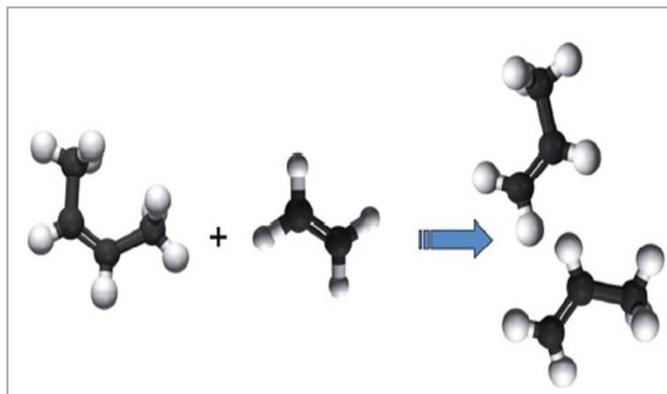


COME STA CAMBIANDO LA CHIMICA INDUSTRIALE. NOTA 1: “ON PURPOSE” PROPILENE PER METATESI

Ferruccio Trifirò

In questa nota si sono analizzate le diverse tecnologie di metatesi sviluppate in questi ultimi anni per produrre propilene in processi dedicati (on purpose). I processi investigati utilizzano miscele di buteni ed etilene, o di solo etilene, o di solo buteni, o miscele di buteni ed isobutene, o di etilene e 2-penteni. In tutti questi processi sono presenti più reazioni di metatesi, ma anche di isomerizzazione, dimerizzazione, oligomerizzazione e cracking.



Il propilene viene attualmente prodotto in grande quantità dallo steam-cracking di frazioni leggere di petrolio insieme alle altre olefine, e come sottoprodotto negli impianti di fluid catalytic cracking (FCC) di frazioni pesanti di petrolio per produrre benzina: l'esigenza di produrre una maggiore quantità di propilene ha spinto a sviluppare nuovi processi di sola produzione di propilene, ossia di produrre “on purpose propylene” [1, 2, 3]. Vie alternative di produzione di solo propilene (on purpose) sono già utilizzate in piccola percentuale, come la deidrogenazione del propano, impurezza del gas naturale, la produzione di propilene con il processo MTP (Methanol To Propylene) da metanolo ottenuto da carbone o da gas naturale e la produzione per metatesi di buteni con etilene; quest'ultimo processo è ancora a valle di un impianto di steam cracking. C'è infatti l'esigenza di non creare più grandi poli chimici, dove si è costretti ad utilizzare *in situ* tutte le olefine, ma di concentrarsi su un'olefina. Inoltre, l'utilizzo di biomasse e di gas naturale come materie prime porta alla produzione di singole olefine.

Molta ricerca è stata fatta in questi ultimi anni per mettere a punto processi di deidrogenazione ossidativa di alcani in alternativa alla deidrogenazione, processi di metatesi con diverse olefine ed utilizzo di biomasse come materie prime. Trovare alternative allo steam-cracking per produrre gli attuali mattoni della chimica è una ricerca emblematica del cambiamento della chimica industriale nel prossimo futuro. In questa nota ci concentreremo sulla produzione di propilene da metatesi a partire da diverse olefine, ricerca che ha richiesto la messa a punto di nuovi catalizzatori, intervenendo soprattutto nel cambiare il supporto dei catalizzatori tradizionali, la loro metodologia di preparazione e aggiungendo promotori. Si riporteranno in questa nota solo alcuni risultati, ottenuti in questi ultimi anni, apparsi su riviste scientifiche, proprio, per evidenziare il cambiamento della ricerca nel campo della chimica industriale nella produzione di propilene per metatesi [4]. Non si può non ricordare che Chauvin, Grubbs e Sroock hanno ricevuto il premio Nobel per la Chimica nel 2005 per il loro contributo allo sviluppo delle reazioni di metatesi nelle sintesi organiche [5] e che anche Natta aveva lavorato nella polimerizzazione per metatesi del ciclopentene [6]. Sono stati Calderon e collaboratori della Goodyear nel 1967 ad introdurre il termine “metatesi di olefine” dalle parole greche “meta” (cambiamento) e “thesis” (posizione), e che la tecnologia industriale è stata sviluppata dalla Philips nel 1960 per produrre da propilene etilene e buteni con il processo “Triolefins” e adesso la tecnologia è licenziata dalla ABB Lummus Global con il nome di OCT (Olefins Conversion Technology) per produrre propilene da etilene e 2-butene [7, 8].

