

CHIMICA & LIMITI DELLE RISORSE



Ferruccio Trifirò

QUALI STRATEGIE PER LA CHIMICA DI FRONTE

A MATERIE PRIME DIVERSE?

Attualmente è possibile andare in chimica a partire indifferentemente da petrolio, gas naturale, carbone e biomasse. La scelta delle materie prime utilizzate è solo condizionata dal prezzo, dalla disponibilità locale e dai vincoli ambientali. Tre sono le strategie possibili con le diverse materie prime: produrre gli attuali mattoni e lasciare tutta la filiera chimica inalterata, modificare solo la sintesi dei primi intermedi o cambiare tutta la filiera chimica, ottenendo nuovi prodotti.

Siamo ancora nell'era della petrolchimica, ma già da alcuni anni l'industria chimica sta sperimentando l'utilizzo di diverse materie prime alternative, aspettando il momento in cui l'alto prezzo del petrolio le potrà fare diventare competitive. In questa nota saranno esaminate le principali strategie di sviluppo dell'industria chimica, dove diverse opzioni potrebbero essere possibili sulla base della facile disponibilità, in alcune località, di materie prime alternative e del loro minore costo, utilizzando tecnologie già sperimentate commercialmente o sviluppate almeno fino alla realizzazione di impianti dimostrativi.

L'industria chimica, a partire dalle diverse materie prime, si concretizza in diverse filiere che iniziano con la produzione dei building blocks (mattoni), poi si sviluppano nella sintesi dei primi intermedi ed infine terminano nella successiva trasformazione di questi, in uno o più stadi, nei prodotti che possono essere i polimeri (fibre, plastiche, gomme o resine) ed i fertilizzanti o specialità della chimica secondaria o della farmaceutica. In questi ultimi due casi occorre tenere conto anche di altri mattoni e intermedi, ossia dei prodotti di trasformazione fisica e chimica o biochimica di sostanze naturali. In una strategia di cambiamento delle materie prime si possono prevedere tre diversi scenari che comportano in scala maggiori cambiamenti:

- 1) *conservare la filiera*, ossia dalle diverse materie prime, a partire da impianti costruiti *ad hoc*, si producono gli stessi mattoni di quelli utilizzati attualmente e quindi tutta la chimica rimane inalterata;
- 2) *modificare solo l'inizio della filiera*, ossia, utilizzando le nuove materie prime, non solo si cambiano i mattoni, ma questi vengono anche impiegati per la produzione dei primi intermedi, mentre tutta la catena successiva a valle, che porta ai prodotti finiti, rimane inalterata;
- 3) *modificare la filiera*, ossia utilizzando le nuove materie prime si cambia tutta la filiera, dai mattoni al tipo di prodotto ottenuto.

Questi diversi scenari si sono già realizzati nel passato nel nostro Paese e sono attualmente operanti in diverse parti del mondo, quindi tutte le tecnologie di cui si parlerà sono disponibili. Per esempio, il polo chimico di Ferrara, nato per utilizzare etanolo come materia prima per produrre etilene e butadiene e trasformarli in polimeri, è un esempio di utilizzo della prima strategia. I poli di Marghera e di Ravenna, nati per impiegare come materia prima metano per la sintesi di acetilene e trasformarlo successivamente in diversi intermedi, sono stati un esempio della seconda strategia. Il polo di Brindisi è nato sul petrolio, ma anche sul carbone per produrre acetilene (in realtà avrebbe dovuto essere impiegata nafta per produrre acetilene e etilene, ma il processo non funzionò mai).

I poli di Porto Torres e Priolo sono nati sul petrolio, utilizzando alcune frazioni dei distillati della raffineria che non venivano utilizzati per produrre carburanti, mentre quello di Gela è nato utilizzando il petrolio locale sottoposto non a distillazione, ma trasformato in gran parte, mediante processi di coking, in gas destinato alla chimica. La terza strategia è esemplificata dalla produzione di plastiche biodegradabili da mais della Novamont e di detergenti da olio di palma.

In questa nota, per evidenziare tutte le possibili strategie future dell'industria chimica, si partirà dall'esaminare quali sono gli attuali mattoni principali e quelli emergenti e poi si descriveranno le vie che portano alla chimica partendo dalle diverse materie prime. In Fig. 1 sono riportate le diverse vie di sintesi industriali dell'acido acetico allo scopo di schematizzare i contenuti di questa nota.

