

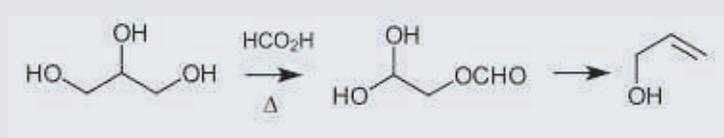


HIGHLIGHTS INNOVAZIONE

di Francesco Conti

Alcool allilico da glicerina

Pochi intermedi organici possono vantare tante vie di sintesi come l'alcool allilico, attualmente ottenibile da cloruro di allile, ossido di propilene, acroleina e acetato di allile, tutti intermedi che sono riconducibili al propilene come materia prima. Un procedimento basato sull'impiego di fonti rinnovabili viene da un gruppo dell'University of California che ha allo studio un procedimento basato sull'impiego di glicerina, materia prima coprodotta negli impianti di produzione di biodiesel (*Chem Commun.*, 10.1039/b907746d; WO 2008092115). Gli autori hanno sviluppato un nuovo metodo di deossigenazione a partire da una reazione nota da tempo, che prevede l'ottenimento di alcool allilico, mediante riscaldamento della glicerina in presenza di acido formico con formazione intermedia del monoestere formico. In tali condizioni la resa in alcool allilico è inferiore al 50% a causa della formazione di acroleina che viene decomposta con soda (*Organic Syntheses, Coll.*, Vol.1, pag. 42, 1941):



Secondo uno degli esempi descritti nel brevetto citato, glicerina e acido formico, vengono sottoposti a riscaldamento graduale in reattore di acciaio inossidabile munito di distillatore, in atmosfera di azoto, fino a raggiungere 235 °C, temperatura alla quale si verifica la distillazione del prodotto. Dopo il raffreddamento della miscela a temperatura ambiente viene aggiunto acido formico e si ripete la fase di riscaldamento. Ripetendo il ciclo è possibile ottenere un distillato contenente alcool allilico impuro di acido formico, acetato di allile e glicerina, con rese in alcool allilico di ca. l'80%. Secondo gli autori l'acido formico favorisce la rimozione diretta dei due gruppi idrossilici adiacenti attraverso un intermedio ciclico carbocationico che conduce alla sostituzione dei sostituenti idrossilici con un legame insaturo.

Al di là dell'interesse scientifico collegato al particolare cammino di reazione è da segnalare che la nuova via di sintesi di alcool allilico si colloca in una situazione di forte crescita della domanda come materia prima per la produzione di profumi, intermedi farmaceutici e resine speciali.

Etilene e propilene da cracking catalitico

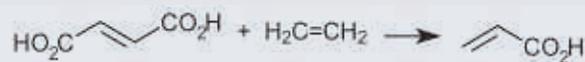
L'etilene è stato e continua ad essere il prodotto primario degli impianti di steam cracking di cariche idrocarburiche. Con una produzione mondiale che supera attualmente 115 milioni di t/a, l'etilene è il mattone principale dell'industria petrolchimica. Gli alti consumi energetici, la formazione di co-prodotti, specialmente nel caso di utilizzo di virgin nafta e gasolio in quantitativi non sempre allineati alla domanda di mercato e la maggior crescita della domanda di propilene rispetto all'eti-

lene, hanno alimentato un filone di ricerca per lo sviluppo di tecnologie più selettive in olefine leggere. Una in particolare, il cracking catalitico, basata sull'impiego di catalizzatori zeolitici, oggi utilizzati negli impianti FCC per la produzione di benzine.

Sullo stesso filone si inserisce l'attività di ricerca condotta da K. Wakui, Y. Nakamura e M. Hayashi (Idemitsu Kosan Co.) che hanno in fase di sviluppo un sistema catalitico a base di zeoliti, contenenti elementi di terre rare e Mn o Zr, in grado di convertire *n*-butano in olefine leggere con elevata selettività in etilene (brevetto US7,531,706; May 12, 2009). In uno degli esempi, un catalizzatore, costituito da La-Zr/HZSM-5, è introdotto in un reattore tubolare e attivato all'aria a 650 °C e successivamente messo in contatto con *n*-butano alla stessa temperatura in presenza di azoto e vapore. Dopo 2 ore si osserva una conversione di *n*-butano pari al 96,3% ed una selettività del 34,8% in etilene e del 21,4% in propilene insieme a metano (13,7%), etano (13,9%) e aromatici (2,8%). Il catalizzatore presenta una conversione del 92,7% dopo 50 ore di reazione senza una variazione significativa della selettività nei diversi prodotti. La buona stabilità del sistema catalitico indica, secondo gli autori, un significativo progresso dello stato dell'arte.

Acido acrilico mediante metatesi di acido fumarico ed etilene

La metatesi (o disproporzionamento) è una via consolidata per la trasformazione di olefine in prodotti di interesse commerciale. La tecnologia, introdotta su scala commerciale all'inizio degli anni Sessanta con il processo Trioolefin (Phillips) e successivamente con il processo SHOP (Shell), è stata accompagnata da una continua evoluzione dei sistemi catalitici. Un importante obiettivo della ricerca in corso negli ultimi anni è l'individuazione di sistemi catalitici attivi anche in presenza di substrati polari. In questo filone si inquadra l'attività di ricerca di M. Burk e collaboratori (Genomatica, Inc.) per lo sviluppo di sistemi catalitici a base di complessi non fosfinici di Ru, in particolare i complessi di Grubbs, per la produzione di acido acrilico mediante metatesi di acido fumarico (o fumarati) con etilene (WO2009/045637, 09/04/2009):



Secondo un esempio, una miscela costituita da acido fumarico e catalizzatore e CH₂Cl₂ viene messa in contatto con etilene gassoso a 1,0-5,0 atm e mantenuta in agitazione a 0-50 °C per 24 ore. Il recupero del prodotto (acido acrilico) prevede l'allontanamento dell'etilene non convertito, trattamento della soluzione con NaOH acquosa, estrazione con CH₂Cl₂ e acidificazione. Anche se le conversioni sono basse (valore più alto 7% nel caso del dietil fumarato) i risultati raggiunti da Genomatica presentano un contenuto innovativo nel campo della metatesi.