Sia la catalisi omogena che quella eterogena sono state sviluppate per realizzare reazioni di metatesi, tuttavia la catalisi eterogena è stata la più studiata ed utilizzata per la maggiore stabilità termica, la più facile separazione del catalizzatore dai prodotti e per una più facile rigenerazione [7, 8]. I catalizzatori più studiati sono gli ossidi di Re, Mo e W supportati su SiO₂, SiO₂-Al₂O₃ e Al₂O₃, però i costi del Re sono elevati e per questo sono preferiti gli altri due ossidi. I catalizzatori a base di MoO₃ hanno avuto un maggiore interesse per la loro elevata selettività, mentre i catalizzatori a base di WO₃ sono risultati meno selettivi e più attivi ad alta temperatura, tuttavia per la loro più lunga vita, resistenza ai veleni e facile rigenerazione

sono preferiti dal punto di vista commerciale. Il costo del propilene è superiore a quello dell'etilene e dei buteni, del *n*-pentene e dell'isobutene, per questo sono stati messi a punto processi di metatesi a partire da queste olefine. In Fig. 1 sono riportate le reazioni di metatesi per produrre propilene da olefine diverse che saranno esaminate in questa nota. Per ogni reazione di metatesi si sono riportate solo le reazioni principali coinvolte, ma ci sono altre reazioni parassite che non sono state richiamate, come quelle di oligomerizzazione delle olefine e quelle di metatesi dello stesso propilene.

Cross-metatesi 2-buteni ed etilene
 Cross-metatesi 1-butene ed etilene
 Self-metatesi di etilene
 Self-metatesi di buteni
 Cross-metatesi di isobutene e buteni
 Cross-metatesi di etilene e 2-pentene

Fig. 1 - Propilene da diverse olefine per metatesi

Cross-metatesi dei 2-buteni con etilene

Questa è la reazione dove il catalizzatore per metatesi non ha bisogno di co-catalizzatori e dove è stata ottenuta una buona resa in propilene. Fra i buteni il *trans*-2-butene è il più attivo, il *cis*-2-butene a causa di impedimenti sterici è meno attivo, mentre l'1-butene è pochissimo attivo. In Fig. 2 sono riportate le reazioni coinvolte in questo processo di metatesi.

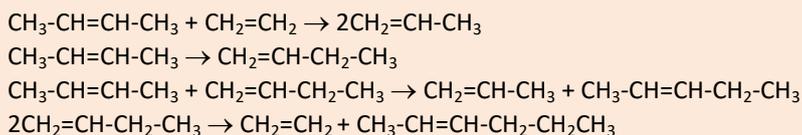


Fig. 2 - Cross-metatesi di 2-buteni con etilene

Un catalizzatore per la reazione di metatesi di *trans*-2-butene ed etilene è stato messo a punto [9] con WO₃ (10% in peso) supportato su SiO₂-Al₂O₃ con Al₂O₃ (13% in peso) preparato con tecnica aerosol, non idrolitica. Il catalizzatore a 250 °C con etilene/*trans*-2-butene=1 ha presentato una conversione del butene del 75% ed una selettività in propilene del 50% dopo 4 ore di TOS (time on stream).

Un catalizzatore a base di WO₃ (11% in peso) supportato su SiO₂ è stato studiato per la metatesi di 2-buteni con etilene [10]. Il catalizzatore a 400 °C con solo *trans*-2-butene ha presentato una conversione del butene del 70% ed una selettività in propilene del 51%, invece una miscela di *cis*-2-butene e *trans*-2-butene ha presentato una conversione dei buteni del 40% ed una selettività in propilene del 61%.

È stato utilizzato un catalizzatore a base di MoO₃ (10%) supportato su allumina/carbonio trattato con HNO₃ per eliminare la polvere di carbonio [11]. Il catalizzatore a 160 °C con etilene/*trans*-2-butene=1 ha presentato una conversione dell'80% ed una selettività in propilene del 75% dopo 57 ore di TOS (time on stream).

Un catalizzatore a base di WO₃ (15% in peso) supportato su SiO₂ preparato con tecnica aerosol utilizzando un processo sol-gel è stato utilizzato per la cross-metatesi di *trans*-2-butene ed etilene [12]. Il catalizzatore a 450 °C con *trans*-2-butene/etilene=2/1 ha presentato una conversione del 2-*trans*-butene del 81 % con una selettività in propilene del 68%, con produzione come sottoprodotti degli altri due buteni, da 4 a 10 ore di TOS.

