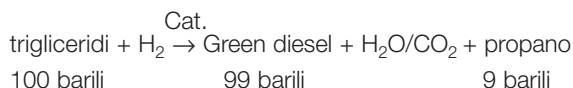




di Francesco Conti

Processo per la produzione di Green diesel da oli vegetali

La produzione di diesel a partire da oli vegetali è ormai diffusa in diverse aree del mondo per rispondere alle direttive governative per la riduzione dell'effetto serra (5,75% vol/vol secondo la direttiva europea nel 2010). Tale tendenza si va estendendo nonostante stia emergendo una forte posizione critica verso l'impiego di materie prime rinnovabili tradizionalmente destinate all'uso alimentare. L'interesse commerciale del Green diesel ha dato origine allo sviluppo di processi per la produzione di combustibili di nuova generazione che possono essere integrati con i prodotti delle raffinerie da petrolio. Accanto ai processi convenzionali per la produzione di biodiesel, basati sulla transesterificazione di oli con metanolo con produzione di metilestere e co-produzione di glicerina, sono in fase di sviluppo processi di idrogenazione di materie prime vegetali tra cui olio di palma, soia, e colza. In questo ambito si colloca la tecnologia Ecofining sviluppata congiuntamente da UOP LLC (Des Plaines) ed Eni (*Hydroc. Processing*, Sept. 2007). Il processo, sperimentato su scala pilota, prevede l'invio dell'olio vegetale con idrogeno in un reattore a letto fisso contenente un catalizzatore proprietario alla temperatura di ca. 300 °C ed alla pressione di 400 psi. L'effluente di reazione, dopo la separazione di CO₂ ed acqua, è inviato ad una sezione di frazionamento per separare la frazione diesel dalle componenti più leggere costituite principalmente da propano e nafta. Il trattamento idrogenante assicura la rimozione dell'ossigeno mediante decarbossilazione e idrodeossigenazione. Secondo gli autori le rese in diesel non variano sostanzialmente con la natura della carica e sono comprese tra il 99% vol e 88% vol in dipendenza dalla severità del processo mentre la resa in propano è di ca. 9% vol. La formazione di propano è prevista dalla stechiometria della reazione:

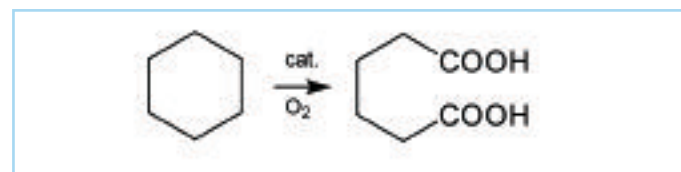


Il diesel ha dimostrato eccellenti proprietà combustibili, del tutto simili ai prodotti ottenuti con processi di Fischer-Tropsch o da frazioni petrolifere ed è un ottimo componente di blending per la produzione di green diesel. Sulla base dei risultati della sperimentazione pilota, che ha consentito di verificare la stabilità del catalizzatore per più di 2.000 ore di esercizio, e di risultati positivi circa l'at-

trattività economica del processo, Eni ha in programma la realizzazione, entro i primi mesi del 2009, della prima unità

Acido adipico in un solo stadio

La produzione di acido adipico, che ha un mercato mondiale di 2,8 milioni di t/a, ha un forte interesse commerciale essendo l'intermedio per la produzione di Nylon-6,6. La tecnologia più diffusa è basata sull'ossidazione con aria del cicloesano in fase liquida in presenza di sali di cobalto ad una miscela di cicloesano/cicloesano (KA oil) che viene successivamente trasformata in acido adipico mediante ossidazione con acido nitrico in presenza di sali di vanadio e rame. La produzione di ossidi di azoto, che richiede la loro separazione ed il riciclo all'impianto di acido nitrico, è stata e continua ad essere, un forte incentivo verso lo sviluppo di processi per la conversione del cicloesano in un solo stadio:



Sforzi in questa direzione sono stati fatti da molti gruppi di ricerca accademici e industriali tra cui Asahi che ha sviluppato un processo di ossidazione diretta del cicloesano ad acido adipico in acido acetico, in presenza di acetato di cobalto come catalizzatore (selettività del 70-75% e conversione 70-75%). È da registrare in questo contesto il recente annuncio di Daicel Chemical Industry riguardante la realizzazione a Himeji (Giappone) di un impianto pilota da 30 t/a di acido adipico basato su un processo di ossidazione diretta del cicloesano in presenza di N-idrossiftalimide come catalizzatore e di piccole quantità di sali metallici (Mn o Co) con resa superiore a 80% (*Chem. Eng.*, October, 2007, pag. 20; JP2006052199). La notizia riconduce alla ricerca svolta nel passato sull'ossidazione diretta del cicloesano ad acido adipico promossa da un sistema catalitico contenente una struttura di un'idrossiamide combinata con sali metallici sviluppata dal Prof. Yasutaka Ishii della Kansai University. La sperimentazione pilota verrà condotta come parte di un progetto governativo in collaborazione con altre aziende. L'ottenimento di cicloesano senza produzione di vapori nitrosi rappresenterebbe un importante esempio di processo a basso impatto ambientale.