



di Raffaele Rozzi †  
Ferruccio Trifirò

## BIODIESEL

# CHIMICA NELLA VITA QUOTIDIANA. L'OLIO DIESEL, IL TOP DEI PRODOTTI CHIMICI

L'olio diesel è il prodotto chimico sintetizzato in Europa in maggiori quantità e con le più svariate vie di sintesi a partire da materie prime diverse. Oggi l'olio diesel è il banco di prova per capire come cambierà l'industria chimica nel prossimo futuro con l'innalzamento del prezzo del petrolio, la diminuzione delle sue riserve, le diverse legislazioni ambientali e le implicazioni geopolitiche derivanti dal tipo e dalla provenienza delle fonti energetiche.

**Q**uando acquistiamo ad un distributore un gasolio e scegliamo un olio diesel aggettivato (blu, oro, uno, E, Hi-Q, Excellium, V-power) per contribuire nel nostro piccolo a salvare il Pianeta, forse non ci rendiamo conto di trovarci di fronte al prodotto chimico sintetizzato in maggiori quantità in Europa ed anche a quello portato sul mercato con il maggiore numero di sintesi alternative. Per questo l'olio diesel è il banco di prova per decidere quali saranno le materie prime della chimica nei prossimi anni e per capire le implicazioni che avranno le diverse scelte. Infatti, l'olio diesel si ottiene attualmente da tutti i

combustibili fossili, da biomasse e da rifiuti plastici.

Per capire le evoluzioni che si sono avute in questi ultimi anni nella produzione di un olio diesel e quelle che si avranno nel prossimo futuro, occorre ricordare quattro aspetti che lo caratterizzano e lo differenziano dai prodotti chimici tradizionali: le quantità prodotte, il valore aggiunto, l'impatto ambientale e la sua natura di formulato. Le quantità prodotte di diesel sono di due ordini di grandezza superiori a quelle dei prodotti chimici (di olio diesel in Italia se ne consumano 28 milioni di t/anno), quindi, se si utilizzano materie prime fossili, c'è un problema di reperimento e di disponibilità locale di mate-

ria prima. Esse sono anche di un ordine di grandezza superiori ai prodotti alimentari, quindi, se si utilizzano materie prime naturali, ci può essere competizione con questi. Il valore aggiunto è inferiore a quello dei prodotti chimici, quindi ci sono scarsi margini di guadagno e per questo i processi di sintesi devono essere estremamente ottimizzati, il più delle volte occorre raggiungere rese del 100%, e le materie prime devono essere a basso costo, infatti anche il loro costo di trasporto può incidere sull'economicità di un processo. Il ciclo di vita di un olio diesel termina sempre dopo la sua ossidazione sulle strade e quindi l'impatto ambientale delle sue emissioni, dopo la combustione nel motore, è stato sempre un problema cruciale che ha determinato le continue innovazioni nel passato e determinerà quelle future. Diversi anni fa i motori diesel erano caratterizzati dall'emissione di odori sgradevoli, dalla presenza di fumi neri e da eccessiva rumorosità: questi inconvenienti oramai sono stati eliminati ed inoltre sono state fortemente ridotte le emissioni di SO<sub>2</sub>, di idrocarburi, di particolato e di NO<sub>x</sub> ed è previsto di portarle quasi a zero nei prossimi anni. L'olio diesel è inoltre uno dei prodotti chimici dove le emissioni di CO<sub>2</sub> nel suo ciclo di vita sono significative e quindi sarà uno dei primi prodotti in cui occorrerà ridurle, per rispettare il protocollo di Kyoto. Infine il diesel è un formulato dove le proprietà ottimali sono ottenute sia dalla sapiente miscelazione dei componenti principali, che sono molecole organiche con un numero di atomi di carbonio da 10 a 22 provenienti da fonti diverse, per esempio paraffine (*n* e *iso*), cicloparaffine, aromatici od esteri metilici di acidi grassi, sia dall'aggiunta in piccole quantità di diversi ingredienti, molecole complesse, in gran parte prodotti della chimica fine [1].

I cambiamenti che sono avvenuti in quest'ultimi anni nell'uso di olio diesel, sono stati determinati dalle modifiche del tipo di motore, dall'inserimento di dispositivi di depurazione delle emissioni ed



Raffaele Rozzi, laureato in Chimica industriale nell'aa 1996/1997 a Bologna, nato il 17/8/1971 a Ravenna e morto eroicamente a Bilbao il 6/9/2007 in un impianto di produzione di biodiesel mentre cercava di salvare due colleghi in difficoltà all'interno di un vasca di depurazione. Che il suo sacrificio possa servire ad aumentare la cultura della sicurezza nelle lauree in Chimica e nell'industria chimica

anche dalla messa a punto di nuovi tipi di formulati.