Un catalizzatore a base di MoO₃ (0,15Nnm⁻²) supportato su γ-Al₂O₃ addizionata di SiO₂ (10%) è stato studiato per la metatesi con etilene/*cis* e *trans*-2-butene=1 [13]. Il catalizzatore ha presentato a 150 °C una conversione dei buteni del 60% ed una selettività in propilene del 90%.

È stato messo a punto un catalizzatore per la cross-metatesi di *cis* e *trans*-2-butene (1/1) ed etilene a base di WO₃ (9% in peso) supportato su SiO₂ con aggiunta di lantanio (0,5% in peso) [14]. Le misure catalitiche sono state realizzate a 400 °C con catalizzatori senza La e con La con solo *trans*-2 butene e con *cis* e *trans*-2-butene ed i risultati ottenuti sono riportati in Tab. 1.

Tab. 1 - Attività di catalizzatori drogati con La nella cross-metatesi di 2-buteni ed etilene

Olefina	% in peso di La	Conversione buteni%	Selettività C ₃ H ₆ %	Resa C ₃ H ₆ %
2% <i>trans</i> -2-butene	0	55,4	45,7	25,5
1% <i>trans</i> -2-butene + 1% <i>cis</i> -2-butene	0	42,1	36,6	15,4
2% <i>trans</i> -2-butene	0,5	54,0	46,5	25,1
1% <i>trans</i> -2-butene+1% <i>cis</i> -2-butene	0,5	61,4	39,9	24,5

Dalla Tab. 1 si può vedere che il catalizzatore senza aggiunta di La in presenza di *cis*-2-butene è meno attivo e meno selettivo di quello che ha solo *trans*-2-butene, mentre il catalizzatore con La ha resa simile per i due tipi di buteni.

Cross-metatesi di 1-butene con etilene

L'1-butene è praticamente inattivo nella reazione di metatesi con etilene e quindi è necessario isomerizzarlo a 2-buteni; per questo diversamente dai 2-buteni è necessario aggiungere un catalizzatore di isomerizzazione, acido o basico, o non distruggere i centri acidi e basici presenti nei catalizzatori tradizionali di metatesi, come viene fatto nel caso dei 2-buteni. Inoltre per evitare la reazione di metatesi fra 1-butene e 2-butene e della self-metatesi dell'1-butene che porta a sottoprodotti, occorre operare con eccesso di etilene. In Fig. 3 sono riportate le reazioni più importanti coinvolte con queste due olefine.

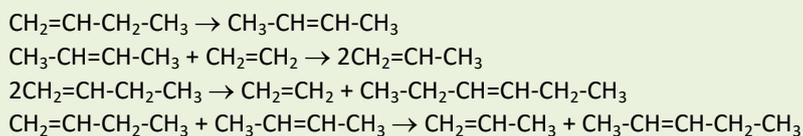


Fig. 3 - Cross-metatesi di 1-butene con etilene

Un catalizzatore a base di WO₃ supportato su una silice mesoporosa KIT6 drogata con Al, con un rapporto W/Si=53/1 ed un rapporto Si/Al=47/1 è stato studiato per la cross-metatesi di 1-butene con etilene [15]. Il ruolo dell'Al è di introdurre centri acidi responsabili della isomerizzazione del 1-butene a 2-buteni ed anche di funzionare da promotore della reazione di cross-metatesi. Il catalizzatore a 450 °C con etilene/1-butene=2/1 ha presentato una conversione di 1-butene del 78% ed una selettività in propilene dell'80% fino a 10 ore di TOS.

Un catalizzatore a base di MoO₃ supportato su una silice mesoporosa del tipo KIT5 con rapporto Si/Mo=40 è stato investigato. Il catalizzatore ha presentato centri acidi e pori larghi ottimali per il trasporto dei prodotti e dei reagenti [16]. La conversione di 1-butene a 450 °C con rapporto etilene/1-butene=2/1 è stata del 77,5% e la selettività in propilene dell'85,5%. fino a 8 ore di TOS.

Un sistema catalitico a base WO₃/SiO₂ e MgO, quest'ultimo per realizzare le reazioni di isomerizzazione di 1-butene a 2-buteni, è stato utilizzato per le reazioni di metatesi di miscele di buteni [17]. Il catalizzatore a 300 °C con etilene/buteni=2/1 per 9 ore di TOS ha presentato una conversione del 80% dei buteni ed una selettività del 98% in propilene utilizzando 2 g di WO₃/SiO₂ (8,8% di WO₃) e 0,85 g di MgO mescolati insieme nel reattore.