I mattoni attuali dell'industria chimica

Attualmente i più importanti mattoni dell'industria chimica sono [1]:

- 1) le olefine e le diolefine leggere: etilene, propilene, buteni, butadiene, che portano essenzialmente, sia direttamente sia attraverso i loro intermedi, a polimeri;
- 2) gli aromatici: benzene, toluene, xileni (orto, para e meta), trimetilbenzeni (mesitilene e pseudocumene), naftalene e antracene che portano, attraverso i loro intermedi, a polimeri e anche a prodotti della chimica secondaria;
- 3) il gas di sintesi ($\text{CO} + \text{H}_2$) che porta ad idrogeno, ammoniaca (per i fertilizzanti), a metanolo, il quale viene trasformato in diversi intermedi per polimeri;
- 4) l'acetilene, utilizzato soprattutto in Europa fino alla fine degli anni Sessanta ed ancora adesso in Cina, per produrre monomeri per polimeri.

I più importanti mattoni emergenti che saranno esaminati in dettaglio sono il gas di sintesi, le paraffine leggere e l'etanolo.

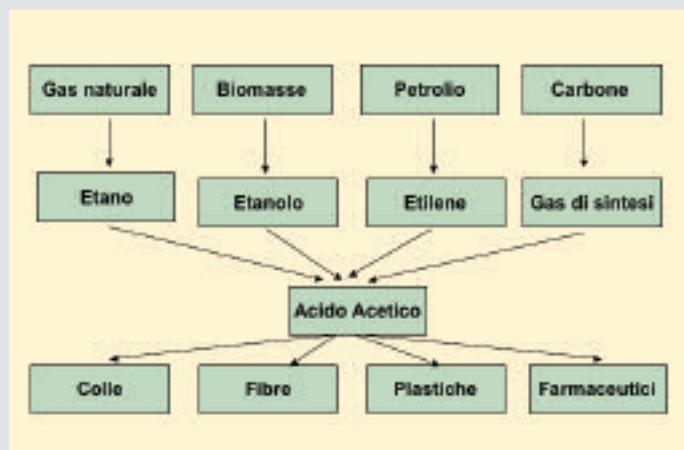


Fig. 1 - Le diverse vie di produzione di acido acetico

Il gas di sintesi

Il gas di sintesi può essere prodotto da tutte le materie prime con i seguenti processi:

- 1) per *gassificazione* [2], ossia per trattamento ad alta temperatura in difetto di ossigeno di carbone, di qualsiasi tipo di biomassa, di rifiuti plastici e di frazioni pesanti di petrolio;
- 2) per *reforming* [3], ossia per trattamento catalitico con vapore ad alta temperatura di metano e/o delle altre paraffine presenti nel gas naturale o di frazioni leggere del petrolio, dell'etanolo e di cellulosa;
- 3) per *ossidazione selettiva* [4] (CPO - catalytic partial oxidation) del metano o di altre paraffine leggere.

Attualmente il gas di sintesi è prodotto soprattutto dal metano e da frazioni pesanti di petrolio ed in piccola misura dal carbone. A partire dal gas di sintesi si produce idrogeno, il cui 50% circa va alla produzione di NH_3 e la maggioranza del rimanente rimane in raffineria per processi di idrotattamento (per eliminare eteroatomi ed insaturazioni) di frazioni della distillazione del petrolio. Dal gas di sintesi si produce anche metanolo che, oltre ad essere utilizzato per la produzione di diversi intermedi, è anche la materia prima per tre futuri processi per la produzione di mattoni per l'industria chimica [5]: il processo MTO (methanol to olefins) per la sintesi di etilene e di propilene, il processo MTP (methanol to propylene) per la sintesi di propilene e il processo MTG (methanol to gasoline) per la sintesi di benzina, successivamente trasformabile via platforming (deidrogenazione ed aromatizzazione) ad aromatici. Inoltre dal gas di sintesi si ottengono, per reazione di polimerizzazione tipo Fischer-Tropsch [6] con catalizzatori a base di cobalto, prevalentemente paraffine lineari costituite da cere (C_{22}), il che rende questa tecnologia ideale a partire da gas naturale, perché non produce paraffine leggere (già presenti nel gas naturale) che sarebbero una perdita. Invece, nella trasformazione del gas di sintesi prodotto da

