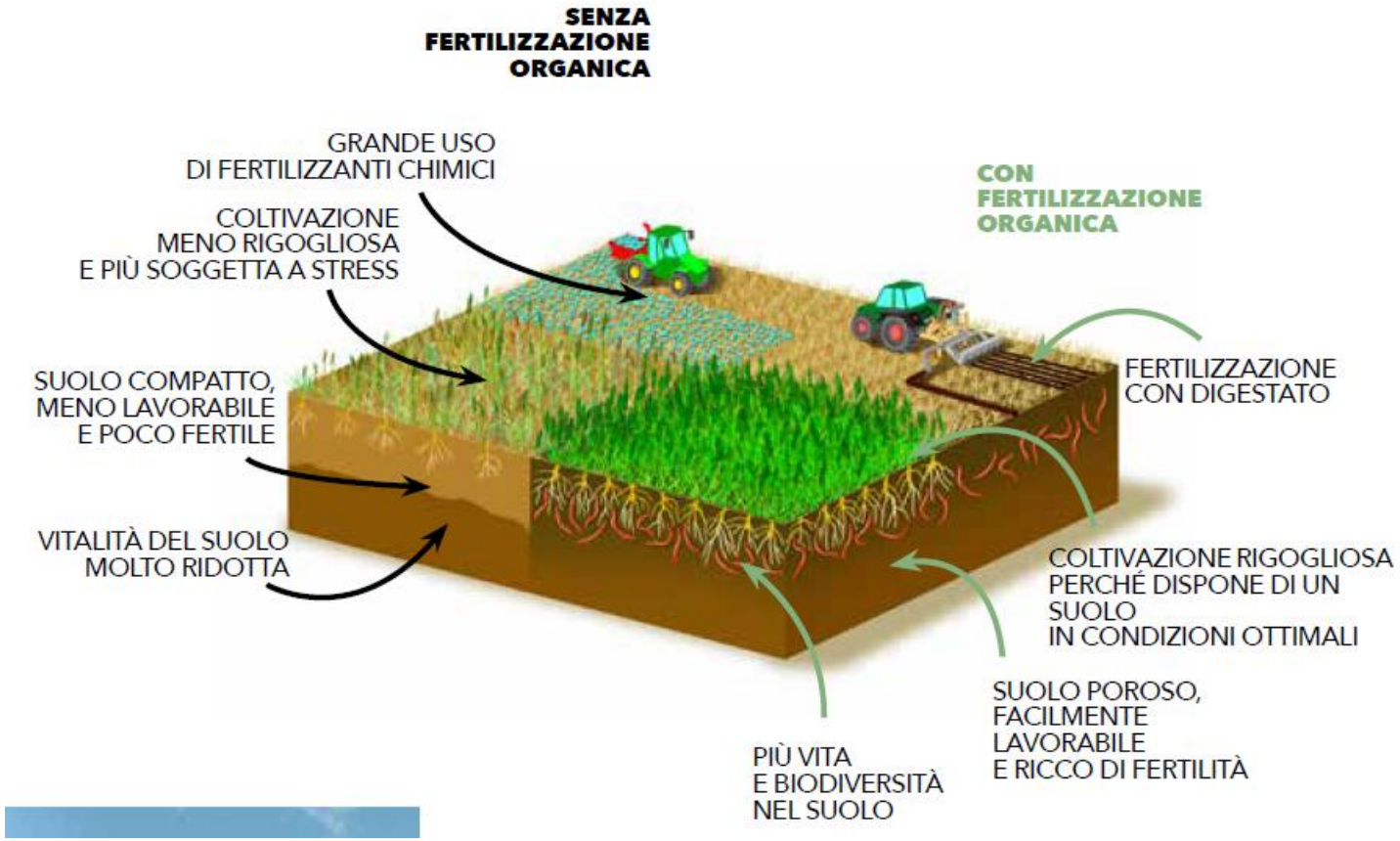
resta sostanzialmente inalterata a tutto vantaggio del **carico utile**

- situazione analoga per **l'autonomia**

Torniamo alla terra: effetto del «digestato»

La **fertilizzazione organica** illustrata in figura rappresenta infatti la distribuzione del **«digestato»** sul terreno che si sostituisce ai fertilizzanti chimici.

Questi ultimi, da un anno al successivo, possono offrire raccolti più redditizi tuttavia, insistendo, depauperano il terreno e, negli anni successivi si verificherà un impoverimento dei raccolti.