Self-metatesi di etilene a propilene

Questa reazione di metatesi è utilizzabile, quando non ci sono a disposizione buteni, in particolare quando l'etilene non è prodotto dallo steam-cracking, ma da altri processi dedicati come, per esempio, da etanolo. La produzione di propilene avviene con gli stadi riportati in Fig. 4. Quindi oltre ad un catalizzatore di metatesi c'è bisogno di un catalizzatore acido o basico di dimerizzazione dell'etilene e di isomerizzazione dell'1-butene prodotto a 2-butene. Oltre alle reazioni riportate in Fig. 4 avvengono altre reazioni di metatesi e di oligomerizzazione che portano ad altre olefine ed abbassano la selettività.

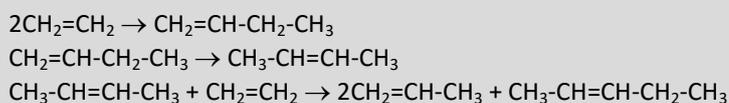


Fig. 4 - Self-metatesi di etilene

È stato proposto un catalizzatore di dimerizzazione-isomerizzazione di etilene a base Ni/AlSBA15 (Si/Al=7 e 2,6 wt% Ni) e di metatesi a base MoO₃/AlSBA15 (Si/Al=7 e 10% MoO₃) collocati uno dopo l'altro in un solo reattore [18]. La silice mesoporosa SBA15 è stata trattata prima con sodio alluminato per inserire Al e dopo sono stati inseriti il nichel e il molibdeno. I due catalizzatori hanno presentato una conversione in etilene del 43% con 71% di selettività a propilene ad 80 °C fino ad un'ora di TOS, con i buteni come sottoprodotti principali. Dopo la prima ora il catalizzatore di metatesi si è disattivato, mentre l'attività di quello di isomerizzazione è rimasta costante e quindi i buteni sono diventati il prodotto principale.

È stato usato un catalizzatore a base di W supportato su γ -Al₂O₃ con formazione di specie [(≡Si-O-)W(=O)Me₃] ottenute trattando la SiO₂ con WOCl₄ e per successiva metilazione [19]. Il catalizzatore a 150 °C fino a 18 ore di TOS ha presentato una selettività del 93% ed una produttività di 324 TON (moli di propilene formato per atomi di W).

Self-metatesi di 1- e 2-buteni

Queste due reazioni di metatesi sono utilizzate quando non c'è a disposizione etilene in un impianto di steam-cracking, perché ha localmente elevati utilizzi e quando i buteni non vengono ottenuti dallo steam-cracking, ma da processi dedicati, come la deidratazione del *n*-butanolo, ottenuto da materie prime diverse (biomasse, carbone, gas naturale) o per deidrogenazione del *n*-butano, impurezza del gas naturale. In Fig. 5 sono riportate le reazioni coinvolte nella self-metatesi dei 2-buteni. Nella self-metatesi dei 2-buteni avvengono reazioni di isomerizzazione e di metatesi che portano a propilene, ma si ottiene come coprodotto in notevoli quantità 2-pentene che può essere successivamente, trasformato per cracking in propilene ed etilene. A partire da solo 1-butene le reazioni coinvolte nella produzione di propilene sono riportate in Fig. 6, dove sono presenti reazioni di self-metatesi dell'1-butene, di isomerizzazione di 1-butene e diverse cross-metatesi che portano a propilene.

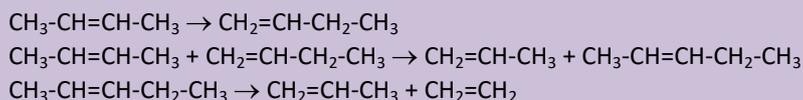


Fig. 5 - Self-metatesi di 2-buteni

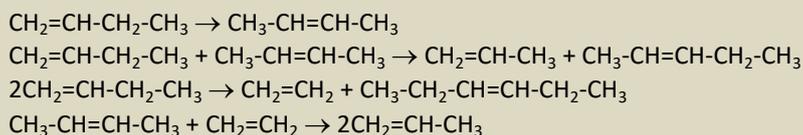


Fig. 6 - Self-metatesi di 1-butene

È stato proposto un catalizzatore a base di MoO₃ supporto su MCM41 per la metatesi di *cis* e *trans* 2-butene (rapporto 1/1) [20]. Il catalizzatore a 550 °C ha presentato una conversione dei buteni dell'85% ed una selettività in propilene del 39% con etilene e penteni come sottoprodotti.