- 1) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$
- 2) $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$
 $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHOOC}-\text{CH}_3$
- 3) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{CO} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOR}$
- 4) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
- 5) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}_3-\text{COOH}$
 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3-\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}_3-\text{COOCH}_3$

Fig. 2 - Intermedi da gas di sintesi

CHIMICA & LIMITI DELLE RISORSE

Tab. 1 - Ossidazione di paraffine

Reagente	Prodotto	Livello
Metano	Formaldeide	Industriale
Etano	Acido acetico	Industriale
Etano + HCl	1,2 dicloroetano	Dimostrativo
Propano	Acroleina	Ricerca
Propano + NH ₃	Acrilonitrile	Industriale
Propano	Acido acrilico	Ricerca
<i>n</i> -Butano	Anidride maleica	Industriale
Isobutano	Acido metacrilico	Ricerca

carbone, si possono utilizzare per il processo Fischer-Tropsch catalizzatori a base di ferro [7] che producono, oltre le paraffine a catena lunga, quantità significative di olefine e paraffine leggere, come sottoprodotti, che possono andare in chimica. Le cere ottenute sono utilizzate per produrre carburanti, come il diesel, o potrebbero andare in chimica con trattamenti tipici delle frazioni di petrolio.

Il gas di sintesi, oltre che per la produzione di metanolo e dei suoi derivati può essere il punto di partenza per la sintesi di diversi intermedi per reazione di carbonilazione con processi di catalisi omogenea, come l'anidride acetica e l'acido acetico, il vinilacetato [8], l'anidride propionica, il metil propionato e l'acido propionico, dal quale, per condensazione con formaldeide, si ottiene il metilmeta-crilato. In Fig. 2 sono riportati alcuni processi di sintesi di monomeri che potrebbero utilizzare gas di sintesi.

Etanolo

L'etanolo può essere ottenuto per fermentazione da sostanze zuccherine (canna e barbabietola) o amidacee (cereali o patate) o lignocellulosiche e persino da rifiuti urbani [9]. È più vantaggioso produrre etanolo per la chimica invece che per carburanti, dato che si possono utilizzare soluzioni acquose. A partire dall'etanolo si

può ottenere facilmente etilene per deidratazione, come veniva fatto a Ferrara nel 1950, e si possono inoltre sintetizzare direttamente intermedi diversi come l'etilbenzene e l'acido acetico, già commerciali, o altri, come per esempio il dicloroetano per ossoclorurazione e il butadiene per dimerizzazione dell'etanolo, che già veniva così sintetizzato a Ferrara nel 1943 per produrre gomme sintetiche. È allo studio, inoltre, il reforming di soluzioni acquose di etanolo a gas di sintesi.

Le paraffine leggere

Attualmente da etano, propano, *n*-butano ed isobutano per steam cracking o per deidrogenazione si possono produrre le rispettive olefine. Queste paraffine sono anche trasformate e funzionalizzate con due tipologie di reazioni, l'ossidazione selettiva [10] e l'aromatizzazione [11]. Le paraffine sono funzionalizzate in presenza di ossigeno ad alta temperatura con catalizzatori polifunzionali a base di ossidi misti che, in genere, contengono vanadio. In Tab. 1 sono riportate le reazioni investigate ed il livello di realizzazione industriale. Per l'aromatizzazione è stata studiata la sintesi di benzene a partire da metano e inoltre BP e UOP congiuntamente hanno messo a punto il processo Cyclar che trasforma propano e *n*-butano in benzene, toluene e xileni.

Dal petrolio in chimica

In Fig. 3 sono riportati i diversi processi che utilizzano frazioni della distillazione del petrolio o sottoprodotti dei differenti trattamenti dei distillati con diverso contenuto di atomi di carbonio (Cn) per andare in chimica [11-14]. Attualmente solo il 10% del petrolio va in chimica. In futuro quando il petrolio starà per finire saranno due gli scenari possibili: il primo che quasi tutto il petrolio venga trasformato in carburanti, oligomerizzando anche le olefine leggere prodotte dal GPL (propano e *n*-butano), il secondo che tutto il petrolio vada in chimica e venga trasformato per impiegarlo in reazioni di reforming, coking, cracking catalitico, idrocracking, steam cracking (termico) e platforming (deidrogenazione ed aromatizzazione) in un nuovo tipo di raffineria - la raffineria chimica - simile a quella di

