



Ferruccio Trifirò

QUALE LA SINTESI IDEALE DEL BUTANOLO?

Il butanolo può essere preparato da tutte le materie prime attuali e future, petrolio, gas naturale, carbone e biomasse ed è quindi un esempio emblematico di quello che potrà essere il futuro dell'industria chimica. Ci sono processi puramente chimici a partire da combustibili fossili e da scarti lignocellulosici; ci sono processi biotecnologici a partire da substrati zuccherini, amidacei o cellulosici e processi misti bio-chimici a partire sempre da biomasse. Occorre aspettare la realizzazione dei primi impianti dimostrativi per sapere quale sarà la tecnologia vincente.

I biobutanolo da alcuni anni sta suscitando molto interesse per la possibilità di produrlo da biomasse ed utilizzarlo come additivo in tutti i carburanti fino al 20% e nella benzina anche fino al 100%, come materia prima per produrre idrogeno *in situ* in macchine con celle a combustibile e come intermedio e solvente per diversi settori dell'industria chimica. Esso ha il vantaggio di poter essere prodotto in grandi quantità a bassi costi, sfruttando l'economia di scala ed avere molteplici impieghi [1].

Il butanolo può essere preparato da materie prime diverse come il petrolio, il gas naturale, il carbone e le biomasse e, soprattutto a partire da queste ultime, a seguito dei notevoli sforzi di ricerca, sono state molteplici le vie di sintesi proposte: è possibile individuare processi

puramente biotecnologici, misti biologici e chimici e puramente chimici, e sono stati proposti nuovi tipi di reattori e diverse nuove tecniche di separazione e purificazione alternative alla distillazione e alla cristallizzazione [2, 3].

La sintesi del butanolo, inoltre, è un esempio di una ricerca accademica promossa dalle problematiche industriali ed è anche un esempio emblematico per spiegare i fattori che possono influenzare i costi di una reazione chimica e capire come evolverà in futuro l'industria chimica e quella dei carburanti.

Prima degli anni Sessanta la quasi totalità dei processi partiva dalla canna da zucchero e da coltivazioni cerealicole; questi sono poi stati sostituiti completamente da altri a partire da materie prime fossili. Da

trent'anni è di nuovo attiva la ricerca per rendere i processi da biomasse economici, sotto la spinta dell'aumento del prezzo del petrolio, dei problemi ambientali relativi, della paura del suo non facile reperimento per problemi politici, per l'esigenza di reperire ulteriori guadagni per gli agricoltori ed utilizzare materie prime locali. Tuttavia non ci sono ancora impianti commerciali a causa degli alti costi dei processi da biomasse, ma ci sono avvisi di realizzazioni di impianti dimostrativi fra la fine del 2009 ed il 2010: così sarà possibile meglio valutare l'economicità di questi processi realisticamente ed effettuare eventuali miglioramenti e dare spunti per nuove tematiche di ricerca [1].

La sintesi di butanolo

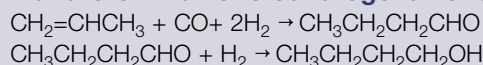
In questo lavoro con il termine butanolo ci si riferirà a 1-butanolo, 2-butanolo e 2-metil-1-propanolo (isobutanolo) e loro miscele. Saranno prima esaminate le sintesi a partire dai combustibili fossili e successivamente quelle a partire dalle biomasse ed infine sarà suggerito quali potrebbero essere le prospettive future.

La sintesi da idrocarburi fossili

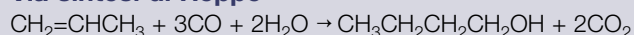
Le vie di sintesi (V. Schema sotto) attualmente utilizzate sono la idroformilazione del propilene per la produzione di aldeidi e loro successiva idrogenazione a 1-butanolo e isobutanolo e l'idratazione dei *n*-buteni per la produzione del 2-butanolo. Questi processi, subito dopo la seconda guerra mondiale, hanno completamente sostituito quelli a partire dalla biomasse, il processo ABE, e quello a partire da etanolo, sua deidrogenazione ad acetaldeide, deidratazione del prodotto di