È stato proposto un catalizzatore a base di MoO₃ (10%) supportato su silice con addizionata γ -Al₂O₃ (4%) dispersa nella silice, la γ -Al₂O₃ utilizzata presentava dimensioni ben precise, in particolare un diametro uniforme di 10-20 nm e lunghezza 100 nm, questo catalizzatore ha presentato un'attività maggiore di una γ -Al₂O₃ tradizionale [21]. Il catalizzatore nella self-metatesi di 1-butene a 120 °C ha presentato una conversione dell'82%, con una resa in propilene del 30%, con elevate quantità di C5 e C6 come sottoprodotti.

È stato utilizzato un catalizzatore a base di MoO₃ (6% in peso) supportato su sodio mordenite (un silicato) trattata prima con γ -Al₂O₃ (30% in peso) e poi con acidi per sostituire tutto il Na con H [22]. Il catalizzatore nella self-metatesi di 1-butene a 150 °C dopo 2 ore di TOS ha presentato il 65% di conversione e selettività in propilene del 48%.

La self-metatesi di solo 2-buteni (rapporto *cis* e *trans* = 1/1) a propilene è stata realizzata con catalizzatori a base di WO₃ (5% in peso) supportato su zeoliti mesoporose del tipo MCM-41 e SBA-15, che hanno delle reti di canali esagonali con una piccola dimensione dei pori (preparati per sintesi idrotermale), con un rapporto in entrambi i catalizzatori di Si/W=30 [23]. Il catalizzatore WSBA15 a 550 °C ha presentato una conversione

dell'85% e resa del 36% in propilene ed il catalizzatore WMCM41 ha presentato una conversione del 90% ed una resa in propilene del 39%, ottenendo come sottoprodotto principale 2-pentene. È stato inoltre utilizzato un secondo reattore contenente un catalizzatore di cracking a base di zeolite MFI per trasformare il 2-pentene in propilene ed etilene, aumentando la resa in propilene fino al 50%.

Cross-metatesi fra buteni ed isobutene

Questa reazione ha il vantaggio di usare una frazione di C₄ senza purificarla e di produrre 2-metil-2-butene, che ha un valore commerciale, e di fornire un nuovo utilizzo per l'isobutene. Le diverse reazioni coinvolte sono riportate nella Fig. 7.

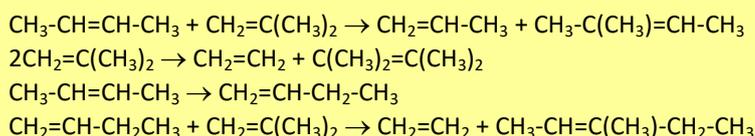


Fig. 7 - Cross-metatesi di 2-buteni con isobutene

La reazione di cross metatesi fra *trans*-2-butene ed isobutene porta direttamente a propilene e 2-metil-2-butene, ma ci sono altre reazioni che portano a sottoprodotti.

È stato preparato un catalizzatore a base di WH₃ (5,5% di W in peso) supportato su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparato per via organometallica che a 150 °C con *trans*-2-butene/isobutene=1/1 [24] ha presentato dopo 5 ore di TOS una conversione del 48% con una selettività in propilene del 40% e di 2-metil-2-butene del 50%.

È stato investigato un catalizzatore a base di MoO₃ (6% in peso) supportato su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [25] preparato per impregnazione e poi calcinato a 200 °C. Il catalizzatore, a 250 °C con 1-butene/isobutene=1,5, ha presentato una conversione di 1-butene del 31 % con una selettività in propilene del 32% e di 2-metil-2-butene del 24% dopo 2 h di TOS.

Cross-metatesi di etilene e 2-pentene

Il 2-pentene è ottenuto come sottoprodotto dallo steam-cracking di frazioni di petrolio, in maggiore quantità dal fluid catalytic cracking che opera nelle raffinerie e per idrogenazione di un altro sottoprodotto presente il pentadiene. Viene anche ottenuto come sottoprodotto nei processi MTO (methanol to olefins) [26]. L'1-pentene viene isomerizzato a 2-pentene e le reazioni che portano a propilene a partire dal 2-pentene sono riportate in Fig. 8. Il vantaggio dell'utilizzo del pentene è di essere meno caro dei buteni ed inoltre si ottiene per una molecola di pentene e tre molecole di propilene, mentre dai buteni se ne ottengono due.