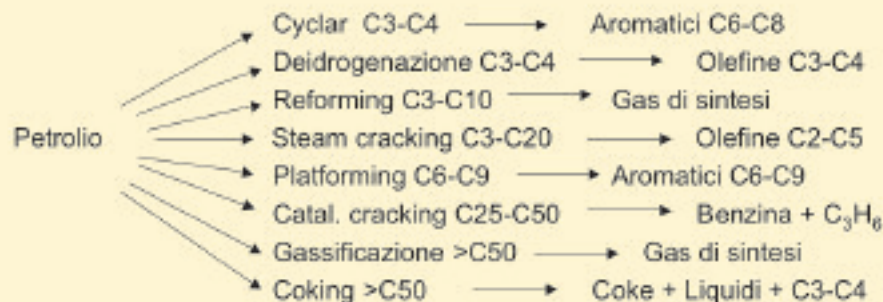


Fig. 3 - Dal petrolio in chimica

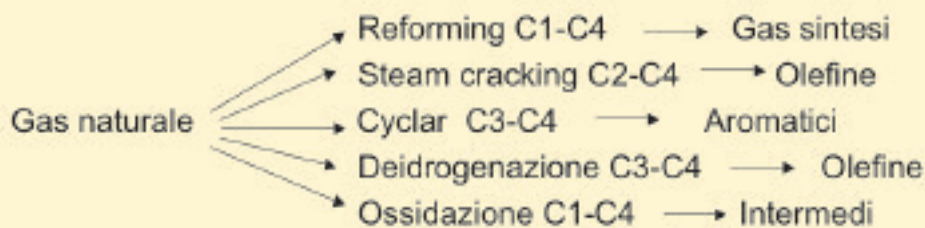


Fig. 4 - Dal gas naturale in chimica

Gela, che possa convertire l'80% del petrolio in mattoni per la chimica. La scelta fra queste due alternative dipenderà da chi sarà l'utilizzatore dell'ultimo barile di petrolio.

Dal gas naturale in chimica

Nel gas naturale ed in quello associato al petrolio (o gas di pozzo) è presente metano in grandi quantità, ma anche piccole quantità di etano, propano e *n*-butano, tutte paraffine utilizzabili per la chimica. Le diverse vie di trasformazione del gas naturale [14] sono riportate in Fig. 4. Attualmente dallo steam cracking dell'etano estratto dal gas naturale deriva il 28% dell'etilene prodotto, mentre il 60% proviene da frazioni liquide del petrolio e il 10% da GPL.

La produzione di gas di sintesi è la via più importante per andare in chimica. Un impianto MTO sarà costruito dalla Shell in Malesia ed in Qatar e un altro da 1,3 milioni di t/a di etilene e propilene sarà costruito dalla UOP in Nigeria, che sarà completato nel 2012. UOP sta costruendo un impianto semicommerciale di MTO in Belgio. Un impianto MTG è stato costruito in Nuova Zelanda dalla Mobil per produrre benzina e fermato nel 2000 solo per motivi economici: infatti la tecnologia era perfetta e potrebbe essere di nuovo ripresa. Un impianto Fischer-Tropsch per la sintesi di paraffine da 12.500 barili al giorno è stato costruito dalla Shell in Malesia.

Se verranno costruiti diversi rigassificatori in Italia alcuni potrebbero trasportare non solo metano, ma anche le diverse paraffine e si potrebbero utilizzare le frigorifiche del gas liquefatto per separare *in situ* le singole paraffine, per poi trasformarle in olefine per deidrogenazione o per steam cracking. Il punto di partenza della chimica potranno quindi diventare i rigassificatori. Non si sente invece parlare di una sintesi di intermedi a partire da acetilene sintetizzato da metano, che potrebbe ripristinare un'industria chimica com'era, almeno nel nostro Paese, prima degli anni Settanta.

Dal carbone in chimica

In Fig. 5 sono riportate le vie di trasformazione del carbone in chimica. I prodotti della distillazione più importanti sono benzene, toluene, xileni, fenoli, che non vengono più sfruttati [16-17] completamente a causa della forte concorrenza di quelli ottenuti dal petrolio (per

esempio dal carbone si ottiene solo il 9% del benzene), cresoli, piridine, naftalene e antracene. Il 68% delle riserve di carbone è condiviso da USA, Cina, Russia e India. Sta per essere costruito in Cina dalla Lurgi un impianto MTP da 500.000 t/a, mentre la Eastman costruirà un impianto di produzione di metanolo, per trasformarlo in propilene con il processo MTP, a Longview in Texas.

