

Glicoli da glicerina

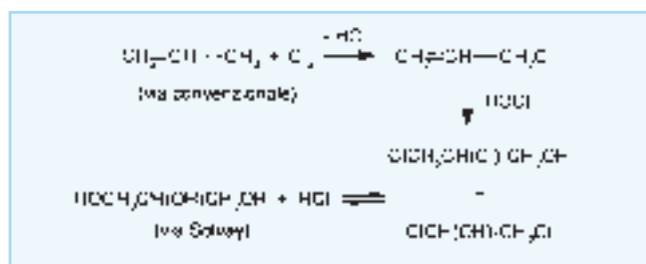
La produzione di biodiesel da materie prime rinnovabili ha dato origine a crescenti disponibilità di glicerina sottoprodotta. Per quanto riguarda l'Europa, secondo recenti previsioni, la capacità produttiva nell'anno 2006 sarà superiore a 4 milioni di tonnellate con una conseguente capacità di glicerina sottoprodotta dell'ordine di 400.000 tonnellate. Tra i diversi filoni di R&D che si sono aperti negli ultimi anni per trovare sbocchi chimici di questo interessante substrato, i cui prezzi sono in costante discesa da alcuni anni, sono da citare la trasformazione della glicerina in epicloridrina (vedi notizia seguente) e la produzione di etilenglicole e propilenglicole annunciata da Davy Process Technology Ltd, London (*Hydr. Proc.*, Feb. 2006, pag. 87). Chiave di volta dell'innovazione appare l'uso di un sistema catalitico omogeneo di idrogenolisi, a base di metalli nobili (in particolare Ru), con leganti fosfinici organici, dotato di alta selettività ed elevata stabilità nelle condizioni di reazione (250 °C e 67 bar). La reazione, applicabile anche ad aldosi, decorre con conversioni prossime al 90% e con alta selettività in glicoli. Nel caso di glicerina gli autori riportano una resa pari a 0,07 tonnellate di etilenglicole e di 0,72 tonnellate di propilenglicole per tonnellate di glicerina. Lo schema di processo, sviluppato in base ai risultati ottenuti in prove in continuo su scala di laboratorio, prevede due reattori in serie, un separatore di leggeri e del catalizzatore che viene riciclato al primo reattore e tre colonne per la separazione dei due glicoli. Stime economiche preliminari effettuati da Davy indicano che la trasformazione di zuccheri di aldosi nei due glicoli è competitiva con le vie convenzionali.

Epicloridrina da glicerina e acido cloridrico

I processi attualmente utilizzati per la produzione di epicloridrina, che ha un mercato mondiale di ca. 1 milione di tonnellate, prevedono tre stadi di reazione: clorurazione del propilene a cloruro di allile, sintesi di una miscela isomerica di dicloropropanoli per addizione di acido ipocloroso e deidroclorurazione dei dicloropropanoli con soluzione acquosa di calcio o sodio idrossido. Una via più diretta per l'ottenimento dei dicloropropanoli consiste nella reazione di glicerina con acido cloridrico, catalizzata da acidi carbossilici. Tale via - già indagata nel passato - ha assunto un particolare interesse negli ultimi anni, grazie alle disponibilità crescenti di glicerina derivante dalla produzione di biodiesel (ca. 10 kg di glicerina per 100 kg di biodiesel) e di acido cloridrico anidro sottoprodotta in processi di clorurazione. Sulle valutazioni di attrattività della strada alternativa giocano due elementi: da un lato l'impiego delle materie prime (entrambe sottoprodotte) glice-

rina ed acido cloridrico rispetto a propilene e cloro, dall'altro il minore impatto ambientale.

In base a quanto riportato in recenti brevetti (WO 2005/021476, Spolek Pro Chemickou A Huitni Vyrobu; WO 2005/054167, Solvay) la formazione di dicloropropanoli decorre in condizioni blande (ca. 110 °C e pressione atmosferica), con selettività prossime al 100%. Una conversione vicina al 100% può essere raggiunta mediante spostamento a destra della reazione di ossiclorurazione attraverso l'allontanamento di acqua mediante distillazione.



Il processo da glicerina sembra prossimo alla prima realizzazione industriale, anche se inizialmente su piccola scala (*C&EN*, February 6, 2006). Solvay ha infatti annunciato la realizzazione entro la prima metà del 2007 di un impianto di epicloridrina da 10 kt/a a Tavaux, utilizzando il proprio processo (*Epicero*) alimentato da glicerina sottoprodotta da un impianto di biodiesel a partire da olio di colza. Sotto il profilo dell'evoluzione tecnologica è interessante ricordare che, ancora oggi, parte della produzione di glicerina "sintetica" continua ad utilizzare epicloridrina come materia prima.

Processo selettivo per la produzione di esene-1

L'esene-1, co-monomero utilizzato nella produzione di polietilene a bassa densità, viene prevalentemente ottenuto, nei processi per la produzione di alfa olefine, con rese inferiori al 20%. Chevron Phillips Co., che ha ottenuto il premio Kirkpatrick nella sezione Chemical Engineering nel 2005, ha messo a punto un sistema catalitico a base di cromo in grado di trimerizzare l'etilene a esene-1 con selettività superiore al 92% in esene-1, con titolo superiore al 99%. Il primo impianto commerciale da 47 kt/a, basato sul nuovo processo, è stato avviato nella seconda metà del 2003 in Qatar nel complesso petrolchimico Qchem (joint-venture tra Chevron Phillips e Qatar Petroleum). L'innovazione non riguarda soltanto il sistema catalitico ma il disegno del reattore e le principali sezioni del processo. Un aspetto particolarmente vantaggioso della tecnologia sotto il profilo tecnico ed economico sta nella possibile stretta integrazione dell'unità etilene, esene-1 e polietilene (*Chem Eng.*, October 2005, 28).