La torcia dell'acetilene a Ravenna
(dal film "Deserto rosso" di Michelangelo Antonioni)

Ferruccio Trifirò

PASSATO, PRESENTE E FUTURO DELLA METANOCHIMICA

C'è una chimica del gas naturale completamente integrata con la petrolchimica, ma stanno nascendo diverse strategie chimiche per produrre tutte le materie prime di base in alternativa al petrolio. Queste strategie sono la chimica dell'acetilene, la produzione di petrolio sintetico da gas di sintesi, la sintesi di olefine da metanolo e la funzionalizzazione diretta delle paraffine leggere. Questa chimica è vista anche come la strategia ideale per rispondere ai problemi futuri dell'energia.

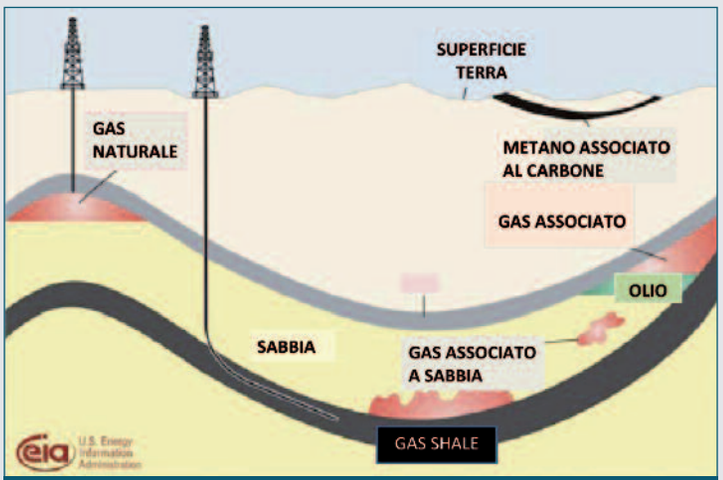
Quando si parla di chimica da gas naturale occorre specificare se ci si riferisce al metano, al gas naturale vero e proprio, al gas associato o al GPL [1-3]. Il gas che viene chiamato metano ha una purezza >96% ed è quello che arriva con i gasdotti, o liquefatto come GNL (gas naturale liquefatto), o che viene estratto in alcuni Paesi come il nostro, o che deriva dalla fermentazione anaerobica di biomasse. Il gas naturale, invece, in gran parte dei siti è costituito da metano (in genere con una concentrazione >86%) con piccole percentuali di etano, propano, butano ed in alcuni casi anche di H_2S e CO_2 ed è attualmente disponibile, in gran parte, solo nei pressi di molti pozzi di estrazione. Il gas associato è il gas che viene emesso dai pozzi petroliferi e che contiene metano e quantità più abbondanti di paraffine leggere rispetto al gas naturale.
È disponibile anch'esso, in gran parte, solo nei pressi dei pozzi di estrazione del petrolio. Il gas naturale ed il gas associato vengono, in genere, purificati dalle paraffine vicino ai luoghi di estrazione per ottenere metano quasi puro, adatto per essere trasportato, e le paraffine separate sono consumate in loco. Anche il GPL (gas di petrolio liquefatto), che è il gas che rimane disciolto nel petrolio, costituito da propano e butano e che esce dalla testa delle colonne di distillazione del petrolio, è parte integrante della petrolchimica.
Un'altra distinzione che occorre fare è fra gas naturale convenzionale, che è quello che viene estratto attualmente in grande quantità, quello non convenzionale, che è il gas associato ai depositi di carbone, associato a depositi argillosi, lo *shale gas,* che è quello intrappolato in rocce scistose profonde, e gli idrati di metano. Di gas non convenzionale ci sono riserve molto superiori rispetto a quello convenzionale e per questo il gas naturale può essere considerato senza esitazione il combustibile fossile del futuro.
Un'ulteriore distinzione che occorre fare quando si parla di chimica dal gas è quella fra chimica del C1 (metano), "metanochimica" e chimica delle paraffine leggere.
La chimica del C1 è quella attuale, che si integra con la petrolchimica e che trasforma il metano ed i suoi derivati in diversi prodotti. In quasi

tutti i testi di petrolchimica viene trattata insieme ai derivati del petrolio. La "metanochimica" è invece una strategia industriale alternativa alla petrolchimica per la produzione dei prodotti chimici di base, che in parte è stata attiva nel passato, ma sta per ripartire di nuovo con strategie diverse in alcuni Paesi e può diventare importante per tutti nel prossimo futuro.