A partire dal gas di sintesi è possibile direttamente sintetizzare paraffine con il processo Fischer-Tropsch: diversi impianti erano stati costruiti in Sudafrica, quando c'era l'embargo del petrolio a causa della loro politica razzista. La Eastman ha costruito un impianto di produzione di metanolo da 300 t/giorno di metanolo per andare in prodotti chimici dopo gassificazione del carbone a Kingport in Tennessee più di trent'anni fa. Un'altra via di trasformazione utilizzata prima della guerra in Germania è il processo di liquefazione del carbone ad idrocarburi liquidi. Questo processo è stato di nuovo studiato a partire dal 1967 e si arrivati a produrre 5 barili di frazioni liquide per t di carbone. Attualmente questo processo viene utilizzato solo in Cina e dalle paraffine ottenute si può arrivare in chimica con le stesse tecnologie del petrolio. Non è ancora chiaro se conviene realizzare gli impianti chimici vicino alla miniera di carbone o realizzare solo la gassificazione e la sintesi di metanolo o di paraffine e trasportare quest'ultime laddove sono utili per la chimica. Anche per il carbone, come per il gas naturale, non si fa nessun cenno a ripristinare i vecchi processi di produzione di acetilene, via carburo di calcio, malgrado siano ancora utilizzati in Cina, poiché i problemi ambientali di questa tecnologia ne limitano senz'altro lo sviluppo.

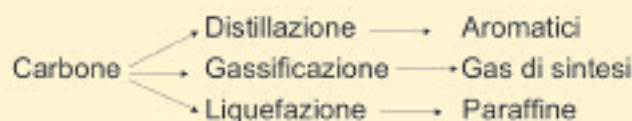


Fig. 5 - Dal carbone in chimica

CHIMICA & LIMITI DELLE RISORSE

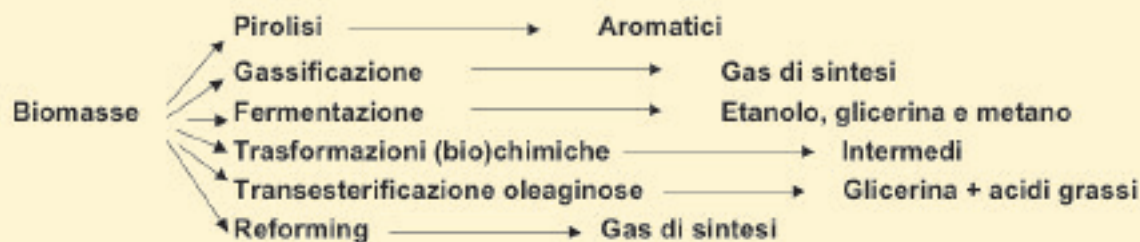


Fig. 6 - Dalle biomasse in chimica

Dalle biomasse in chimica

Le biomasse possono essere: rifiuti dell'agricoltura e forestali, colture energetiche (semi oleosi, sostanze zuccherine, cereali), rifiuti liquidi e solidi dalle industrie agroalimentari, rifiuti della lavorazione del legno, alghe, rifiuti della produzione della carta, deiezioni animali e frazione organica dei rifiuti urbani. Di queste biomasse il 75% è costituito da carboidrati (principalmente cellulosa, amido e saccarosio), il 20% da lignina e il 5% da lipidi, proteine ed altri ingredienti. Dalle biomasse si va in chimica attraverso i seguenti cinque processi [18, 19]:

- 1) a separazione fisica, come l'estrazione degli zuccheri, dell'olio e della cellulosa senza modifica delle molecole delle sostanze naturali;
- 2) la modifica in uno stadio chimico o biochimico per ottenere mattoni come glicerina (per produrre derivati del propilene) ed etanolo (per produrre derivati dell'etilene);
- 3) le trasformazioni chimiche o biochimiche in più stadi per esempio acido lattico per fermentazione del glucosio o del fruttosio;
- 4) la gassificazione, ossia il trattamento con ossigeno in difetto per ottenere gas di sintesi;
- 5) la pirolisi, ossia la trasformazione a temperature comprese fra 400-600 °C in assenza di ossigeno, per ottenere in preponderanza frazioni liquide contenenti ossigeno (il piro-olio), ma anche frazioni gassose, simili al gas naturale e solide simili al carbone. Dal piro-olio possono essere estratte molecole funzionalizzate che possono essere utilizzate nell'industria chimica, oppure il piro-olio può essere idrogenato per ottenere frazioni simili a quelle ottenute dal petrolio.