Schema - Le vie di sintesi chimica del butanolo
(per semplificazione sarà riportata solo la sintesi di 1-butanolo e 2-butanolo)

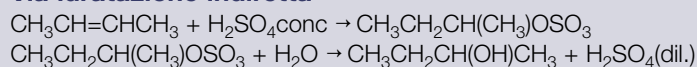
Via idroformilazione ed idrogenazione



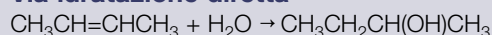
Via sintesi di Reppe



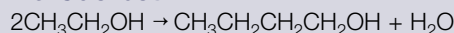
Via idratazione indiretta



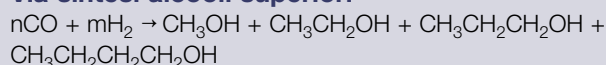
Via idratazione diretta



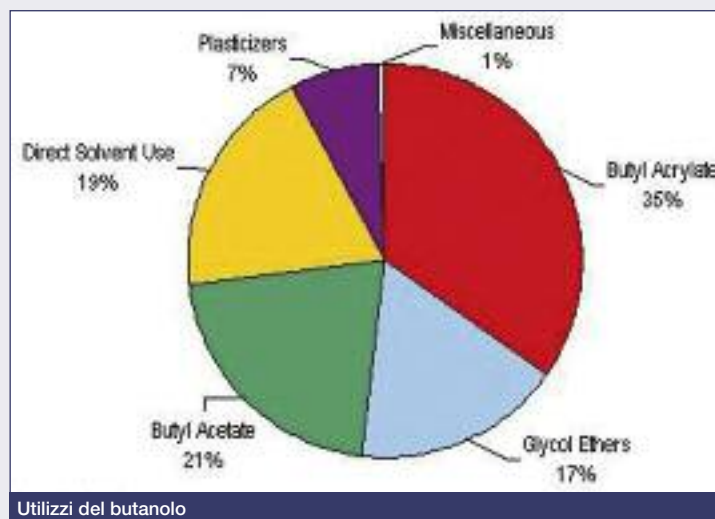
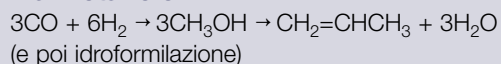
Via Guerbet



Via sintesi alcoli superiori



Via metanolo



condensazione aldolica a crotonaldeide ed infine idrogenazione di quest'ultima a 1-butanolo. Il motivo è stato il più basso prezzo delle materie prime petrolchimiche, ma anche la non economicità dei vecchi processi da biomasse, a causa della loro complessità.

L'idroformilazione [4-6] è iniziata utilizzando catalizzatori a base di complessi di $\text{HCo}(\text{CO})_4$ che operavano fra 200-300 atm e 140-180 °C e che davano una bassa regioselettività, ossia un rapporto *n*/*iso*-butirraldeide di 3,5/1, e bassa selettività a causa dell'alta temperatura utilizzata. Successivamente è partita la ricerca per ridurre i costi del processo di idroformilazione passando a complessi di $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{Ph}_3\text{P}$, che hanno permesso di abbassare la pressione a 50-100 atm [7], diminuendo così i costi energetici ed ottenere un rapporto *n*/*iso* da 7/1 a 8/1, ma con l'inconveniente di una minore attività di questo catalizzatore, che ha comportato un aumento dei tempi di contatto e quindi del volume del reattore e della temperatura di esercizio (fra 180-200 °C) e una minore selettività rispetto al precedente catalizzatore: infatti veniva idrogenata sia l'aldeide ad alcool che l'olefina a paraffina. Si sono introdotti inoltre nuovi costi, quelli della fosfina. Poi si sono ancora abbassati i costi di impianto ed energetici grazie all'utilizzo come catalizzatori di $\text{HRhCO}(\text{Ph}_3\text{P})_3$, che hanno permesso di realizzare la sintesi a 20 atm e 90-100 °C e di diminuire anche l'incidenza dei costi delle materie prime, aumentando la selettività in aldeidi (diminuendo la loro idrogenazione e quella del propilene) ed anche la regioselettività, portando il rapporto *n*/*iso* a valori fra 10/1 a 16/1, e riducendo anche i costi di impianto, facilitando la separazione del catalizzatore che era diminuito in quantità. Infatti con i catalizzatori di cobalto il rapporto in peso del catalizzatore/olefina era 0,1-1% mentre con il rodio è passato a 10⁻²-10⁻³. L'introduzione del rodio ha creato però nuovi costi, dovuti al suo alto prezzo, ed è stato quindi necessario effettuare ricerche [8] per diminuire le possibilità di avvelenamento e disattivazione del catalizzatore, facilitare la sua rigenerazione *in situ* ed il suo riciclo, diminuirne le perdite nell'impianto, semplificando la sua separazione dal prodotto, aumentare ancora la regioselettività e sfruttare meglio il calore di reazione. È quindi partita la quarta generazione di catalizzatori, dove è stato cambiato il legante [9], supportato il catalizzatore [10,