In questa nota, a partire dalle proprietà richieste ad un olio diesel dalle normative europee ed anche dagli indicatori ambientali, saranno commentate le diverse vie di sintesi utilizzate.

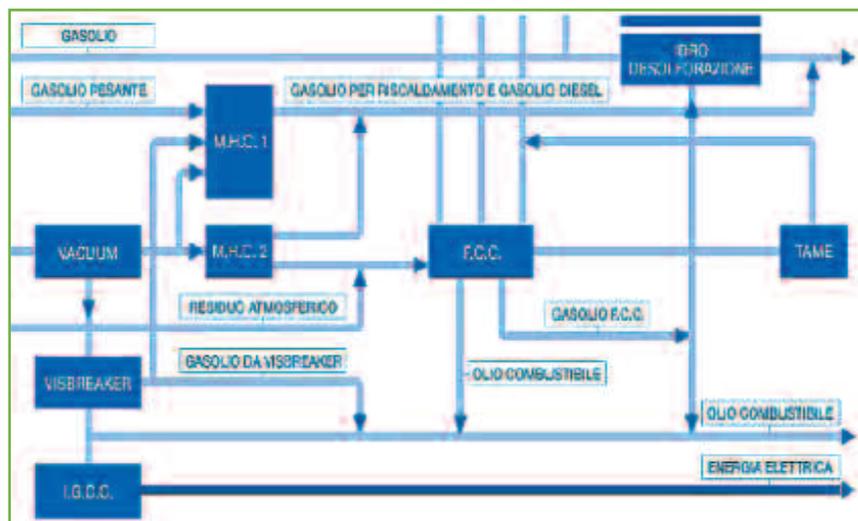
## Proprietà chimico-fisiche di un olio diesel

Un olio diesel è una sostanza organica che introdotta in una camera di combustione fra 500-600 °C, dove è presente aria a 40 atm, s'infiamma spontaneamente nella frazione di millisecondi [1, 2].

Diversi sono i parametri che bisogna fornire per caratterizzare un olio come adatto per essere utilizzato in un motore diesel per auto-trazione, in accordo alle norme EN 590 o ASTM D-975.

Il numero di cetano (*n*-esadecano) è una misura del tempo che intercorre tra l'iniezione del combustibile e la sua accensione: più

è alto il suo valore e maggiore è la prontezza del combustibile all'accensione. Un olio diesel deve avere un numero di cetano pari o superiore a 51 e può arrivare fino a 55 in quelli aggettivati. Un basso numero di cetano determina una difficoltà nell'accensione e nella partenza in stagioni fredde, una rumorosità del motore e l'emissione di fumi neri dovuta alla cattiva combustione. A volte è riportato l'indice di cetano, un valore calcolato che tiene conto della densità e della volatilità del combustibile e si avvicina in prima approssimazione al numero di cetano, rispetto al quale è comunque sempre inferiore (valore minimo 46). Altri parametri importanti che condizionano il comportamento dell'olio in climi freddi sono il



## Proprietà di composti organici utilizzati in un motore diesel

| Combustibile                    | Numero di cetano | Proprietà a freddo | Potere calorifico | Densità  | Tendenza a fare fumi |
|---------------------------------|------------------|--------------------|-------------------|----------|----------------------|
| n-paraffine                     | Elevato          | Scarsa             | Basso             | Bassa    | Bassa                |
| Isoparaffine                    | Basso            | Buona              | Basso             | Bassa    | Bassa                |
| Olefine                         | Basso            | Buona              | Basso             | Bassa    | Moderata             |
| Cicloparaffine                  | Moderato         | Buona              | Moderato          | Moderata | Moderata             |
| Aromatici                       | Scarso           | Moderata           | Alto              | Alta     | Alta                 |
| Esteri metilici di acidi grassi | Buono            | Scarsa             | Basso             | Alta     | Bassa                |

punto d'intorbidamento (cloud point), che è la temperatura alla quale compaiono le prime formazioni solide, il punto di scorrimento (pour point) che indica la temperatura alla quale cessa il flusso del combustibile ed il punto di intasamento a freddo dei filtri (Cold filter plugging point - CFPP), definito come la temperatura più bassa alla quale il combustibile non passa più attraverso il filtro.