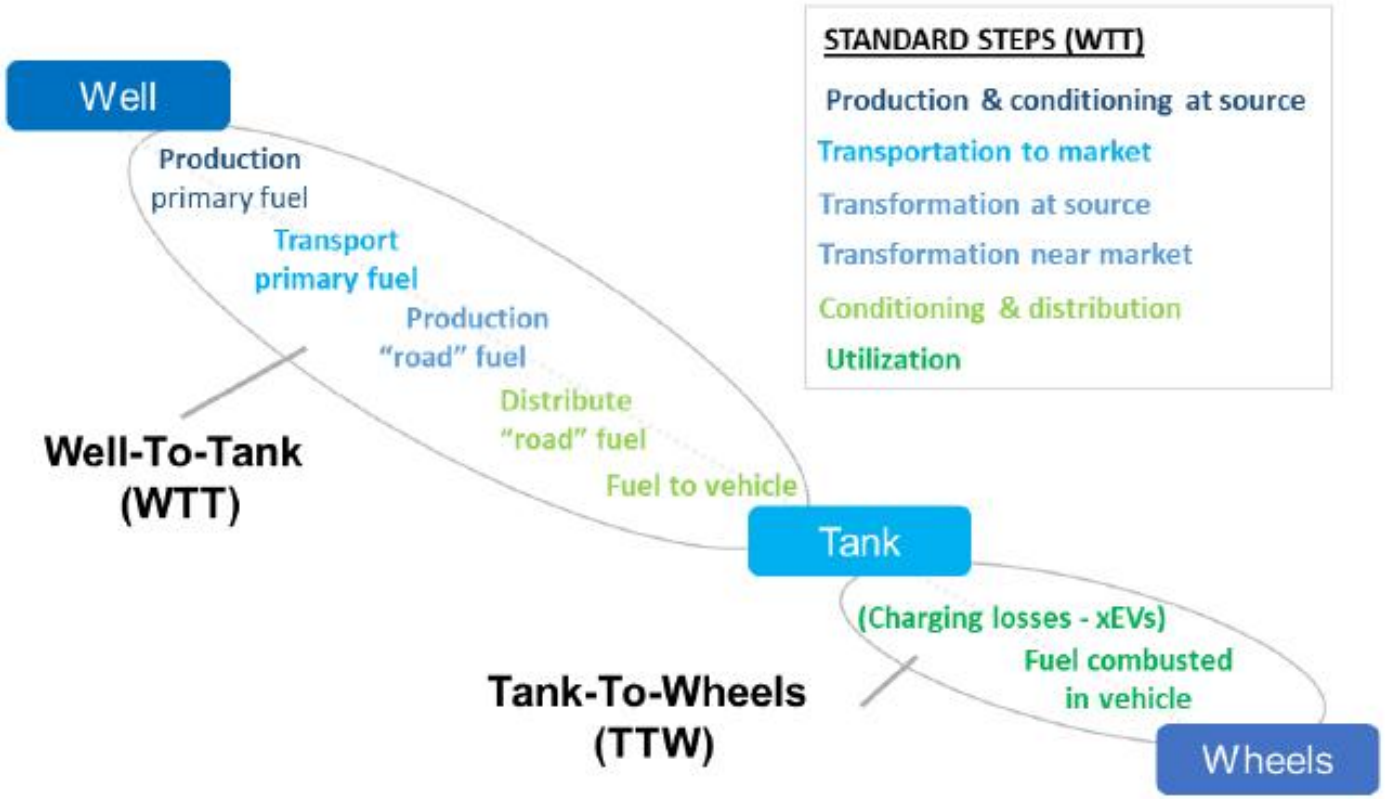


Fonte: Consorzio Italiano Biogas

Dal Pozzo alla Ruota – From Well to Wheels

Naturalmente le attività necessarie per coltivare le colture vegetali necessarie per ricavare gli oli dai quali ricavare i bio-combustibili, il biogas ed il biometano richiederanno specifiche attività con rilascio di CO2.
Una situazione analoga si verifica con i combustibili fossili che richiedono estrazione, raffinazione e trasporto.
Rappresenta il Well to Tank (WTT)

Il combustibile che useremo sulla vettura rilascerà altra CO2.
Rappresenta il Tank to Wheel (TTW)