Impianto di gassificazione di biomassa

11], realizzata la sintesi in CO_2 supercritica come solvente [11, 12] ed in acqua [14, 15]. Attualmente sono due i processi industriali utilizzati [5, 6] per la produzione di butirralldeide che utilizzano catalizzatori a base di Rh, quello della Dow LPO Oxo ed il RCHRP della Rurchemie e RhônePoulenc. C'è ancora un impianto che produce direttamente butanolo che utilizza ancora catalizzatori a base di complesso di cobalto fosfine.

Il processo attualmente più utilizzato al mondo è LPO Oxo, che opera con un catalizzatore a base di Rh fosfina o fosfito, utilizzando come solvente le aldeidi stesse e loro prodotti di condensazione con una separazione delle aldeidi all'interno del reattore mediante "stripping" con il gas di sintesi, una rigenerazione *in situ* del catalizzatore disattivato ed una purificazione spinta dei reagenti per evitare la disattivazione del catalizzatore. L'utilizzo del legante fosfitico permette di raggiungere rapporti *n/iso* di 30/1.

Il secondo processo utilizzato è il RCHRP che opera con leganti a base di fosfine bis-solfonate solubili in acqua a 50 atm e a 120 °C, è meno attivo dei catalizzatori precedenti, ma ci sono meno perdite di Rh e la separazione avviene a valle del reattore per separazione della fase acquosa contenente il catalizzatore e quella organica contenente il prodotto [17, 18]. Questo processo ha anche il vantaggio di potere ottenere un rapporto *n/iso* di 30/1.

L'idrogenazione delle butirralldeidi [5, 6] avviene con catalizzatori eterogenei a base di Ni, come Cu-Zn-Ni o Ni-Raney, con conversione del 98,6%, ed in minore misura con complessi di iridio in acido acetico. Un altro processo utilizzato, solo negli anni Cinquanta, è la sintesi di Reppe [19, 20] che operava fra 5-20 atm a 100 °C in presenza di un catalizzatore a base di $\text{Fe}(\text{CO})_5$ e come solvente *n*-alchilpirrolidone che dà direttamente butanoli con un rapporto *n/iso* 9/1. Questo processo a causa degli alti costi dovuti al riciclo del catalizzatore presente in concentrazione del 10% e del forte consumo di CO non è stato più commercializzato, nonostante le blande condizioni di reazione ed il basso costo del catalizzatore.

La sintesi di 2-butanolo avviene essenzialmente per idratazione indiretta di *n*-buteni, facendoli reagire prima con acido solforico concentrato e successiva idratazione con formazione di 2-butanolo ed acido solfo-

rico diluito. È utilizzata anche la via diretta con catalizzatori eterogenei come $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ o resine solfonate che operano a temperature fra 100-250 °C e pressioni fra 50-250 atm.