Altre proprietà di un diesel sono il contenuto di poliaromatici che non deve essere superiore ai 50 ppm, le proprietà corrosive che devono essere trascurabili, il flash point, che è un indice di sicurezza allo stoccaggio e deve essere superiore ai 55 °C, il potere lubrificante che condiziona la vita delle apparecchiature, il contenuto di zolfo che deve essere ≤50 ppm e nel 2009 non deve essere superiore ai 10 ppm, la T95 che è la temperatura alla quale distilla il 95% del liquido (ottimale 360 °C, la densità (ottimale 845 kg/m<sup>3</sup> a 40 °C)

che influenza il potere calorifico e la viscosità (ottimale 2,00-4,50 mm<sup>2</sup>/sec a 15 °C) che influenza il potere lubrificante.

In Tabella sono riassunte le proprietà motoristiche, come olio diesel, di diverse famiglie di sostanze organiche.

Dalla tabella si può dedurre che non c'è una famiglia di composti organici ottimale. Gli idrocarburi che provengono dal petrolio hanno catene che vanno da C<sub>11</sub> a C<sub>22</sub> con un massima concentrazione intorno ai C<sub>12</sub> mentre gli esteri metilici di acidi grassi hanno essenzialmente catene C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> con un massimo variabile a seconda dell'olio di partenza.

## Vie di sintesi dell'olio diesel

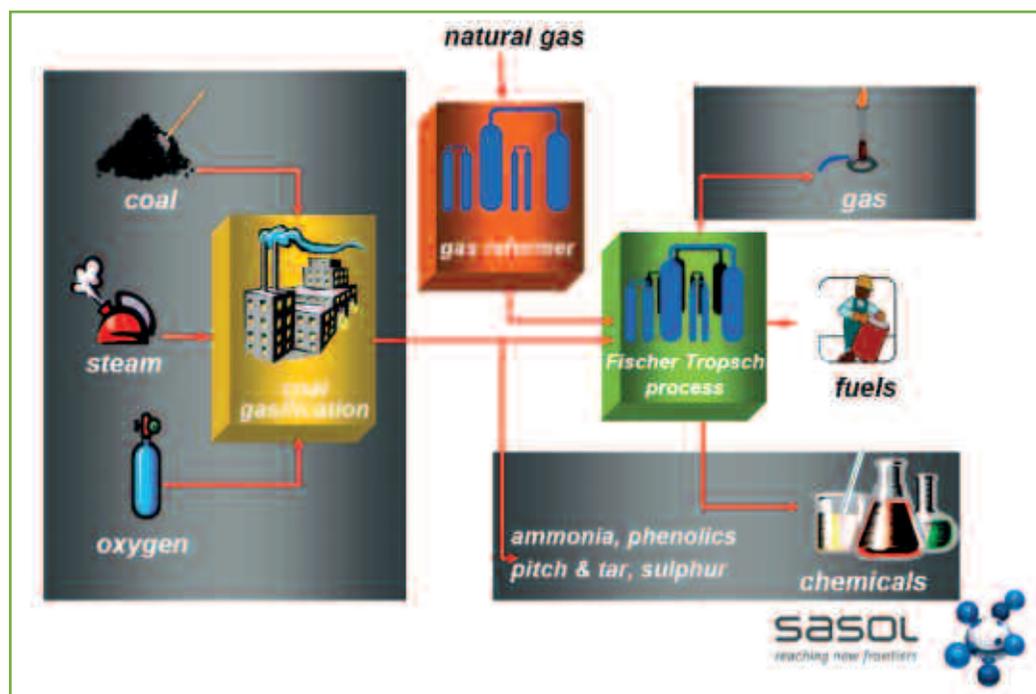
Sono diverse le vie di sintesi di un olio diesel, che a seconda della materia prima e della reazione utilizzata, portano a prodotti con proprietà diverse:

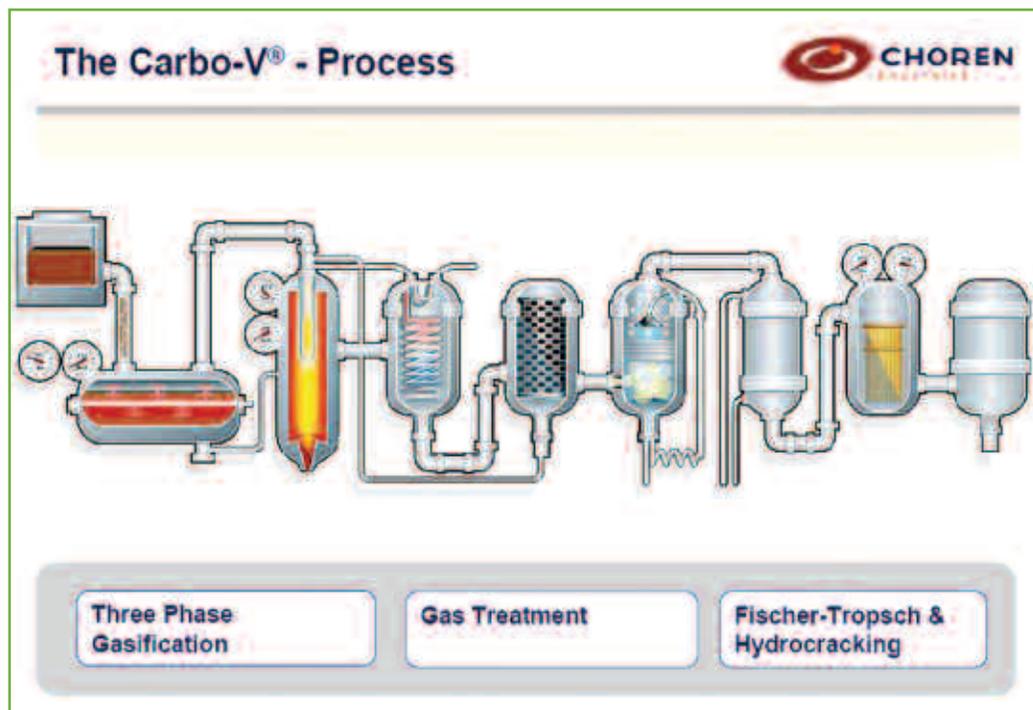
1) dalla distillazione atmosferica del petrolio si ottiene il gasolio (straight run gasoil) raccogliendo la frazione che bolle fra 250-350 °C, questo può essere un

buon olio diesel con un elevato numero di cetano (40-45), ma dipende dal tipo di petrolio utilizzato, infatti, può andare bene solo se questo è paraffinico e contiene poco zolfo. Una volta questi gasoli venivano utilizzati direttamente, attualmente vengono idrogenati per abbassare il contenuto di zolfo ai limiti consentiti per legge ed isomerizzati [1-3];

2) dal gasolio straight run per idrotattamento, se questo contiene oltre lo zolfo anche aromatici, si ottiene un buon olio diesel [1-3];

3) dal cracking termico di residui di distillazione atmosferica o sotto vuoto del petrolio (visbreaking e coking) si ottiene un prodotto che successivamente dopo idrogenazione, per eliminare anche le olefine formate, può essere utilizzato come componente per diesel (coker gas oil) avendo un basso numero di cetano (30-40) ed elevata densità [1-5];





4) dal fluid catalytic cracking del gasolio proveniente dalla distillazione sotto vuoto del residuo atmosferico (VGO), si ottiene un prodotto che per successiva idrogenazione può essere utilizzato come componente di diesel (light cycle oil) a basso numero di cetano (18-25) [1-5];

5) dall'idrocracking del VGO o del gasolio pesante (operanti ad alta pressione di idrogeno) si ottiene un ottimo diesel con elevato numero di cetano, basso contenuto di aromatici e bassissimo livello di zolfo [1-5];

6) dal carbone (CTL-carbon to liquid) per gassificazione a gas di sintesi, successiva reazione di Fischer-Tropsch e idrocracking delle cere ottenute, si ottiene un diesel che ha un elevato numero di cetano (100), non ha zolfo ed ha elevato potere calorifico. Viene prodotto in Sudafrica dalla Sasol ed impianti sono previsti in Usa e Australia [6-8];

7) dal metano (GTL-gas to liquid) per reforming a gas di sintesi e successiva reazione di Fischer-Tropsch ed idrocracking dei prodotti ottenuti, si ottiene un diesel che ha stesse caratteristiche del diesel ottenuto dal carbone. Ci sono impianti di produzione in Sud Africa, in Malesia ed un terzo è in costruzione in Qatar [9];

8) dalle biomasse (BTL-biomass to liquid) per gassificazione di sostanze lignocellulosiche a gas di sintesi e successiva trasformazione a diesel, come nel CTL e GTL (lo chiamano Sun diesel). A Freiberg (Germania) è in costruzione un impianto di 15.000 t/a di olio diesel a partire da 75.000 t/a di biomassa lignocellulosa. Il processo si basa sulla tecnologia Choren Shell che utilizza la tecnolo-

gia Carbo V per la gassificazione. Un impianto da 200.000 t/a sarà costruito a Lubmin in Germania prima del 2009. Le biomasse possono essere residui lignocellulosici di lavorazioni ed attività agricole diverse o rifiuti plastici [10];