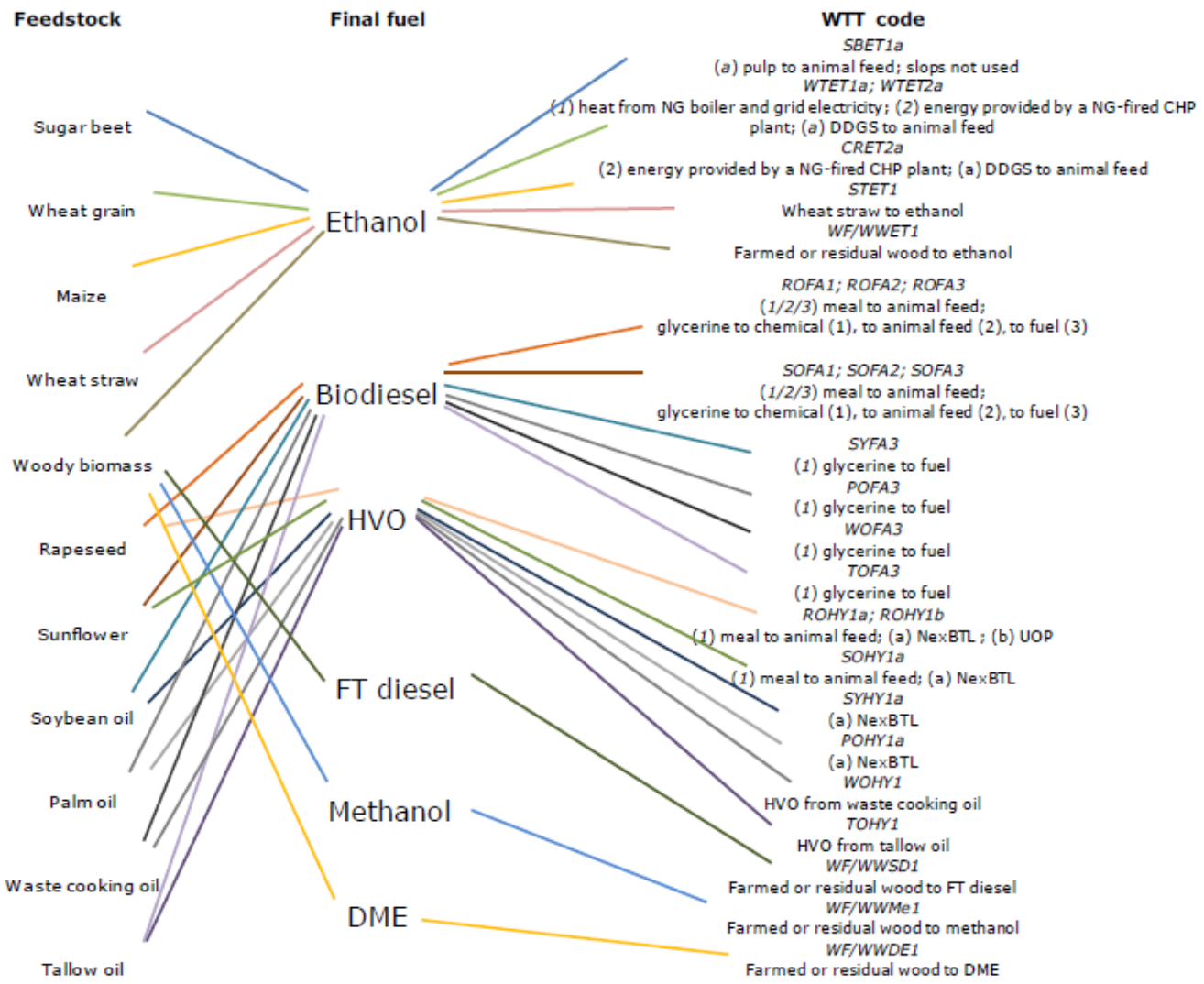


Fonte: JEC Well-To-Wheels report v5

Final fuels e Feedstocks origine

I diversi **feed-stocks**, trattati con gli opportuni procedimenti, determinano la produzione dei diversi tipi di oli, **«WTT» code**, che, singolarmente od in miscela, formeranno il **combustibile finale** adatto al motore.
Ai diversi tipi di «WTT» code viene associato un Bio-Credit che riduce il valore finale della CO2 emessa dal veicolo.

Figure 1. List of pathways (and code in WTT study)