La sintesi da biomasse

Sono stati proposti tre metodi diversi per la preparazione di biobutanolo da biomasse:

- 1) la fermentazione anaerobica di substrati zuccherini disponibili come tali o derivati da amido o cellulosa a 1-butanolo o isobutanolo ed in minor misura la fermentazione a syngas e la sua trasformazione a butanolo;
- 2) la sintesi mista bio e chimica attraverso la produzione per fermentazione di intermedi come etanolo, 1,3-butandiolo, butirralldeide o acido butirrico e loro trasformazione chimica successiva ad uno dei tre biobutanoli sopra indicati;
- 3) la sintesi chimica attraverso la gassificazione di biomasse lignocellulosiche (eventualmente via una loro previa pirolisi) e la successiva trasformazione del gas di sintesi ottenuto o ad una miscela di alcoli, dai quali vengono separati 1-butanolo e isobutanolo, o a metanolo e successivamente a propilene e quindi sua ossosintesi e idrogenazione finale a 1-butanolo ed isobutanolo come nel processo da idrocarburi fossili.

Produzioni biotecnologiche

Il processo ABE utilizzato nel passato era una fermentazione anaerobica di amido da mais con il batterio *Clostridium Acetobutylicum* e veniva chiamato ABE, da Acetone, Butanolo, Etanolo, i tre prodotti principali. Il processo inizialmente aveva l'obiettivo di produrre acetone, però, dopo la prima guerra mondiale, divenne importante per la produzione di 1-butanolo [21, 24].

Nel processo ABE, acetone, butanolo ed etanolo venivano prodotti nel rapporto 3/6/1 e, a causa dell'avvelenamento del batterio da parte del butanolo, non si poteva aumentare la concentrazione di quest'ultimo al di sopra di 15 g/L, cosa che portava ad elevati volumi del reattore,



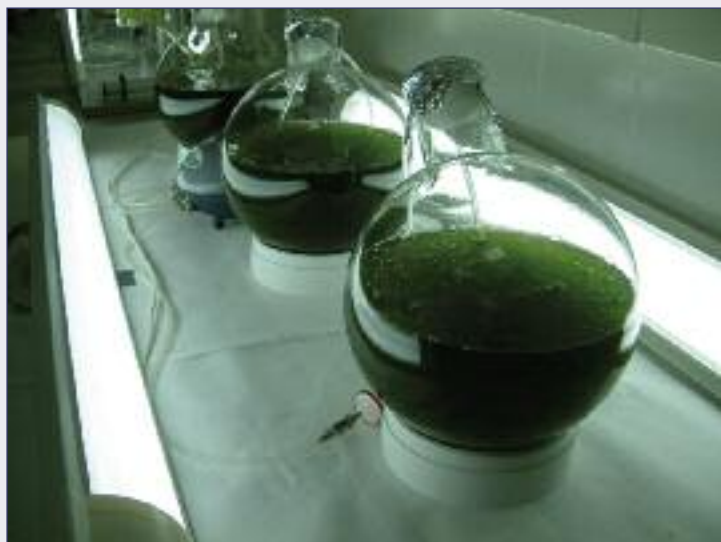
elevati costi energetici di separazione ed elevati consumi di acqua. Questi processi, che erano batch, cominciarono ad essere abbandonati e sostituiti dai processi petrolchimici a partire dal 1960, mentre alcuni impianti sono rimasti fino al 1980 solo in Sud Africa, al 1990 in Russia e al 2004 in Cina, che è stato chiuso dopo essere ripartito. Il recente interesse a produrre carburanti e sostanze chimiche da biomasse ha fatto riprendere la ricerca per migliorare il vecchio processo ABE e per realizzarne di nuovi. Per migliorare il processo ABE era necessario operare nelle seguenti direzioni:

- 1) utilizzare materie prime meno care, ed in particolare scarti lignocellulosici, piante energetiche o alghe;
- 2) modificare i microrganismi o trovarne di nuovi per renderli meno sensibili alla concentrazione del butanolo ed aumentare la produttività e la selettività in butanolo;
- 3) ottimizzare il reattore di fermentazione per aumentare la produttività;
- 4) abbassare i costi energetici degli stadi di separazione e di purificazione a valle, in particolare realizzare separazioni *in situ* nel reattore;
- 5) utilizzare i sottoprodotti come H_2 e CO_2 , i rifiuti solidi ed i microrganismi scaricati e realizzare trattamenti economici delle elevate quantità di acqua di processo utilizzate.