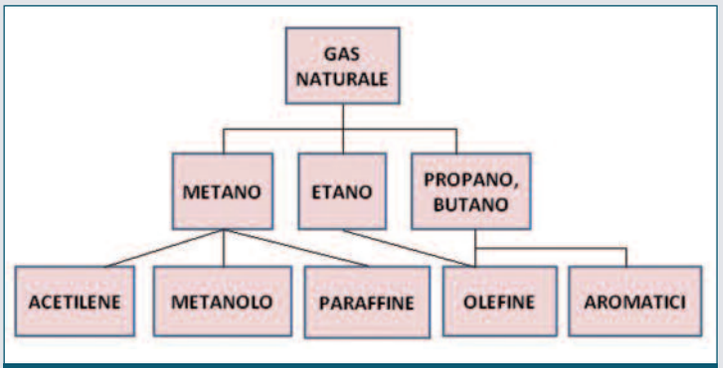
Ci sono tre strategie possibili per la metanochimica: la via acetilene, la via sintesi di metanolo e sua trasformazione in olefine e la sintesi Fischer-Tropsch di paraffine (petrolio sintetico) entrambi da gas di sintesi. La chimica delle paraffine leggere presenti nel gas naturale e nel gas associato consiste sia nella produzione delle stesse materie prime di base della petrolchimica, utilizzandole come carica dello steam cracking, come già avviene in alcuni Paesi ed è già senza distinzione considerata petrolchimica, e sia nella funzionalizzazione diretta di queste paraffine leggere, senza passare dal cracking, per produrrete olefine o i primi intermedi in alternativa alla vie attuali della petrolchimica. La metanochimica e la funzionalizzazione diretta delle paraffine vengono viste entrambe come alternative alla petrolchimica, provenendo questi gas da località e con mezzi di trasporto diversi dal petrolio. Le loro riserve sono abbondanti e potrebbero sostituire il petrolio in un prossimo futuro nel caso che la sua offerta dovesse diminuire o il suo prezzo salire, perché producono materie prime a basso prezzo, per adesso soprattutto presso i pozzi di estrazione. Ma queste strategie sono anche una via per trasformare il metano e le paraffine leggere in frazioni liquide sul sito di estrazione e facilitarne il trasporto a distanza, in alternativa ai gasdotti ed al GNL (gas naturale liquefatto), rendendo possibile utilizzare il gas naturale estratto in zone remote, trasformandolo *in situ* in metanolo, dimetiletere, paraffine ed aromatici per trasportare poi facilmente queste sostanze ai poli chimici e alle raffinerie per soddisfare anche le esigenze energetiche.

La chimica del C1

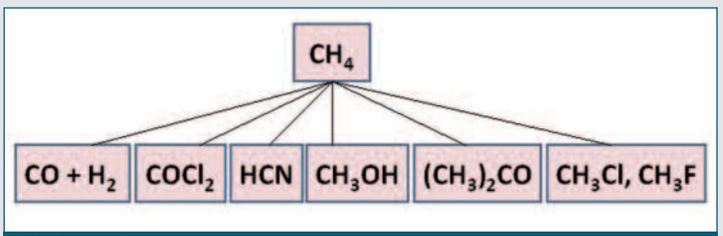
I prodotti chimici di base ottenuti a partire dal metano dai quali attualmente si produce una vasta gamma di prodotti [4-7] sono: H_2, HCN, $COCl_2$, CH_3OH, $(CH_3O)_2CO$, CO, $CO+H_2$, CH_3Cl e CH_3F. L'idrogeno è utilizzato in tutte le reazioni di idrogenazione, come per esempio la sintesi di ammoniaca, di cicloesano da benzene, di anilina da nitrobenzene; il metanolo per la produzione di esteri metilici, di formaldeide e di acido acetico; il CO per reazioni di carbonilazione di olefine ad aldeidi; il $COCl_2$ per la sintesi di isocianati, HCN per reazioni di cianazione, come la sintesi di acetoncianidrina; il $CO+H_2$ per reazioni di idrocarbonilazione; il CH_3Cl e il CH_3F come primi intermedi per alogenazioni successive; il dimetilcarbonato per reazioni di metilazione. La chimica del C1 era quasi tutta presente nel nostro Paese, ma in questi ultimi anni si è fortemente ridotta, ad eccezione della produzione di idrogeno. In Italia abbiamo ancora un impianto di produzione di HCN a Marghera, qualche impianto di ossidazione di metanolo, la sintesi di ammoniaca a Ferrara, la clorurazione del metano a cloruro di metilene e la produzione di cloroformio a Rosignano, la carbonilazione delle olefine ad Augusta.