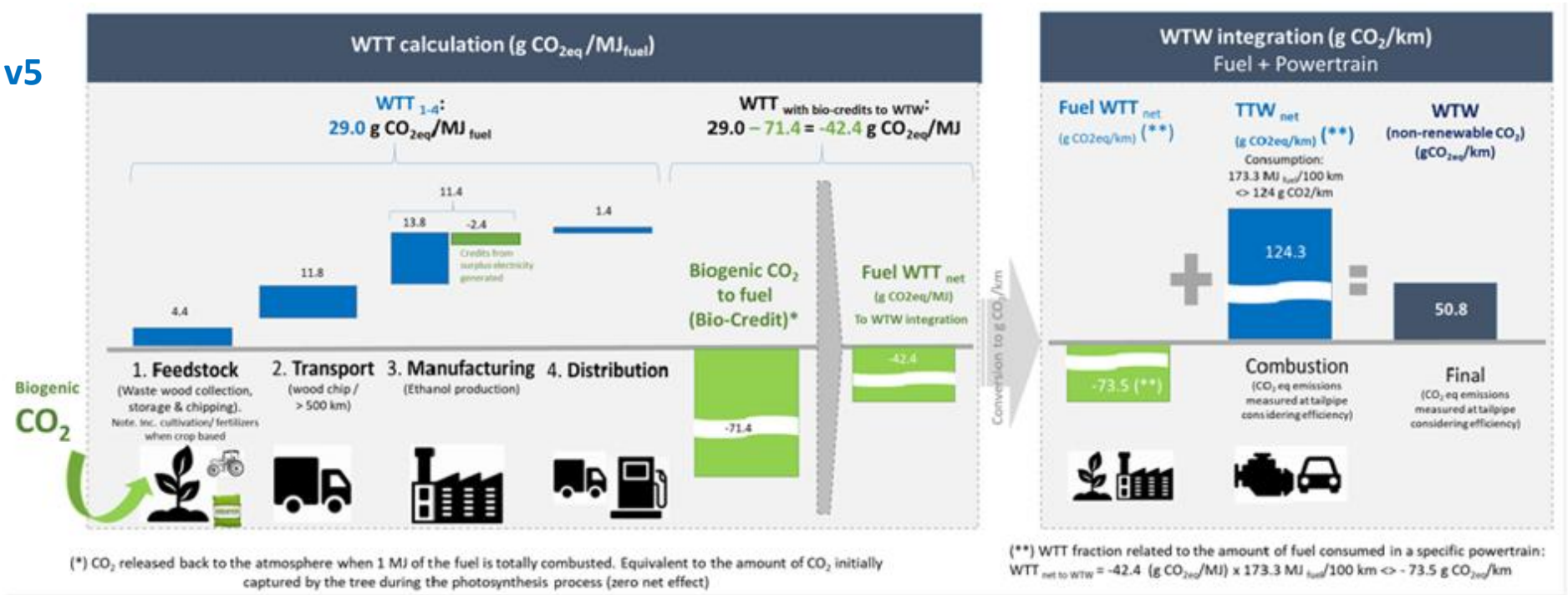


Fonte: JEC Well-To-Wheels Appendices v5

Feed-stock e assegnazione del bio-credito

Dal **Feedstock iniziale** al **Final fuel**, qui **Etanolo,** identificato come **WWET1b (WTT code)**

Report JEC v5 2020



(*) CO_2 released back to the atmosphere when 1 MJ of the fuel is totally combusted. Equivalent to the amount of CO_2 initially captured by the tree during the photosynthesis process (zero net effect)

(**) WTT fraction related to the amount of fuel consumed in a specific powertrain: $WTT_{net\ to\ WTW}$ = -42.4 (g CO_{2eq}/MJ) x 173.3 MJ $_{fuel}$/100 km <> - 73.5 g CO_{2eq}/km

Biocredito del WWET1b: **- 71,4 gCO2/MJ**

Potere calorifico benzina = 32,7 MJ/l

- 42,4 gCO2/MJ x 32,7 MJ/l = - 1386 gCO2/l - 1386/18,86 = **- 73,5 gCO2/km**

5,3 l/100 km (**18,86 km/l**) = 0,053 l/km = **124 gCO2/km** = 390 kcal/km = 1,733 MJ/km = **173,3 MJ/100km**

124,3 – 73,5 **= 50,8 gCO2/km e rappresenta il WTW finale**

Fonte: JEC Well-To-Wheels report v5

La RED II
(Allegato V – Sezione C)
definisce la equazione per calcolare le emissioni (E) tenendo conto delle fasi di produzione del combustibile sottraendo l'effetto positivo dell'eventuale BIOCHAR (e_{sca}) e del sequestro/cattura della CO2 quando presenti.

a) le emissioni di gas a effetto serra provenienti dalla produzione e dall'uso di biocarburanti sono calcolate secondo la seguente formula:

$$E = e_{ec} + e_{l} + e_{p} + e_{td} + e_{u} - e_{sca} - e_{ccs} - e_{ccr}$$

dove:

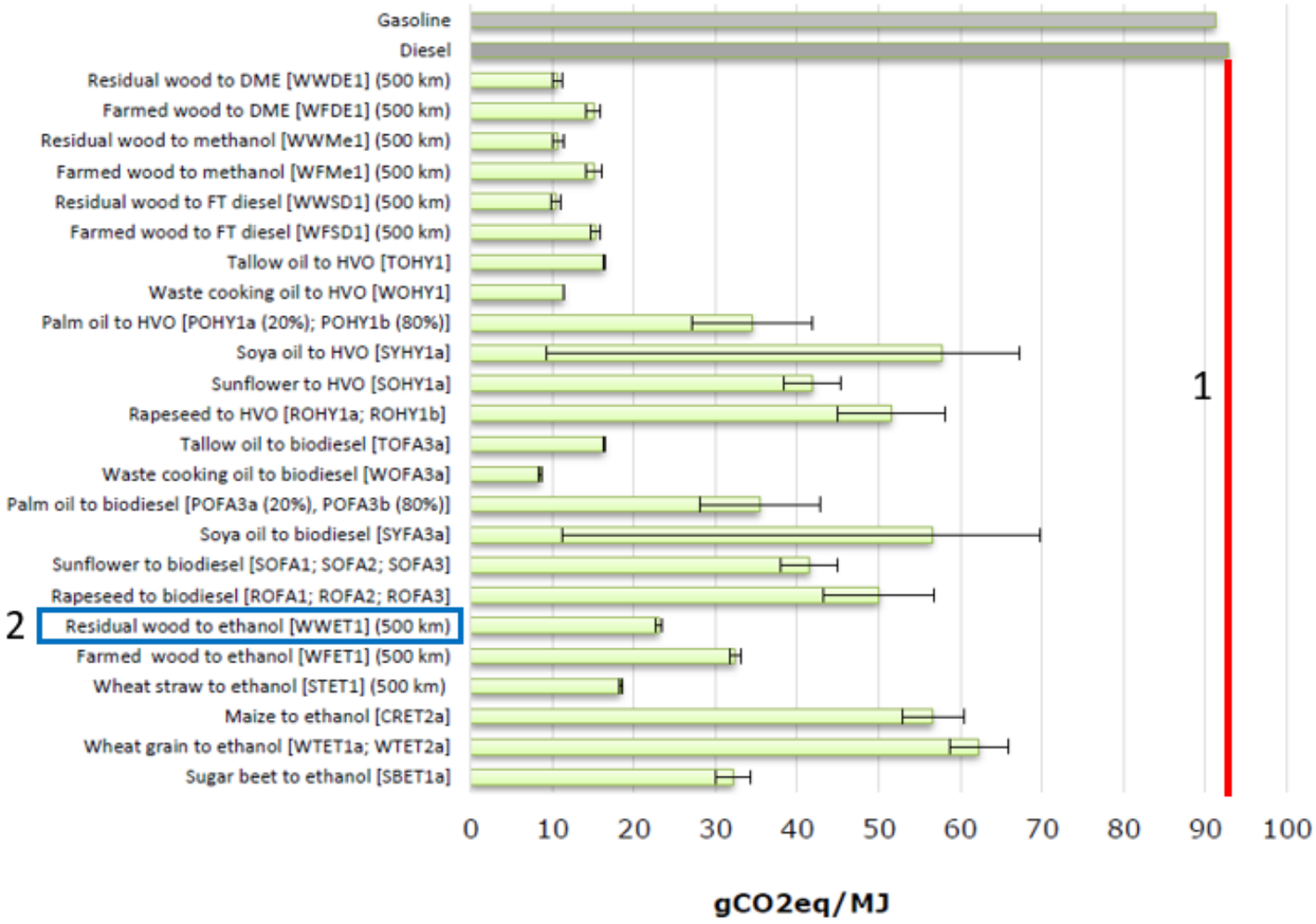
E	=	totale delle emissioni derivanti dall'uso del carburante;
e_{ec}	=	emissioni derivanti dall'estrazione o dalla coltivazione delle materie prime;
e_{l}	=	emissioni annualizzate risultanti da modifiche delle scorte di carbonio a seguito del cambiamento della destinazione d'uso dei terreni;
e_{p}	=	emissioni derivanti dalla lavorazione;
e_{td}	=	emissioni derivanti dal trasporto e alla distribuzione;
e_{u}	=	emissioni derivanti dal carburante al momento dell'uso;
e_{sca}	=	riduzioni delle emissioni grazie all'accumulo di carbonio nel suolo mediante una migliore gestione agricola;
e_{ccs}	=	riduzioni delle emissioni grazie alla cattura e al sequestro del CO_2; e
e_{ccr}	=	riduzione delle emissioni grazie alla cattura e alla sostituzione del CO_2.

Valori di oli finali per bio-combustibili a confronto con diesel

Si evidenziano i gCO2equivalenti per MJ ottenibili da alcuni tipi di prodotti finali «WTT code» ottenibili da Feedstocks di origine vegetale e/o organica. Oltre al valore medio si rappresenta la dispersione dei loro valori particolarmente elevata per quelli ottenibili da olio di palma o dalla soia.

Legenda:

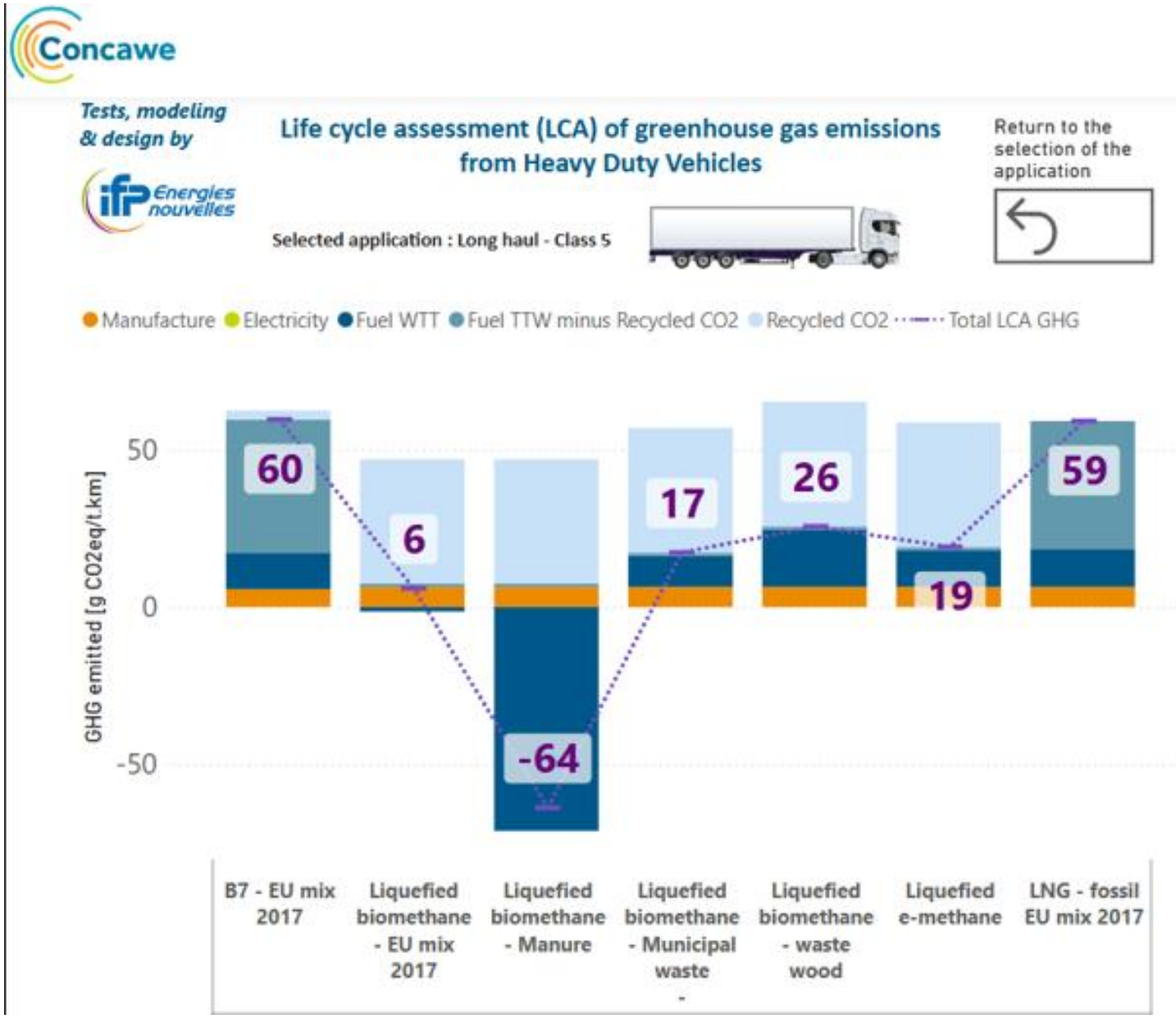
1. **«Carbon intensity»** diesel Regolamento 2023/1185 (94 gC02eq/MJ)
2. Olio finale WWET1: figura precedente



Fonte: JEC Well-To-Wheels Appendices v5

Il Concawe comparator

Anche il Gruppo delle Compagnie petrolifere, Concawe, si è occupato di questo argomento dotandosi di uno strumento di valutazione definito come **Concawe comparator.**
Si osserva l'effetto di riduzione del bio-metano per confronto con la alimentazione a gasolio od a metano di origine fossile.
Viene anche evidenziato il forte beneficio che deriva dall'utilizzo della componente organica **(manure)** motivata dalla considerazione che, in questo modo, si elimina il rilascio del metano che comunque verrebbe immesso in atmosfera.
In questo studio sono state valutate le emissioni espresse in gCO2/ton km.