I microrganismi tradizionali capaci di trasformare substrati glucosidici ed amidacei in butanolo sono quelli appartenenti al genere *Clostridia*, in particolare il *Clostridium acetobutylicum* 260, il *C. acetobutylicum* 824, il *C. saccharobutylicum* 262, il *C. butylicum* NRRL 592, il *C. beijerinckii* 8052 ed il *C. beijerinckii* BA101.

Per diminuire il loro avvelenamento da parte del butanolo, aumentare la sua resa e produttività sono state realizzate mutazioni genetiche dei microrganismi con tecniche tradizionali o con tecnologie di ricombinazione del DNA o utilizzando due clostridia in due fermentatori in serie, il *C. tyrobutyricum* che trasforma la biomassa a butirrato ed il secondo *C. acetobutylicum* che trasforma il butirrato a 1-butanolo [25].

Sono stati anche utilizzati microrganismi a base di *E. coli* modificati geneticamente allo scopo di renderli capaci di trasformare materiale glucosico in butanolo ed isobutanolo [26]. Un'altra importante innova-



zione [27] è stata l'uso di materie prime cellulosiche, che sono state sottoposte prima ad un pretrattamento fisico-chimico per aprirne la struttura e separare la lignina, poi ad una idrolisi enzimatica della cellulosa ed emicellulosa a zuccheri e infine fermentate con un *Clostridium* o *E. coli* per produrre butanolo. In questo processo c'è il problema che durante l'idrolisi si formano degli inibitori dei microrganismi ed occorre mettere a punto tecniche efficaci per rimuoverli prima della fermentazione.

Un'ulteriore innovazione è stata la realizzazione del pretrattamento di rifiuti cellulosici, dell'idrolisi e della trasformazione degli zuccheri a butanolo in un solo stadio. Il pretrattamento è stato realizzato con acido solforico diluito, che permette di trasformare l'emicellulosa a pentosi ed esosi, l'idrolisi della residua massa cellulosica con tre enzimi (cellulasi, beta-glucosiosidasi e xilanasi) e la fermentazione a butanolo con *C. beijerinckii* [28].

Butamax [29], azienda consociata fra Dupont e BP, ha iniziato un progetto per utilizzare le macroalghe da acquacoltura e trasformarle prima in zuccheri e poi in butanolo.

La produttività della fermentazione è stata migliorata utilizzando impianti continui, aumentando la concentrazione dei batteri supportandoli su fibre o supporti inorganici o riciclandoli nel reattore dopo loro separazione con un filtro. Per diminuire l'avvelenamento dei microrganismi da parte del butanolo sono state realizzate anche tecniche di estrazione del butanolo direttamente nel reattore. Il butanolo, nel vecchio processo ABE, veniva recuperato per distillazione dall'acqua ed era un processo molto costoso, avendo il butanolo un punto di ebollizione di 117 °C ed essendo presente in soluzione in bassa concentrazione. Sono stati proposti diversi metodi alternativi di separazione *in situ*, come: il gas stripping con i gas sottoprodotti H_2 e CO_2 , l'adsorbimento su zeoliti, l'estrazione liquido-liquido, con solventi organici, l'eliminazione di acqua, l'estrazione e l'evaporazione del butanolo dal brodo di fermentazione in presenza di membrane, rispettivamente con osmosi inversa, "perstraction" e "pervaporation" [21, 23, 29-31].

Tutte queste tecniche riducono l'effetto inibitorio del butanolo sul microrganismo, permettono di ottenere elevate produttività e di diminuire i costi di separazione del butanolo rispetto al vecchio processo ABE.



Fermentatore per la produzione di *n*-butanolo

La concentrazione di butanolo nel vecchio processo ABE non doveva superare l'1,3% di 15 g/L, aveva una resa del 15% ed una produttività di 0,46 g/L/h; sono state raggiunte concentrazioni del 2% di 30 g/L, produttività del 4,6 g/L/h e rese da 25% fino a 42%. Un altro fattore che può ridurre i costi di produzione è l'utilizzo dei sottoprodotti, come la CO₂, per la fermentazione delle alghe, l'idrogeno a fini energetici, i solidi ed i microrganismi

esausti ottenuti come mangimi per animali ed il recupero delle elevate quantità di acque di processo utilizzate.