9) per transesterificazione con catalisi basica, omogenea o eterogenea con metanolo di oli provenienti da coltivazioni agricole o da grassi animali si ottiene in diversi parti del mondo, il biodiesel. Gli oli utilizzati sono diversi a seconda della regione: quello di palma, di jatropha e cocco in Asia, di colza in Europa, di soia in Nord America, di soia in Sud America e di palma e jatropha in Africa. Inoltre, in Giappone, Australia e Canada sono utilizzati grassi animali, in Germania, Austria e Cina oli di frigitorie, oli di pesce in Norvegia e Canada ed in Nuova Zelanda alghe, che crescono in bacini alimentati da impianti di trattamento acque. Come sottoprodotto della transesterificazione si ottiene glicerina che deve trovare un utilizzo per dare valore aggiunto al processo. L'Europa produce la gran parte del biodiesel al mondo: Germania, Francia e Italia sono i più grandi produttori in Europa e nel nostro Paese la maggioranza della materia prima viene dall'estero. Le maggiori rese per ettaro di semi oleosi sono quelle derivate dalle palme, seguite dalla jatropha e sembra che le rese di oli ottenuti a partire dalle alghe possano arrivare a valori molto superiori a quelle ottenute dalla stessa palma [11, 12];

10) per idrogenazione diretta ed isomerizzazione (per migliorare le proprietà a freddo) di oli provenienti da coltivazioni agricole si ottiene il green diesel. Eni e UOP realizzeranno un impianto a Livorno nel 2009 con questa tecnologia di 250.000 t/a [13]. Nell'idrogenazione di olio di palma si può ottenere una resa del 88-97% in diesel con un numero di cetano >80, mentre il resto essenzialmente è nafta e come coprodotto non si ottiene più glicerina, come nel biodiesel, ma propano. Anche la Neste Oil in Finlandia sta realizzando un impianto da 180.000 t/a con tecnologia simile, per produrre quello che chiameranno *renewable diesel* con un indice di cetano fra 84-98 [14];

11) per cracking termico o catalitico di biomasse o da rifiuti di materie plastiche si ottiene un combustibile diesel (WTL waste to

gia Carbo V per la gassificazione. Un impianto da 200.000 t/a sarà costruito a Lubmin in Germania prima del 2009. Le biomasse possono essere residui lignocellulosici di lavorazioni ed attività agricole diverse o rifiuti plastici [10];

9) per transesterificazione con catalisi basica, omogenea o eterogenea con metanolo di oli provenienti da coltivazioni agricole o da grassi animali si ottiene in diversi parti del mondo, il biodiesel. Gli oli utilizzati sono diversi a seconda della regione: quello di palma, di jatropha e cocco in Asia, di colza in Europa, di soia in Nord America, di soia in Sud America e di



liquid). I rifiuti ottimali per ottenere un ottimo diesel sono quelli costituiti da poliolefine. L'Alphakat propone la sua tecnologia KDV500 [15];

12) il dimetiletere (DME) può essere un buon sostituto per l'olio diesel, avendo un indice di cetano fra 55-60. Impianti sono in costruzione in Cina, Iran ed altri sono previsti in Giappone. Secondo la Volvo, che ha provato su strada il DME, questo combustibile, anche in Europa, può essere un buon sostituto del diesel, realizzando solo modifiche del sistema di iniezione ed il suo uso ha il vantaggio di ridurre drasticamente le emissioni tossiche [16].

Le diverse vie di sintesi che utilizzano petrolio sono impiegate in tutto il mondo ed in particolare nelle diverse raffinerie presenti nel nostro Paese, la produzione di biodiesel avviene in molti Paesi, il green diesel sarà prodotto a breve in Italia, mentre le altre vie di sintesi, nominate come XTL (CTL, GTL, BTL e WTL), sono per adesso utilizzate solo in alcuni Paesi.

## Formulazione di un olio diesel

Un olio diesel deve essere ottimizzato nelle sue cinque proprietà principali: efficienza del motore, durata delle apparecchiature che lo trattano (dai serbatoi, alle pompe ed agli iniettori), ricadute ambientali delle emissioni della combustione e sua stabilità e sicurezza nei serbatoi e nel trasporto. Oltre ai diesel convenzionali presenti sul mercato, ci sono diesel aggettivati acquistabili nelle stazioni di servizio: questi contengono pochissimo zolfo (<10 ppm), hanno un numero di cetano superiore a 51 ed hanno degli additivi che aumentano le proprietà lubrificanti e detergenti.

Esiste anche un diesel bianco (il nome è dato dal colore) che non

è venduto nei normali distributori, ma ai grossi enti, ed è costituito da un'emulsione di gasolio con circa 13% d'acqua e da un additivo emulsionante. La presenza di acqua favorisce il controllo delle emissioni, che sono, rispetto ad un diesel convenzionale, circa il 15% in meno di NOx, del 25% in meno di particolato ed una riduzione dell'abbattimento della fumosità allo scarico fino all'80%.