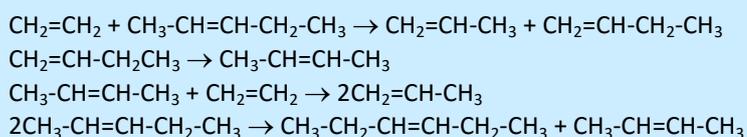


Fig. 8 - Cross-metatesi di etilene con 2-pentene

È stato proposto un catalizzatore a base di Re₂O₇ (Re 4% in peso) supportato su SiO₂ modificata con Al₂O₃ (13% in peso) [27]). Il catalizzatore a 35 °C ha presentato una conversione del 100% del 2-pentene ed una selettività in propilene dell'47% e in 1-butene del 40% con etilene/2-pentene di 3/1. L'eccesso di etilene è necessario per avere elevata selettività perché evita la self-metatesi del 2-pentene ad eseni e 1-butene.

È stato investigato un catalizzatore a base di Re₂O₇ (7,3% in peso) supportato su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparata da alluminio nitrato e calcinato a 550 °C [28]. Il catalizzatore ha presentato a 35 °C con etilene/2-pentene=3/1 una conversione del 2-pentene del 92% ed una resa in propilene dell'50% e 35% in 1-butene dopo 2 h di TOS.

Conclusioni

La scelta del processo non dipenderà dalla disponibilità delle materie e dalle rese ottenute con i diversi catalizzatori, ma anche dalla vita del catalizzatore, dalla possibilità di rigenerarlo e dalla possibilità di riciclare o utilizzare i diversi sottoprodotti ottenuti [29].

BIBLIOGRAFIA

- ¹<http://www.propylene-propane-markets-2014.com/media/downloads/6-day-one-kerman-dukandar-technology-manager-metathesis-cbandi.pdf>
- ²<http://eliteconferences.com/wp-content/uploads/2014/11/T.pdf>; www.digitalrefining.com/article/1000178
- ³A.V. Lavrenov *et al.*, *Catalysis in Industry*, 2015, **7**(3), 175.
- ⁴R.R. Schrock, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 145.
- ⁵The Nobel Prize in Chemistry http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005/; Accessed March 20, 2014.
- ⁶G. Natta *et al.*, *Die Makromolekulare Chemie*, 1962, **54**, 95.
- ⁷S. Lwin, I.E. Wachs, *ACS Catal.*, 2014, **4**, 2505.
- ⁸N. Popoff *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 9035.
- ⁹D.P. Debecker *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 2014, **470**, 458.
- ¹⁰P. Praserthdam *et al.*, *Catal. Lett.*, 2014, **144**, 1524.
- ¹¹A. Gordeev, O.V. Vodyankina, *Petroleum Chemistry*, 2014, **54**(6), 452.
- ¹²S. Maksasithorn *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, **213**, 125.
- ¹³T. Hahn *et al.*, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 9060.
- ¹⁴N. Poovarawan *et al.*, *Korean J. Chem. Eng.*, 2016, **33**(1), 140.
- ¹⁵H. Liu *et al.*, *New J. Chem.*, 2015, **39**, 7971.
- ¹⁶K. Tao *et al.*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, **416**, 39.
- ¹⁷W. Jiang *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 2016, **517**, 227.
- ¹⁸R.D. Andrei *et al.*, *New J. Chem.*, 2016, **40**, 4146.
- ¹⁹A. Hamieh *et al.*, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 2164.
- ²⁰T.I. Bhuiyan *et al.*, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2014, **92**(7), 1271.
- ²¹Y. Cui *et al.*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, **394**, 1.
- ²²X. Li *et al.*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013, **372**, 121.
- ²³S. Shaikh *et al.*, *Catalysts in Petroleum Refining & Petrochemicals*, Proc. of 25th Saudi Japan Annual Symposium Saudi Arabia Dec. 7-8, 2015.
- ²⁴K.C. Szeto *et al.*, *ACS Catalysis*, 2013, **3**, 2162.
- ²⁵D. Zhang *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 2014, **472**, 92.
- ²⁶<http://www.cbi.com/getattachment/0fdafa48-7f98-402a-afe4-3de572733bb0/Fives-Alive.aspx>
- ²⁷W. Phongsawt *et al.*, *Journal of natural gas chemistry*, 2012, **21**(1), 83.
- ²⁸S. Vorakitkanvasin *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, 2016, **517**, 39.
- ²⁹<http://www.digitalrefining.com/article/1000178>