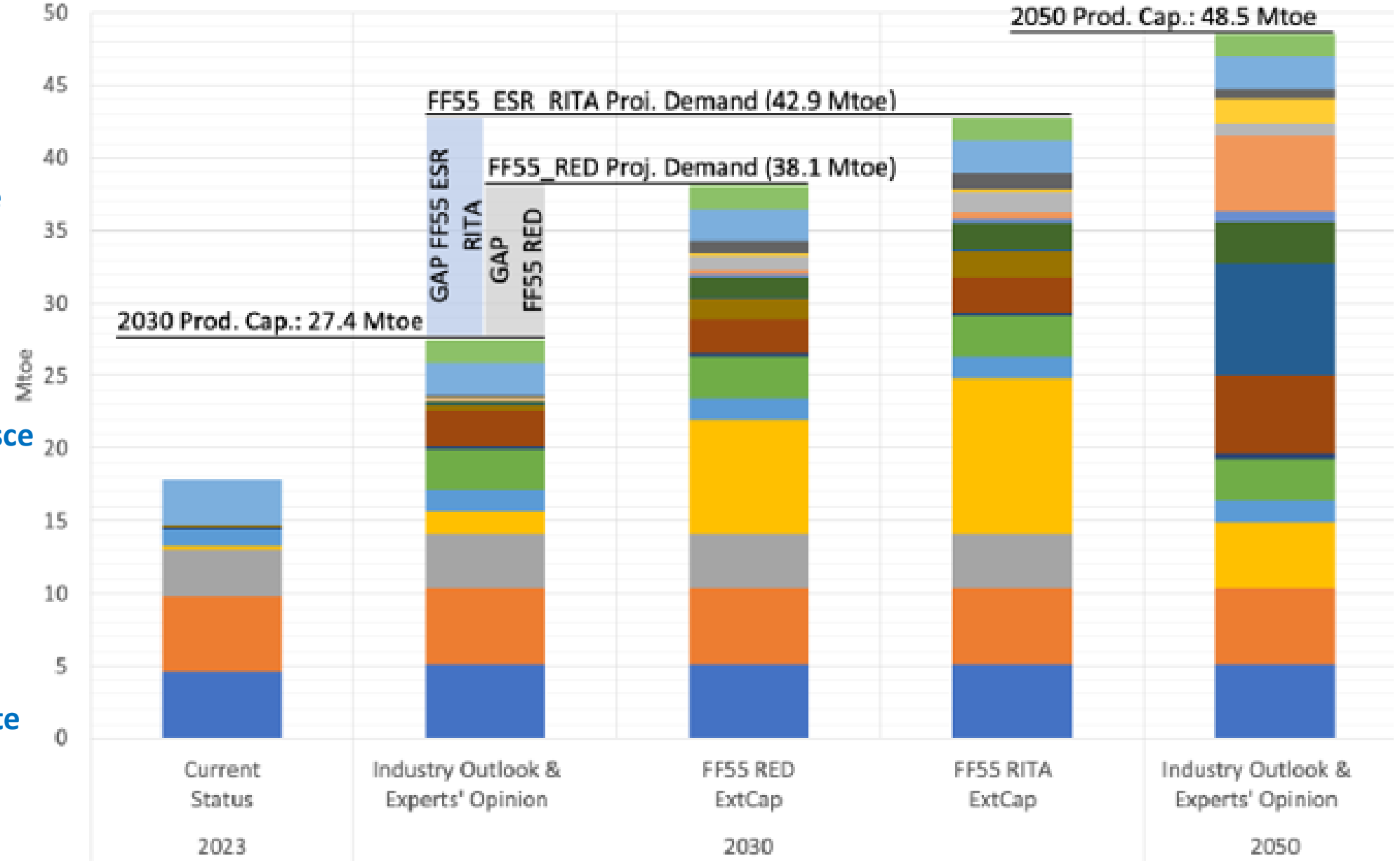


Rapporto Chiaramonti – Goumas EXERGIA – POLITO European Union 2024
Valore 2023: 17,8 Mtoe

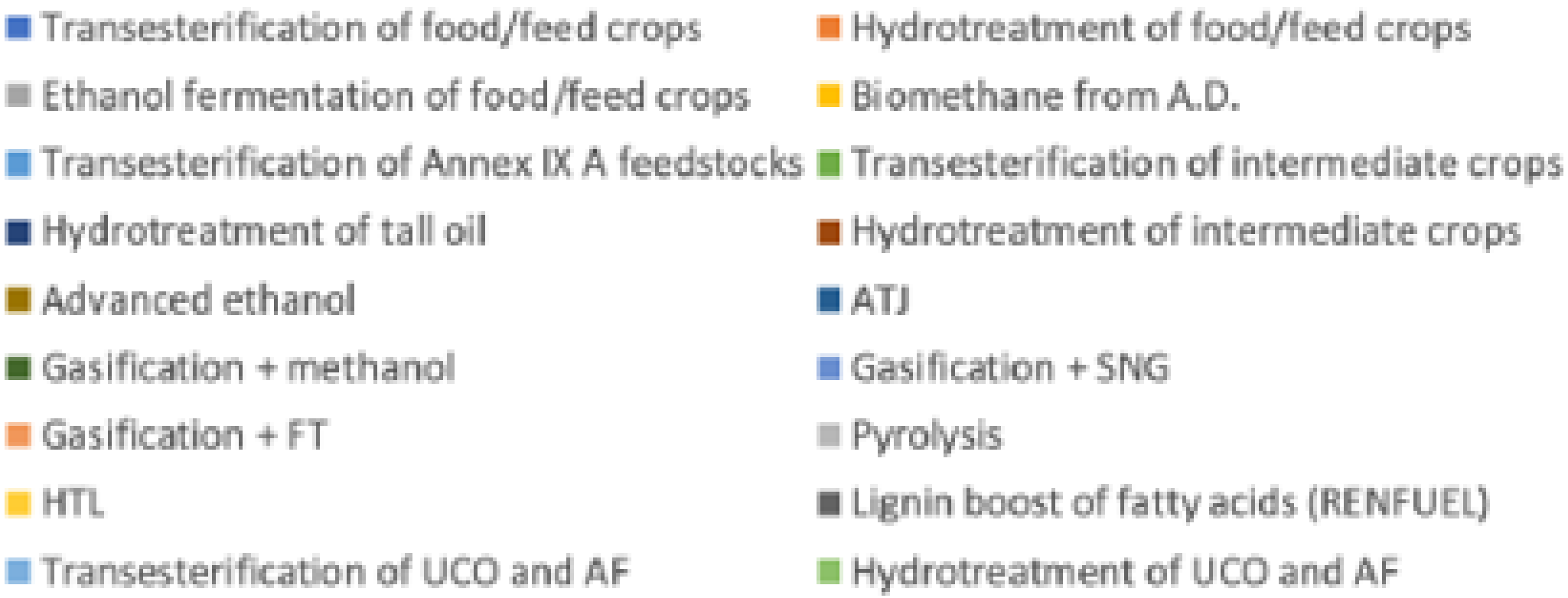
La produzione 2023 coincide con quella di Visconti, Poli Mi.