Attualmente dalle sostanze lignocellulosiche si può andare in chimica via pirolisi o gassificazione e idrolisi e successiva fermentazione ad etanolo, dalle sostanze zuccherine ed amidacee per fermentazione si ottiene etanolo o glicerina, da sostanze oleaginose si ottengono acidi grassi e glicerina e da rifiuti per digestione anaerobica metano. In Fig. 6 sono riportate le diverse vie che portano in chimica a partire dalle biomasse.

Conclusioni

Come si è mostrato in questa nota, la produzione degli attuali mattoni delle diverse filiere chimiche potrebbe essere realizzata con tutte le materie prime alternative disponibili, ma c'è interesse a perseguire questa prima strategia solo dove c'è carbone in abbondanza o gas naturale a basso prezzo o grandi produzioni di etanolo, utilizzato come carburante. Infatti, sta per essere costruito il primo impianto MTO a partire dal gas naturale in Nigeria, realizzato congiuntamente dalla UOP e dall'Hydro, che sarà completato nel 2012 e produrrà 13 milioni di t/a di etilene e di propilene. Il primo impianto MTP da 500.000 t/a è in costruzione in Cina da parte della Lurgi a partire dal carbone, infine piccole quantità di etilene vengono prodotte da soluzioni acquose di etanolo in India e Brasile. La sintesi di nuovi e vecchi mattoni con materie prime alternative al petrolio è condizionata dalla realizzazione di impianti giganti, sul milione di t/a, per sfruttare l'economia di scala e per questo sono privilegiate, per lo sviluppo della connessa industria chimica, le zone dove sono estratte o prodotte queste materie prime alternative. Infine, un'altra possibilità in futuro di avere questi nuovi mattoni a basso prezzo sarà legata alla necessità di sfruttare giacimenti di gas remoti trasformandoli *in situ* in prodotti liquidi, come metanolo o paraffine, sintesi che possono essere realizzate persino su piattaforme marine, consentendo di trasportare il gas in maniera più economica. Se questi impianti saranno realizzati, si renderanno disponibili nei nostri mercati frazioni liquide a basso costo adatte all'utilizzo in chimica.

La seconda strategia, che comporta l'utilizzo di nuovi mattoni direttamente negli impianti per la sintesi dei primi intermedi, è giustificata da una forte differenza di prezzo fra le materie prime alternative e quelle attuali, da una loro grande disponibilità locale, ed anche dalla possibilità di sintesi degli intermedi con processi a costi più bassi o con dei vantaggi ambientali rispetto agli attuali. Questa seconda strategia, in alternativa alla prima, è perseguibile quando dai nuovi mattoni è più complesso produrre le olefine o gli aromatici che trasformarle direttamente negli intermedi, come nel caso della sintesi di 1,3-propandiolo o acroleina direttamente dalla glicerina, o quando è

possibile utilizzare i nuovi mattoni direttamente nei vecchi impianti di sintesi degli intermedi, salvo piccole modifiche, come nel caso dell'alchilazione del benzene con etanolo o della sintesi di acrilonitrile da propano o di anidride maleica da *n*-butano. Altri motivi che potrebbero spingere a scegliere la seconda strategia si hanno quando, a partire dai nuovi mattoni, è più facile produrre gli intermedi, come nel caso dell'ossidazione diretta di etanolo o di etano ad acido acetico, processi alternativi ai più noti processi di ossidazione dell'etilene in due stadi o di carbonilazione del metanolo. Infine un altro motivo della scelta della seconda strategia avviene quando il nuovo processo a partire dai nuovi mattoni è più sostenibile, come nella sintesi di metilmetacrilato via gas di sintesi prodotto dal carbone messa a punto della Eastman, processo che potrebbe sostituire l'attuale, che utilizza acetone ed HCN per produrre acetoncianidrina, intermedio tossico, che viene poi trasformato a metilmetacrilato in successivi due stadi, con la coproduzione di quantità equimolecolari di solfato di ammonio, attualmente considerato un rifiuto tossico. I vantaggi di questa seconda strategia rispetto alla prima sono l'impiego di quantità minori di materia prima e l'utilizzo contemporaneo di materie prime diverse a seconda della disponibilità locale, fatto che potrebbe favorire in futuro uno sviluppo più distribuito geograficamente della chimica e contribuire ad abbassare il costo di produzione degli intermedi. Gli svantaggi rispetto alla prima strategia sono che la sintesi di molti intermedi è ancora allo stato di ricerca e che le rese non sono