Geologia delle riserve di gas naturale



Chimica del gas naturale



Chimica del C1

La chimica dell'acetilene

Il primo impianto di acetilene da metano è stato realizzato in Germania dopo il 1940 e nel nostro Paese alla fine degli anni Cinquanta a Marghera da parte di Edison ed a Ravenna da parte di Anic, in questo secondo sito per sfruttare il metano estratto localmente [8]. L'impianto di Marghera ha funzionato fino al 2001 ed ha prodotto nel corso degli anni cloruro di vinile, acrilonitrile ed acetato di vinile, che è stata l'ultima produzione sopravvissuta. L'impianto di Ravenna è stato chiuso alla fine degli anni Novanta e l'ultima produzione è stata quella del cloruro di vinile, mentre in origine si produceva anche butadiene via sintesi di acetaldeide ed alcool etilico e loro reazione successiva, ed acetato di vinile. Tutti questi impianti sono stati chiusi perché non erano più competitivi con le materie prime prodotte dal petrolio. Altri intermedi importanti a partire dall'acetilene sono stati il cloroprene,

l'1,4-butandiolo, il neoprene, l'acido acetico, la trielina, l'acido acrilico, il ciclottatetraene e l'acido monocloracetico [9-12]. In futuro la produzione di acetilene avverrà senz'altro in maggiore quantità a partire dal metano, più che dal carbone grazie alla maggiore economicità del processo e al minore impatto ambientale: anche nel periodo d'oro dell'acetilene, negli anni Sessanta, la maggior produzione era da metano. Tuttavia sarà molto difficile che esso ritorni a sostituire molti processi che ora utilizzano le olefine e le diolefine, com'era stato nel passato. Infatti molti vecchi processi da acetilene sarebbero adesso non sostenibili, per esempio la produzione di acrilonitrile con HCN, la sintesi in tre stadi del butadiene, la sintesi di acido acrilico via carbonilazione, la sintesi di acetaldeide con catalizzatori a base di mercurio e la sintesi di cloroprene con un intermedio instabile e con una sintesi in più stadi. Gli unici processi che potrebbero ripartire sono la sintesi di cloruro di vinile e di acetato di vinile, che avvengono in condizioni più blande rispetto a quelle che partono da etilene e che inoltre nel passato erano fra i maggiori utilizzi dell'acetilene. Il maggior inconveniente dell'acetilene è che qualsiasi trasformazione deve essere realizzata nel luogo in cui viene prodotto, perché non è trasportabile in grandi quantità. A sostegno di queste previsioni pessimiste sull'acetilene come mattone per la chimica è utile ricordare che sono stati realizzati recentemente diversi studi industriali per l'idrogenazione di acetilene ad etilene (un ottimo catalizzatore è stato messo a punto dalla Phillips Petroleum [13, 14]) e anche studi sulla sua produzione: è proprio di qualche mese fa la notizia della messa a punto da parte di ricercatori della Sabic di un impianto pilota per una nuova sintesi di acetilene da metano [15], proprio per poterlo poi idrogenare ad etilene.

Quindi, se è poco probabile che possa ripartire una chimica dell'acetilene su vasta scala, come nel passato, sembra invece percorribile una strategia che vedrà l'acetilene come un intermedio ideale per produrre etilene da metano.