La produzione dei bio-combustibili favorisce il riciclo di sia di scarti agricoli che organici

RED III prevede un obiettivo di bio-combustibili a 25,1 Mtoe il 2030 e forte impulso alle biomasse forestali



Il rapporto Chiaramonti – Goumas quantizza l'apporto dei diversi processi e diversi feed-stocks per la produzione dei diversi bio-combustibili.
Si riconoscono quelli basati sulla fermentazione (etanolo e metanolo), quelli tradizionali diesel [Transesterificazione + bio-metano (Anaerobic Digestion)], quelli ottenuti con i Processi Termici (Pirolisi e Gassificazione), quelli con Hydro-treatment (HVO) e quelle relative alle attività forestali.



Conclusioni

Amidi, Zuccheri, Cellulosa e Grassi animali contenuti nei Feedstocks permettono di disporre del Carbonio necessario per produrre gli attuali biocombustibili, sostanzialmente E5, E10, B7, HVO e bio-metano offrendo significative riduzioni dei grammi CO2/km per le vetture, o dei g CO2/tonnellata km per i veicoli pesanti o dei g CO2/MJ per i combustibili.
Il Carbonio così disponibile sulla superfice della Terra permette quindi di limitare l'uso di quello fossile.

Si osserva come alcuni processi forniscano già elevate quantità di prodotto finito e commercializzabile. Altre tecniche sono promettenti con elevato grado di sperimentazione e comunque già in grado di fornire volumi apprezzabili.

Le tecnologie di trasformazione sono ben conosciute e di uso corrente infatti la ripartizione dei bio-combustibili su scala mondiale, secondo i dati UNEM 2024, è così ripartita: USA 40 %; Brasile 24 %; Altri 23 %; UE 13 %.
Molte delle attività descritte contribuiscono efficacemente a realizzare un efficace riciclo dei rifiuti.

I combustibili così ottenuti possono esser utilizzati nei settori dove è più difficile utilizzare l'energia elettrica e, in particolare, si tratta di quelli seguenti:

- Trasporto su strada con elevati carichi e lunghe percorrenze dove è importante disporre di elevata autonomia e tempi di rifornimento limitati;
- Trasporto aereo dove il volume e peso del combustibile pongono limiti tassativi;
- Trasporto marittimo per i motivi di cui sopra, sebbene, in questo caso, altre alternative possono essere disponibili quali Idrogeno od Ammoniaca.

Legislazione e bibliografia

La classificazione dei feed-stocks descritti e la loro efficacia è stata normalizzata con alcune specifiche Direttive identificate come **Renovable Energy Directives (RED)**:

- RED I 2009/28
- RED II 2018/2001
- RED III 2023/2413

integrate dal Regolamento 2023/1185

Riferimenti bibliografici:

- Il Ciclo dell'Azoto - Wikipedia
- JEC Well-To-Wheel report v5 2020 – M. Prussi, M. Jugo, l. De Prada, M. Padella, Edwards
- Chimica verde 5.0 – Guido Saracco
- UNEM Data Book 2024 – Franco Del Manso e Collaboratori
- Industrial capacity for drop-in advanced biofuels – David Chiaramonti
- Pirolisi: Informazioni da cataloghi KINTEK ed ENI - Versalis
- Syntesis of sustainable fuels: status and perspectives – Carlo Giorgio Visconti
- AREA Science Park, Trieste – Autori vari – Presidente G. Michellone
- Comitato Italiano Biogas – Autori vari – Presidente P. Gattoni
- Il rapporto 2024 sui biocarburanti in Europa – M. A. Rosato