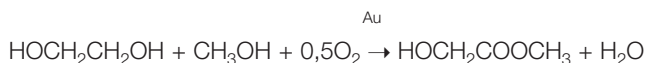


### Metil glicolato da glicol etilenico

Un processo per la sintesi diretta da glicol etilenico a metilglicolato è stato sviluppato da Nippon Shokubai Co. (Tokio). La sintesi rappresenta, a tutt'oggi, la prima applicazione industriale di sistemi catalitici a base di oro. La reazione, condotta in fase liquida a 100-200 °C e a pressione massima di 50 atm, usa una sospensione di particelle di Au, di dimensione nanometrica, supportate su un ossido metallico:



La società giapponese ha già in corso la produzione commerciale di metilglicolato in un impianto pilota da 50 t/a ed ha in programma la realizzazione di un impianto industriale da 10-20 kt/a entro tre anni. L'estere, ottenibile da aldeide glicolica mediante reazione di Cannizzaro, ha impieghi come solvente e come materia di base nel settore cosmetico. Secondo la società il sistema catalitico può essere applicato ad altre reazioni simili.

*Chem. Eng.*, Sept. 1, 2004.

### 1-Ottene per tetramerizzazione dell'etilene

Le  $\alpha$ -olefine sono diventate sempre più importanti per il loro impiego come co-monomeri nella produzione del polietilene. In base a recenti stime di mercato la capacità mondiale passerà da 3,7 milioni di t nel 2003 a 4,4 milioni di t nel 2007. Gran parte dello sforzo di ricerca è diretto allo sviluppo di processi per la produzione di tagli sempre più stretti di  $\alpha$ -olefine. In questo contesto merita rilevare che, mentre la sintesi di 1-esene per trimerizzazione dell'etilene, in presenza di sistemi catalitici a base di cromo, può contare su un processo ormai consolidato, non esiste a tutt'oggi un analogo processo per la sintesi di 1-ottene mediante tetramerizzazione selettiva dell'etilene. Una recente notizia di un gruppo di ricercatori di Sasol Technology (South Africa) (*J. Am. Chem. Soc.*, Oct. 20) riporta invece l'ottenimento di 1-ottene con alta selettività. La carta vincente è stata l'individuazione, tra diversi complessi di Cr(III) con leganti difosfinici, di alcune combinazioni capaci di promuovere la reazione con una selettività dell'ordine del 70%. Attraverso l'ottimizzazione dei parametri di reazione Sasol è riuscita ad ottenere una produttività superiore a 500 kg di olefina per kg di catalizzatore per ora. Considerazioni sul possibile meccanismo di reazione inducono a prevedere un intermedio di reazione a nove elementi costituito da un atomo di cromo e quattro molecole di etilene.

*C&EN*, Nov. 2004, 24.



### Processo per biodiesel con catalizzatore eterogeneo

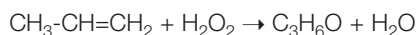
I processi per la produzione di biodiesel prevedono la transesterificazione con metanolo di fonti rinnovabili come olio di rapa, soia o girasole mediante catalizzatori omogenei. Secondo una recente notizia l'Institut Français du Pétrol (IFP) ha sviluppato un processo basato sull'utilizzo di un catalizzatore eterogeneo, costituito da ossidi misti, a struttura di spinello, di due metalli (non nobili). L'uso di un catalizzatore eterogeneo evita di dover effettuare diverse operazioni di neutralizzazione e lavaggi con le conseguenti correnti di scarico. Un ulteriore vantaggio del nuovo processo riguarda il livello di purezza della glicerina prodotta (98% rispetto a 80% della glicerina ottenuta nei processi con catalizzatore omogeneo). Il processo sviluppato da IFP prevede due stadi di reazione e, rispetto ai processi convenzionali, opera a temperature più elevate e con un maggior eccesso di metanolo (eccesso che viene allontanato per evaporazione e riciclato con metanolo fresco). Il nuovo processo commercializzato da Axens con il nome Esterfip-H verrà utilizzato in un nuovo impianto da 160 kt/a che andrà in marcia in Francia alla fine del 2005 in una situazione di mercato in forte crescita. Secondo recenti stime infatti i consumi di biodiesel in Europa passeranno dai 2,1 milioni di t nel 2003 a 7 milioni di t nel 2007.

*Chem. Eng.*, Oct. 2004, 13.