Le proprietà ottimali di un olio diesel possono essere raggiunte miscelando combustibili con proprietà diverse, per esempio aggiungendo ad oli di bassa qualità provenienti da petrolio, oli XTL o biodiesel o green o renewable diesel, per aumentare il numero di cetano, o biodiesel in piccole quantità per migliorare il potere lubrificante

e cherosene per migliorare le proprietà a freddo. Le proprietà, inoltre, possono essere ottimizzate aggiungendo degli additivi [1] in quantità, in genere, che vanno da 5 a 500 ppm, per esempio per aumentare il numero di cetano, con acilnitrati o perossidi, per migliorare il potere detergente con ammine e ammidi, le proprietà a freddo con copolimeri etilene e vinile acetato, siliconi per evitare la formazione di schiume, ed antistatici, emulsionanti, antiossidanti, anticorrosivi e biocidi.

## Quali materie prime per l'olio diesel?

Gli oli diesel ottimali provenienti dal petrolio sono solo quelli ottenuti dalla distillazione diretta ed isomerizzazione di petroli paraffinici o da processi di idrocracking, quelli ottenuti da reazioni di cracking di frazioni pesanti contengono un'elevata concentrazione di aromatici e di olefine e devono essere fortemente idrogenati per ottenere diesel accettabili. Così, in futuro, l'utilizzo di sabbie e di scisti bituminosi, che sarà la prima strategia ad essere utilizzata, al diminuire delle riserve di petrolio, non può che portare a oli diesel di bassa qualità per l'elevato contenuto di aromatici che hanno queste materie prime. Gli oli diesel, invece, sintetizzati a partire da carbone o dal gas naturale hanno delle ottime proprietà, migliori di quelli provenienti dal petrolio, gli unici problemi sono ancora il maggiore costo ed il fatto che contribuiscono all'effetto serra in misura comparabile o superiore a quello dei derivati da petrolio. Impianti che utilizzeranno queste materie prime aumenteranno nel mondo nei prossimi anni, a seguito dell'aumento del prezzo del petrolio e della diminuzione delle sue riserve ed anche per migliorare la bassa qualità degli oli diesel che saranno disponibili nel futuro.

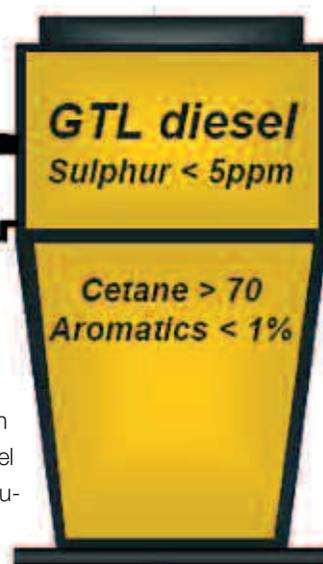
Comincia già adesso ad essere presa in considerazione la tecnologia "clean coal", sponsorizzata anche dal presidente Usa Bush, che consiste nella gassificazione del carbone e nella produzione di combustibili, fra i quali il diesel, e sequestrazione della CO<sub>2</sub> formata. Inoltre sta suscitando interesse in tutto il mondo la possibilità di utilizzare gas naturale o gas associato proveniente da posti remoti liquefacendolo *in situ*, per trasformarlo in diesel di più facile trasporto.

Per i prossimi cinquant'anni il diesel da materie prime fossili sarà ancora quello predominante, con un maggiore contributo dagli scisti e dalle sabbie bituminose, dal carbone e dal gas naturale, ma ci sarà una quota sempre crescente, anche se rimarrà minoritaria, di olio diesel proveniente da materie prime rinnovabili, che hanno senz'altro la prerogativa di contribuire a ridurre l'effetto serra, ed inoltre hanno diversi altri specifici vantaggi.

Ci sono cinque tipi di oli diesel che possono essere sintetizzati a partire da biomasse (prodotti dell'agricoltura, alghe o grassi animali) e rifiuti plastici. L'olio di derivazione agricola direttamente negli attuali motori diesel non può essere utilizzato, a meno di miscelarlo in piccole quantità (questo in Europa è fortemente sconsigliato) o di realizzare modifiche nel motore, attualmente può essere utilizzato solo in trattori ed in macchine agricole. Il biodiesel ha, invece, per la gran parte degli oli di partenza un numero di cetano superiore a 51,

ha una viscosità accettabile, ha un buon potere lubrificante ed un più alto flash point (quindi è più sicuro). Il biodiesel può essere utilizzato in Europa con concentrazioni inferiori al 5%, miscelato ad un olio proveniente da materie prime fossili, senza nessuna modifica del motore, mentre si parla di utilizzarlo anche a concentrazione fino al 20% senza o con solo minime modifiche. Il biodiesel ha dei vantaggi ambientali per la riduzione delle emissioni tossiche, salvo quelle di NOx, e contribuisce a diminuire l'effetto serra. Il biodiesel ha, comunque, alcuni svantaggi come l'aver un minore potere calorifico, una più difficile partenza a freddo, una minore stabilità e comunque miscele di oli ottenute dal petrolio contenenti basse percentuali di biodiesel, danno un prodotto con ottime prestazioni.

