a cura di Francesco Conti

Nuovi processi per la produzione di metilmetacrilato

Il metilmetacrilato (MMA) deve la sua importanza commerciale all'impiego come monomero nella produzione del polimetilmetacrilato, polimero termoplastico disponibile sul mercato in diverse forme (lastre, resine, emulsioni e vernici) ed utilizzato soprattutto nei settori auto, edilizio, sanitario, accessori domestici e illuminotecnico. La maggior parte delle applicazioni nei settori citati sfrutta l'elevata resistenza alla luce ultravioletta del polimero. A fronte di una domanda, che presenta una crescita del 2-3%/a, i consumi mondiali superano attualmente i due milioni di t/a.

Anche per il MMA, come per altri intermedi petrolchimici, sono stati sviluppati o sono in fase di sviluppo diversi processi basati sull'impiego di un ampio spettro di materie prime:

1) condensazione dell'acetone con acido cianidrico, produzione di solfato di metacrilammide, esterificazione con metanolo e produzione di MMA e solfato ammonico (Ici, altri);
2) ossidazione dell'isobutene (*t*-butanolo) a metacroleina e ossidazione di quest'ultima a MMA (Mitsubishi Gas Chemical);
3) ossidazione dell'isobutano con aria a metacroleina/acido metacrilico ed esterificazione (Asahi C.C., Elf Atochem, altri);
4) carbonilazione del metil acetilene in presenza di metanolo (Shell);
5) idroformilazione del propilene a propionaldeide, reazione con formaldeide a dare metacroleina, ossidazione ad acido metacrilico ed esterificazione;
6) reazione dell'etilene con gas di sintesi (o ossido carbonio) e metanolo a metil propionato, seguita da reazione con formaldeide ed esterificazione con metanolo (Eastman Chemical, Lucite).

Di fatto le uniche vie che hanno trovato a tutt'oggi applicazione industriale sono le prime due con prevalenza della prima, che copre ca. l'80% della produzione mondiale. Tale via, pur essendo basata su una tecnologia consolidata da decenni di produzione industriale presenta però due problemi. Il primo è legato all'impiego di acido cianidrico, sottoprodotto di impianti di produzione di acrilonitrile od ottenuto per sintesi via ammossidazione del metano, il secondo riguarda la coproduzione di solfato ammonico (ca. 1,15 kg/kg di MMA). La situazione potrebbe cambiare nei prossimi tre-quattro anni. Lucite International (originariamente Ici e poi Ineos Acrylics), produttore leader di MMA, ha infatti annunciato di voler realizzare nel 2007 un impianto da 200 kt/a di MMA basato sulla carbonilazione dell'etilene (via 6). L'introduzione su scala commerciale del nuovo processo denominato "Alpha", coronerebbe i risultati di una lunga ricerca iniziata da Ici. Nel primo stadio etilene, ossido di carbonio e metanolo vengono fatti reagire a 10 bar e 100 °C in presenza di un catalizzatore omogeneo a base di palladio-fosfine con produzione di propionato di metile, senza formazione di sottoprodotti. Nel secondo stadio il propionato di metile viene fatto reagire con formaldeide in fase gassosa in reattore a letto fisso contenente un catalizzatore basico stabilizzato in presenza di metanolo, con produzione di MMA (*ECN,* 23 Sept. 2002).

$$CH_2{=}CH_2 + CO + CH_3OH \rightarrow CH_3CH_2COOCH_3$$

$$CH_3CH_2COOCH_3 + CH_2O \rightarrow CH_2{=}C(CH_3)\text{-}COOCH_3 + H_2O$$

Data l'alta selettività della reazione di carbonilazione non è richiesta la separazione e purificazione del propionato di metile. La selettività dei due stadi di reazione è risultata rispettivamente 99,8% e 95%. La produttività del catalizzatore omogeneo consente la produzione di 200 kg di propionato di metile per kg di catalizzatore mentre la vita del catalizzatore utilizzato nel secondo stadio è di due anni. La messa a punto del processo è stata effettuata con una sperimentazione su scala mini-pilota da 15 l/h dell'intero processo ottenendo le informazioni necessarie alla progettazione dell'impianto industriale. Le proprietà del polimetilmetacrilato ottenuto nella sperimentazione pilota sono state confrontate, con esito positivo, con quelle del polimero commerciale. Tra i vantaggi attribuiti al processo Alpha vengono citati un sensibile risparmio sui costi di investimento (-20%), l'utilizzo limitato di materiali speciali, il minor costo di materie prime, la non produzione di solfato di ammonio e la conseguente assenza di stoccaggi di acido solforico.

In merito all'approccio seguito nello sviluppo del processo merita di essere segnalato che l'impianto pilota progettato e realizzato da Davy Process Technology incorpora tutti gli elementi di progettazione dell'impianto industriale con possibilità di prevedere un passaggio di scala da uno a 10.000÷30.000. Secondo Davy la sperimentazione mini-pilota consente pertanto di ridurre drasticamente i tempi ed i costi di sviluppo della tecnologia rispetto all'approccio convenzionale (*Chem. Eng.,* July 2003).

Nel filone di ricerca diretto allo sviluppo di processi per MMA più economici e a basso impatto ambientale merita di essere segnalato il processo basato sull'ossidazione con aria e sistemi catalitici redox dell'isobutano. L'impiego di isobutano come materia prima contribuisce inoltre ad una forte semplificazione di processo. Le rese sino ad ora ottenute sono tuttavia lontane dal lasciar prevedere realizzazioni industriali nel breve-medio termine.

Nel frattempo l'espansione della capacità del MMA sembra destinata a procedere utilizzando le tecnologie convenzionali. Diversi sono infatti gli impianti annunciati negli ultimi mesi: 150.000 t/a in Texas (Mitsubishi Rayon), 100.000 t/a in Cina (Mitsubishi Rayon), 50.000 t/a in S. Corea (LG), 60.000 t/a a Taiwan (Asahi Kasei). La stessa Lucite, puntando al mantenimento della posizione di leadership negli acrilici, ha in fase avanzata di progettazione un impianto da 93.000 t/a in Cina basato sulla tecnologia acetoncianidrina.