### Nuova via per ossido di propilene prossima alla commercializzazione

Importanti aziende internazionali sono impegnate da alcuni anni nello sviluppo di un nuovo processo per la produzione di ossido

di propilene (PO) basato sull'epossidazione del propilene con  $H_2O_2$ . Ad esempio Basf e Dow Chemical, hanno dichiarato di avere in corso già nell'anno 2000, una sperimentazione su un impianto pilota da 100 t/a in vista della realizzazione di un impianto su grande scala. L'interesse Dow Chemical allo sviluppo di un nuovo processo da acqua ossigenata trova riscontro nell'acquisizione nel 2001 della tecnologia EniChem. Recenti notizie di stampa segnano un passo avanti verso la prima realizzazione, da parte di Basf in *joint venture* con Dow Chemical, di un impianto da 300.000 t/a di PO a Ludwigshafen con prevista entrata in marcia nel 2008 (*Chem. Eng.*, Oct. 2004). Il processo, noto come HPPO, prevede l'epossidazione del propilene con acqua ossigenata in reattore tubolare a temperatura "moderata" ed a bassa pressione in fase liquida utilizzando titanio silicalite come catalizzatore e metanolo come solvente.



Basf dichiara che la nuova via riduce i costi di investimento rispetto al processo applicato industrialmente caratterizzato dalla co-produzione di stirene.

Considerato che la nuova via richiede un consumo di ca. 0,7 t di acqua ossigenata per t di PO, l'impianto previsto da 300.000 t/a di PO dovrà essere alimentato con ca. 200.000 t/a di acqua ossigenata prodotta con un impianto dedicato.

L'orientamento verso questo tipo di tecnologia spiega il grande interesse di ricerca di gruppi industriali ed enti accademici verso lo sviluppo di processi per la produzione di acqua ossigenata da idrogeno e ossigeno. A questo proposito merita segnalare l'annuncio di Degussa, società anch'essa impegnata nello sviluppo di un processo per PO a partire da propilene e acqua ossigenata, della costituzione di una *joint venture* 50-50 con Headwaters, società americana attiva nel campo dei nanocatalizzatori (*Chemical Week*, Sept, 29, 2004). I due partner hanno in programma il completamento entro il 2007 di un processo a basso costo per la produzione di acqua ossigenata, come intermedio per la produzione di PO.



## Olefine da biodiesel

La produzione di biodiesel da oli vegetali è ormai diffusa a livello mondiale e la domanda è in forte crescita. Un gruppo di ricercatori del Department of Chemical Engineering and Material Science dell'Università del Minnesota ha studiato il suo impiego come materia prima per la produzione di olefine, normalmente ottenute per pirolisi di cariche idrocarburiche (etano e virgin naphtha). Il procedimento si basa sull'ossidazione parziale di metilesteri ottenuti da olio di soia mediante transesterificazione con metanolo (R. Subramanian, Prof. L.D. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **44**, 302). L'apparecchiatura è costituita da un reattore tubolare comprendente due zone. Nella prima, biodiesel e aria sono alimentati ad un tipico iniettore per auto che distribuisce le gocce sulle pareti di quarzo riscaldato a 300 °C. La corrente vaporizzata entra nella seconda zona del reattore contenente un catalizzatore costituito da una miscela di 2,5% di Rh e 2,5% di Ce depositati su una spugna ceramica di  $\alpha$ -allumina (tempo di contatto ca. 5 ms). Attraverso un controllo delle condizioni operative ed, in particolare, il rapporto carbonio/ossigeno, è possibile ottenere prodotti a diversa concentrazione di olefine. Ad esempio, per un rapporto C/O=1,3 si ottiene una miscela di reazione con un contenuto del 25% in etilene, insieme a propilene, 1-butene e 1-pentene a concentrazioni inferiori. I componenti superiori comprendono olefine ed esteri olefinici. Se il rapporto C/O è 0,9 i prodotti di reazione sono costituiti soprattutto da  $H_2$  e CO. Secondo quanto riportato, il contenuto in  $CO_2$  è comunque inferiore al 13% per qualsiasi rapporto C/O.

La nuova via è ritenuta vantaggiosa rispetto a quella convenzionale, basata sullo steam cracking di cariche idrocarburiche sotto il profilo energetico e ambientale. Al di là del contenuto scientifico, la trasformazione di biodiesel in olefine rientra a pieno titolo nella *chimica verde*. Come per altri esempi risulta tuttavia difficile, in base alle informazioni attualmente disponibili, fare considerazioni sul suo livello competitivo, considerando le numerose incertezze sulla valorizzazione delle materie prime e dei coprodotti.