Una nuova strada è quella della gassificazione fermentativa di zuccheri a CO, H₂, CO₂, H₂O e la loro trasformazione con un microrganismo del tipo Aceto-Acetyl-CoA a butanoli. Questa strada ha il vantaggio di non dover utilizzare ossigeno per la gassificazione, come i processi chimici, di non emettere CO₂, come lo fanno i processi anaerobici, di aumentare la resa al 97% [31] ed ottenere solo il 3% di sottoprodotti solidi.

Processi bio/chimici

Il vecchio processo bio/chimico a partire dall'etanolo ottenuto per fermentazione utilizzava diversi stadi chimici che portavano alla fine a butanolo. Il processo moderno potrebbe essere, invece, quello della dimerizzazione diretta dell'etanolo in un solo stadio con la reazione di Guerbet che viene condotta sui 300 °C con catalizzatori polifunzionali a base di MgO-K₂O-CuCrO₂ o CuO-MgO-Al₂O₃ [32, 34]. Ulteriori vie bio/chimiche sono 1) la fermentazione ad acido isobutirrico [35] o ad isobutirraldeide ed idrogenazione a isobutanolo, 2) la fermentazione a 2,3-butandiolo, 3) la deidratazione a metiletilchetone e sua idrogenazione finale a 2-butanolo [35]. I vantaggi di queste ultime tre vie rispetto alla sintesi diretta per fermentazione a butanolo ed anche a quella ad etanolo sono che questi intermedi non inibiscono i microrganismi e quindi possono essere prodotti in più elevate concentrazioni sia del butanolo che dell'etanolo stesso.

In particolare, un ulteriore vantaggio della produzione di isobutirraldeide è di venire separata facilmente dal brodo di reazione grazie alla bassa tensione di vapore dell'isobutirraldeide e utilizzare come materia prima CO₂, che viene trasformata a butanolo con batteri del tipo *Synechococcus elongatus* PCC7942.

La fermentazione a 2,3-butandiolo [36] ha ulteriori vantaggi, tra cui la

possibilità di utilizzare come materie prime pentosi ed esosi ottenuti per idrolisi della emicellulosa, zuccheri che non possono essere utilizzati per la fermentazione ad etanolo.

Inoltre la fermentazione ad acido butirrico produce come unico sottoprodotto l'idrogeno, che viene utilizzato per l'idrogenazione catalitica successiva a butanolo.

Sintesi chimiche

Le sintesi chimiche del biobutanolo a partire da biomasse avvengono per gassificazione della biomassa [37, 38] (con un eventuale previa pirolisi a biolio), trattamenti chimico-fisici di purificazione del gas di sintesi ottenuto e sua trasformazione o ad una miscela di alcoli e loro separazione per ottenere 1-butanolo e/o isobutanolo, oppure a metanolo e successivamente a propilene e quindi ossosintesi a butirraldeidi e loro successiva idrogenazione e 1-butanolo ed isobutanolo. La gassificazione è realizzata intorno agli 800 °C a pressione atmosferica o sotto pressione in reattori a letto fisso, fluido o mobile in presenza di ossigeno sotto lo stechiometrico della combustione totale ed in presenza di quello che viene chiamato "bed material", ma che è in realtà un catalizzatore che ha anche la funzione di trasferire il calore alla biomassa. Il catalizzatore all'interno della biomassa è un ossido con proprietà basiche drogato da metalli dell'VIII gruppo ed ha il ruolo di realizzare il reforming delle paraffine ed il cracking delle sostanze catramose (tar). I catalizzatori di produzione di alcoli superiori a partire da gas di sintesi si dividono in quattro classi:

- 1) catalizzatori di sintesi di metanolo ad alta a bassa pressione modificata da metalli alcalini (ossidi di Zn-Cr, CuZnCr, CuZnAl) [39];
- 2) i catalizzatori di Fischer-Tropsch modificati [40];
- 3) i catalizzatori a base Cu, Co, ZnAl [41, 42];
- 4) i catalizzatore a base di Mo-K (ossidi o solfuri) drogato da metalli dell'VIII gruppo [43].