Le tecnologie GTL

Le altre due strategie di metanochimica per la produzione di materie prime di base a partire dal metano prendono il nome di tecnologie GTL (Gas To Liquids). Queste hanno il vantaggio di trasformare *in situ* in liquidi, in particolare paraffine, metanolo o dimetiletere e così facilitarne il trasporto, il metano estratto in giacimenti remoti, come sono la gran parte, e marini. Per esempio la Shell dal pozzo marino Pearl in Qatar, la più grande riserva di gas naturale al mondo, trasporta il gas estratto, tramite un gasdotto di 60 km, sulla terraferma al più grande impianto GTL al mondo. Quindi la metanochimica non solo è un'alternativa alla petrolchimica, ma è anche la strategia per rendere disponibile una maggiore quantità di metano, le cui riserve sono pari a quelle di petrolio. Inoltre permette di utilizzare il gas che esce dai pozzi di estrazione del petrolio che viene in gran parte bruciato in torcia. Questi due processi si basano sulla previa separazione delle paraffine leggere dal metano (o loro pre-reforming a gas di sintesi), la produzione del gas di sintesi e poi la sua trasformazione a paraffine via reazione Fischer-Tropsch o a metanolo.

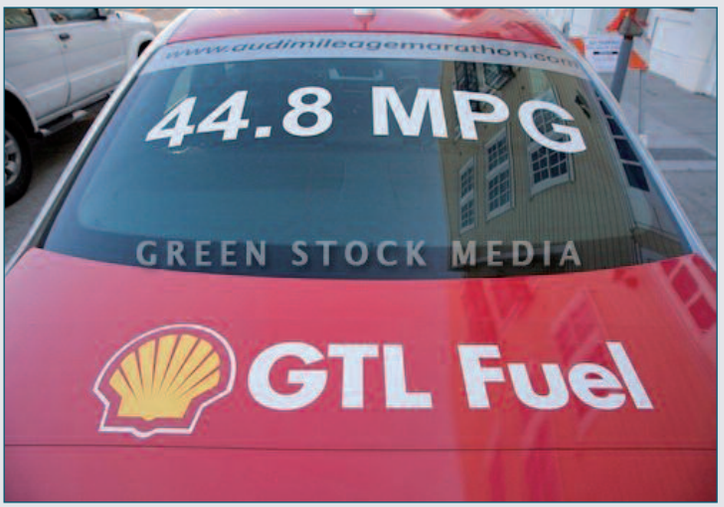
La tecnologia Fischer-Tropsch è stata messa a punto dalla Germania nel 1920 per produrre petrolio da carbone e negli ultimi anni è stata trasformata per utilizzare metano come materia prima. La sintesi di Fischer-Tropsch produce una miscela di paraffine dalle quali previa reazione di hydrocracking e distillazione successiva si ottengono tutte o una parte delle frazioni di seguito indicate: un olio diesel, cherosene utilizzabile come carburante per aerei, un olio utilizzabile per produrre lubrificanti, delle paraffine C10-C16 per il settore dei detergenti, una nafta utilizzabile per la chimica, migliore di quella che si ottiene dal petrolio, e piccole quantità di GPL. Sono stati realizzati impianti, o sono in corso di realizzazione, in Qatar da Sasol, Shell (pozzo Pearl) [16] ed Exxon-Mobil, in Malesia da Shell [17], in Nigeria da Sasol-Chevron, in Uzbekistan da Shell, in Colombia da BP, in Algeria da Sonatrac e da Statoil [18] a Mossel Bay in Sud Africa. La seconda strategia è la produzione di olefine leggere a partire dal gas di sintesi attraverso la sintesi di metanolo. Il punto di partenza di questa strategia è stata la sintesi di benzina da metanolo, ottenuto da metano, via gas di sintesi realizzata nel 1979 in Nuova Zelanda da parte della Mobil, utilizzando zeoliti come catalizzatori; questo processo è stato chiuso dopo qualche anno nel 1986 perché non era competitivo con la benzina da petrolio. La reazione di sintesi della benzina avveniva via la sintesi successiva di dimetiletere, olefine leggere ed olefine pesanti:

$2CH_3OH \rightarrow (CH_3)_2O + H_2O$
$(CH_3)_2O \rightarrow (CH_2{=}CH_2) + H_2O$
Olefine leggere → olefine pesanti
Olefine pesanti → aromatici, alcani e cicloalcani

Per produrre solo olefine si è modificato il catalizzatore e le condizioni sperimentali per fermare la reazione ai primi intermedi. Questo è stato realizzato utilizzando catalizzatori sempre a base di zeoliti, ma con pori più piccoli e non solo a base di silicoalluminati, come i primi catalizzatori per la sintesi di benzina, ma anche a base di silicoalluminiofosfato [18]. Ci sono attualmente tre tipi di processi:

1) il processo MTO (Methanol to Olefins) della UOP/Hydro [19, 20], che produce etilene, propilene e piccole quantità di butene. Un impian-

Pozzo Pearl in Qatar connesso a GTL



to dimostrativo è stato realizzato dalla UOP in Belgio ad Antwerp ed in Nigeria, altri dovranno essere realizzati in Egitto, in Malesia ed in Qatar dalla Shell;

2) il processo MTP (Methanol To Propylene) della Lurgi [21] che produce propilene e benzine con una conversione del 98%, con una purezza di propilene del 99,6% e con un impianto previsto a Trinidad e Tobago e uno in Iran;
3) il processo SDTO (Syngas through Dimethylethere To Olefins) dell'Istituto di Chimica Fisica di Dalian che parte da gas di sintesi per produrre direttamente dimetiletere, successivamente trasformato in olefine con un processo che è vicino ad essere commercializzato. La resa in olefine è dell'80% maggiore del processo MTO con una conversione del syngas del 99,8% [22].

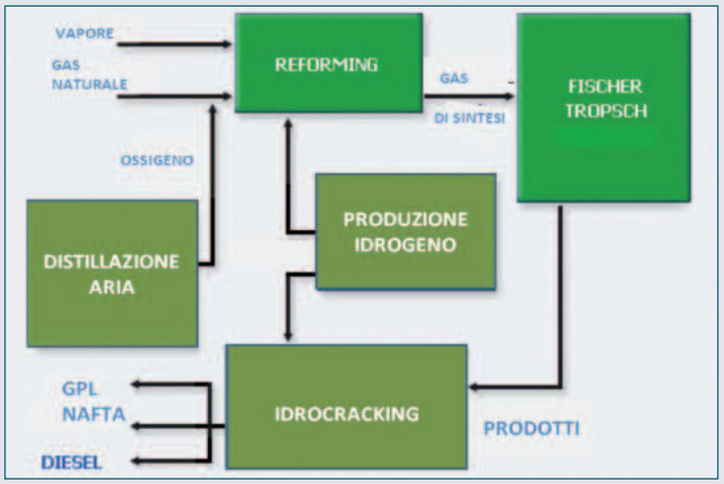
I vantaggi di questi processi rispetto al cracking sono la possibilità di ottenere etilene e propilene abbastanza puri senza altri sottoprodotti, come diolefine, metano, idrogeno e benzina di pirolisi, la facilità di essere inseriti in un polo chimico per sostituire il cracking; la flessibilità del processo MTO, perché rende possibile cambiare il rapporto propilene/etilene da 0,77 a 1,33. Altri vantaggi di queste tecnologie sono la possibilità di sintetizzare da metanolo il DME per utilizzarlo come sostituto del diesel ed anche diversi prodotti che adesso sono ottenuti da etilene, come le carbonilazioni riduttive ad acetaldeide ed etanolo ed il coupling ossidativo ad etilenglicole, oltre alla carbonilazione ad acido acetico, che ha già soppiantato da molti anni il processo da etilene.

