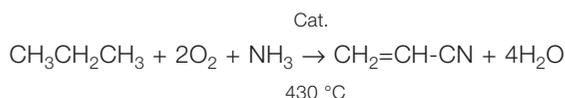




Acrilonitrile da propano

La maggiore crescita della domanda di propilene rispetto a quella dell'etilene, dovuta alla più elevata crescita del mercato del polipropilene rispetto a quello del polietilene, ha modificato fortemente negli ultimi anni il tradizionale equilibrio produttivo degli impianti di steam cracking. La situazione di carenza di propilene, accompagnata da un sensibile aumento di prezzo, spiega il generale orientamento verso lo sviluppo di nuovi processi di produzione di propilene (es. deidrogenazione propano, disproporzionamento butene-etilene, cracking selettivo di frazioni idrocarburiche C₆/C₇) o di processi di produzione di intermedi utilizzanti come materia prima il propano in alternativa al propilene, come ad esempio l'acido acrilico (*Chimica e Industria*, 2005, **87**(6), 95). In questo filone si inserisce anche la sintesi dell'acrilonitrile che, con una capacità mondiale superiore a 6 milioni di t/a, è alla base della produzione di fibre acriliche, acrilonitrile-buadiene-stirene (ABS) e stirene-acrilonitrile (SAN):

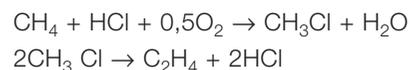


L'applicazione industriale della tecnologia, sviluppata da BP, Mitsubishi Chemical e Asahi Kasei, è stata fino ad ora frenata dalle basse rese. Secondo un brevetto Asahi Kasei Chemicals sistemi catalitici a base di ossidi di Mo, V, Te e Nb, depositati su silice in rapporti definiti e controllati tra i vari metalli, sono in grado di limitare l'ossidazione dell'ammoniaca e favoriscono rese di acrilonitrile superiori al 50% (*US* 6,003,728, May 16, 2000; *US* 7,109,144, Sep. 19, 2006). In una notizia recente la società ha annunciato l'avvio in Corea di un impianto da 70.000 t/a (*Chemical Week*, February 14/21, 2007, pag. 25). Il tempo dirà se i processi di ammassidazione diretta del propano troveranno affermazione a livello allargato oppure se resteranno ristretti ad aree geografiche povere di propilene e con alta disponibilità di propano.

Etilene da metano

La grande domanda di etilene e propilene continua ad attrarre sforzi di ricerca sia verso obiettivi di miglioramento di processi esistenti sia di individuazione di vie basate sull'utilizzo di materie prime alternative di minor costo e/o ampia accessibilità. Il metano, componente principale del

gas naturale, costituisce una materia prima nelle tecnologie *Methanol To-Olefins* o *Fischer-Tropsch* solo se viene prima trasformato in gas di sintesi CO/H₂. Allo stato attuale una grande quantità di metano non viene utilizzata per mancanza di strutture di trasporto alle aree di consumo. Una nuova opzione, al momento studiata su scala di laboratorio, è quella descritta da ricercatori di Dow e dell'Università di Monaco (*JACS*, 2007, **129**(9), 2569). L'innovazione si basa sulla reazione del metano con HCl in presenza di ossigeno su un catalizzatore a base di lantanio, in particolare l'ossicloruro di lantanio (LaOCl), che passa attraverso la sintesi intermedia di cloruro di metile:



Approfonditi studi, tra i quali analisi di spettroscopia Raman, hanno dimostrato che il processo catalitico avviene con il mantenimento dello stato di ossidazione di La³⁺. Gli autori propongono un meccanismo di reazione secondo il quale la clorurazione del metano procede attraverso specie clorate presenti alla superficie del catalizzatore e che vengono successivamente riformate dall'acido cloridrico formato nel secondo stadio di reazione.

Le prove catalitiche sono state condotte in un reattore tubolare a letto fisso con un rapporto lunghezza-diametro 28,6. Le evidenze raccolte portano ad affermare che tale meccanismo è completamente diverso da quello attribuito alla clorurazione ossidativa promossa da sali di rame nella produzione di cloruro di vinile da etilene. L'interesse della reazione è supportato da altre tecniche in prove cinetiche condotte a 800 K che evidenziano un'alta selettività della formazione del cloruro di metile a bassa conversione molare di metano. Un elemento importante, dal punto di vista dell'applicabilità industriale della reazione, riguarda la stabilità del catalizzatore per tre settimane di sperimentazione. Secondo Mark Jones, del gruppo di ricerca Dow, il processo costituisce un'opzione a disposizione della Società per sviluppare una via commerciale per la produzione non solo di etilene ma anche di olefine superiori (*Chem. Week*, March, 7, 2007, 21).

I risultati ottenuti presentano un significativo interesse, sia perché hanno messo in evidenza un potenziale utilizzo del metano nell'industria chimica, sia perché contribuiscono al chiarimento di aspetti della catalisi di ossiclorurazione.