I catalizzatori del 1° gruppo forniscono essenzialmente metanolo ed isobutanolo (ad esempio metanolo 75%, etanolo 1,8% propanolo 2,6%, BuOH 13,7%), mentre i catalizzatori delle altre classi seguono una distribuzione degli alcoli tipo Schulz-Flory, dando essenzialmente metanolo ed in scala decrescente tutti gli alcoli superiori. Il butanolo viene ottenuto per separazione dagli altri alcoli per distillazione.

La seconda via parte sempre dal gas di sintesi ed è più complessa, ma è più selettiva in butanolo. Dal gas di sintesi viene ottenuto metanolo con i classici catalizzatori Cu, Zn, Al, che viene trasformato a propilene con zeoliti del tipo ZSM5 (processo BTO). Successivamente dal propilene via ossosintesi si può ottenere butanolo come si fa attualmente nel processo petrolchimico.

Conclusioni

Il gas di sintesi utilizzato nell'idroformilazione proviene prevalentemente dal metano ed in piccola misura dal carbone, ma potrebbe aumentare nel futuro la quantità prodotta da quest'ultima materia prima, della quale ci sono le maggiori riserve, e dalle biomasse. Attualmente il propilene utilizzato nell'idroformilazione è ottenuto dallo steam cracking di

frazioni di petrolio, ma in futuro potrà essere prodotto sia da metano che da carbone ed anche da biomasse attraverso il processo BTO. In futuro i buteni utilizzati per la reazione di idratazione, così come anche il propilene per l'idroformilazione, potrebbero essere prodotti per reazione di deidrogenazione della frazione di paraffine leggere presenti come impurezze significative in molti gas naturali e nei gas sottoprodotti della produzione di carburanti liquidi ottenuti via Fischer-Tropsch a partire dal gas di sintesi (da carbone, metano e biomasse).

Quindi almeno per i prossimi cent'anni non ci saranno problemi di reperimento di materie prime fossili per la sintesi di butanolo. La reazione di idroformilazione nel futuro potrebbe essere modificata nella direzione di realizzare contemporaneamente anche l'idrogenazione delle aldeidi, accoppiando al complesso di Rh, anche uno di Ru, sempre con trifenilfosfina come legante, ed eterogeneizzando questi catalizzatori su supporti polimerici od inorganici.

L'utilizzo delle biomasse potrà diventare competitivo rispetto a quello dei combustibili fossili prima della loro fine utilizzando scarti lignocellulosici provenienti da diversi settori (dall'agricoltura, dalla pulizia delle foreste, dai rifiuti urbani o dai fanghi di depurazione delle acque). La via puramente chimica da biomasse che utilizza la gassificazione (ed eventuale previa pirolisi) ha il vantaggio rispetto ai processi fermentati-

vi di poter utilizzare qualsiasi tipo di materia prima, tra cui anche la lignina, non utilizzabile nei processi biotecnologici, per i quali inoltre è necessario partire sempre dallo stesso tipo di biomassa.

La gassificazione necessita di produzioni superiori alle 2.500 t/d, però sono necessari ancora studi per abbassare i costi di depurazione del gas di sintesi e per migliorare il processo di gassificazione o di pirolisi, introducendo catalizzatori che trasformino le biomasse in gas di sintesi in maniera più selettiva e per abbassare i costi di impianto. Inoltre la via diretta di sintesi di alcoli superiori a partire da gas di sintesi soffre attualmente del fatto che la selettività in butanolo è ancora bassa, mentre la via che utilizza l'idroformilazione del propilene, anche se selettiva, necessita di due stadi per produrlo via metanolo. La sintesi fermentativa ha, invece, il vantaggio di potere produrre in un solo stadio butanolo: infatti il processo più promettente è quello che realizza l'idrolisi degli scarti cellulosici e la fermentazione in uno solo stadio e la separazione del prodotto *in situ* nel reattore (il gas stripping sembra l'ideale).

Occorre, comunque aspettare il funzionamento degli impianti dimostrativi per poter realmente conoscere quale sarà la tecnologia vincente nel futuro e quando si svilupperà la commercializzazione degli impianti da biomasse.