La chimica delle paraffine leggere

Le paraffine leggere (etano, propano e butano), presenti nel gas naturale o nel gas associato, sono materie prime abbondanti ed a basso valore laddove sono i pozzi di estrazione di gas naturale e petrolio, ma in futuro potranno arrivare insieme al LNG e saranno disponibili presso i degassificatori. Lo steam-cracking di queste paraffine è già stato realizzato negli Stati Uniti ed in Medio Oriente e fa parte integrante della petrolchimica, quindi non ha bisogno di ulteriori chiarimenti. Queste paraffine possono, invece, andare in chimica senza passare dallo steam cracking, direttamente o previa deidrogenazione, dopo separazione dalle altre paraffine, evitando di produrre sul sito altre materie prime di base che potrebbero essere non necessarie. La loro deidrogenazione ad olefine permette di utilizzare tutta la catena della petrolchimica esistente. Ci sono diversi impianti al mondo di deidrogenazione di propano a propilene, di *n*-butano a buteni ed isobutano ad isobuteni; solo la deidrogenazione di etano ad etilene con lo steam-cracking è attualmente poco competitiva. La funzionalizzazione diretta delle paraffine [23] ha il vantaggio di abbassare fortemente il costo della materia prima ed anche in molti casi di semplificare anche il processo. In Tab. 1 sono riportati i processi studiati di ossidazione diretta delle paraffine e lo stato di realizzazione industriale raggiunto; le rese non sono, comunque, elevate, ad eccezione dell'ossidazione del *n*-butano, e al momento solo la disponibilità di materia prima a basso prezzo giustifica i processi. Comunque c'è il vantaggio che le sintesi dirette di diversi prodotti da paraffine avvengono in un solo stadio, mentre le sintesi attuali a partire da olefine avvengono in più stadi. In particolare la sintesi di acido acetico, di acido acrilico e di acido metacrilico avvengono in due stadi, mentre la sintesi di anidride maleica da olefine non è stata realizzata da olefine a causa delle bassa selettività e la sintesi attuale da metano di formaldeide avviene in tre stadi. Infine l'aromatizzazione della miscela propano-butano è stata studiata da BP e UOP che congiuntamente hanno messo a punto il processo Cyclar [24], che produce una miscela di benzene, toluene e xileni. Il processo opera a 425 °C attraverso previa deidrogenazione e successiva oligomerizzazione, isomerizzazione scheletrale ed aromatizzazione. Questa reazione non è solo utile per produrre aromatici da gas naturale, ma anche per poter liquefare le paraffine leggere nei pressi dei pozzi di estrazione e trasportarle a distanza in forma liquida.

Tab. 1 - Ossidazione diretta di paraffine

Reagente	Prodotto	Livello
Metano	Formaldeide	Industriale
Etano	Acido acetico	Industriale
Etano + HCl	1,2-dicloroetano	Dimostrativo
Propano	Acido acroleina	Ricerca
Propano, NH_3	Acrilonitrile	Industriale
Propano	Acido acrilico	Ricerca
n-butano	Anidride maleica	Industriale
Isobutano	Acido metacrilico	Ricerca



Il metano e la chimica ci daranno una mano

La pressione della competizione internazionale, il problema dei costi dell'energia, della sicurezza dei rifornimenti di carburanti, gli aspetti ambientali sono tutti i problemi che occorre affrontare nel settore energia ed in quello della chimica [25]. Il gas naturale è visto come il combustibile ed il carburante del futuro per la loro soluzione: ci sono ancora grandi riserve di gas naturale convenzionale pari a quelle di petrolio e soprattutto ci sono enormi riserve di gas non convenzionale. In particolare di gas shale, ossia di rocce imbevute di gas naturale, ci sono riserve previste 5 volte maggiori di quelle del gas naturale convenzionale e queste hanno portato recentemente gli Stati Uniti a non essere più importatore di gas naturale. Il vantaggio del gas naturale rispetto agli altri combustibili è che ha un minore impatto ambientale, emettendo meno CO_2 durante il suo utilizzo. Il problema attuale del gas naturale sono la difficoltà ed i costi del suo trasporto da zone remote con gasdotti o come GNL, ma è stata proprio la metanochimica ad offrire le tecnologie GTL per facilitarne l'accessibilità, realizzando queste sintesi direttamente nei siti dove sono i pozzi di estrazione. Così la chimica che si svilupperà sarà ancora legata alla produzione di carburanti, come è stato con il petrolio. Infatti il petrolio sintetico ottenuto per reazione Fischer-Tropsch viene inviato prima alle raffinerie che separano la nafta da trasferire agli steam cracking e le paraffine C10-C16 all'industria dei detergenti dai carburanti. Il metanolo a sua volta può essere prodotto in impianti giganti da 5 milioni di t/a e in gran parte può essere utilizzato tal quale come carburante per celle a combustibile o trasformato in dimetiletere, utilizzabile come sostituto del diesel, ed in parte andrà in chimica. Impianti di dimetiletere da utilizzare come carburante esistono già in Cina, Giappone ed Iran.