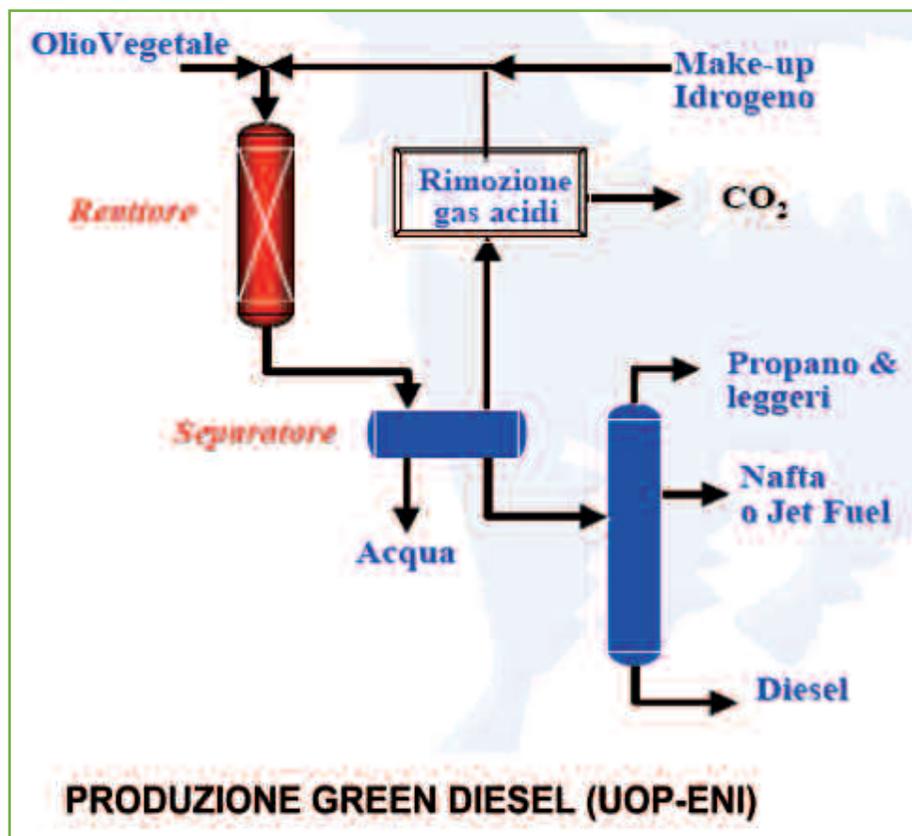
Il green ed il renewable diesel e gli oli diesel prodotti rispettivamente



dalla gassificazione e dalla pirolisi di biomasse e rifiuti plastici potrebbero essere utilizzati tali e quali o mescolati con oli di bassa qualità provenienti da petrolio, come promotori del numero di cetano. Il green e il renewable diesel, oltre ai vantaggi ambientali del biodiesel hanno anche quello di ridurre le emissioni di gas serra del 90% contro il 50% del biodiesel e contro valori analoghi degli altri due oli provenienti da biomasse e rifiuti.

Altri vantaggi specifici dell'utilizzo dell'olio di derivazione agricola, sono la creazione di nuovi posti di lavoro nell'agricoltura, motivi geopolitici, come una maggiore garanzia di indipendenza energetica dall'estero, e la possibilità di avere incentivi fiscali.

L'Europa per il 2010 ha fissato una quota di utilizzo 5,75% e per il 2020 di 10% di combustibili di origine vegetale (che comprende anche il bioetanolo additivo per le benzine) e per raggiungere questi obiettivi ci potranno essere degli incentivi, per esempio una riduzione dell'Iva e delle accise. In Europa per



soddisfare queste percentuali di produzione per il 2020 sembra che non sia disponibile il territorio necessario, quindi l'esigenza di materie prime dovrà essere soddisfatta dalle importazioni.

I problemi creati dall'utilizzo di oli vegetali sono la concorrenza con gli oli per alimentazione ed il possibile aumento del prezzo di questi, l'eccessiva deforestazione in alcuni Paesi ed il loro costo, che non è ancora in tutte le parti mondo competitivo con quello da petrolio.