Bibliografia

- [1] F. Trifirò, *Chimica e Industria*, 2010, **92**(4), 112.
- [2] R. Cascone, *Chem. Eng. Progr.*, 2008, **104**(8), 54.
- [3] E. Davies, *Chemistry World*, 2009, **6**(4), 40.
- [4] K.D. Wiese, D. Obst, *Top Organometallic Chem.*, 2006, **18**, 1.
- [5] H.D. Hahn *et al.*, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley, 2000.
- [6] E. Billig, *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, 2000.
- [7] H.K. Reinius *et al.*, *Journal of Catalysis*, 2001, **199**, 308.
- [8] Y.D. Lang *et al.*, *Computers and Chemical Engineering*, 2000, **24**, 1548.
- [9] R. Briggs, G. Witcker, *Chem. Commun.*, 2001, 2174.
- [10] L. Yan, *Journal Molecular Catalysis A Chemical*, 2009, **24**, 1554.
- [11] N. Shiuchi *et al.*, *Journal of Catalysis*, 1991, **130**, 106.
- [12] A. Agermann, Y. Guo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, **36**, 4581.
- [13] Z. Jingchang *et al.*, *Journal Molecular Catalysis A Chemical*, 2006, **260**, 95.
- [14] N. Steffert, G. Wipff, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 14891.
- [15] O. Wachsen, *Catalysis Today*, 1998, **42**, 373.
- [16] A. Bernas *et al.*, *Eng. Chem. Res.*, 2008, **47**, 4317.
- [17] S. Bischoff, M. Kant, *Catalysis Today*, 2001, **66**, 183.
- [18] H. Bahrmann, H. Bach, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley VCH, 2000.
- [19] N. von Katelow, H. Kindler, *Angew. Chem.*, 1960, **72**(22) 802.
- [20] R. Massoudi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 7428.
- [21] S.Y. Lee *et al.*, *Biotechnology and Bioengineering*, 2008, **101**(2), 209.
- [22] N.Y. Zheng, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 2009, **36**(9), 1127.
- [23] T.C. Ezeji *et al.*, *Current Options in Biotechnology*, 2007, **16**, 220.
- [24] D.T. Jones, D. Woods, *Microbiological reviews*, 1986, **50**(4), 484.
- [25] S. Atsumi *et al.*, *Nature*, 2008, **451**, 86.
- [26] N. Qureshi *et al.*, *Biomass and Bioenergy*, 2008, **32**(1), 68.
- [27] N. Qureshi *et al.*, *Biomass and Bioenergy*, 2008, **32**(12), 1353.
- [28] www.butamax.com/the-biobutanol-advantage/biofuels.ashx
- [29] J. Zhan *et al.*, 238th ACS National Meeting, Washington DC, August 2009.
- [30] T.C. Ezeji *et al.*, *Applied Microbiol Biotechnol.*, 2004, **63**, 653.
- [31] P.Y. Wang, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1988, **54**, 1663.
- [32] E.F. Olson, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2004, **113-116**, 913.
- [33] J. Di Cosimo *et al.*, *Journal of Catalysis*, 1991, **130**(1), 106.
- [34] C. Carlini *et al.*, *Journal Molecular Catalysis A Chemical*, 2005, **232**(1-2), 13.
- [35] B.Y. Sang *et al.*, *Pat. Appl. WO 2009008616*, 2009.
- [36] I.S. Maddox *et al.*, *New Zealand Journal of Dairy Science and Technology*, 1988, **23**, 127.
- [37] S. Albertazzi *et al.*, *Biomass and Energy*, 2008, **32**(4), 345.
- [38] S. Albertazzi *et al.*, *Biomass Gassification: Chemical Processes and Applications*, Nova Scientia, New York, 2009, 323.
- [39] L. Majocchi *et al.*, *Applied Catalysis A general*, 1998, **155**, 393.
- [40] R. Xu, *Journal Molecular Catalysis A Chemical*, 2004, **221**(1-2), 51.
- [41] P. Courty *et al.*, *J. Molecular Catalysis*, 1982, **17**(1-2), 241.
- [42] H. Mueller patent DD 256456, 1986.
- [43] J. Iranmhboub *et al.*, *Catalysis Lett.*, 2002, **781**, 449.