Quindi, quelle descritte in questa nota, non sono solo strategie future per la chimica, ma anche per l'energia. Un ulteriore vantaggio della metanochimica è quello di evitare di produrre tutte le materie prime di base insieme, come avviene con il cracking, e di poter produrre le singole olefine dove servono ed in particolare maggiori quantità di propilene, per il quale si prevede in futuro un maggiore consumo.

Inoltre nei prossimi anni con il GNL potrebbero arrivare anche le paraffine leggere, che possono essere separate facilmente *in situ* sfruttando le frigorie e quindi la loro chimica potrebbe svilupparsi anche nel nostro Paese. Infine qualche produzione di intermedi a partire dall'acetilene sarà senz'altro realizzata nel prossimo futuro, soprattutto la sintesi di etilene e cloruro di vinile.

Bibliografia

[1] I. Pasquon, P. Forzatti, in Enciclopedia degli Idrocarburi, Istituto della Enciclopedia Italiana, Fondazione Treccani, Roma, 2006, Vol. II, pag. 407.
[2] C. Giavarini, in Enciclopedia degli Idrocarburi, Istituto della Enciclopedia Italiana, Fondazione Treccani, Roma, pag. 115.
[3] C. Giavarini, *ibid.,* pag. 239.
[4] A. Chauvel, G. Lefebrve, L. Castex, Procédeés de pétrochemie, Editions Technip, 1985.
[5] H. Olah, A. Goeppert, G.H. Synya Prakash, Beyond oil and gas the methanol economy, Wiley-VCH, 2006.
[6] www.iupac.org/publications/pac/pdf/1986/pdf/5806x0825.pdf
[7] C.B. Roberts, N.O. Elbashir, *Fuel Processing Technology,* 2003, **83**(1-3), 1.
[8] G. Trinchieri, Le industrie chimiche in Italia dalla origini al 2000, Arvan Srl, Mira (VE), 2001.
[9] www.karlsteiger.de/index.php?option=com_content&view=article&id=107&Itemid=84
[10] www.enotes.com/how-products-encyclopedia/acetylene
[11] www.madehow.com/Volume-4/Acetylene.html
[12] E.V. Hort, P. Taylor, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, J. Wiley & Sons, Vol. 1, p. 227.
[13] T.V. Choudhary *et al., Catalysis Letters,* March 2003, **86**, 1-3.
[14] T.P. Cheung *et al.,* US patent 5488024.
[15] http://aiche.confex.com/aiche/s10/webprogram/Paper174603.html
[16] www.shell.com/home/content/media/news_and_media_releases/archive/2009/pearl_qatar_update_05022009.html
[17] www.consumerenergyreport.com/2010/11/14/inside-shells-bintulu-gtl-plant/
[18] www.statoil.com/en/TechnologyInnovation/gas/GasLiquidsGTL/Pages/GasToLiquid.aspx
[19] J.Q. Chen *et al., Catalysis Today,* 2005, **106**(1-4), 103.
[20] www.uop.com/objects/MTO.pdf
[21] www.lurgi.com/website/fileadmin/user_upload/1_PDF/1_Broshures_Flyer/englisch/0305e_Gas-to-Chemicals.pdf
[22] D.M. Jianchao Xia *et al., Catalysis communications,* 2009, **10**(5), 620.
[23] N. Ballarini *et al.,* Proc. DGMK Conference Tagungsbericht, 2005, vol. 2, p. 19-33.
[24] www.uop.com/objects/46%20Cyclar.pdf
[25] http://web.mit.edu/mitei/research/studies/report-natural-gas.pdf