Per contrastare questi aspetti negativi occorre ancora ottimizzare i processi e scegliere materie prime a basso costo, preferendo coltivazioni che hanno una maggiore efficienza agricola, come l'olio di palma o le alghe o semi oleosi che non sono utilizzati per l'alimentazione e possono essere coltivati in terreni marginali, come la jatropha o privilegiare l'utilizzo di rifiuti come gli oli esausti di friggitoria ed i grassi animali o i residui lignocellulosici di attività agricole e forestali e rifiuti plastici.

## Conclusioni

Ci sono vie di sintesi dove è preponderante il costo della materia prima e la loro scelta dipende molto dalle situazioni locali, come per l'olio diesel da petrolio, per il biodiesel e per il green diesel, e vie di sintesi dove è preponderante il costo del processo ed ulteriori ottimizzazioni sono ancora necessarie, come i processi XTL e quelli da scisti e sabbie bituminose e da sostanze naturali, dove solo l'innalzamento del prezzo del petrolio e la diminuzione delle sue riserve, li possono fare diventare realmente competitivi. Comunque miglioramenti nella sintesi Fischer-Tropsch, che è la chiave di processi alternativi al petrolio, allo scopo di ottenere direttamente diesel e massimizzare la sua resa, saranno un obiettivo scientifico da raggiungere [17].

L'interesse della chimica nelle problematiche della produzione dell'olio diesel è duplice, primo perché è coinvolta nell'ottimizzazione dei processi esistenti e nella messa a punto di nuovi processi, poi perché i coprodotti della produzione dell'olio diesel possono essere utilizzati come materie prime per l'industria chimica, come la nafta leggera, i gas combustibili, la glicerina, il propano ed altri. E come sempre nella sua storia la chimica, in futuro, utilizzerà ancora i sottoprodotti dell'energia. Infine si può senz'altro affermare che spendere qualche euro in più per riempire un serbatoio di una macchina con un olio diesel aggettivato, invece che un semplice gasolio o diesel, vale proprio la pena, per migliorare l'aria che respiriamo ed allungare la vita del motore.



## Bibliografia

- [1] W. Dabelstein, A. Reglitzky, A. Schütze, K. Reders, Automotive Fuels Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, [www.mrw.interscience.wiley.com/emrw/9783527306732/home](http://www.mrw.interscience.wiley.com/emrw/9783527306732/home)
- [2] C. Giavarini, Guida allo studio dei processi di raffinazione e petrolchimici, Edizioni Siderea, Roma, 1999.
- [3] H. Topsoe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, Hydrotreating Catalysts, Science and Technology, Springer-Verlag, 1996.
- [4] [www.sannazzaro.com/raffineria2.htm](http://www.sannazzaro.com/raffineria2.htm)
- [5] [www.raffineriasaras.it/index.html](http://www.raffineriasaras.it/index.html)
- [6] [www.sasol.com/sasol\\_internet/downloads/CTL\\_Brochure\\_1125921891488.pdf](http://www.sasol.com/sasol_internet/downloads/CTL_Brochure_1125921891488.pdf)
- [7] [www.energy.ca.gov/afvs/synthetic\\_diesel.html](http://www.energy.ca.gov/afvs/synthetic_diesel.html)
- [8] [www.iags.org/n092903t2.htm](http://www.iags.org/n092903t2.htm)
- [9] [www.shell.com/home/content/shellgasandpower-en/products\\_and\\_services/what\\_is\\_gtl/benefits\\_of\\_gtl/gtlbenefit\\_0112\\_1630.html](http://www.shell.com/home/content/shellgasandpower-en/products_and_services/what_is_gtl/benefits_of_gtl/gtlbenefit_0112_1630.html)
- [10] [www.choren.com/en/biomass\\_to\\_energy/v\\_technology/12\)biodiesel](http://www.choren.com/en/biomass_to_energy/v_technology/12)biodiesel)
- [11] [www.biodiesel.org](http://www.biodiesel.org)
- [12] [www.ebb-eu.org](http://www.ebb-eu.org)
- [13] [www.airi.it/inoday/ENI.pdf](http://www.airi.it/inoday/ENI.pdf)
- [14] [www.nesteoil.com/default.asp?path=1, 41, 540, 259, 1260, 2439, 8263](http://www.nesteoil.com/default.asp?path=1,41,540,259,1260,2439,8263)
- [15] [www.alphakat.de](http://www.alphakat.de)
- [16] G.A. Olah, A. Goeppert, G.K. Prakash, Beyond Oil and Gas. The Methanol Economy, Wiley-VCH, 2006.
- [17] A.Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 1692.