ancora ottimizzate e che non sempre è possibile utilizzare i vecchi impianti. La terza strategia, realizzabile solo con le materie prime naturali è meno condizionata delle altre tre dalle dimensioni degli impianti ed è favorita dalla maggiore accettabilità sociale dal prefisso bio, dalle proprietà di biodegradabilità che possono accompagnare i prodotti ottenuti e dal contribuire a diminuire le emissioni di CO₂. Questa strategia è già perseguita per diversi prodotti della chimica secondaria: seguendo questa via vengono prodotti il 50% dei detergenti e le plastiche biodegradabili. Non si può dimenticare che nel passato le prime plastiche e fibre erano derivate della cellulosa, tuttavia la produzione in massa di prodotti della chimica di base sembra poco attuale con questa strategia. In conclusione la prima strategia, che non porta a nessun cambiamento della filiera chimica, è quella che avrà maggiori conseguenze negative per il nostro Paese perché sposterà la produzione chimica laddove sono disponibili le nuove materie prime a basso prezzo, come è stato nel recente passato per l'industria di produzione di fertilizzanti. La seconda strategia potrebbe favorire il nostro Paese nel caso che sia possibile sfruttare la presenza di eventuali mattoni locali, come etanolo o paraffine trasportate con il gas naturale liquefatto e rilasciate dai rigassificatori. La terza strategia è percorribile senza difficoltà nel nostro Paese, ma non per tutte le produzioni della chimica di base, a causa della mancanza di terreno disponibile, sfruttando eventualmente gli scarti delle diverse lavorazioni, più che coltivazioni dedicate.

Bibliografia

- [1] I. Pasquon, P. Forzatti, in *Enciclopedia degli Idrocarburi*, Istituto della Enciclopedia Italiana, Fondazione Treccani, Roma, 2006, Vol. II, pag. 407.
- [2] G. Collodi, D. Sanfilippo, *ibid.*, pag. 325.
- [3] M. Stine, *ibid.*, pag. 163.
- [4] I. Dybkjaer, T. Rostrup-Nielsen, K.A. Asberg-Petersen, *ibid.*, pag. 469.
- [5] I. Dybkjaer *et al.*, *ibid.*, pag. 501.
- [6] J.M. Andersen, *ibid.*, pag. 463.
- [7] G. Bellussi, R. Zennaro in *Enciclopedia degli Idrocarburi*, Istituto della Enciclopedia Italiana, Fondazione Treccani, Roma, 2006, Vol. III, pag. 161
- [8] G.C. Tustin, R.D. Colberg, J.R. Zoeller, *Catalysis Today*, 2008, **58**, 281.
- [9] N. Ballarini, F. Cavani, F. Trifirò, "The valorization of alkanes by oxidation: still a bridge between scientific challenges and industrial needs", *Proc. DGMK Conference Tagungsbericht 2005-2*, ISBN 3-936418-39-X, p. 19-33
- [10] V. Zukauskas, in *Enciclopedia degli Idrocarburi*, Istituto della Enciclopedia Italiana, Fondazione Treccani, Roma, 2006, Vol. II, pag. 591.
- [11] C. Giavarini, *ibid.*, pag. 115.
- [12] S. Kapur, *ibid.*, pag. 551.
- [13] C. Perego, *ibid.*, pag. 606.
- [14] C. Giavarini, *ibid.*, pag. 239.
- [15] G. Girotti, F. Rivetti, *ibid.*, pag. 455.
- [16] A.H. Tullo, J.F. Trembley, *C&EN*, 2008, March 17, 15.
- [17] A. Del Bianco, in *Enciclopedia degli Idrocarburi*, Istituto della Enciclopedia Italiana, Fondazione Treccani, Roma, 2006, Vol. III, pag. 113.
- [18] C.H. Christensen *et al.*, *ChemSusChem*, 2008, **1**, 283.
- [19] S. Albertazzi, F. Basile, F. Trifirò. Gasification of biomass to produce hydrogen, in: *Renewable Resources and Renewable Energy: A Global Challenge*, M. Graziano, P. Fornasiero (Eds.), Taylor & Francis, 2007, 197.